

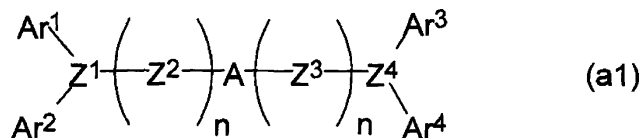
	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2011-0043744 (43) 공개일자 2011년04월27일
(51) Int. Cl. C09K 11/06 (2006.01) C07C 317/14 (2006.01) C07C 315/04 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01) (21) 출원번호 10-2011-7005527 (22) 출원일자(국제출원일자) 2009년08월13일 심사청구일자 없음 (85) 번역문제출일자 2011년03월09일 (86) 국제출원번호 PCT/JP2009/064300 (87) 국제공개번호 WO 2010/018858 국제공개일자 2010년02월18일 (30) 우선권주장 JP-P-2008-208789 2008년08월13일 일본(JP)		(71) 출원인 우베 고산 가부시키키가이샤 일본 야마구치켄 우베시 오아자 고구시 1978 반지 노 96 (72) 발명자 기도 준지 일본 야마가타켄 요네자와시 하치만과라 4쵸메 2837-9 자이단호정 야마가타켄산교기쥬츠신코기코 유우키일렉트로닉스켄큐쇼 나이 무라카미 다다시 일본 도쿄도 미나토쿠 시바우라 1-2-1 우베 고산 가부시키키가이샤 나이 (74) 대리인 특허법인코리어나

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 유기 황 화합물 및 그 제조 방법, 그리고 그것을 사용한 유기 전계발광 소자

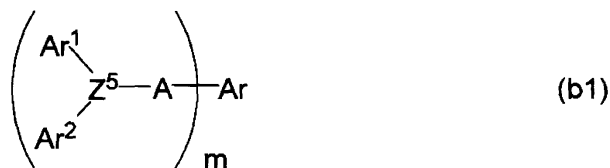
(57) 요약

일반식 (a1) :



(식 중, A 는, -S-, -S(O)- 또는 -S(O)₂- 를 나타내고, Z¹ 및 Z⁴ 는 3 개의 방향족 탄화수소기 등을 나타내고, Z² 및 Z³ 은 2 개의 방향족 탄화수소기 등을 나타내고, Ar¹, Ar², Ar³ 및 Ar⁴ 는, 방향족 탄화수소기 등을 나타내고, 및 n 은, 0 또는 1 이다) 또는,

일반식 (b1) :

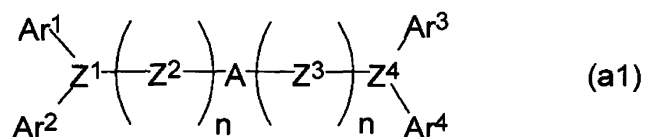


(식 중, A 는 상기와 동일한 의미를 나타내고, Z⁵ 는 3 개의 방향족 탄화수소기 등을 나타내고, Ar 은, m 개의 방향족 탄화수소기 등을 나타내고, Ar¹ 및 Ar² 는, 상기의 의미를 나타내고, m 은, 2 또는 3 이다) 로 나타내는 유기 황 화합물이 개시된다. 이 화합물은 유기 전계발광 소자의 전자 수송 재료, 정공 저지 재료 또는 호스트 재료로서 유용하다.

특허청구의 범위

청구항 1

일반식 (a1) :



(식 중, A 는, -S-, -S(O)- 또는 -S(O)₂- 를 나타내고,

Z¹ 및 Z⁴ 는, 서로 독립적으로 치환기를 가질 수 있는 3 개의 방향족 탄화수소기 또는 카르바줄릴기를 제외한 방향족 복소고리기를 나타내고,

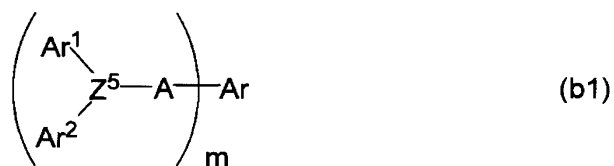
Z² 및 Z³ 은, 서로 독립적으로 치환기를 가질 수 있는 2 개의 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소고리기를 나타내고,

Ar¹, Ar², Ar³ 및 Ar⁴ 는, 서로 독립적으로 치환기를 가질 수 있는 방향족 탄화수소기 또는 카르바줄릴기를 제외한 방향족 복소고리기를 나타내고,

n 은 0 또는 1 이고, 2 개의 n 은 동일하거나 상이할 수 있다)

또는,

일반식 (b1) :



(식 중, A 는, -S-, -S(O)- 또는 -S(O)₂- 를 나타내고,

Z⁵ 는, 치환기를 가질 수 있는 3 개의 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소고리기를 나타내고,

Ar 은, 치환기를 가질 수 있는 m 개의 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소고리기를 나타내고,

Ar¹ 및 Ar² 는, 서로 독립적으로 상기 일반식 (a1) 에 대해 정의된 의미를 나타내고,

m 은 2 또는 3 이고,

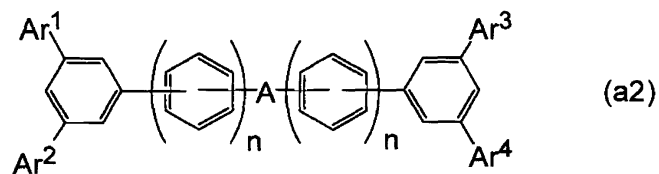
여기서, 식 중에 각각 m 개 존재하는 A, Z⁵, Ar¹, 및 Ar² 는 서로 동일하거나 상이할 수 있다)

로 나타내는 유기 황 화합물.

청구항 2

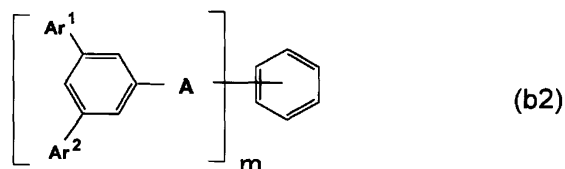
제 1 항에 있어서,

일반식 (a2) :



또는,

일반식 (b2) :

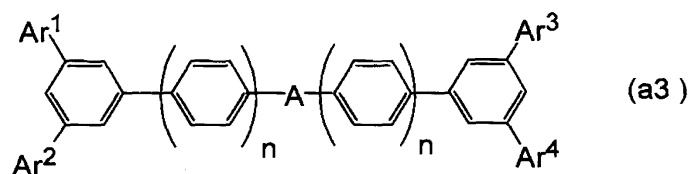


(일반식 (a2) 및 (b2) 중, A, Ar¹, Ar², Ar³, Ar⁴, n 및 m 은, 각각 상기 일반식 (a1) 및 (b1) 에 대해 정의된 의미를 나타내며, 여기서 벤젠 고리 상의 임의의 수소 원자는 알킬기, 시클로알킬기 또는 알콕시기로 치환될 수 있다) 로 나타내는 유기 황 화합물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

일반식 (a3) :

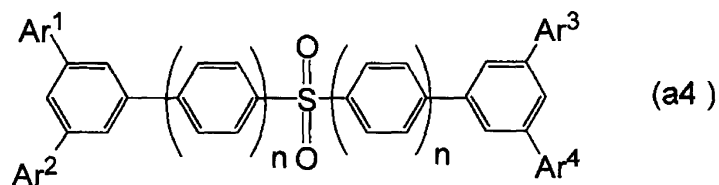


(식 중, A, Ar¹, Ar², Ar³, Ar⁴ 및 n 은, 각각 상기 일반식 (a1) 에 대해 정의된 의미를 나타내며, 여기서 벤젠 고리 상의 임의의 수소 원자는 알킬기, 시클로알킬기 또는 알콕시기로 치환될 수 있다) 로 나타내는 유기 황 화합물.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

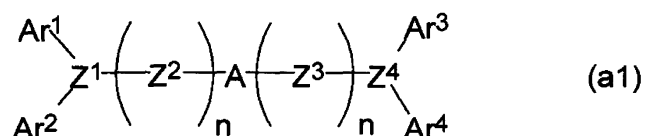
일반식 (a4) :



(식 중, Ar¹, Ar², Ar³, Ar⁴ 및 n 은, 상기 일반식 (a1) 에 대해 정의된 의미를 나타내며, 여기서 벤젠 고리 상의 임의의 수소 원자는 알킬기, 시클로알킬기 또는 알콕시기로 치환될 수 있다) 로 나타내는 유기 황 화합물.

청구항 5

일반식 (a1) :



(식 중, A 는, -S-, -S(O)- 또는 -S(O)₂- 를 나타내고,

Z¹ 및 Z⁴ 는, 서로 독립적으로 치환기를 가질 수 있는 3 개의 방향족 탄화수소기 또는 카르바졸릴기를 제외한 방향족 복소고리기를 나타내고,

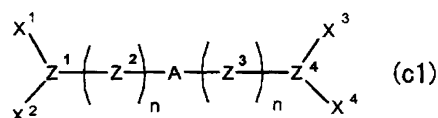
Z² 및 Z³ 은, 서로 독립적으로 치환기를 가질 수 있는 2 개의 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소고리기를 나타내고,

Ar¹, Ar², Ar³ 및 Ar⁴ 는, 서로 독립적으로 치환기를 가질 수 있는 방향족 탄화수소기 또는 카르바졸릴기를 제외한 방향족 복소고리기를 나타내고, 및

n 은 0 또는 1 이고, 2 개의 n 은 동일하거나 상이할 수 있다)

로 나타내는 화합물의 제조 방법으로서,

일반식 (c1) :



(식 중, A, Z¹, Z⁴, Z², Z³ 및 n 은 상기 일반식 (a1) 에 대해 정의된 의미를 나타내고,

X¹, X², X³ 및 X⁴ 는, 서로 독립적으로 할로젠을 나타낸다)

로 나타내는 화합물과,

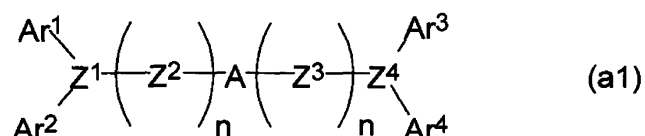
식 Ar¹P, Ar²P, Ar³P 및 Ar⁴P

(식 중, Ar¹, Ar², Ar³ 및 Ar⁴ 는, 상기 일반식 (a1) 에서 정의된 의미를 나타내고; P 는, P 를 포함하는 화합물이 보론산, 보론산 에스테르, 또는 유기 금속 시약이도록 선택되는 탈리성의 기이다)

로 나타내는 화합물을 반응시키는 것을 특징으로 하는 일반식 (a1) 로 나타내는 화합물의 제조 방법.

청구항 6

일반식 (a1) :



(식 중, A 는, -S-, -S(O)- 또는 -S(O)₂- 를 나타내고,

Z¹ 및 Z⁴ 는, 서로 독립적으로 치환기를 가질 수 있는 3 개의 방향족 탄화수소기 또는 카르바졸릴기를 제외한 방향족 복소고리기를 나타내고,

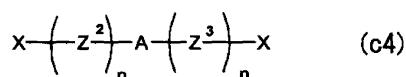
Z^2 및 Z^3 은, 서로 독립적으로 치환기를 가질 수 있는 2 개의 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소고리기를 나타내고,

Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 및 Ar^4 는, 서로 독립적으로 치환기를 가질 수 있는 방향족 탄화수소기 또는 카르바졸릴기를 제외한 방향족 복소고리기를 나타내고, 및

n 은 0 또는 1 이고, 2 개의 n 은 동일하거나 상이할 수 있다)

로 나타내는 화합물의 제조 방법으로서,

일반식 (c4) :

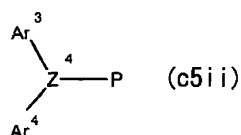
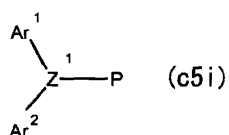


(식 중, A , Z^2 , Z^3 및 n 은 상기 일반식 (a1) 에서 정의된 의미를 나타내고,

X 는 할로젠을 나타내고, 2 개의 X 는 동일하거나 상이할 수 있다)

로 나타내는 화합물과,

일반식 (c5i) 및 (c5ii) :



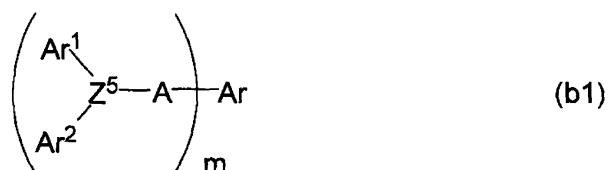
(식 중, Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 , Ar^4 , Z^1 및 Z^4 는, 상기 일반식 (a1) 에서 정의된 의미를 나타내고,

P 는, P 를 포함하는 화합물이 보론산, 보론산 에스테르, 또는 유기 금속 시약이도록 선택되는 탈리성의 기이다)

로 나타내는 화합물을 반응시키는 것을 특징으로 하는 일반식 (a1) 로 나타내는 화합물의 제조 방법.

청구항 7

일반식 (b1) :



(식 중, A 는, $-S-$, $-S(O)-$ 또는 $-S(O)_2-$ 를 나타내고,

Z^5 는, 치환기를 가질 수 있는 3 개의 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소고리기를 나타내고,

Ar 은, 치환기를 가질 수 있는 m 개의 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소고리기를 나타내고,

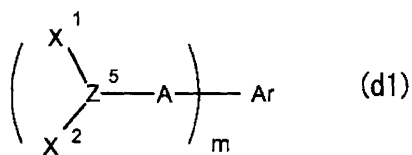
Ar^1 및 Ar^2 는, 서로 독립적으로 치환기를 가질 수 있는 방향족 탄화수소기 또는 카르바졸릴기를 제외한 방향족 복소고리기를 나타내고,

m 은 2 또는 3 이고,

여기서, 식 중에 각각 m 개 존재하는 A , Z^5 , Ar^1 , 및 Ar^2 는 서로 동일하거나 상이할 수 있다)

로 나타내는 화합물의 제조 방법으로서,

일반식 (d1) :



(식 중, A, Ar, Z^5 및 m 은 상기 일반식 (b1) 에 대해 정의된 의미를 나타내고,

X^1 및 X^2 는, 서로 독립적으로 할로젠을 나타낸다)

로 나타내는 화합물과,

식 Ar^1P 및 Ar^2P

(식 중, Ar^1 및 Ar^2 는, 상기 일반식 (b1) 에서 정의된 의미를 나타내고; P는, P 를 포함하는 화합물이 보론산, 보론산 에스테르, 또는 유기 금속 시약이도록 선택되는 탈리성의 기이다)

로 나타내는 화합물을 반응시키는 것을 특징으로 하는 일반식 (b1) 로 나타내는 화합물의 제조 방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 따른 유기 황 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 전자 수송층, 정공 저지층 및 발광층에서 선택되는 적어도 1 개의 층이 제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 따른 유기 황 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자.

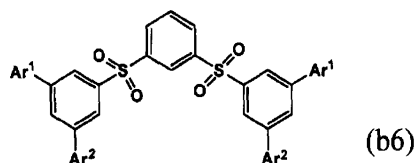
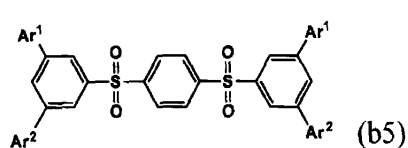
청구항 10

제 9 항에 있어서, 발광층이 4-아세틸페닐에티닐[1,3-비스(2,6-디이소프로필페닐)이미다졸-2-일리텐]금을 포함하는 유기 전계발광 소자.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

일반식 (b5) 및 (b6) :



(식 중, Ar^1 및 Ar^2 는, 서로 독립적으로 치환기를 가질 수 있는 방향족 탄화수소기 또는 카르바졸릴기를 제외한 방향족 복소고리기를 나타낸다) 로 나타내는 유기 황 화합물.

명세서

기술분야

본 발명은, 예를 들어, 유기 전계발광 소자 (이하 유기 EL 소자로 약기하는 경우도 있다) 의 전자 수송 재료, 정공 저지 재료 및 호스트 재료로서 유용한 유기 황 화합물 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

[0002] 유기 EL 소자의 전자 수송 재료 및 정공 저지 재료로서, 여러 가지 재료가 제안되어 있다. 유기 황 화합물에 대해서는, 다른 화학 구조 부분에 특징을 갖는 화합물에 관한 문헌, 특허문헌 1 (벤조이소인돌계 화합물), 특허문헌 2 및 3 (카르바졸계 화합물), 및 특허문헌 4 (펜타페닐-치환 페닐기 골격을 갖는 화합물) 에 예시되어 있다. 그러나, 이들 문헌에는, 예시되어 있는 유기 황 화합물의 상세, 및 소자화 응용예의 기재는 없다.

[0003] 본 발명에 따른 화합물 구조를 갖는 화합물은, 종래 알려져 있지 않고, 또 유기 EL 재료로서의 용도도 전혀 생각되고 있지 않았다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2007-277221호
(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2002-8860호
(특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2007-254297호
(특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 2006-135160호

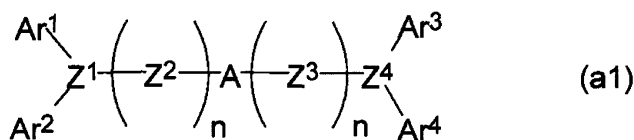
발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 과제는, 상기 문제점을 해결하고, 간편한 방법으로, 유기 전계발광 소자의 전자 수송 재료나 정공 저지 재료, 및 호스트 재료로서 유용한 유기 황 화합물을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명은, 일반식 (a1) :



[0007]

[0008] (식 중, A 는, -S-, -S(O)- 또는 -S(O)₂- 를 나타내고,

[0009] Z¹ 및 Z⁴ 는, 서로 독립적으로 치환기를 가질 수 있는 3 개의 방향족 탄화수소기 또는 카르바졸릴기를 제외한 방향족 복소고리기를 나타내고,

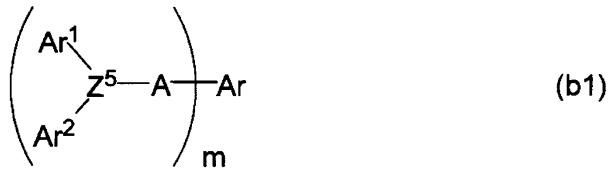
[0010] Z² 및 Z³ 은, 서로 독립적으로 치환기를 가질 수 있는 2 개의 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소고리기를 나타내고,

[0011] Ar¹, Ar², Ar³ 및 Ar⁴ 는, 서로 독립적으로 치환기를 가질 수 있는 방향족 탄화수소기 또는 카르바졸릴기를 제외한 방향족 복소고리기를 나타내고,

[0012] n 은 0 또는 1 이고, 2 개의 n 은 동일하거나 상이할 수 있다)

[0013] 또는,

[0014] 일반식 (b1) :



[0015]

[0016] (식 중, A 는, -S-, -S(O)- 또는 -S(O)₂- 를 나타내고,

[0017] Z⁵ 는, 치환기를 가질 수 있는 3 개의 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소고리기를 나타내고,

[0018] Ar 은, 치환기를 가질 수 있는 m 개의 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소고리기를 나타내고,

[0019] Ar¹ 및 Ar² 는, 서로 독립적으로 상기 일반식 (a1) 에 대해 정의된 의미를 나타내고,

[0020] m 은 2 또는 3 이고,

[0021] 여기서, 식 중에 각각 m 개 존재하는 A, Z⁵, Ar¹, Ar² 는 서로 동일하거나 상이할 수 있다)

[0022] 로 나타내는 유기 황 화합물에 관한 것이다.

발명의 효과

[0023] 본 발명의 유기 황 화합물은, 유기 EL 소자에 있어서, 전자 수송 재료, 정공 저지 재료, 호스트 재료로서 바람직하게 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1 은, 소자 제조에 1~4 에서 제조한 유기 EL 소자의 층 구성을 나타내는 도면이다.

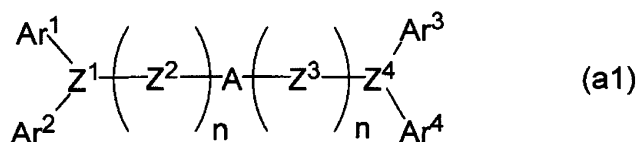
도 2 는, 소자 제조에 5~7 에서 제조한 유기 EL 소자의 층 구성을 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 본 발명의 유기 황 화합물을, 상기의 일반식 (a1) 에 속하는 화합물과 상기 일반식 (b1) 에 속하는 화합물의 2 개의 그룹으로 나누어 설명한다.

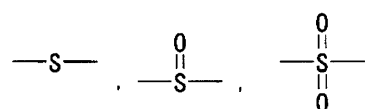
[0026] 본 출원에 있어서, 1 가, 2 가 및 3 가의 "방향족 탄화수소기" 는, 방향족 탄화수소 화합물로부터 가수의 개수의 H 를 제거한 잔기를 의미한다. 마찬가지로, 1 가, 2 가 및 3 가의 "방향족 복소고리" 는, 방향족 복소고리 화합물로부터 가수의 개수의 H 를 제거한 잔기를 의미한다.

[0027] 일반식 (a1) 은 다음과 같다.



[0028]

[0029] 일반식 (a1) 에 있어서, 각 파라미터는 다음의 의미를 나타낸다. 식 (a1) 에 있어서, A 는, 티오에테르기, 술폰닐기 또는 술폰닐기, 즉 하기 식 중 어느 하나의 기를 나타낸다.



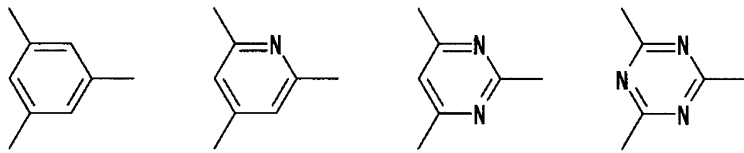
[0030]

[0031] Z¹ 및 Z⁴ 는, 치환기를 가질 수 있는 3 개의 방향족 탄화수소기 또는 카르바졸릴기를 제외한 방향족 복소고리이다. 3 개의 방향족 탄화수소기가 유도되는 방향족 탄화수소 화합물로는, 벤젠 고리를 1 개 갖는 단고리

화합물 및 그 유도체, 비페닐 및 터페닐 등의 벤젠 고리 2 개 이상이 단일결합을 통해 결합한 다고리 화합물, 및 나프탈렌, 안트라센 및 페난트렌 등의 벤젠 고리 2 개 이상이 축합하여 결합한 축합 다고리 화합물 중 어느 것일 수 있다. 방향족 복소고리기가 유도되는 방향족 복소고리 화합물로는, 예를 들어 피리딘, 피리미딘 및 피리다진 등의 6-원 고리 화합물, 피라졸, 티오펜, 피롤, 옥사졸 등의 5-원 고리 화합물을 들 수 있다.

[0032] Z^1 및 Z^4 는, 바람직하게는 단고리 화합물로부터 유도되는 잔기이며, 예를 들어 벤젠, 피리딘, 피리미딘, 트리아진, 이미다졸로부터 유도되는 잔기를 들 수 있다. 이들 잔기는, 알킬기 (바람직하게는 탄소수 6 이하), 시클로알킬기 (바람직하게는 3- 내지 6-원 고리를 갖는 기), 알콕시기 (바람직하게는 탄소수 6 이하), 할로젠 (바람직하게는 불소) 으로 치환될 수 있다.

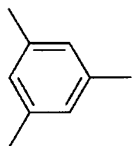
[0033] Z^1 및 Z^4 는, 바람직하게는 다음의 기이다.



[0034]

[0035] Z^1 및 Z^4 는, 상이해도 되는데, 동일한 것이 바람직하다.

[0036] 본 발명의 바람직한 하나의 양태에 있어서, Z^1 및 Z^4 는 다음의 기로 나타낸다.

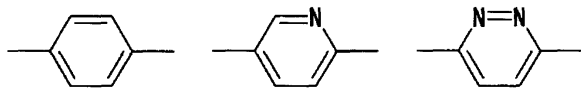


[0037]

[0038] Z^2 및 Z^3 은, 치환기를 가질 수 있는 2 개의 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소고리기이다. 2 개의 방향족 탄화수소기가 유도되는 방향족 탄화수소 화합물로는, 벤젠 고리를 1 개 갖는 단고리 화합물 및 그 유도체, 비페닐 및 터페닐 등의 벤젠 고리가 2 개 이상이 단일결합을 통해 결합한 다고리 화합물, 및 나프탈렌, 안트라센 및 페난트렌 등의 벤젠 고리 2 개 이상이 축합하여 결합한 축합 다고리 화합물 중 어느 것일 수 있다. 방향족 복소고리기가 유도되는 방향족 복소고리 화합물로는, 예를 들어 피리딘, 피리미딘 및 피리다진 등의 6-원 고리 화합물, 피라졸, 티오펜, 피롤 및 옥사졸 등의 5-원 고리 화합물을 들 수 있다.

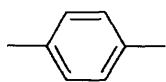
[0039] Z^2 및 Z^3 은, 바람직하게는 단고리 화합물로부터 유도되는 잔기이며, 예를 들어 벤젠, 피리딘, 피리다진으로부터 유도되는 잔기를 들 수 있다. 이들 잔기는, 알킬기 (바람직하게는 탄소수 6 이하), 시클로알킬기 (바람직하게는 3- 내지 6-원 고리를 갖는 기), 알콕시기 (바람직하게는 탄소수 6 이하), 할로젠 (바람직하게는 불소) 으로 치환될 수 있다.

[0040] Z^2 및 Z^3 은, 바람직하게는 다음의 기이다.



[0041]

[0042] 본 발명의 바람직한 하나의 양태에 있어서, Z^2 및 Z^3 은, 다음의 기로 나타낸다.



[0043]

[0044] n 은, Z^2 및 Z^3 의 개수를 나타내고, 0 또는 1 이다. n 이 0 인 경우에는, Z^1 및/또는 Z^4 가, A 에 직접 결

합하고 있는 것을 의미한다. 2 개의 n 은, 동일해도 되고 상이해도 되는데, 바람직하게는 동일하다.

[0045] Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 및 Ar^4 는, 동일 또는 상이할 수 있고, 치환기를 가질 수 있는 1 개의 방향족 탄화수소기 또는 카르바졸릴기를 제외한 1 개의 방향족 복소고리기를 나타낸다. 1 개의 방향족 탄화수소기 (즉, 아릴기) 로는, 예를 들어 페닐기, 톨릴기, 플루오로페닐기, 자일릴기, 비페닐릴기, 나프틸기, 안트릴기, 페난트릴기 등을 들 수 있다. 1 개의 방향족 복소고리기 (즉, 헤테로아릴기) 로는, 예를 들어, 피리딜기, 피리미딜기 및 피리다질기 등의 6-원 고리 구조를 갖는 헤테로아릴기, 피라졸릴기, 티에닐기, 피롤기 및 옥사졸릴기 등의 5-원 고리 구조를 갖는 헤테로아릴 등을 들 수 있다. 본 발명의 바람직한 하나의 양태에 있어서, 바람직하게는 페닐기, 피리딜기이다.

[0046] Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 및 Ar^4 는, 동일해도 되고 또는 상이해도 되는데, 바람직하게는 모두가 동일하다.

[0047] 상기 Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 및 Ar^4 는, 치환기를 가질 수 있고, 그 치환기로는, 탄소 원자를 통해 결합할 수 있는 치환기, 산소 원자를 통해 결합할 수 있는 치환기, 질소 원자를 통해 결합할 수 있는 치환기, 황 원자를 통해 결합할 수 있는 치환기, 할로젠 원자 등을 들 수 있다.

[0048] 상기 탄소 원자를 통해 결합할 수 있는 치환기로는, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기 등의 알킬기 ; 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기 등의 시클로알킬기 ; 비닐기, 알릴기, 프로페닐기, 시클로프로페닐기, 시클로부테닐기, 시클로펜테닐기 등의 알케닐기 ; 퀴놀릴기, 피리딜기, 피롤리딜기, 피롤릴기, 푸릴기, 티에닐기 등의 복소고리기 ; 페닐기, 톨릴기, 플루오로페닐기, 자일릴기, 비페닐릴기, 나프틸기, 안트릴기, 페난트릴기 등의 아릴기 ; 아세틸기, 프로피오닐기, 아크릴로일기, 피발로일기, 시클로헥실카르보닐기, 벤조일기, 나프토일기, 톨루오일기 등의 아실기 (아실기는 아세탈화될 수 있다) ; 카르복실기 ; 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기 등의 알콕시카르보닐기 ; 페녹시카르보닐기 등의 아릴옥시카르보닐기 ; 트리플루오로메틸기 등의 할로젠화 알킬기 ; 시아노기를 들 수 있다. 또한, 이들 기는, 각종 이성체를 포함한다.

[0049] 상기 산소 원자를 통해 결합할 수 있는 치환기로는, 예를 들어, 하이드록시기 ; 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기, 펜틸옥시기, 헥실옥시기, 헵틸 옥시기, 벤질옥시기 등의 알콕시기 ; 페녹시기, 톨릴옥시기, 나프틸옥시기 등의 아릴옥시기를 들 수 있다. 또한, 이들 기는, 각종 이성체를 포함한다.

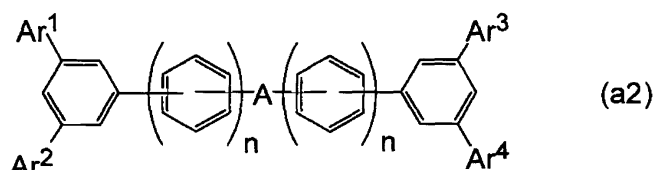
[0050] 상기 질소 원자를 통해 결합할 수 있는 치환기로는, 예를 들어, 메틸아미노기, 에틸아미노기, 프로필아미노기, 부틸아미노기, 시클로헥실아미노기, 페닐아미노기, 나프틸아미노기 등의 제 1 아미노기 ; 디메틸아미노기, 디에틸아미노기, 디프로필아미노기, 디부틸아미노기, 메틸에틸아미노기, 메틸프로필아미노기, 메틸부틸아미노기, 디페닐아미노기, N-메틸-N-메탄술폰닐아미노기 등의 제 2 아미노기 ; 모르폴리노기, 피페리디노기, 피페라지닐기, 피라졸리디닐기, 피롤리디노기, 인돌릴기 등의 복소 고리형 아미노기 ; 이미노기를 들 수 있다. 또한, 이들 기는, 각종 이성체를 포함한다.

[0051] 상기 황 원자를 통해 결합할 수 있는 치환기로는, 예를 들어, 메르캅토 기 ; 티오메틸기, 티오에틸기, 티오프로필기 등의 티오알킬기 ; 티오페닐기, 티오 톨루일기, 티오나프틸기 등의 티오아릴기 등을 들 수 있다. 또한, 이들 기는, 각종 이성체를 포함한다.

[0052] 상기 할로젠 원자로는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자를 들 수 있다.

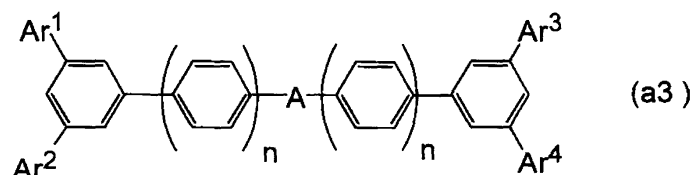
[0053] 또한, 상기 치환기의 수나 위치는 특별히 한정되지 않는다.

[0054] 일반식 (a1) 의 유기 황 화합물의 바람직한 화합물 군의 하나는, 식 (a1) 에 있어서, Z^2 및 Z^3 이 치환기를 가질 수 있는 페닐렌기를 나타내고, Z^1 및 Z^4 가 벤젠으로부터 유도되는, 치환기를 가질 수 있는 3 개의 잔기이다. 이 화합물류는 일반식 (a2) 로 나타낸다.



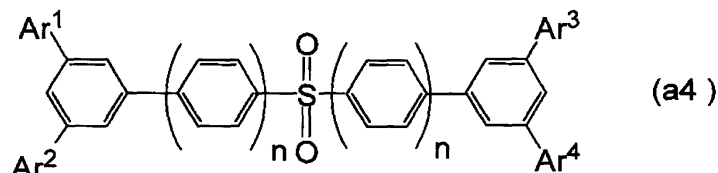
[0055]

[0056] Z^2 및 Z^3 은, 보다 바람직하게는 치환기를 가질 수 있는 1,4-페닐렌이고, 이 화합물류는 다음의 일반식 (a3) 로 나타낸다.



[0057]

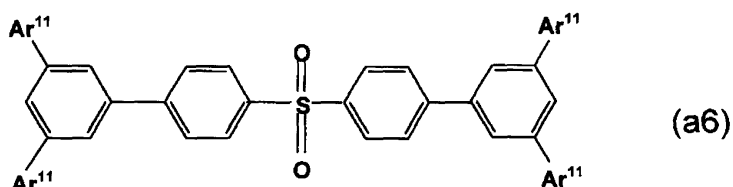
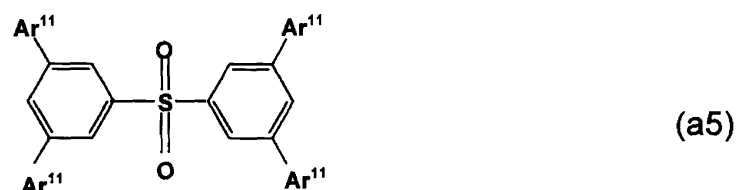
[0058] A 가 $-S(O)_2-$ 를 나타내는 화합물류가 특히 바람직하고, 일반식 (a4) 로 나타낸다.



[0059]

[0060] 식 (a2), (a3) 및 (a4) 에 있어서, Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 , Ar^4 및 n 은, 앞서 정의된 바와 같다. 또, 벤젠 고리 상의 임의의 수소 원자는, 알킬기 (바람직하게는 탄소수 6 이하), 시클로알킬기 (바람직하게는 3- 내지 6-원 고리를 갖는 기), 알콕시기 (바람직하게는 탄소수 6 이하), 할로겐 (바람직하게는 불소) 으로 치환될 수 있다.

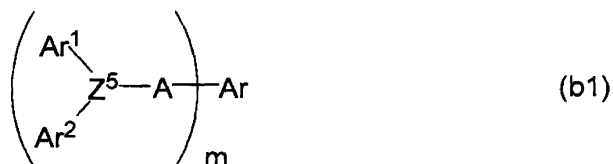
[0061] 유기 황 화합물의 구체예로는, 예를 들어, 식 (a5) 및 (a6) 의 화합물을 들 수 있다.



[0062]

[0063] 식 중, Ar^{11} 은 페닐기, 톨릴기 또는 피리딜기를 나타낸다.

[0064] 다음으로, 일반식 (b1) 에 속하는 화합물에 대해 설명한다. 일반식 (b1) 은 다음과 같다.



[0065]

[0066] 일반식 (b1) 에 있어서, 각 파라미터는 다음의 의미를 나타낸다.

[0067] A 는, 식 (a1) 에 대해 정의된 의미를 나타낸다.

[0068] Z^5 는, 치환기를 가질 수 있는 3 개의 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소고리기를 나타내고, 식 (a1) 의 Z^1 에 대해 설명한 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소고리기를 들 수 있다 (바람직한 기도 동일하다).

[0069] Ar^1 및 Ar^2 는, 서로 독립적으로 식 (a1) 의 Ar^1 및 Ar^2 에 대해 설명한 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소고리기를 나타낸다 (바람직한 기도 동일하다).

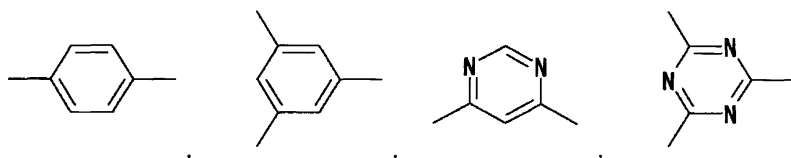
[0070] m 은 2 또는 3 이다.

[0071] Ar 은, m 개의, 즉 2 가 또는 3 개의 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소고리기를 나타낸다. Ar 이 2 개의 기를 나타내는 경우, 식 (a1) 의 Z^2 에 대해 설명한 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소고리기를 나타내고, 바람직하게는, Z^2 에 대해 나타낸 바람직한 기이다.

[0072] Ar 이 3 개의 기를 나타내는 경우, 치환기를 가질 수 있는 3 개의 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소고리기이다. 3 개의 방향족 탄화수소기가 유도되는 방향족 탄화수소 화합물로는, 벤젠 고리를 1 개 갖는 단고리 화합물 및 그 유도체, 비페닐 및 터페닐 등의 벤젠 고리 2 개 이상이 단일결합을 통해 결합한 다고리 화합물, 및 나프탈렌, 안트라센 및 페난트렌 등의 벤젠 고리 2 개 이상이 축합하여 결합한 축합 다고리 화합물 중 어느 것 일 수 있다. 방향족 복소고리기가 유도되는 방향족 복소고리 화합물로는, 예를 들어 피리딘, 피리미딘 및 피리다진 등의 6-원 고리 화합물, 피라졸, 티오펜, 피롤 및 옥사졸 등의 5-원 고리 화합물을 들 수 있다.

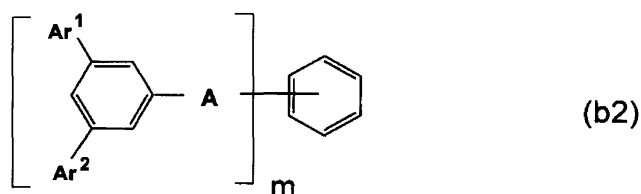
[0073] 바람직하게는 단고리 화합물로부터 유도되는 잔기이고, 예를 들어 벤젠, 피리딘, 피리미딘, 트리아진, 이미다졸로부터 유도되는 잔기를 들 수 있다. 이들 잔기는, 알킬기 (바람직하게는 탄소수 6 이하), 시클로알킬기 (바람직하게는 3- 내지 6-원 고리를 갖는 기), 알콕시기 (바람직하게는 탄소수 6 이하), 할로젠 (바람직하게는 불소) 으로 치환될 수 있다.

[0074] 본 발명의 바람직한 하나의 실시형태에 있어서, Ar 은 다음의 식으로 나타낸다.



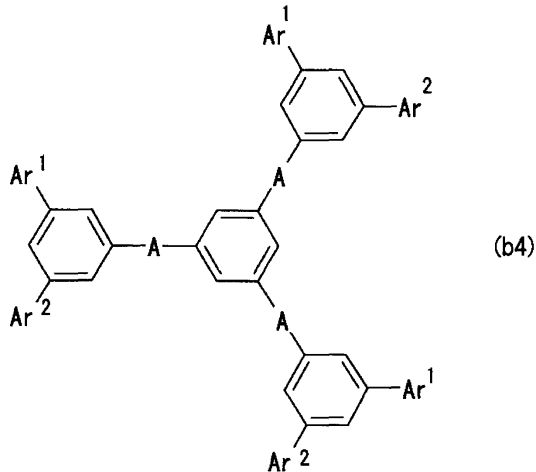
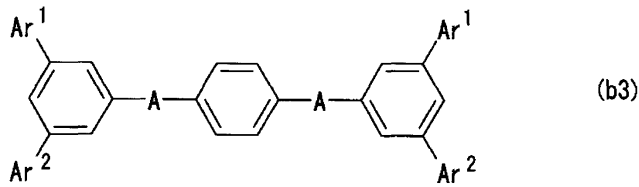
[0075]

[0076] 일반식 (b1) 의 유기 황 화합물의 바람직한 화합물 군의 하나는, 식 (b1) 에 있어서, Z^5 가 벤젠으로부터 유도되는, 치환기를 가질 수 있는 3 개의 잔기이고, Ar 이 벤젠으로부터 유도되는, 치환기를 가질 수 있는 2 가 또는 3 개의 잔기이다. 이 화합물류는 일반식 (b2) 로 나타낸다.



[0077]

[0078] 이 화합물의 보다 구체적인 구조의 예로는, 다음의 식 (b3) 또는 (b4) 로 나타내는 구조를 들 수 있다. 식 (b3) 에 있어서는, 중심의 벤젠 고리에 2 개의 A 가 메타 위치에 있는 구조도 바람직하다.



[0079]

[0080]

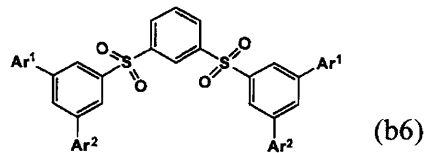
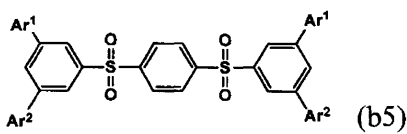
A 가 $-S(O)_2-$ 를 나타내는 화합물류가 특히 바람직하다.

[0081]

식 (b2), (b3) 및 (b4) 에 있어서, Ar^1 , Ar^2 는 앞서 정의된 바와 같다. 벤젠 고리 상의 임의의 수소 원자는, 알킬기 (바람직하게는 탄소수 6 이하), 시클로알킬기 (바람직하게는 3- 내지 6-원 고리를 갖는 기), 알콕시기 (바람직하게는 탄소수 6 이하), 할로젠 (바람직하게는 불소) 으로 치환될 수 있다.

[0082]

보다 구체적으로는, 하기 식 (b5) 또는 (b6) 으로 나타내는 화합물이 특히 바람직하다.



[0083]

[0084]

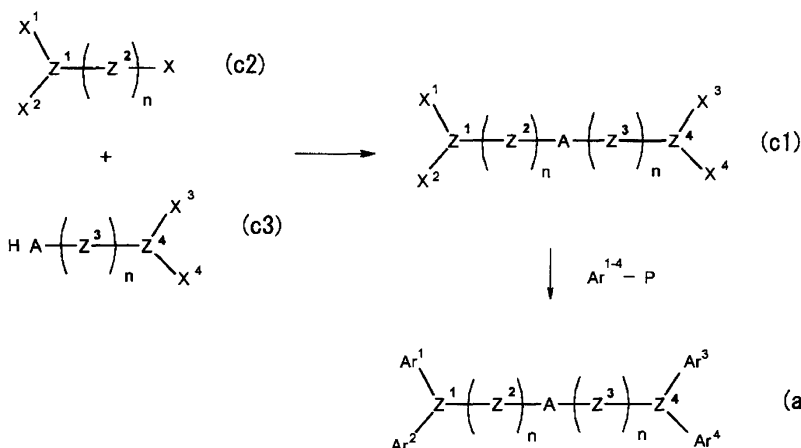
식 중, Ar^1 및 Ar^2 는, 바람직하게는 페닐기를 나타낸다.

[0085]

본 발명의 유기 황 화합물은, 하기의 스킴 1 또는 스킴 2 에 따라 합성할 수 있다.

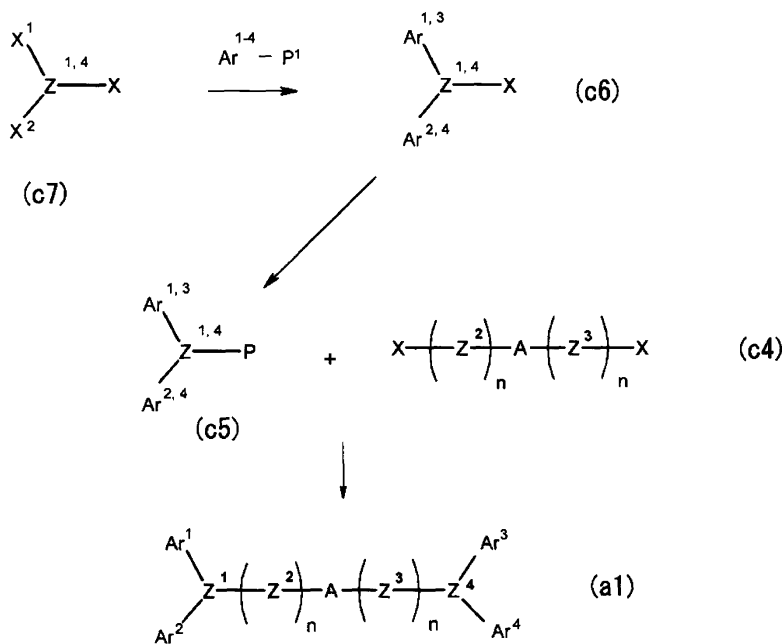
[0086]

스킴 1 :



[0087]

[0088] 스킴 2 :



[0089]

[0090] 스킴 1 및 스킴 2 에 있어서, A, $Z^1 \sim Z^4$, $Ar^1 \sim Ar^4$, 및 n 은, 식 (a1) 에서 정의된 바와 같고,

[0091] X, $X^1 \sim X^4$ 는 할로젠, 바람직하게는 Cl, Br 및 I 에서 선택되고, X 는 바람직하게는 Cl, Br 및 I 이며, $X^1 \sim X^4$ 는 바람직하게는 Cl 또는 Br 을 나타내고,

[0092] P 및 P^1 은, P 또는 P^1 을 포함하는 화합물이 보론산, 보론산에스테르, 또는 유기 금속 시약이도록 선택되는 탈리성의 기이다.

[0093] 또, $Ar^{1,4}$ 는, $Ar^1 \sim Ar^4$ 를 통틀어 나타내고 있고, 식 (c7) 에 있어서의 $Z^{1,4}$ 는 Z^1 과 Z^4 양방을 나타내고 있고, 식 (c6) 및 (c5) 에 있어서, $Ar^{1,3}$, $Ar^{2,4}$ 및 $Z^{1,4}$ 는, ", "로 구별된 전 세트와 후 세트가, 화합물을 나타내고 있다.

[0094] 상기 스킴에 있어서, P 또는 P^1 의 탈리를 수반하는 반응은, 바람직하게는 촉매적 커플링 반응 (예를 들어, 스즈키 (Suzuki) 커플링 반응, 네기시 (Negishi) 커플링 반응 등) 이다. 따라서, 커플링 반응에 맞추어 적절한 P 또는 P^1 이 선택된다.

[0095] P 또는 P^1 을 포함하는 화합물이 보론산 또는 보론산에스테르일 때, P 및 P^1 은, 예를 들어, 디하이드록시보릴기 $\{-B(OH)_2\}$, 또는 $-B(OR^1)(OR^2)$ 이고, 여기서, R^1 과 R^2 는 알킬기, 또는, R^1 과 R^2 가 함께 알킬렌기를 나타낸다.

[0096] P 또는 P^1 을 포함하는 화합물이 유기 금속 시약일 때, 유기 금속 시약으로는, 그리냐르 시약, 유기 아연 시약, 유기 주석 시약 및 유기 리튬 시약을 들 수 있다. 따라서, P 및 P^1 은, 예를 들어, $-MgCl$, $-MgBr$, $-MgI$ 등의 그리냐르 시약에 있어서의 탈리기 ; $-ZnCl$, $-ZnBr$, $-ZnI$ 등의 유기 아연 시약에 있어서의 탈리기 ; $-Sn(R^1)_3$ (R^1 은 상기과 동일한 의미이다) 등의 유기 주석 시약에 있어서의 탈리기 ; 및 유기 리튬 시약에 있어서의 탈리기인 $-Li$ 등을 나타낸다.

[0097] P 및 P^1 은, 바람직하게는, 디하이드록시보릴기 $\{-B(OH)_2\}$, 또는 $-B(OR^1)(OR^2)$ 이고, 여기서, R^1 과 R^2 는 알킬기를 나타내고, 바람직하게는 탄소수 12 이하의 직사슬 또는 분기 알킬기이다. 또는, R^1 과 R^2 가 함께 알킬렌기를 나타내고, 바람직하게는 탄소수 12 이하의 분기를 가질 수 있는 알킬렌기를 형성할 수 있다. 예를 들어 4,4,5,5-테

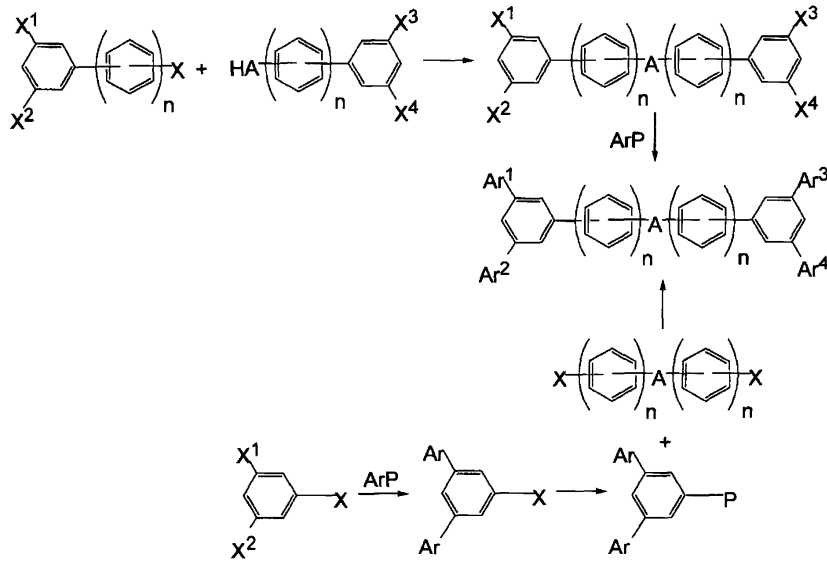
트라메틸-2,3-디옥사보릴기를 들 수 있다.

[0098] 본 발명의 제조 방법은, 상기 일반식 (c1) 로 나타내는 화합물과 $Ar^{1\sim4}-P$ 로 나타내는 화합물을 반응시켜, 일반식 (a1) 로 나타내는 유기 황 화합물을 합성하는 방법에 관한 것이다.

[0099] 또한 본 발명의 다른 제조 방법은, 상기 일반식 (c4) 로 나타내는 화합물과 상기 일반식 (c5) 로 나타내는 화합물을 반응시켜, 일반식 (a1) 을 합성하는 방법에 관한 것이다.

[0100] 상기 스킴 1 및 스킴 2 를, 상기 일반식 (a2) 의 화합물의 합성에 적용하여 정리하면, 다음의 스킴 3 으로 나타낸다.

[0101] 스킴 3 :



[0102]

[0103] 식 중, A, Ar¹, Ar², Ar³, Ar⁴ 및 n 은, 상기와 동일한 의미이고, Ar 은, Ar¹, Ar², Ar³, Ar⁴ 중 어느 것이다. P, X 는 스킴 1 및 2 에 대해 정의된 의미를 나타내고, 각각의 P 및 X 는 동일 또는 상이할 수 있다. 여기서 나타나는 벤젠 고리 상의 임의의 수소 원자는, 알킬기, 시클로알킬기 또는 알콕시기로 치환될 수 있다.

[0104] 스킴 1~3 에 있어서, A 가 -S(O)- 또는 -S(O)₂- 인 경우에는, -S(O)- 또는 -S(O)₂- 를 갖는 화합물이 출발 원료일 수 있거나, 또는, 티올기를 갖는 화합물이 출발 원료일 수 있고, 제조의 도중에 있어서 적당한 산화제를 이용하여 티오에테르기 (-S-) 를 숄피닐기 (-SO-) 또는 숄포닐기 (-S(O)₂-) 로 변환시킬 수 있다.

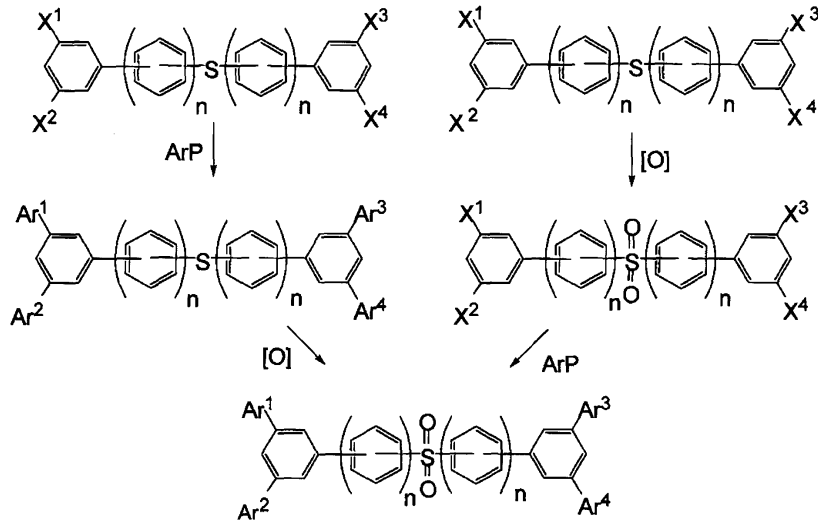
[0105] 스킴 1 을 예로 하면, 예를 들어 식 (a1) 에 있어서 A 가 -S(O)₂- 인 화합물을 합성할 때에, 다음의 3 개의 방법이 가능하다.

[0106] (i) 출발 원료의 식 (c3) 에 있어서 A 가 -S(O)₂- 인 화합물을 선택한다 ;

[0107] (ii) 출발 원료의 식 (c3) 에 있어서 A 가 -S- 인 화합물을 선택하여 식 (c1) (A = -S-) 의 화합물을 합성하고, 여기서 -S- 를 -S(O)₂- 로 변환하여 식 (c1) (A = -S(O)₂-) 의 화합물을 합성하고, 다음으로 경로에 따라 식 (a1) (A = -S(O)₂-)를 합성한다 ; 또는

[0108] (iii) 출발 원료의 식 (c3) 에 있어서 A 가 -S- 인 화합물을 선택하여 식 (c1) (A = -S-) 의 화합물을 합성하고, 이어서 식 (a1) (A = -S-) 의 화합물을 합성하고, 여기서 -S- 를 -S(O)₂- 로 변환하여 식 (a1) (A = -S(O)₂-) 의 화합물을 합성한다.

[0109] 식 (a2) 로 나타내는 화합물의 예를 다음에 나타낸다.

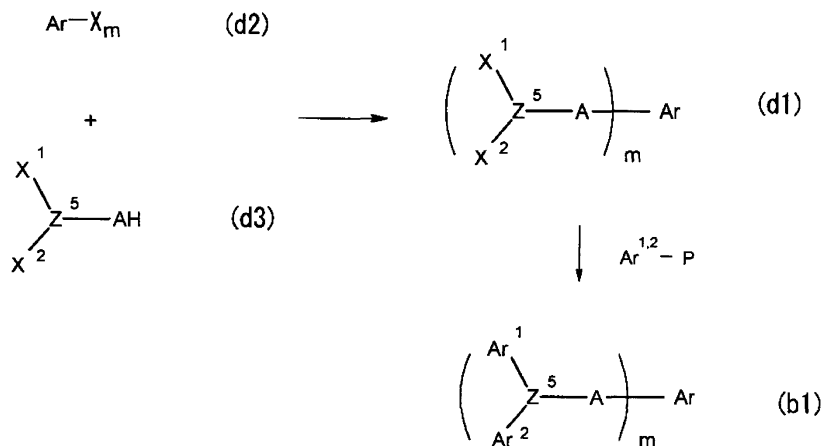


[0110]

[0111] 티오에테르기 (-S-) 의 산화 방법으로는, 예를 들어, 산소, 과산화수소 (임의로는 수용액), 케톤퍼옥사이드 등의 유기 과산화물, m-클로로과벤조산, Oxone (등록 상표 ; 칼륨 이온 및 과황산수소 이온, 황산 이온 및 황산 수소 이온으로 이루어지는 복염) 을 사용한 산화 방법이 채용된다.

[0112] 일반식 (b1) 로 나타내는 화합물도 스킴 1 및 스킴 2 에 유사하게 합성할 수 있다. 일 예로는, 다음의 스킴 4 로 나타낸다.

[0113] 스킴 4 :



[0114]

[0115] 스킴 4 에 있어서, A, Z⁵, Ar, Ar¹, Ar², 및 m 은, 식 (b1) 에 의해 정의된 바와 같고,

[0116] X, X¹, X² 는 할로젠, 바람직하게는 Cl, Br 및 I 에서 선택되고, 여기서, m 개의 X 는, 동일해도 되고, 서로 상이해도 되며, X 는 바람직하게는 Br 또는 I 이고, X¹ 및 X² 는, 바람직하게는 Cl 또는 Br 이며, 보다 바람직하게는 Cl 이다.

[0117] P 는, P 를 포함하는 화합물이 보론산, 보론산에스테르, 또는 유기 금속 시약이도록 선택되는 탈리성의 기이다. P 를 포함하는 화합물 및 P 의 탈리를 수반하는 반응은, 스킴 1 및 2 에 대해 설명한 바와 같다.

[0118] 본 발명의 제조 방법의 하나의 양태는, 상기 일반식 (d1) 로 나타내는 화합물과 Ar¹-P 로 나타내는 화합물을 반응시켜, 일반식 (b1) 로 나타내는 유기 황 화합물을 합성하는 방법에 관한 것이다.

[0119] 스킴 4 에 있어서, A 가 -S(O)- 또는 -S(O)₂- 인 경우에는, -S(O)- 또는 -S(O)₂- 를 갖는 화합물이 출발 원료일 수 있거나, 또는, 티올기를 갖는 화합물이 출발 원료일 수 있고, 제조 도중에 있어서 적당한 산화제를 이용하여

티오에테르기 ($-S-$) 를 숄피닐기 ($-S(0)-$) 또는 숄포닐기 ($-S(0)_2-$) 로 변환시킬 수 있다.

[0120] 스킴 4 를 예로 하면, 예를 들어 식 (b1) 에 있어서 A 가 $-S(0)_2-$ 인 화합물을 합성할 때에, 다음의 3 개의 방법이 가능하다.

[0121] (i) 출발 원료의 식 (d3) 에 있어서 A 가 $-S(0)_2-$ 인 화합물을 선택한다 ;

[0122] (ii) 출발 원료의 식 (d3) 에 있어서 A 가 $-S-$ 인 화합물을 선택하여 식 (d1) ($A = -S-$) 의 화합물을 합성하고, 여기서 $-S-$ 를 $-S(0)_2-$ 로 변환하여 식 (d1) ($A = -S(0)_2-$) 의 화합물을 합성하고, 다음으로 경로에 따라 식 (b1) ($A = -S(0)_2-$) 를 합성한다 ; 또는

[0123] (iii) 출발 원료의 식 (d3) 에 있어서 A 가 $-S-$ 인 화합물을 선택하여 식 (d1) ($A = -S-$) 의 화합물을 합성하고, 이어서 식 (b1) ($A = -S-$) 의 화합물을 합성하고, 여기서 $-S-$ 를 $-S(0)_2-$ 로 변환하여 식 (b1) ($A = -S(0)_2-$) 의 화합물을 합성한다.

[0124] 또한, 티오에테르기 ($-S-$) 의 산화 방법은 전술한 바와 같은 방법을 채용할 수 있다.

[0125] <유기 전계발광 소자>

[0126] 다음으로 본 발명의 유기 전계발광 소자에 대해 설명한다. 본 발명의 유기 EL 소자는, 본 발명의 유기 화합물이, 소정의 층에 있어서 사용되는 것 이외에, 공지된 재료를 사용할 수 있다.

[0127] 유기 EL 소자는, 바람직하게는 1 쌍의 전극 간에 단층 또는 다층의 유기 화합물층(들)을 갖는 유기 EL 소자이며, 본 발명 화합물을, 유기 화합물층(들) 중의 적어도 1 층에 포함하는 것이다. 또한, 유기 화합물층이란, 버퍼층, 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 정공 저지층, 전자 수송층이다.

[0128] 단층형의 유기 EL 소자는 양극과 음극 사이에 발광층을 갖는다. 발광층은 발광 재료를 함유하고, 또한, 양극으로부터 주입한 정공, 또는 음극으로부터 주입한 전자를 발광 재료까지 수송시키기 위한 유기 화합물층(들)에 사용되는 재료, 예를 들어, 정공 수송 재료 및 전자 수송 재료를 함유할 수 있다.

[0129] 다층형의 유기 EL 소자로는, 예를 들어, (양극/버퍼층/정공 수송층/발광층/정공 저지층/전자 수송층/음극) 이나 (양극/버퍼층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/음극) 등의 다층 구성을 들 수 있는데, 그 밖에 (양극/정공 주입층/정공 수송층/발광층/정공 저지층/전자 수송층/금속 산화물층/음극), (양극/정공 주입층/발광층/음극), (양극/발광층/전자 수송층/음극), (양극/정공 주입층/발광층/전자 수송층/음극) 등의 다층 구성도 들 수 있고, 그 구성은 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0130] 또, 버퍼층, 정공 수송층, 전자 수송층, 및 발광층의 각각의 층은, 한 층 구조일 수 있고, 다층 구조일 수도 있다. 또, 정공 수송층, 전자 수송층은 각각의 층에서 주입 기능을 갖는 층 (즉, 정공 주입층 및 전자 주입층) 과 수송 기능을 갖는 층 (즉, 정공 수송층 및 전자 수송층) 을 따로따로 형성할 수도 있다.

[0131] 이하, 본 발명의 유기 EL 소자에 구성 요소에 관해서, (양극/버퍼층/정공 수송층/발광층/정공 저지층/전자 수송층/음극) 의 소자 구성을 예로 상세하게 설명한다.

[0132] 본 발명의 화합물은, 어느 층 중에 함유되어도 상관없지만, 발광층, 정공 저지층 및 전자 수송층에 함유되어 있는 것이 바람직하다.

[0133] 본 발명의 유기 EL 소자에 있어서 유기층의 발광층에 사용되는 재료 (이하, 발광 재료라고 한다) 는, 공지된 발광 재료 중에서 임의의 것을 선택하여 사용할 수 있다. 예를 들어, 안트라센, 나프탈렌, 피렌, 테트라센, 코로넨, 페릴렌, 프탈로페릴렌, 나프탈로페릴렌, 디페닐부타디엔, 테트라페닐부타디엔, 쿠마린, 옥사디아졸, 비스벤조사졸린, 비스스티릴, 시클로펜타디엔, 퀴놀린 금속 착물, 트리스(8-하이드록시퀴놀리네이트)알루미늄 착물, 트리스(4-메틸-8-퀴놀리네이트)알루미늄 착물, 트리스(5-페닐-8-퀴놀리네이트)알루미늄 착물, 아미노퀴놀린 금속 착물, 벤조퀴놀린 금속 착물, 트리-(p-터페닐-4-일)아민, 1-아릴-2,5-디(2-티에닐) 피롤 유도체, 피란, 퀴나크리돈, 루브렌, 디스티릴벤젠 유도체, 디스티릴아릴렌 유도체 등의 형광 재료, 및 4-아세틸페닐에티닐[1,3-비스(2,6-디이소프로필페닐)이미다졸-2-일리덴]금, [2-(4,6-디플루오로페닐)피리디네이트-N,C2']이리듐(III)피콜리네이트 (FIrpic), 트리스{1-[4-(트리플루오로메틸)페닐]-1H-피라졸레이트,N,C2'}이리듐(III) (Irtfmpz₃), 비스[2-(4',6'-디플루오로페닐)피리디나토-N,C2']보레이트 (Fir6), 트리스(2-페닐피리디나토)이리듐 (III) 등의

인광 발광 재료를 들 수 있는데, 이들에 한정되는 것은 아니다.

- [0134] 발광층은 상기 발광 재료와 호스트 재료로 형성할 수도 있다. 특히 인광 재료를 발광층에 사용하는 경우, 호스트 재료의 사용이 필요하다. 공지된 호스트 재료로서, 예를 들어, 4,4'-디(N-카르바졸릴)-1,1'-비페닐(CBP), 1,4-디(N-카르바졸릴)벤젠, 2,2'-디[4''-(N-카르바졸릴)페닐]-1,1'-비페닐 (4CzPBP), 디페닐디(o-톨릴)실란, p-비스(트리페닐실릴)벤젠, 9,10-비스-[1,1,3',1'']터페닐-5'-일-안트라센 등을 들 수 있는데, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0135] 발광 재료를 호스트 재료와 조합하여 사용하는 경우, 발광 재료는 호스트 재료에 대해, 바람직하게는 0.005~40 중량% 이다.
- [0136] 본 발명의 유기 황 화합물은, 발광층 내에서 호스트 재료로서 단독으로, 또는 다른 호스트 재료와 조합하여 사용할 수 있다.
- [0137] 정공 저지층으로서 사용되는 재료 (이하, 정공 저지 재료라고 한다) 는, 공지된 재료로서, 예를 들어, 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)(p-페닐페놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)(트리페닐실란올레이트)알루미늄 등을 들 수 있는데, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0138] 본 발명의 유기 황 화합물은, 정공 저지 재료로서 단독으로, 또는 다른 정공 저지 재료와 조합하여 사용할 수 있다.
- [0139] 전자 수송층으로서 사용되는 재료 (이하, 전자 수송 재료라고 한다) 는, 공지된 재료로서, 예를 들어, 플루오렌, 페난트롤린, 바소페난트롤린, 바소쿠프로인, 안트라퀴노디메탄, 디페노퀸, 옥사졸, 옥사디아졸, 트리아졸, 이미다졸, 안트라퀴노디메탄, 4,4'-N,N'-디카르바졸비페닐 (CBP) 등, 그들의 화합물, 금속 착물 화합물 또는 합질소 5-원 고리 유도체를 들 수 있다. 금속 착물 화합물로는, 구체적으로는, 8-하이드록시퀴놀리네이트리튬, 트리스(8-하이드록시퀴놀리네이트)알루미늄, 트리(2-메틸-8-하이드록시퀴놀리네이트)알루미늄, 트리스(8-하이드록시퀴놀리네이트)갈륨, 비스(10-하이드록시벤조[h]퀴놀리네이트)베릴륨, 비스(10-하이드록시벤조[h]퀴놀리네이트)아연, 비스(2-메틸-8-퀴놀리네이트)(o-크레졸레이트)갈륨, 비스(2-메틸-8-퀴놀리네이트)(1-나프틸레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리네이트)-4-페닐페놀레이트 등이 있는데, 이들에 한정되는 것은 아니다. 또 상기의 합질소 5-원 고리 유도체로는, 옥사졸, 티아졸, 옥사디아졸, 티아디아졸 또는 트리아졸 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-옥사디아졸, 2-(4'-tert-부틸페닐)-5-(4''-비페닐)1,3,4-옥사디아졸, 2,5-비스(1-나프틸)-1,3,4-옥사디아졸, 1,4-비스[2-(5-페닐티아디아졸릴)]벤젠, 2,5-비스(1-나프틸)-1,3,4-트리아졸, 3-(4-비페닐일)-4-페닐-5-(4-t-부틸페닐)-1,2,4-트리아졸 등이 있는데, 이들에 한정되는 것은 아니다. 또한 폴리머 유기 발광 소자에 사용되는 폴리머 재료도 사용할 수 있다. 예를 들어, 폴리파라페닐렌 및 그 유도체, 플루오렌 및 그 유도체 등이지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0140] 본 발명의 유기 황 화합물은, 전자 수송 재료로서 단독으로, 또는 다른 전자 수송 재료와 조합하여 사용할 수 있다.
- [0141] 한편, 정공 수송층으로서 사용되는 재료 (이하 정공 수송 재료) 는 공지된 재료 에서 선택하여 사용할 수 있다. 예를 들어 N,N'-비스(3-메틸페닐)-(1,1'-비페닐)-4,4'디아민 (TPD) 이나 4,4'-비스[N-(나프틸)-N-페닐-아미노]비페닐 (α -NPD) 등의 방향족 디아민 화합물; 스틸벤 유도체; 피라졸린 유도체; 폴리아릴알칸, 4,4',4''-트리스(N-(3-메틸페닐)N-페닐아미노)트리페닐아민 (m-MTDATA), 2,2',7,7'-테트라키스-(N,N-디페닐아미노)-9,9'-스피로비플루오렌, 및 폴리비닐카르바졸 등의 고분자 재료를 들 수 있는데, 이것에 한정되는 것은 아니다.
- [0142] 또, 유기 EL 소자에는, 정공의 주입성 향상을 위해서 버퍼층을 형성할 수 있는데, 버퍼층에 사용하는 재료로는 공지된 재료에서 선택하여 사용할 수 있다. 보다 바람직하게는, 상기 정공 수송 재료에 산화 물리브덴을 1~30 중량% 도핑한 것이 사용되는데, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0143] 양극에 사용되는 도전성 재료로는, 일 함수가 4 eV 전후보다 큰 것, 예를 들어, 탄소 원자, 알루미늄, 바나듐, 철, 코발트, 니켈, 텅스텐, 은, 금, 백금, 팔라듐 및 그들의 합금, ITO (산화 인듐에 산화 주석을 5~10 % 첨가한 물질) 기관, NESA 기관에 사용되는 산화 주석, 산화 인듐 등의 산화 금속, 또한 폴리티오펜이나 폴리피롤 등의 유기 도전성 수지를 사용할 수 있다. 또한, 양극에 사용되는 도전성 재료의 일 함수가 당해 소자의 음극에 사용되는 도전성 재료의 일 함수보다 0.1 eV 이상 큰 것을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0144] 음극에 사용되는 도전성 물질로는, 일 함수가 4 eV 전후보다 작은 것 예를 들어, 마그네슘, 칼슘, 주석, 납,

티타늄, 이트륨, 리튬, 루테튬, 망간, 알루미늄 등 또는 그들의 합금이 사용된다. 여기서 합금으로는, 마그네슘/은, 마그네슘/인듐, 리튬/알루미늄 등을 들 수 있다. 합금의 비율은, 증착원의 온도, 분위기, 진공도 등에 의해 제어되고, 특별히 한정되지 않는다. 또한, 음극에 사용되는 이들의 도전성 재료의 일 함수는 당해 소자의 양극에 사용되는 도전성 재료의 일 함수보다 0.1 eV 이상 작은 것을 사용하는 것이 바람직하다.

[0145] 본 발명의 유기 EL 소자는, 전자 주입성 향상을 위해서 발광층과 전극 사이에 금속 산화물층을 형성할 수도 있다. 또, 전자 수송 재료에 금속 산화물을 도핑하여 사용할 수 있다.

[0146] 사용되는 금속 산화물로는, LiF 등의 알칼리 금속 불화물 ; BaF₂, SrF₂ 등의 알칼리 토금속 불화물 ; Li₂O 등의 알칼리 금속 산화물 ; RaO, SrO 등의 알칼리 토금속 산화물이 사용된다.

[0147] 양극 및 음극은, 필요하면 2 층 이상의 층 구성에 의해 형성되어 있을 수 있다.

[0148] 본 발명의 유기 EL 소자는, 적어도 일방의 면은 소자의 발광 파장 영역에 있어서 투명한 것이 바람직하다. 또, 기판도 투명한 것이 바람직하다.

[0149] 투명 전극은, 상기의 도전성 재료를 사용하여, 증착 또는 스퍼터링 등의 방법으로 소정의 투광성이 확보되도록 설정하여 얻어진다.

[0150] 발광면의 전극은, 광 투과율을 10 % 이상으로 하는 것이 바람직하다.

[0151] 기판은, 기계적, 열적 강도를 갖고, 투명성을 갖는 것이면 특별히 한정되는 것은 아닌데, 유리 기판 또는 투명성 수지 필름이 사용된다.

[0152] 투명성 수지 필름으로는, 예를 들어, 폴리에틸렌, 에틸렌-아세트산 비닐 공중합체, 에틸렌-비닐알코올 공중합체, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리염화비닐, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐 부티랄, 나일론, 폴리에테르 에테르케톤, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로알킬 비닐 에테르 공중합체, 폴리비닐플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌-에틸렌 공중합체, 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 폴리클로로트리플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 폴리우레탄, 폴리이미드, 폴리에테르 이미드, 폴리이미드, 폴리프로필렌 등을 들 수 있다.

[0153] 본 발명의 유기 EL 소자는, 온도, 습도, 분위기 등에 대한 안정성의 향상을 위해서, 소자의 표면에 보호층을 형성하거나, 또는 실리콘 오일, 수지 등에 의해 소자 전체를 보호할 수 있다.

[0154] 또, 유기 EL 소자의 각 층의 형성은, 진공 증착, 스퍼터링, 플라즈마, 이온 플레이팅 등의 건식 막 형성법, 또는 스핀 코팅, 딥핑, 플로우 코팅 등의 습식 막 형성법 중 어느 것을 적용할 수 있다. 막 두께는 특별히 제한되지 않지만, 바람직하게는 0.1 nm~10 μm, 더욱 바람직하게는 0.5 nm~0.2 μm 이다.

[0155] 습식 막 형성법의 경우, 각 층 상에 당해 재료를, 에탄올, 클로로포름, 테트라하이드로푸란, 디옥산 등의 용매에 용해 또는 분산시켜 박막을 제조할 수 있다. 또한 이 때 상기의 재료를 공존시키는 것도 가능하다

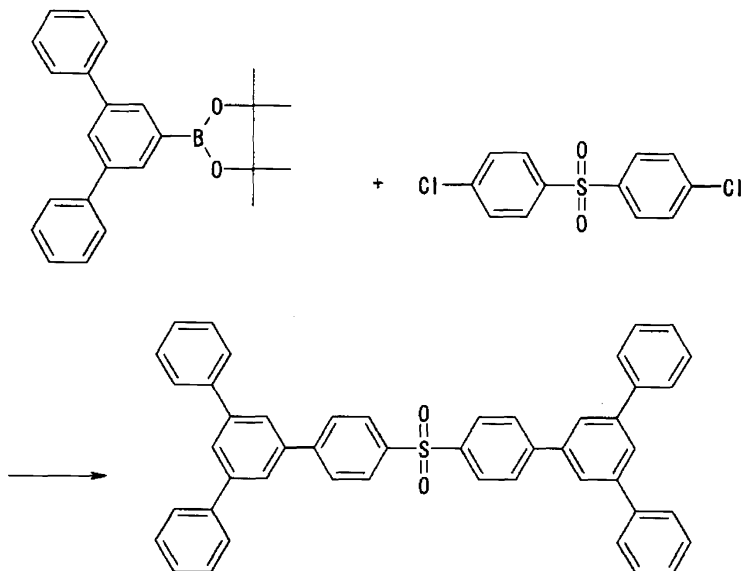
[0156] 실시예

[0157] 이하에 실시예를 들어, 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다.

[0158] **실시예 1**

[0159] **비스(4-(m-터페닐-5'-일)페닐)술폰의 합성**

[0160] 표제 화합물을 다음의 스킴에 따라 합성하였다.



[0161]

[0162] 온도계, 환류 냉각기 및 교반 장치를 구비한 300 ml 의 유리제 4 구 플라스크에, 2-(m-터페닐-5'-일)-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보란 11.3 g (31.7 mmol), 비스(4-클로로페닐)술폰 3.50 g (12.2 mmol), 1.35 mol/l 인산 칼륨 수용액 63.0 ml (85.1 mmol) 및 1,4-디옥산 175 ml 를 첨가하고, 혼합 용액에 질소를 1 시간 통기 (通氣) 하였다. 이어서, 트리스(디벤질리텐)아세톤 디팔라듐 (0) 270 mg (290 μmol) 및 트리시클로헥실포스핀 210 mg (750 μmol) 을 첨가하고, 교반하면서 80~83 °C 에서 20 시간 반응시켰다. 반응 종료 후, 반응 혼합물을 실온까지 냉각시키고, 물 및 아세트산에틸을 첨가하여 분액하고, 얻어진 유기층을 무수 황산 마그네슘으로 건조시켰다. 여과 후, 여과액을 감압하에서 농축시키고, 얻어진 농축물을 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (전개 용매 ; 톨루엔), 재결정 (아세트산에틸), 승화의 순서로 정제하여, 백색 고체로서 비스(4-(m-터페닐-5'-일)페닐)술폰 5.70 g 을 얻었다 (단리 수율 ; 69 %).

[0163] 비스(4-(m-터페닐-5'-일)페닐)술폰은 이하의 물성값으로 나타내는 신규 화합물이다.

EI-MS; 307, 674 (M)

¹H-NMR (CDCl₃, δ(ppm)); 7.34 — 7.56 (12H, m), 7.60 — 7.92 (18H, m), 8.04 —

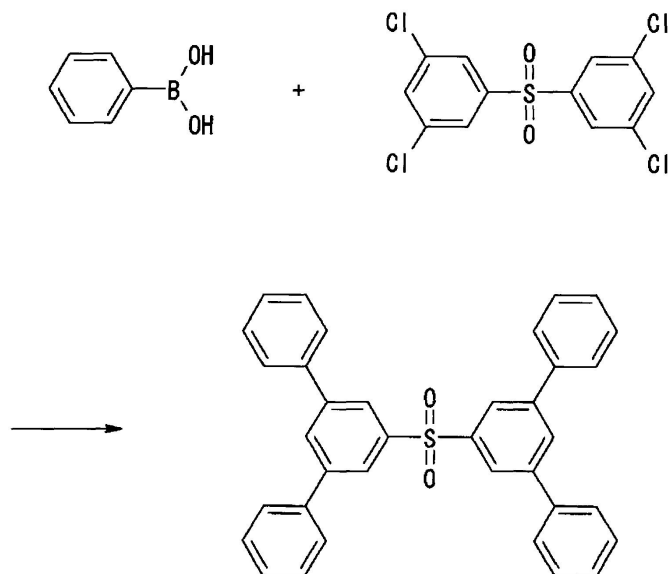
8.14(4H, m)

[0164]

[0165] 실시예 2

[0166] (비스(m-터페닐-5'-일)술폰의 합성

[0167] 표제 화합물을 다음의 스킴에 따라 합성하였다.



[0168]

[0169] 온도계, 환류 냉각기 및 교반 장치를 구비한 300 ml 의 유리제 4 구 플라스크에, 비스(3,5-디클로로페닐)술폰 1.50 g (4.20 mmol), 페닐보론산 2.67 g (21.9 mmol), 1.35 mol/l 인산 칼륨 수용액 21.8 ml (29.4 mmol) 및 1,4-디옥산 125 ml 를 첨가하고, 혼합 용액에 질소를 1 시간 통기하였다. 이어서, 트리스(디벤질리텐)아세트론 디팔라듐 (0) 190 mg (210 μmol) 및 트리시클로헥실포스핀 150 mg (530 μmol) 을 첨가하고, 교반하면서 80~83 °C 에서 24 시간 반응시켰다. 반응 종료 후, 반응 혼합물을 실온까지 냉각시키고, 석출한 고체를 여과하여, 디옥산 50.0 ml, 물 50.0 ml 및 메탄올 50.0 ml 로 세정하여, 진공 건조시켰다. 얻어진 고체를 승화 정제하여, 백색 고체로서 비스(m-터페닐-5'-일)술폰 1.00 g 을 얻었다 (단리 수율 ; 45 %).

[0170] 비스(m-터페닐-5'-일)술폰은 이하의 물성값으로 나타내는 신규 화합물이다.

EI-MS; 228, 522 (M)

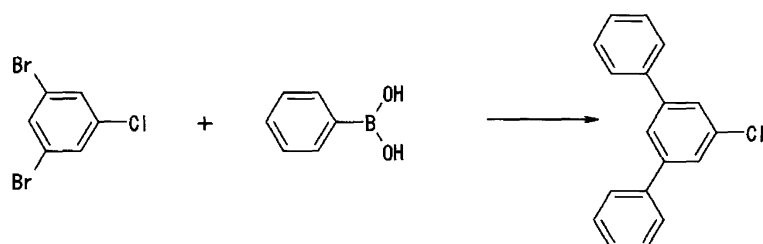
¹H-NMR (CDCl₃, δ (ppm)); 7.36 — 7.53 (12H, m), 7.58 — 7.70 (8H, m), 7.93 — 8.00 (2H, m), 8.10 — 8.23 (4H, m)

[0171]

[0172] 참고예 1

[0173] 3,5-디페닐클로로벤젠의 합성

[0174] 표제 화합물을 다음의 스킴에 따라 합성하였다.



[0175]

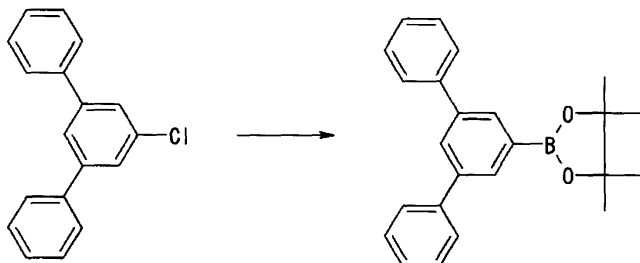
[0176] 온도계, 환류 냉각기 및 교반 장치를 구비한 1 l 의 유리제 4 구 플라스크에, 3,5-디브로모클로로벤젠 20.0 g (74.0 mmol), 페닐보론산 27.0 g (222 mmol), 2.0 mol/l 탄산나트륨 수용액 285 ml (570 mmol), 및 톨루엔 : 테트라하이드로푸란 (1 : 1) 용액 500 ml 를 첨가하고, 혼합 용액에 질소를 2 시간 30 분 통기하였다. 이어서, 테트라키스트리페닐포스핀 팔라듐 (0) 4.28 g (3.70 mmol) 을 첨가하고, 교반하면서 73~75 °C 에서 28 시간 반응시킨 후, 추가로 페닐보론산 4.10 g (33.6 mmol) 및 테트라키스트리페닐포스핀 팔라듐 (0) 1.10 g (950 μmol) 을 추가하고, 교반하면서 73~75 °C 에서 24 시간 반응시켰다. 반응 종료 후, 반응 혼합물을 실온까지 냉각시키고, 물 및 톨루엔을 첨가하여 분액하고, 수층을 톨루엔으로 추출한 후, 유기층을 합하여 수세 후, 무수 황산 마그네슘으로 건조시켰다. 여과 후, 여과액을 감압하에서 농축시키고, 얻어진 농축물을 실리카

겔 칼럼 크로마토그래피 (전개 용매 : 헥산) 로 정제하여, 백색 고체로서 3,5-디페닐클로로벤젠 16.0 g 을 얻었다 (단리 수율 ; 82 %).

[0177] 참고예 2

[0178] 2-(m-터페닐-5'-일)-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보란의 합성

[0179] 표제 화합물을 다음의 스킴에 따라 합성하였다.



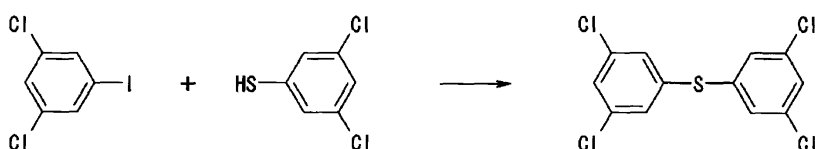
[0180]

[0181] 온도계, 환류 냉각기 및 교반 장치를 구비한 1 ℓ 의 유리제 4 구 플라스크에, 참고예 1 과 같이 합성한 3,5-디페닐클로로벤젠 15.0 g (56.7 mmol), 피나콜레이트 디보란 20.2 g (79.5 mmol), 아세트산칼륨 8.35 g (85.1 mmol) 및 탈수 1,4-디옥산 750 ml 를 첨가하고, 혼합 용액에 질소를 1 시간 30 분 통기하였다. 이어서, 디벤질리덴아세톤 팔라듐 (0) 1.96 g (3.41 mmol) 및 트리시클로헥실포스핀 2.29 g (8.17 mmol) 을 첨가하고, 교반하면서 83~85 °C 에서 24 시간 반응시켰다. 반응 종료 후, 반응 혼합물을 실온까지 냉각시키고, 포화 식염수 및 아세트산에틸을 첨가하여 분액하고, 얻어진 유기층을 무수 황산 마그네슘으로 건조시켰다. 여과 후, 여과액을 감압하에서 농축시키고, 얻어진 농축물을 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (전개 용매 ; 헥산-클로로포름) 로 정제하여, 백색 고체로서 2-(m-터페닐-5'-일)-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보란 15.6 g 을 얻었다 (단리 수율 ; 77 %).

[0182] 참고예 3

[0183] 비스(3,5-디클로로페닐)술파이드의 합성

[0184] 표제 화합물을 다음의 스킴에 따라 합성하였다.



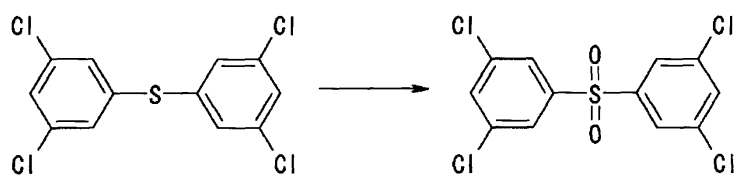
[0185]

[0186] 온도계, 환류 냉각기 및 교반 장치를 구비한 300 ml 의 유리제 3 구 플라스크에, 3,5-디클로로요오드벤젠 22.6 g (82.8 mmol) 및 디메틸포름아미드 200 ml 를 첨가하고, 혼합 용액에 아르곤을 2 시간 15 분 통기하였다. 이어서, 3,5-디클로로티오펜올 14.8 g (82.6 mmol), 탄산칼륨 22.8 g (165 mmol) 및 요오드화 제 1 구리 1.57 g (8.24 mmol) 을 첨가하고, 교반하면서 95~100 °C 에서 3 시간 반응시켰다. 반응 종료 후, 반응 혼합물을 실온까지 냉각시키고, 물 및 헥산 : 아세트산에틸 (1 : 1) 을 첨가하여 분액하고, 얻어진 유기층을 무수 황산 마그네슘으로 건조시켰다. 여과 후, 여과액을 감압하에서 농축시키고, 얻어진 농축물을 재결정, 간이 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (전개 용매 ; 헥산) 로 정제하여, 백색 고체로서 비스(3,5-디클로로페닐)술파이드 25.4 g 을 얻었다 (단리 수율 ; 95 %).

[0187] 참고예 4

[0188] 비스(3,5-디클로로페닐)술폰의 합성

[0189] 다음의 스킴에 따라 표제 화합물을 합성하였다.



[0190]

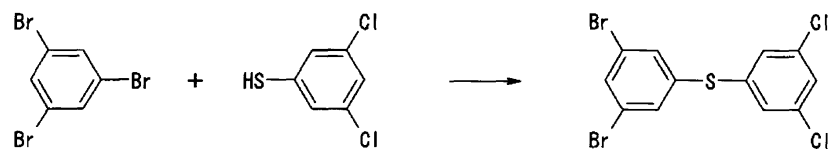
[0191] 온도계, 염화 칼슘관 및 교반 장치를 구비한 1 ℓ 의 유리제 3 구 플라스크에, 염화메틸렌 200 ml 를 첨가하고, 0~5 °C 로 냉각시킨 후, 65 % m-클로로로벤조산 25.8 g (97.2 mmol) 을 첨가하였다. 이어서, 교반하면서 참고예 3 과 같이 합성한 비스(3,5-디클로로페닐)술폰 14.3 g (44.1 mmol) 을 염화메틸렌 125 ml 에 용해한 용액을 0~10 °C 를 유지하면서 적하시켰다. 적하 종료 후, 실온하에서 하루종일 반응시켰다. 반응 종료 후, 반응액을 포화 탄산수소나트륨 수용액으로 세정하고, 얻어진 유기층을 무수 황산 마그네슘으로 건조시켰다. 여과 후, 여과액을 감압하에서 농축시키고, 얻어진 농축물을 칼럼 크로마토그래피 (전개 용매 ; 헥산-톨루엔) 로 정제하여, 백색 고체로서 비스(3,5-디클로로페닐)술폰 12.7 g 을 얻었다 (단리 수율 ; 81 %).

[0192] EI-MS; 354 (M), 356 (M+2), 358 (M+4)

[0193] 참고예 5

[0194] 3,5-디클로로페닐-3',5'-디브로모페닐술폰의 합성

[0195] 표제 화합물을 다음의 스킴에 따라 합성하였다.



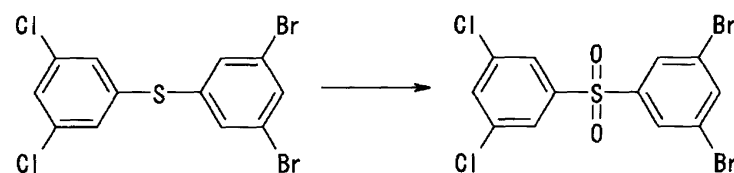
[0196]

[0197] 온도계, 환류 냉각기 및 교반 장치를 구비한 300 ml 의 유리제 3 구 플라스크에, 1,3,5-트리브로모벤젠 43.9 g (140 mmol), 탄산칼륨 28.9 g (210 mmol), 요오드화 제 1 구리 2.65 g (14.0 mmol) 및 N,N-디메틸포름아미드 200 ml 를 첨가하고, 혼합 용액에 아르곤을 통기하였다. 이어서, 3,5-디클로로티오펜 25.0 g (140 mmol) 을 5 g 씩 1 시간마다 분할하여 첨가하면서, 95~100 °C 에서 반응시켰다. 반응 종료 후, 반응 혼합물을 실온까지 냉각시키고, 물 및 헥산 : 아세트산에틸 (1 : 1) 을 첨가하여 분액하고, 얻어진 유기층을 포화 식염수로 세정 후, 무수 황산 마그네슘으로 건조시켰다. 여과 후, 여과액을 감압하에서 농축시키고, 얻어진 농축물을 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (전개 용매 ; 헥산) 로 정제하여, 백색 고체로서 3,5-디클로로페닐-3',5'-디브로모페닐술폰 20.0 g 을 얻었다 (단리 수율 ; 35 %).

[0198] 참고예 6

[0199] 3,5-디클로로페닐-3',5'-디브로모페닐술폰의 합성

[0200] 표제 화합물을 다음의 스킴에 따라 합성하였다.



[0201]

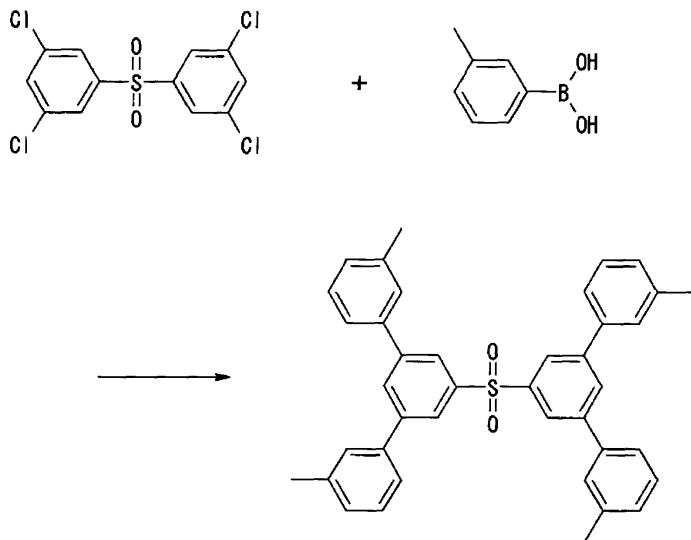
[0202] 온도계, 염화 칼슘관 및 교반 장치를 구비한 500 ml 의 유리제 4 구 플라스크에, 염화메틸렌 150 ml 를 첨가하고, 0~5 °C 로 냉각시킨 후, 65 % m-클로로로벤조산 21.2 g (79.9 mmol) 을 첨가하였다. 이어서, 교반하면서 참고예 5 와 같이 합성한 3,5-디클로로페닐-3',5'-디브로모페닐술폰 15.0 g (36.3 mmol) 을 염화메틸렌 200 ml 에 용해한 용액을 0~10 °C 를 유지하면서 적하시켰다. 적하 종료 후, 실온하에서 하루종일 반응시켰다. 반응 종료 후, 반응 혼합물을 포화 탄산수소나트륨 수용액으로 세정하고, 얻어진 유기층을 무수 황산 마그네슘으로 건조시켰다. 여과 후, 여과액을 감압하에서 농축시키고, 얻어진 농축물을 칼럼 크로마토그

래피 (전개 용매 ; 헥산) 로 정제하고, 백색 고체로서 3,5-디클로로페닐-3',5'-디브로모페닐술폰 10.0 g 을 얻었다 (단리 수율 ; 62 %).

[0203] 실시예 3

[0204] 비스(3,5-디-*m*-톨릴페닐)술폰의 합성

[0205] 표제 화합물을 다음의 스킴에 따라 합성하였다.



[0206]

[0207] 온도계, 환류 냉각기 및 교반 장치를 구비한 500 ml 의 유리제 4 구 플라스크에, 참고예 4 와 같이 합성한 비스(3,5-디클로로페닐)술폰 2.50 g (7.00 mmol), 3-메틸페닐보론산 4.96 g (36.5 mmol), 1.35 mol/l 인산 칼륨 수용액 36.4 ml (49.1 mmol) 및 1,4-디옥산 225 ml 를 첨가하고, 혼합 용액에 질소를 1 시간 통기하였다. 이어서, 트리스(디벤질리덴)아세톤 디팔라듐 (0) 320 mg (350 μmol) 및 트리스클로헥실포스핀 250 mg (890 μmol) 을 첨가하고, 교반하면서 80~83 °C 에서 20 시간 반응시켰다. 반응 종료 후, 반응 혼합물을 실온까지 냉각시키고, 유기층을 분리하였다. 얻어진 유기층을 감압하에서 농축시켜, 농축물을 실리카 겔 크로마토그래피 (전개 용매 : 헥산-톨루엔) 로 정제하여, 백색 고체로서 비스(3,5-디-*m*-톨릴페닐)술폰 2.50 g 을 얻었다 (단리 수율 ; 60 %).

[0208] 비스(3,5-디-*m*-톨릴페닐)술폰은 이하의 물성값으로 나타내는 신규 화합물이다.

EI-MS: 578 (M)

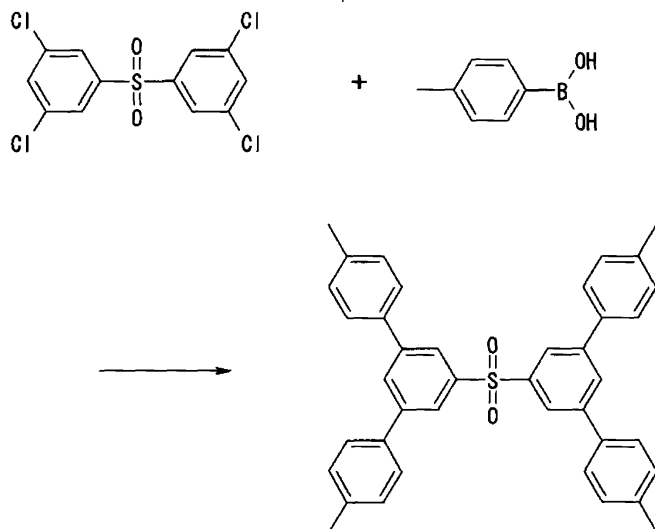
¹H-NMR (CDCl₃, δ (ppm)); 2.39 (12H, s), 7.12 — 7.50 (16H, m), 7.88 — 8.00 (2H, m), 8.08 — 8.20 (4H, m)

[0209]

[0210] 실시예 4

[0211] 비스(3,5-디-*p*-톨릴페닐)술폰) 의 합성

[0212] 표제 화합물을 다음의 스킴에 따라 합성하였다.



[0213]

[0214] 온도계, 환류 냉각기 및 교반 장치를 구비한 500 ml 의 유리제 4 구 플라스크에, 참고예 4 와 같이 합성한 비스(3,5-디클로로페닐)술폰 2.50 g (7.00 mmol), 4-메틸페닐보론산 4.96 g (36.5 mmol), 1.35 mol/l 인산 칼륨 수용액 36.4 ml (49.1 mmol) 및 1,4-디옥산 225 ml 를 첨가하고, 혼합 용액에 질소를 1 시간 통기하였다. 이어서, 트리스(디벤질리덴)아세톤 디팔라듐 (0) 320 mg (350 μmol) 및 트리스클로헥실포스핀 250 mg (890 μmol) 을 첨가하고, 교반하면서 80~83 °C 에서 20 시간 반응시켰다. 반응 종료 후, 반응 혼합물을 실온까지 냉각시키고, 석출된 고체를 여과에 의해 분리하고, 1,4-디옥산, 정제수 및 메탄올로 세정하고, 진공 건조시켰다. 얻어진 고체를 재결정 (1,4-디옥산-메탄올) 에 의해 정제하여, 백색 고체로서 비스(3,5-디-p-톨릴페닐)술폰 3.30 g 을 얻었다 (단리 수율 ; 81 %).

[0215] 비스(3,5-디-p-톨릴페닐)술폰은 이하의 물성값으로 나타내는 신규 화합물이다.

EI-MS; 578 (M)

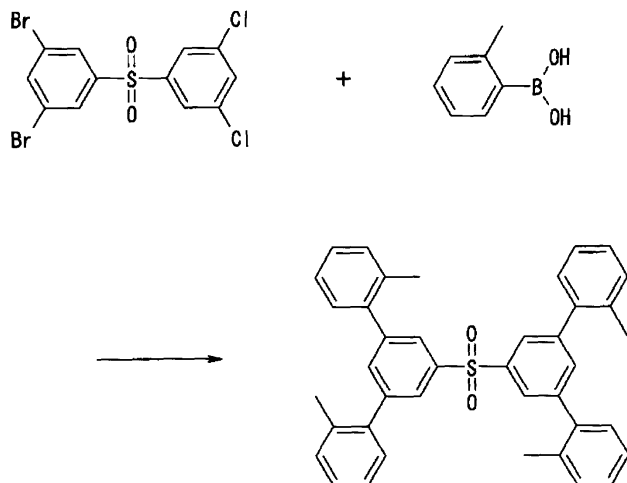
¹H-NMR (CDCl₃, δ (ppm)); 2.39 (12H, s), 7.20 — 7.34 (8H, m), 7.46 — 7.58 (8H, m), 7.86 — 7.98 (2H, m), 8.08 — 8.20 (4H, m)

[0216]

[0217] 실시예 5

[0218] 비스(3,5-디-o-톨릴페닐)술폰) 의 합성

[0219] 표제 화합물을 다음의 스킴에 따라 합성하였다.



[0220]

[0221] 온도계, 환류 냉각기 및 교반 장치를 구비한 500 ml 의 유리제 4 구 플라스크에, 참고예 6 과 같이 합성한 3,5-

디클로로페닐-3',5'-디브로모페닐술폰 3.10 g (7.00 mmol), 2-메틸페닐보론산 4.96 g (36.5 mmol), 1.35 M 인산 칼륨 수용액 36.4 ml (49.1 mmol) 및 1,4-디옥산 225 ml 를 첨가하고, 혼합 용액에 질소를 1 시간 통기하였다. 이어서, 트리스(디벤질리덴)아세톤 디팔라뮴 (0) 320 mg (350 μ mol) 및 트리시클로헥실포스핀 250 mg (890 μ mol) 을 첨가하고, 교반하면서 80~83 $^{\circ}$ C 에서 25 시간 반응시켰다. 반응 종료 후, 반응 혼합물을 실온까지 냉각시키고, 감압하에서 농축하였다. 얻어진 농축물을 실리카 겔 크로마토그래피 (전개 용매 : 헥산-톨루엔) 로 정제하여, 백색 고체로서 비스(3,5-디-*o*-톨릴페닐)술폰 2.30 g 을 얻었다 (단리 수율 ; 57 %).

비스(3,5-디-*o*-톨릴페닐)술폰은 이하의 물성값으로 나타내는 신규 화합물이다.

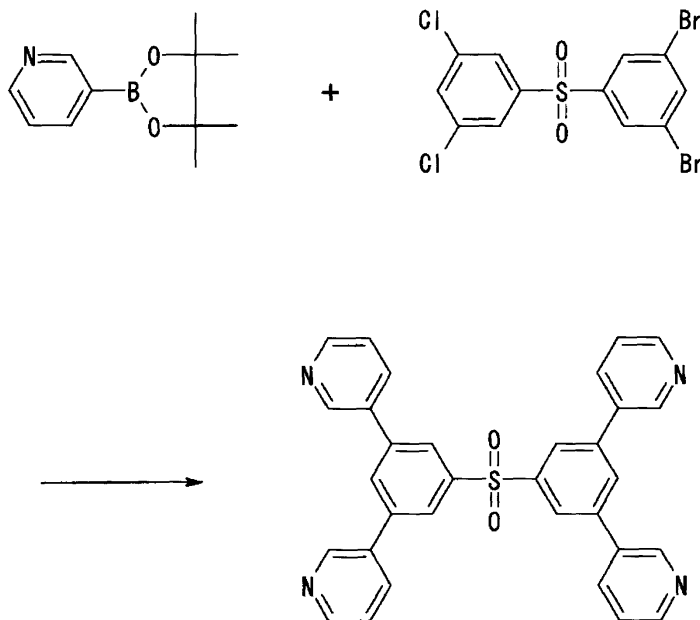
EI-MS: 578 (M)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ (ppm)); 2.30 (12H, s), 7.20 — 7.38 (16H, m), 7.46 — 7.58 (2H, m), 7.85 — 7.98 (4H, m)

실시예 6

비스(3,5-디-3-피리딜페닐)술폰) 의 합성

표제 화합물을 다음의 스킴에 따라 합성하였다.



온도계, 환류 냉각기 및 교반 장치를 구비한 500 ml 의 유리제 4 구 플라스크에, 참고예 6 과 같이 합성한 3,5-디클로로페닐-3',5'-디브로모페닐술폰 2.10 g (4.70 mmol), 2-(3-피리딜)-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보란 5.00 g (24.4 mmol), 1.35 mol/l 인산 칼륨 수용액 36.4 ml (49.1 mmol) 및 1,4-디옥산 225 ml 를 첨가하고, 혼합 용액에 질소를 1 시간 통기하였다. 이어서, 트리스(디벤질리덴)아세톤 디팔라뮴 (0) 210 mg (230 μ mol) 및 트리시클로헥실포스핀 160 mg (570 μ mol) 을 첨가하고, 교반하면서 80~83 $^{\circ}$ C 에서 반응시켰다. 반응 종료 후, 반응 혼합물을 실온까지 냉각시키고, 석출된 고체를 여과에 의해 분리하고, 1,4-디옥산, 정제수 및 메탄올로 세정하여, 진공 건조시켰다. 얻어진 고체를 실리카 겔 크로마토그래피 (전개 용매 : 클로로포름-메탄올) 로 정제하여, 백색 고체로서 비스(3,5-디-3-피리딜페닐)술폰 800 mg 을 얻었다 (단리 수율 ; 32 %).

비스(3,5-디-3-피리딜페닐)술폰은 이하의 물성값으로 나타내는 신규 화합물이다.

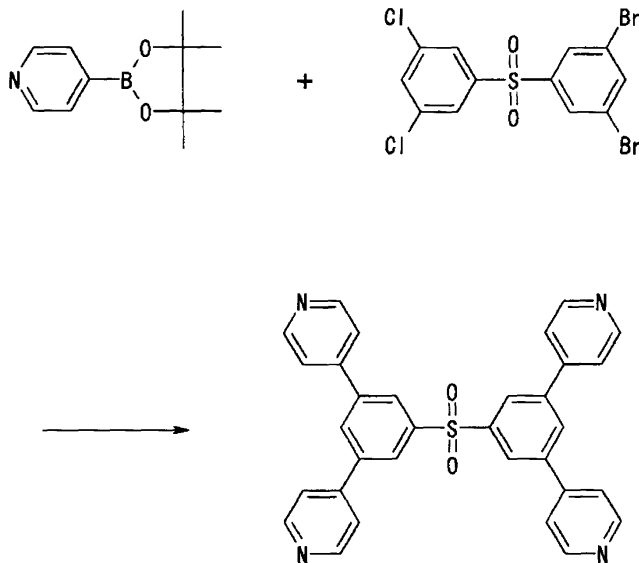
EI-MS: 526 (M)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ (ppm)); 7.32 — 7.50 (4H, m), 7.84 — 8.02 (6H, m), 8.14 — 8.28 (4H, m), 8.58 — 8.72 (4H, m), 8.76 — 8.92 (4H, m)

실시예 7

비스(3,5-디-4-피리딜페닐)술폰) 의 합성

[0233] 표제 화합물을 다음의 스킴에 따라 합성하였다.



[0234]

[0235] 온도계, 환류 냉각기 및 교반 장치를 구비한 500 ml 의 유리제 4 구 플라스크에, 참고예 6 과 같이 합성한 3,5-디클로로페닐-3',5'-디브로모페닐술포 2.10 g (4.70 mmol), 2-(4-피리딜)-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보란 5.00 g (24.4 mmol), 1.35 mol/l 인산 칼륨 수용액 36.4 ml (49.1 mmol) 및 1,4-디옥산 225 ml 를 첨가하고, 혼합 용액에 질소를 1 시간 통기하였다. 이어서, 트리스(디벤질리텐)디팔라듐 (0) 210 mg (230 μ mmol) 및 트리시클로헥실포스핀 160 mg (570 μ mol) 을 첨가하고, 교반하면서 80~83 $^{\circ}$ C 에서 반응시켰다. 반응 종료 후, 반응 혼합물을 실온까지 냉각시키고, 석출한 고체를 여과에 의해 분리하고, 1,4-디옥산, 정제수 및 메탄올로 세정하여, 진공 건조시켰다. 얻어진 고체를 실리카 겔 크로마토그래피 (전개 용매 : 클로로포름-메탄올) 로 정제하여, 백색 고체로서 비스(3,5-디-3-피리딜페닐)술포 800 mg 을 얻었다 (단리 수율 ; 32 %).

[0236] 비스(3,5-디-3-피리딜페닐)술포는 이하의 물성값으로 나타내는 신규 화합물이다.

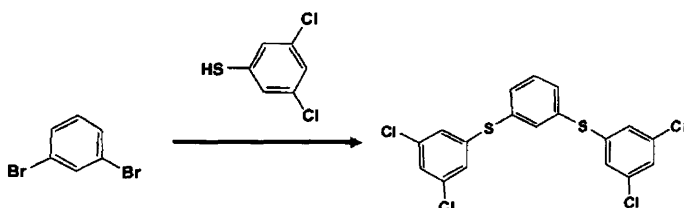
EI-MS: 526 (M)

1 H-NMR ($CDCl_3$, δ (ppm)); 7.45 — 7.60 (8H, m), 8.00 — 8.10 (2H, m), 8.24 — 8.34 (4H, m), 8.66 — 8.82 (8H, m)

[0237]

[0238] 참고예 8

[0239] 1,3-비스(3',5'-디클로로페닐티오)벤젠의 합성

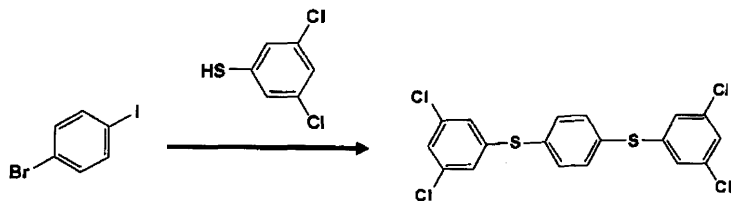


[0240]

[0241] 교반 장치, 온도계 및 환류 냉각기를 구비한 100 ml 의 유리제 4 구 플라스크에, 1,3-디브로모벤젠 2.36 g (10.0 mmol), 탄산칼륨 5.52 g (40.0 mmol) 및 N, N-디메틸이미다졸리디논 50.0 ml 를 첨가하였다. 이어서, 교반하면서 질소를 1 시간 통기하였다. 이어서, 요오드화 제 1 구리 3.76 g (21.0 mmol) 및 3,5-디클로로벤젠티올 3.76 g (21.0 mmol) 을 첨가하고, 내온 160~165 $^{\circ}$ C 에서 24 시간 반응시켰다. 반응 종료 후, 물 및 톨루엔을 첨가하여 분액하고, 얻어진 유기층을 황산 마그네슘으로 건조시킨 후, 여과시켜, 얻어진 여과액을 감압하에서 농축하였다. 얻어진 농축물을 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (전개 용매 : 헥산) 에 의해 정제하여, 백색 고체로서 1,3-비스(3',5'-디클로로페닐티오)벤젠 2.36 g (단리 수율 ; 27 %) 을 얻었다.

[0242] 참고예 9

[0243] 1,4-비스(3',5'-디클로로페닐티오)벤젠의 합성

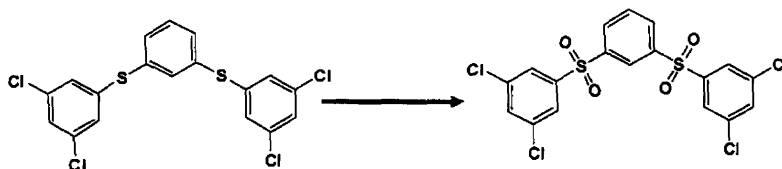


[0244]

[0245] 교반 장치, 온도계 및 환류 냉각기를 구비한 100 ml 의 유리제 4 구 플라스크에, 4-브로모요오드벤젠 2.83 g (10.0 mmol), 탄산칼륨 5.52 g (40.0 mmol) 및 N,N-디메틸이미다졸리돈 50.0 ml 를 첨가하고, 교반하면서 질소를 1 시간 통기하였다. 이어서, 요오드화 제 1 구리 3.81 g (20.0 mmol) 및 3,5-디클로로벤젠티올 3.76 g (21.0 mmol) 을 첨가하고, 내온 160~165 °C 에서 24 시간 반응시켰다. 반응 종료 후, 물 및 톨루엔을 첨가하여 분액하고, 얻어진 유기층을 황산 마그네슘으로 건조시킨 후 여과하고, 얻어진 여과액을 감압하에서 농축하였다. 얻어진 농축물을 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (전개 용매 : 헥산) 로 정제하여, 백색 고체로서 1,4-비스(3',5'-디클로로페닐티오)벤젠 4.78 g (단리 수율 ; 55 %) 을 얻었다.

[0246] 참고예 10

[0247] 1,3-비스(3',5'-디클로로페닐술포닐)벤젠의 합성

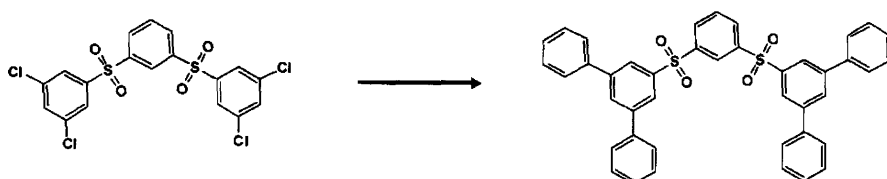


[0248]

[0249] 교반 장치, 온도계 및 환류 냉각기를 구비한 100 ml 의 유리제 4 구 플라스크에, 염화메틸렌 40.0 ml 를 첨가하여 냉각시켰다. 이어서, 65 중량% 의 m-클로로과벤조산 5.84 g (22.1 mmol) 을 첨가한 후, 참고예 8 과 같이 합성한 1,3-비스(3',5'-디클로로페닐)벤젠 2.36 g (5.49 mmol) 을 염화메틸렌 25 ml 에 용해한 용액을, 내온 10 °C 이하가 되도록 적하하였다. 적하 종료 후, 0~10 °C 에서 1 시간 교반한 후, 실온에서 하루종일 교반하였다. 반응 종료 후, 염화메틸렌 및 포화 탄산수소나트륨 수용액을 첨가하여 분액하였다. 얻어진 유기층을 포화 탄산수소나트륨 수용액으로 세정 후, 황산 마그네슘으로 건조시킨 후, 여과하였다. 얻어진 여과액을 감압하에서 농축시키고, 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (전개 용매 : 헥산/톨루엔 = 1/1 (용량비)) 로 정제하여, 백색 고체로서 1,3-비스(3',5'-디클로로페닐술포닐)벤젠 2.40 g (단리 수율 ; 88 %) 을 얻었다.

[0250] 실시예 8

[0251] 1,3-비스(3',5'-디페닐페닐술포닐)벤젠의 합성



[0252]

[0253] 교반 장치, 온도계 및 환류 냉각기를 구비한 300 ml 의 유리제 4 구 플라스크에, 참고예 10 과 같이 합성한 1,3-비스(3',5'-디클로로페닐술포닐)벤젠 2.40 g (4.85 mmol), 페닐보론산 3.07 g (25.2 mmol), 디옥산 340 ml 및 1.35 mol/l 인산 칼륨 수용액 25.2 ml (34.0 mmol) 를 첨가하고, 교반하면서 질소를 1 시간 통기하였다. 이어서, 트리스디벤질리덴아세톤 디팔라듐 220 mg (240 μmol) 및 트리시클로헥실포스핀 170 mg (610 μmol) 을 첨가하고, 내온 80~85 °C 에서 22 시간 반응시켰다. 반응 종료 후, 반응 용액을 감압하에서 농축시키고, 얻어진 농축물을 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (전개 용매 : 톨루엔/아세트산에틸 = 300/30 (용량비)) 에 의해 정제한 후, 톨루엔-헥산 (1 : 1) 으로 재결정하였다. 이어서, 얻어진 고체를 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (전개 용매 : 클로로포름) 로 정제하여, 백색 고체로서 1,3-비스(3',5'-디페닐페닐술포닐)벤젠 1.70 g 을 얻었다 (단리 수율 ; 52 %).

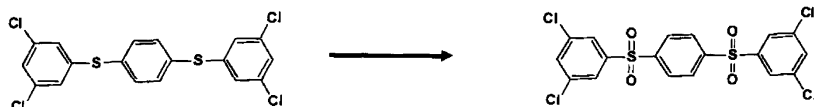
EI-MS (m/e); 662 (M)

¹H-NMR (CDCl₃, δ (ppm)); 8.64 (1H, s), 8.25 — 7.90 (8H, m), 7.75 — 7.20 (21H,

m)

참고예 11

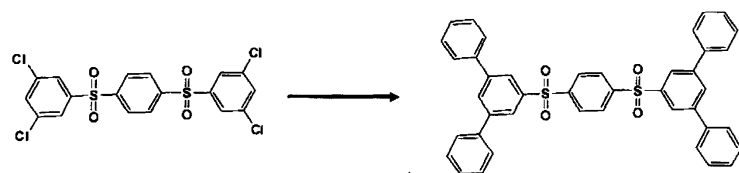
1,4-비스(3',5'-디클로로페닐설포닐)벤젠의 합성



교반 장치, 온도계 및 환류 냉각기를 구비한 300 ml 의 유리제 4 구 플라스크에, 염화메틸렌 80.0 ml 를 첨가하고, 냉각하였다. 이어서, 65 중량% 의 m-클로로과벤조산 8.31 g (31.4 mmol) 을 첨가한 후, 참고예 9 와 같이 합성한 1,4-비스(3',5'-디클로로페닐)벤젠 3.00 g (6.98 mmol) 을 염화메틸렌 30 ml 에 용해한 용액을, 내온 10 °C 이하가 되도록 적하하였다. 적하 종료 후, 0~10 °C 에서 1 시간 교반한 후, 실온에서 하루종일 교반하였다. 반응 종료 후, 염화메틸렌 및 포화 탄산수소나트륨 수용액을 첨가하여 분액하고, 유기층 및 수층을 여과하였다. 얻어진 고체를 수세 후, 디옥산 250 ml 를 첨가하고, 가열하여 용해시켰다. 얻어진 용액을 냉각시키고, 석출된 고체를 여과 채취하여, 백색 고체로서 1,4-비스(3',5'-디클로로페닐설포닐)벤젠 2.60 g (단리 수율 ; 75 %) 을 얻었다.

실시예 9

1,4-비스(3',5'-디페닐페닐설포닐)벤젠의 합성



교반 장치, 온도계 및 환류 냉각기를 구비한 300 ml 의 유리제 4 구 플라스크에, 참고예 11 과 같이 합성한 1,4-비스(3',5'-디클로로페닐설포닐)벤젠 2.55 g (5.16 mmol), 페닐보론산 3.28 g (26.9 mmol), 디옥산 260 ml 및 1.35 mol/l 인산칼륨 수용액 34.0 ml (45.9 mmol) 를 첨가하고, 교반하면서 질소를 1 시간 통기하였다. 이어서, 트리스디벤질리덴아세톤 디팔라듐 240 mg (260 μmol) 및 트리스클로헥실포스핀 190 mg (680 μmol) 을 첨가하고, 내온 80~85 °C 에서 22 시간 반응시켰다. 이어서, 트리스디벤질리덴아세톤 디팔라듐 480 mg (520 μmol) 및 트리스클로헥실포스핀 380 mg (1.36 mmol) 을 추가하고, 내온 80~85 °C 에서 40 시간 반응시킨 반응 종료 후, 반응 용액을 감압하에서 농축시키고, 얻어진 농축물에 클로로포름 및 물을 첨가하고, 분액하였다. 얻어진 유기층을 황산 마그네슘으로 건조시킨 후, 여과하고, 감압하에서 농축하였다. 얻어진 농축물을 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (전개 용매 : 클로로포름) 로 정제한 후, 백색 고체로서 1,4-비스(3',5'-디페닐페닐설포닐)벤젠 1.00 g 을 얻었다 (단리 수율 ; 29 %)

EI-MS (m/e); 662 (M)

¹H-NMR (CDCl₃, δ (ppm)); 8.18 — 8.02 (8H, m), 8.00 — 7.95 (2H, m), 7.68 — 7.35 (20H, m)

다음으로, 본 발명의 화합물을 사용한 유기 EL 소자의 제조예를 설명한다.

소자 제조예 1

도 1 에 나타내는 바와 같이, 기관층으로부터, 투명 기관 (1), 양극 (2), 버퍼층 (3), 정공 수송층 (4), 발광층 (5), 정공 저지층 (6), 전자 수송층 (7) 및 음극 (8) 의 각 층을 구비하는 유기 EL 소자를 이하의 방법에 의해 제조하였다.

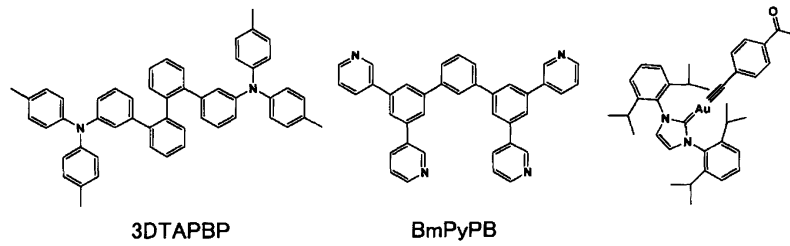
제조예 중, 다음의 약어를 사용한다.

BTPS : 비스(m-터페닐-5'-일)술포 ; 실시예 2 에서 합성한 것을 사용하였다.

- [0269] BTPPS : 비스(4-(*m*-터페닐-5'-일)페닐)술폰 ; 실시예 1 에서 합성한 것을 사용하였다.
- [0270] 패터닝이 완료된 투명 도전막 (ITO) (양극 (2)) 이 막두께 110 nm 로 막 형성된 유리 기판 (투명 기판 (1)) 을, 순수와 계면 활성제에 의한 초음파 세정, 순수에 의한 유수 세정, 순수와 이소프로필알코올의 1 : 1 혼합 용액에 의한 초음파 세정, 이소프로필알코올에 의한 비등 세정의 순서로 세정 처리하였다. 이 기판을 비등 중인 이소프로필알코올로부터 천천히 끌어올리고, 이소프로필알코올 증기 중에서 건조시켜, 마지막에 자외선 오존 세정을 실시하였다. 이 기판을 양극으로 하고, 진공 챔버 내에 배치하고, 1×10^{-6} Torr 까지 진공 배기하고, 그 챔버 내에는, 증착 재료를 각각 충전한 각 물리브덴체 보드와, 소정의 패턴으로 막 형성하기 위한 증착용 마스크를 설치해 두어 보드를 통전 가열하여 증착 재료를 증발시킴으로써, 순차적으로 다음과 같이 버퍼층 (3), 정공 수송층 (4), 발광층 (5), 정공 저지층 (6), 전자 수송층 (7) 을 막 형성하였다.
- [0271] 상기 기판 상에, 정공 수송 재료인 NS21 (Nippon Steel Chemical Co., Ltd. 제조) 과 3 산화몰리브덴 (MoO_3) 을 공증착하고, NS21 : MoO_3 = 80 : 20 을 막두께 10 nm 로 막 형성한 후, NS21 : MoO_3 = 90 : 10 을 막두께 20 nm 로 막 형성하여, 버퍼층 (3) 을 형성하였다. 계속해서, NS21 을 막두께 5 nm 로 막 형성하여, 정공 수송층 (4) 을 형성하였다. 그리고, 발광층 (5) 이 백색 소자가 되도록, NS21 : EY52 (e-Ray Optoelectronics Technology Co., Ltd. (이하, e-Ray Co. 라고 한다) 제조) = 98.7 : 1.3 을 막두께 20 nm 로 막 형성하고, 추가로 EB43 (e-Ray Co. 제조) : EB52 (e-Ray Co. 제조) 를 막두께 30 nm 로 막 형성하였다. 발광층 (5) 상에, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)(*p*-페닐페놀레이트)알루미늄 (BAIq) 을 막두께 5 nm 로 막 형성하여, 정공 저지층 (6) 을 형성하였다.
- [0272] 또한 정공 저지층 (6) 상에, BTPS 를 막두께 17 nm 로 막 형성하고, 추가로 BTPS : 8-하이드록시퀴놀리네이트 리튬 (Liq) = 74 : 26 을 막두께 10 nm 로 막 형성하여, 전자 수송층 (7) 을 형성하였다. 그 위에 알루미늄 (Al) 을 막두께 100 nm 로 막 형성하여, 음극 (8) 을 형성하였다.
- [0273] 이와 같이 형성한 적층 구조를, 다른 유리 기판과 합하고, UV 경화 수지에 의해 밀봉하여 소자를 완성하였다.
- [0274] 본 소자의 층 구성을 간략화하여 나타내면,
- [0275] 양극 (2) : ITO (110 nm),
- [0276] 버퍼층 (3) : NS21 : MoO_3 (10 nm, 80 : 20)/NS21 : MoO_3 = (20 nm, 90 : 10),
- [0277] 정공 수송층 (4) : NS21 (5 nm),
- [0278] 발광층 (5) : NS21 : EY52 (20 nm, 98.7 : 1.3)/EB43 : EB52 (30 nm, 98.8 : 1.2),
- [0279] 정공 저지층 (6) : BAIq (5 nm),
- [0280] 전자 수송층 (7) : BTPS (17 nm)/BTPS : Liq (10 nm, 74 : 26),
- [0281] 음극 (8) : Al (100 nm) 이다.
- [0282] **소자 제조예 2**
- [0283] 소자 제조예 1 에 있어서, 정공 저지층의 BAIq 를 BTPS 로 하고, 전자 수송층 중에서 사용한 BTPS 대신에 1,4-디(1,10-페난트롤린-2-일)벤젠 (DPB) 을 사용한 것 이외에는 소자 제조예 1 과 마찬가지로 소자를 제조하였다.
- [0284] 층 구성은,
- [0285] 양극 (2) : ITO (110 nm),
- [0286] 버퍼층 (3) : NS21 : MoO_3 (10 nm, 80 : 20)/NS21 : MoO_3 = (20 nm, 90 : 10),
- [0287] 정공 수송층 (4) : NS21 (5 nm),
- [0288] 발광층 (5) : NS21 : EY52 (20 nm, 98.7 : 1.3)/EB43 : EB52 (30 nm, 98.8 : 1.2),
- [0289] 정공 저지층 (6) : BTPS (5 nm),
- [0290] 전자 수송층 (7) : DPB (14 nm)/DPB : Liq (10 nm, 74 : 26),

- [0291] 음극 (8) : Al (100 nm)
- [0292] 이다.
- [0293] **소자 제조예 3**
- [0294] 소자 제조예 1 에 있어서, BTPS 대신에 BTPPS 를 사용한 것 이외에는 소자 제조예 1 과 동일하게 소자를 제조하였다.
- [0295] 본 소자의 층 구성을 간략화하여 나타내면,
- [0296] 양극 (2) : ITO (110 nm),
- [0297] 버퍼층 (3) : NS21 : MoO₃ (10 nm, 80 : 20)/NS21 : MoO₃ = (20 nm, 90 : 10),
- [0298] 정공 수송층 (4) : NS21 (5 nm),
- [0299] 발광층 (5) : NS21 : EY52 (20 nm, 98.7 : 1.3)/EB43 : EB52 (30 nm, 98.8 : 1.2),
- [0300] 정공 저지층 (6) : BA1q (5 nm),
- [0301] 전자 수송층 (7) : BTPPS (17 nm)/BTPPS : Liq (10 nm, 74 : 26),
- [0302] 음극 (8) : Al (100 nm)
- [0303] **소자 제조예 4**
- [0304] 소자 제조예 2 에 있어서, BTPS 를 BTPPS 로 한 것 이외에는 소자 제조예 2 와 동일하게 하여 소자를 제조하였다.
- [0305] 본 소자의 층 구성을 간략화하여 나타내면,
- [0306] 양극 (2) : ITO (110 nm),
- [0307] 버퍼층 (3) : NS21 : MoO₃ (10 nm, 80 : 20)/NS21 : MoO₃ = (20 nm, 90 : 10),
- [0308] 정공 수송층 (4) : NS21 (5 nm),
- [0309] 발광층 (5) : NS21 : EY52 (20 nm, 98.7 : 1.3)/EB43 : EB52 (30 nm, 98.8 : 1.2),
- [0310] 정공 저지층 (6) : BTPPS (5 nm),
- [0311] 전자 수송층 (7) : DPB (14 nm)/DPB:LiQ (10 nm, 74 : 26),
- [0312] 음극 (8) : Al (100 nm)
- [0313] **소자 제조예 5**
- [0314] 도 2 에 나타내는 바와 같이, 기관층으로부터 투명 기관 (11), 양극 (12), 버퍼층 (13), 정공 수송층 (14), 발광층 (15), 전자 수송층 (16) 및 음극 (17) 의 각 층을 구비하는 유기 EL 소자를, 소자 제조예 1 과 동일하게 하여 제조하였다.
- [0315] 층 구성은 다음과 같다.
- [0316] 양극 (12) : ITO (110 nm),
- [0317] 버퍼층 (13) : NS21 : MoO₃ (10 nm, 80 : 20)/NS21 : MoO₃ = (20 nm, 90 : 10),
- [0318] 정공 수송층 (14) : 3 DTAPBP (20 nm),
- [0319] 발광층 (15) : 4-아세틸페닐에티닐[1,3-비스(2,6-디이소프로필페닐)이미다졸-2-일리텐]금 : BTPS (10 nm, 80 : 20),
- [0320] 전자 수송층 (16) : BmPyPB (50 nm)/LiQ (0.5 nm),
- [0321] 음극 (17) : Al (100 nm)
- [0322] 여기서, 3DTAPBP, 4-아세틸페닐에티닐[1,3-비스(2,6-디이소프로필페닐)이미다졸-2-일리텐]금, BmPyPB 는 각각,

일본 공개특허공보 2005-320277호, W02005-80515 및 일본 공개특허공보 2008-127326호에 기재된 하기 구조식으로 나타내는 화합물이다.



소자 제조예 6

도 2 에 나타내는 각 층을 구비하는 유기 EL 소자를, 소자 제조예 1 과 동일하게 하여 제조하였다.

층 구성은 다음과 같다.

양극 (12) : ITO (110 nm),

버퍼층 (13) : NS21 : MoO₃ (20 nm, 80 : 20),

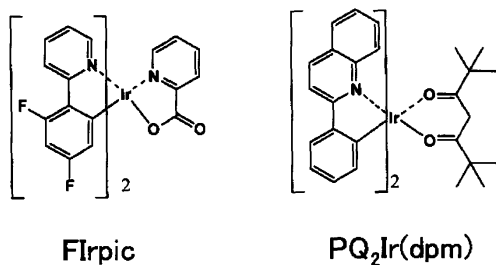
정공 수송층 (14) : 3DTAPBP (20 nm),

발광층 (15) : FIrpic : BTPS (4.5 nm, 20 : 80)/PQ2Ir (dpm) : BTPS (1.0 nm, 5 : 95)/FIrpic : BTPS (4.5 nm, 80 : 20),

전자 수송층 (16) : BmPyPB (25 nm)/KLET03 (47 nm)/Liq (1.0 nm),

음극 (17) : Al (100 nm)

여기서, FIrpic, PQ2Ir (dpm) 는 하기 구조식으로 나타내는 도편트이고, KLET03 은 Chemipro Kasei, Ltd. 제조의 전자 수송 재료이다.



소자 제조예 7

소자 제조예 6 에 있어서 BTPS 를 BTPPS 로 바꾼 것 이외에는 동일하게 하고, 하기와 같이 간략화하여 나타낸 층 구성의 소자를 제조하였다.

층 구성은 다음과 같다.

양극 (12) : ITO (110 nm),

버퍼층 (13) : NS21 : MoO₃ (20 nm, 80 : 20),

정공 수송층 (14) : 3DTAPBP (20 nm),

발광층 (15) : FIrpic : BTPPS (4.5 nm, 20 : 80)/PQ2Ir (dpm) : BTPPS (1.0 nm, 5 : 95)/FIrpic : BTPPS (4.5 nm, 80 : 20),

전자 수송층 (16) : BmPyPB (25 nm)/KLET03 (47 nm)/Liq (1.0 nm),

음극 (17) : Al (100 nm)

상기와 같이, 소자 제조예 1~7 에서 제조하여 유기 EL 소자를 전원 (KETHELEY Inc. 제조 "2400") 에 접속하고,

멀티채널 애널라이저로 (Konica Minolta Inc. 제조 "CS-2000") 를 이용하여, 외부 양자 효율, 시감 효율, 에너지 변환 효율의 측정을 실시하였다. 결과를 표 1 및 표 2 에 나타낸다.

[표 1]

각 소자의 특성 평가 결과

	외부 양자 효율 (%)			시감 효율 (lm/W)			에너지 변환 효율 (%)		
	10 A/m ²	100 A/m ²	1000 A/m ²	10 A/m ²	100 A/m ²	1000 A/m ²	10 A/m ²	100 A/m ²	1000 A/m ²
소자 제조예 1	3.3	2.7	1.4	2.8	1.8	0.6	1.0	0.6	0.2
소자 제조예 2	5.3	4.6	3.6	11.7	8.3	4.6	3.7	2.6	1.4
소자 제조예 3	2.1	2.2	1.8	2.4	1.9	1.1	1.1	0.8	0.5
소자 제조예 4	3.2	2.9	2.2	3.8	2.5	1.4	2.0	1.4	0.8

[표 2]

	외부 양자 효율 (%)			시감 효율 (lm/W)			에너지 변환율 (%)		
	1A/m ²	2.5 A/m ²	25 A/m ²	1A/m ²	2.5 A/m ²	25A/m ²	1A/m ²	2.5 A/m ²	25A/m ²
소자 제조예 5	2.31	1.58	0.32	5.96	3.53	0.45	1.75	1.07	0.15
소자 제조예 6	18.2	17.6	13.8	42.3	39.3	24.6	14.1	13.1	8.3
소자 제조예 7	6.4	5.9	4.9	15.9	14.0	10.0	5.3	4.7	3.3

산업상 이용가능성

본 발명의 유기 황 화합물은 유기 EL 소자의 재료로서 유용하다.

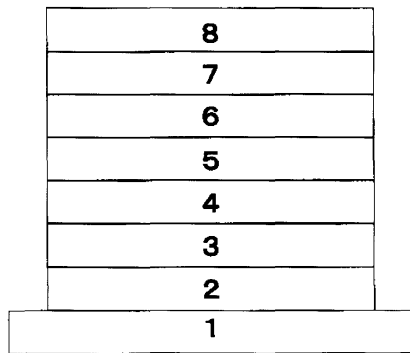
부호의 설명

- 1 : 투명 기판
- 2 : 양극
- 3 : 버퍼층
- 4 : 정공 수송층
- 5 : 발광층
- 6 : 정공 저지층
- 7 : 전자 수송층
- 8 : 음극
- 11 : 투명 기판

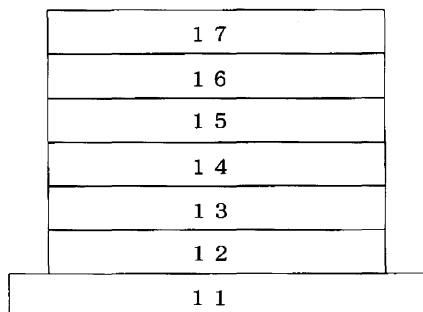
- 12 : 양극
- 13 : 버퍼층
- 14 : 정공 수송층
- 15 : 발광층
- 16 : 전자 수송층
- 17 : 음극

도면

도면1



도면2



专利名称(译)	有机硫化合物，其制备方法以及使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020110043744A	公开(公告)日	2011-04-27
申请号	KR1020117005527	申请日	2009-08-13
申请(专利权)人(译)	우베고산가부시키가이샤		
当前申请(专利权)人(译)	우베고산가부시키가이샤		
[标]发明人	KIDO JUNJI 기도준지 MURAKAMI TADASHI 무라카미다다시		
发明人	기도준지 무라카미다다시		
IPC分类号	C09K11/06 C07C317/14 C07C315/04 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/06 C07D213/34 C07C317/14 H01L51/005 H01L51/5024 H01L51/0059 H01L51/0067 H01L51/0085 H01L51/0091 H01L51/5048 H01L51/5096 C09K2211/1014 H01L51/5012 H01L2251/308 H05B33/14		
优先权	2008208789 2008-08-13 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

通式 (a1) : ImgtagRe @ (式中, A表示-S-, -S (O) - 或 -S (O) 2 - , Z 1和Z 4表示3的芳香族烃基等。Z 2和Z 3表示2等的芳香族烃基, Ar 1, Ar 2, Ar 3和Ar 4表示芳香族烃基等, n 0或1) 或通式 (b1) : 以 imgtagRe @ 表示的有机硫化合物 (A表示与上述通式中相同的含义, Z 5表示3的芳香族烃基等, Ar表示m的芳香族烃基等。Ar 1和Ar 2表示上述含义, 公开了m 2或3)。该化合物可用作有机电致发光器件的电子传输材料, 以及空穴阻挡材料或主体材料。

