



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0056441  
(43) 공개일자 2020년05월22일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C09K 11/06 (2006.01) C07D 307/91 (2006.01)  
C07D 405/14 (2006.01) C07D 413/14 (2006.01)  
C07D 417/14 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)  
H01L 51/50 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
C09K 11/06 (2013.01)  
C07D 307/91 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-7011732
- (22) 출원일자(국제) 2018년09월25일  
심사청구일자 2020년04월22일
- (85) 번역문제출일자 2020년04월22일
- (86) 국제출원번호 PCT/CN2018/107240
- (87) 국제공개번호 WO 2019/085688  
국제공개일자 2019년05월09일
- (30) 우선권주장  
201711061783.4 2017년11월02일 중국(CN)

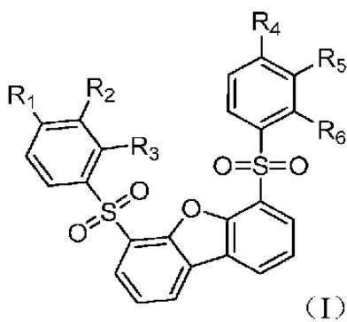
- (71) 출원인  
광둥 어글레이어 압토일렉트라닉 머티어리얼즈 컴퍼니 리미티드  
중국 528300 광둥, 포산 순더 디스트릭트, 다량, 우샤 신후이 로드 넘버 8
- (72) 발명자  
평, 지아환  
중국 528300 광둥, 포산 순더 디스트릭트, 다량, 우샤 신후이 로드 넘버 8  
다이, 레이  
중국 528300 광둥, 포산 순더 디스트릭트, 다량, 우샤 신후이 로드 넘버 8  
차이, 리페이  
중국 528300 광둥, 포산 순더 디스트릭트, 다량, 우샤 신후이 로드 넘버 8
- (74) 대리인  
이정현

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 4,6-디페닐 설펜 디벤조퓨란계 양극성 호스트 물질 및 응용

(57) 요약

본 발명은 4,6-디페닐 설펜 디벤조퓨란(4,6-diphenyl sulphone dibenzofuran)계 양극성 호스트 물질 및 이의 응용에 관한 것이며, 상기 양극성 호스트 물질은 식 (I) 구조의 화합물을 갖고, 여기에서 R<sub>1</sub>-R<sub>6</sub>은 알킬(alkyl) 치환 또는 미치환된 아크리디닐(acridinyl), 페노티아지닐(phenothiazinyl), 페녹사지닐(phenoxazinyl), 카르바졸(carbazole), 인데노카르바졸(indenocarbazole), 디페닐아민(diphenylamine) 또는 기타 방향족 디페닐아민 유도체, 수소, 할로젠(halogen), C1-C4 알킬을 나타내고, R<sub>1</sub>-R<sub>6</sub> 중 하나 이상은 치환 또는 미치환된 아크리디닐, 페노티아지닐, 페녹사지닐, 카르바졸, 인데노카르바졸, 디페닐아민 또는 기타 방향족 디페닐아민 유도체이다. 실험에서 본 발명의 화합물이 일반적으로 사용되는 호스트 물질 CBP보다 유리 전이 온도가 높으며, 본 발명이 호스트 물질의 열 안정성을 현저하게 개선하고 호스트 물질에 대한 유기 발광 다이오드의 요건을 보다 잘 충족시키는 것으로 나타났다.



(52) CPC특허분류

*C07D 405/14* (2013.01)

*C07D 413/14* (2013.01)

*C07D 417/14* (2013.01)

*H01L 51/0069* (2013.01)

*H01L 51/0072* (2013.01)

*H01L 51/0073* (2013.01)

*H01L 51/50* (2013.01)

*C09K 2211/1025* (2013.01)

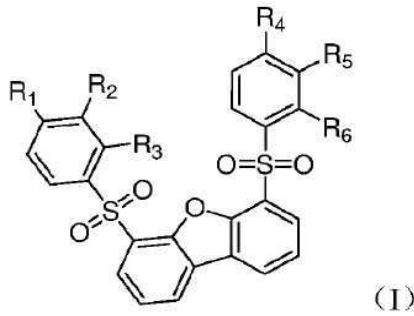
---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

4,6-디페닐 설펜 디벤조퓨란계 양극성 호스트 물질에 있어서,  
식 (I) 구조를 갖고,



여기에서, R<sub>1</sub>-R<sub>6</sub>은 알킬(alkyl) 치환 또는 미치환된 아크리디닐(acridinyl), 페노티아지닐(phenothiazinyl), 페녹사지닐(phenoxazinyl), 카르바졸(carbazole), 인데노카르바졸(indenocarbazole), 디페닐아민(diphenylamine) 또는 기타 방향족 디페닐아민 유도체, 수소, 할로젠(halogen), C1-C4 알킬을 나타내고, R<sub>1</sub>-R<sub>6</sub> 중 적어도 하나는 알킬 치환 또는 미치환된 아크리디닐, 페노티아지닐, 페녹사지닐, 카르바졸, 인데노카르바졸, 디페닐아민 또는 기타 방향족 디페닐아민 유도체인 것을 특징으로 하는 4,6-디페닐 설펜 디벤조퓨란계 양극성 호스트 물질.

**청구항 2**

제1항에 있어서,

여기에서 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub> 중 2개는 수소, 할로젠 또는 C1-C4 알킬이고, 다른 하나는 C1-C8 알킬 치환 또는 미치환된 아크리디닐, 페노티아지닐, 페녹사지닐, 카르바졸, 인데노카르바졸, 디페닐아민 또는 다른 방향족 디페닐아민 유도체이고; R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> 및 R<sub>6</sub> 중 2개는 수소, 할로젠 또는 C1-C4 알킬이고, 다른 하나는 C1-C8 알킬 치환 또는 미치환된 아크리디닐, 페노티아지닐, 페녹사지닐, 카르바졸, 인데노카르바졸, 디페닐아민 또는 기타 방향족 디페닐아민 유도체인 것을 특징으로 하는 양극성 호스트 물질.

**청구항 3**

제2항에 있어서,

여기에서 R<sub>1</sub> 및 R<sub>4</sub>가 동일하고, R<sub>2</sub> 및 R<sub>5</sub>가 동일하며, R<sub>3</sub> 및 R<sub>6</sub>이 동일한 것을 특징으로 하는 양극성 호스트 물질.

**청구항 4**

제3항에 있어서,

여기에서 R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>5</sub> 및 R<sub>6</sub>은 수소, 할로젠 또는 C1-C4 알킬이고, R<sub>1</sub> 및 R<sub>4</sub>는 C1-C4 알킬 치환 또는 미치환된 아크리디닐, 페노티아지닐, 페녹사지닐, 카르바졸, 인데노카르바졸, 디페닐아민 또는 기타 방향족 디페닐아민 유도체인 것을 특징으로 하는 양극성 호스트 물질.

**청구항 5**

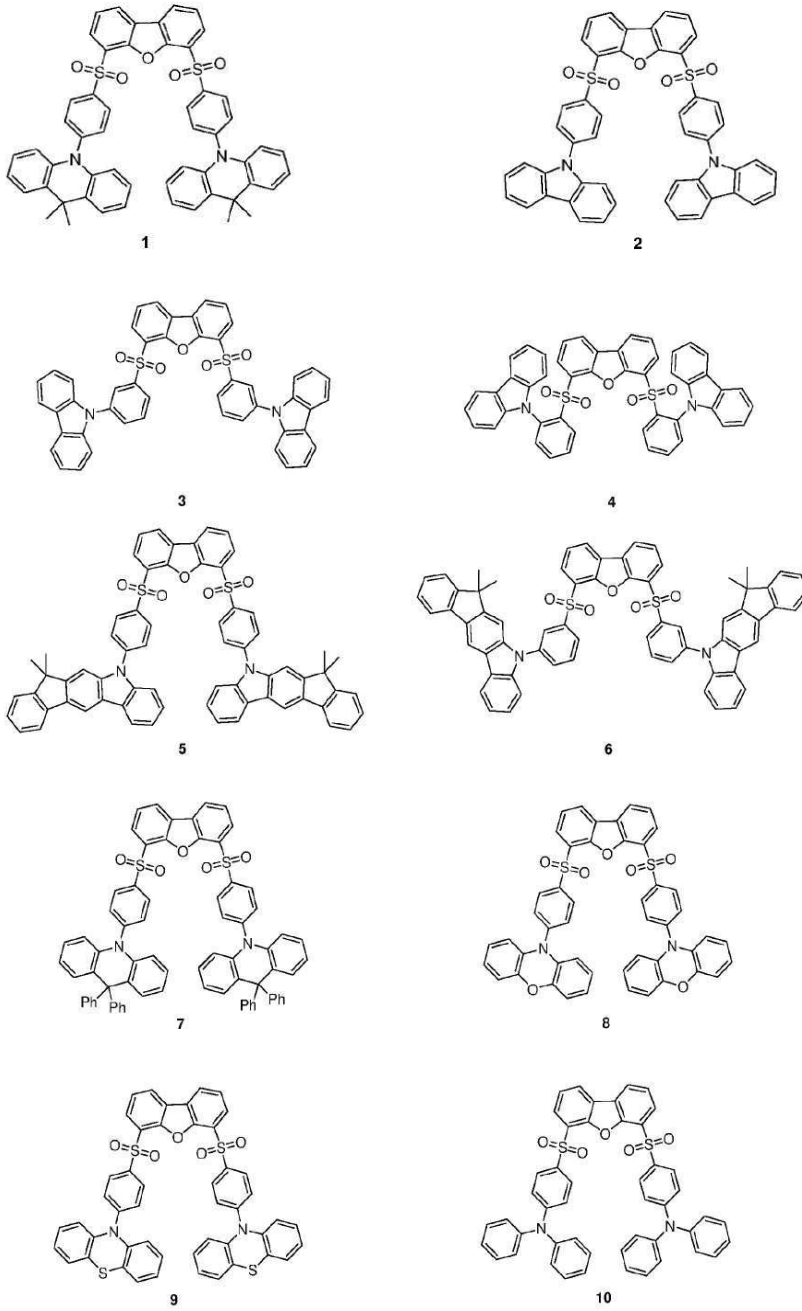
제4항에 있어서,

여기에서 R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>5</sub> 및 R<sub>6</sub>은 수소이고, R<sub>1</sub> 및 R<sub>4</sub>는 C1-C4 알킬 치환 또는 미치환된 아크리디닐, 카르바졸, 인데노카르바졸인 것을 특징으로 하는 양극성 호스트 물질.

청구항 6

제1항에 있어서,

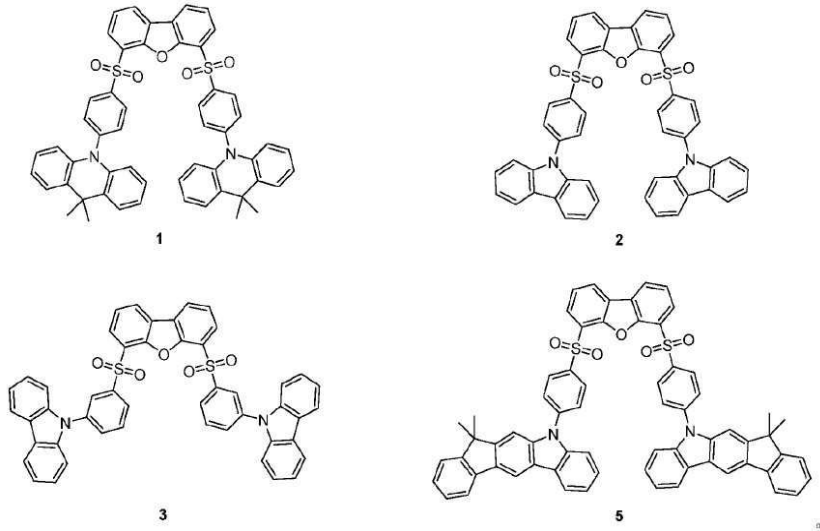
식 (I)이 하기 구조 중 하나인 것을 특징으로 하는 양극성 호스트 물질.



청구항 7

제6항에 있어서,

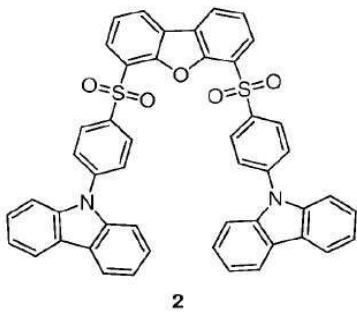
식 (I)이 하기 구조 중 하나인 것을 특징으로 하는 양극성 호스트 물질.



### 청구항 8

제7항에 있어서,

식 (I)이 하기 구조 중 하나인 것을 특징으로 하는 양극성 호스트 물질.



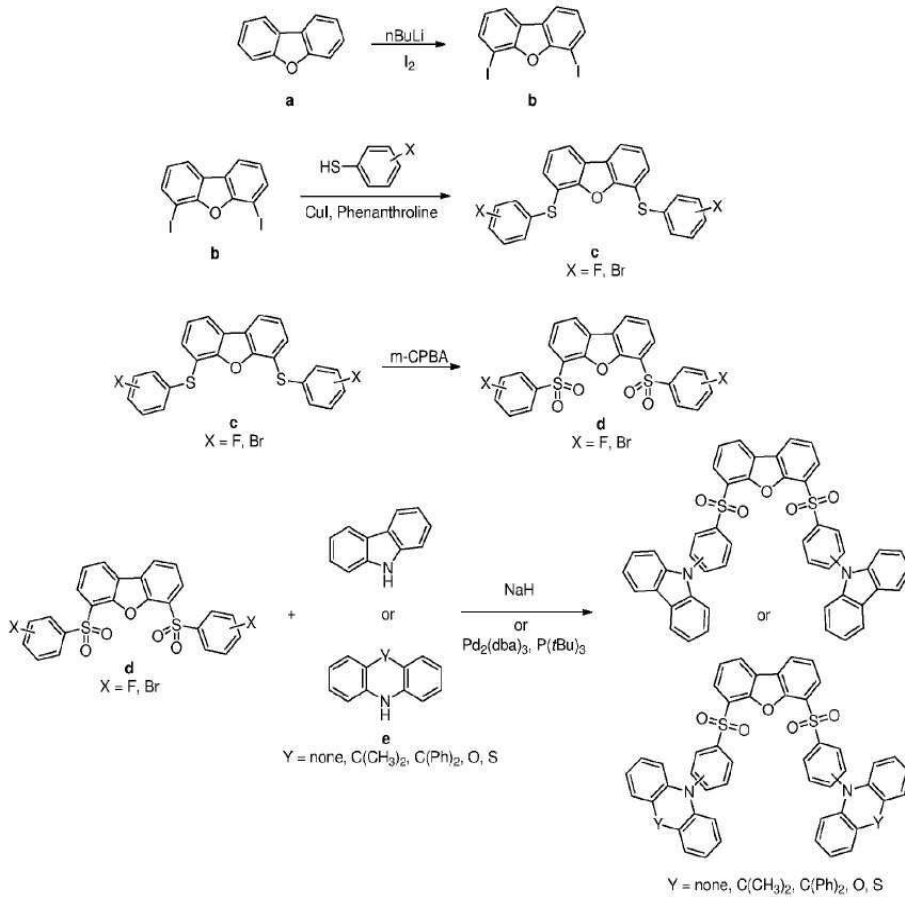
### 청구항 9

디벤조퓨란(a)을 n-부틸리튬 조건 하에서 리튬염으로 형성한 후, 요오드화하여 4,6-디아이오도디벤조퓨란(b)을 수득하고, 다시 할로겐화된 티오펜올과 Ullmann 반응을 통해 티오에테르 중간체(c)를 수득하는 단계;

할로겐화된 티오에테르 중간체를 산화시켜 할로겐화된 설폰 화합물(d)을 수득하는 단계; 및

마지막으로 할로겐화된 설폰 화합물(d)과 알킬 치환 또는 미치환된 아크리딘, 카르바졸, 디페닐아민(e) 등은 팔라듐 촉매된 Buchwald 반응 또는 친핵성 치환 반응을 통해 상기 양극성 호스트 물질을 수득하는 단계를 포함하고,

여기에서 상기 할로겐화는 플루오르화 또는 브롬화이고, 그 반응식은 하기와 같은 것을 특징으로 하는 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 양극성 호스트 물질의 제조 방법.



**청구항 10**

유기 전계 발광 소자에서의 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 양극성 호스트 물질의 응용.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 신규한 양극성 호스트 물질에 관한 것으로, 유기 발광 물질의 기술 분야에 속하며, 더욱 상세하게는 4,6-디페닐 설펜 디벤조퓨란계 양극성 호스트 물질 및 이의 응용에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 백라이트가 필요한 특성이 있는 액정 디스플레이와 비교할 때, 유기 발광 다이오드(OLED)는 능동 발광, 빠른 반응 속도, 낮은 에너지 소비, 높은 휘도, 넓은 시야각 및 유연성 등의 특성을 가지고 있어, 평면 디스플레이 분야에서 활용 전망이 상당히 커 학계와 산업계에서 큰 관심을 받고 있으므로, 21세기에 가장 유망한 제품 중 하나로 간주된다. 현재 OLED 소자는 이미 대량 생산이 구현되어 휴대폰, 태블릿 PC, 자동차 계량기, 웨어러블 장치 등과 같은 전자제품에 널리 사용되고 있다. 전계 형광과 전계 인광은 각각 1세대와 2세대 OLED로 지칭된다. 형광 물질계 OLED는 안정성이 높은 특징이 있으나 양자통계학적 법칙에 의해 제한을 받고, 전기 활성화 작용 하에서 일중항 엑시톤과 삼중항 엑시톤의 비율이 1:3이므로 상기 형광물질 전계 발광 내 최대 양자 효율은 25%에 불과하다. 반면, 인광 물질은 중원자의 스핀 궤도 결합 작용을 나타내, 일중항 엑시톤과 삼중항 엑시톤을 종합적으로 이용할 수 있고, 이론적 내부 양자 효율이 100%에 도달할 수 있다. 그러나 인광계 OLED는 효율의 물오프 효과가 현저해 고휘도 분야에 응용하기에는 어느 정도 한계가 있다.

[0003] 인광 물질은 일중항 엑시톤과 삼중항 엑시톤을 종합적으로 이용할 수 있어 100%의 내부 양자 효율을 구현할 수 있다. 연구에 따르면, 전이 금속 착체의 여기 상태 엑시톤 수명이 상대적으로 길어 높은 전류밀도 하에서 삼중항 엑시톤이 축적될 수 있기 때문에, 삼중항-삼중항 소멸(TTA), 삼중항-폴라론 소멸(TPA)을 유발할 수 있어 효율 물오프 등의 현상이 나타나는 것으로 밝혀졌다. 상기 문제를 극복하기 위해 연구자들은 종종 인광 물질을 유

기 호스트 물질에 도핑시키는데, 예를 들어 양극성 호스트 물질에 도핑시키면 캐리어 주입의 균형을 더 잘 잡을 수 있다. 최근, 열 활성화 지연 형광 특성을 갖는 물질도 인광 소자의 호스트에 응용되는데, 열 활성화 지연 형광 물질은 단일항-삼중항 에너지 준위차가 비교적 작아 삼중항 엑시톤이 단일항으로 역계간 교차되고 다시 Förster 공명 에너지 전달(FRET)에 의해 게스트 물질로 전달되어, 삼중항 엑시톤 농도가 낮아지고 소자의 성능도 개선된다. 따라서 고효율 유기 발광 다이오드를 위해서는 고성능 호스트 물질을 개발하는 것이 상당히 중요하다.

[0004] 현재 인광 소자에 널리 사용되는 호스트 물질은 CBP(4,4'-비스(9-카르바졸릴)비페닐)(4,4'-bis(9-carbazolyl)biphenyl)이지만, 요구되는 구동 전압이 높고 유리 전이 온도( $T_g$ )( $T_g=62^\circ\text{C}$ )가 낮아 결정화하기 쉽다. 또한 CBP는 P형 물질로, 정공 이동도가 전자 이동도보다 훨씬 높기 때문에 캐리어 주입 및 수송 균형에 유익하지 않으며 발광 효율이 낮다.

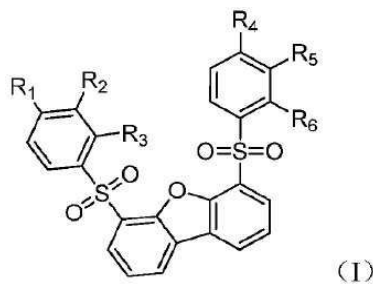
**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0005] 종래의 호스트 물질(CBP)에 요구되는 구동 전압이 높고 유리 전이 온도가 결정화되기 쉬우며 캐리어 주입 및 수송이 균형을 이루지 못하는 문제 등을 해결하기 위해, 본 발명은 양극성 호스트 물질을 제공하며, 상기 물질은 4,6-디페닐 설펜 디벤조퓨란(4,6-diphenyl sulphone dibenzofuran)을 전자 코어 수용체로, 전자 공여 능력이 있는 디페닐아민(diphenylamine), 카르바졸(carbazole), 아크리딘(acridine) 등 유도체를 연결기로 사용하여, D-A-L-A-D형 양극성 물질을 형성한다.

**과제의 해결 수단**

[0006] 4,6-디페닐 설펜 디벤조퓨란계 양극성 호스트 물질은 식 (I) 구조를 갖는다.



[0007] 여기서, R<sub>1</sub>-R<sub>6</sub>은 알킬(alkyl) 치환 또는 미치환된 아크리디닐(acridinyl), 페노티아지닐(phenothiazinyl), 페녹사지닐(phenoxazinyl), 카르바졸(carbazole), 인데노카르바졸(indenocarbazole), 디페닐아민(diphenylamine) 또는 기타 방향족 디페닐아민 유도체, 수소, 할로젠(halogen), C1-C4 알킬을 나타내고, R<sub>1</sub>-R<sub>6</sub> 중 적어도 하나는 알킬 치환 또는 미치환된 아크리디닐, 페노티아지닐, 페녹사지닐, 카르바졸, 인데노카르바졸, 디페닐아민 또는 기타 방향족 디페닐아민 유도체이다.

[0009] 바람직하게는, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub> 중 2개는 수소, 할로젠 또는 C1-C4 알킬이고, 다른 하나는 C1-C8 알킬 치환 또는 미치환된 아크리디닐, 페노티아지닐, 페녹사지닐, 카르바졸, 인데노카르바졸, 디페닐아민 또는 다른 방향족 디페닐아민 유도체이고, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> 및 R<sub>6</sub> 중 2개는 수소, 할로젠 또는 C1-C4 알킬이고 다른 하나는 C1-C8 알킬 치환 또는 미치환된 아크리디닐, 페노티아지닐, 페녹사지닐, 카르바졸, 인데노카르바졸, 디페닐아민 또는 기타 방향족 디페닐아민 유도체이다.

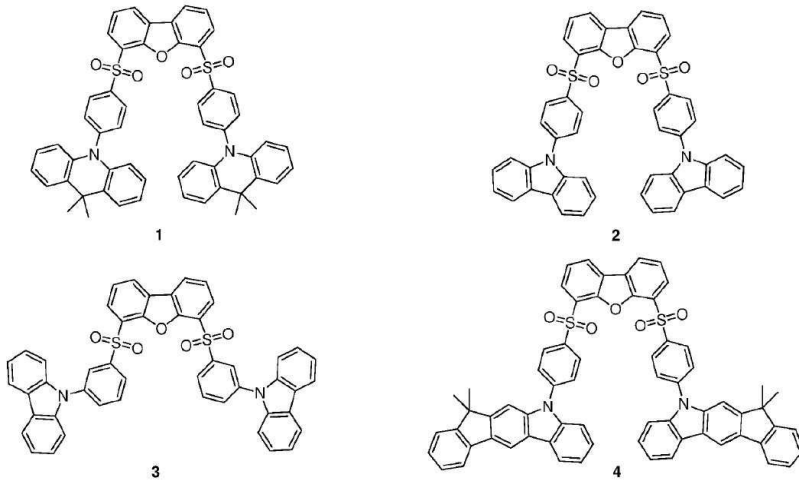
[0010] 바람직하게는, R<sub>1</sub> 및 R<sub>4</sub>가 동일하고, R<sub>2</sub> 및 R<sub>5</sub>가 동일하며, R<sub>3</sub> 및 R<sub>6</sub>이 동일하다.

[0011] 바람직하게는, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>5</sub> 및 R<sub>6</sub>은 수소, 할로젠 또는 C1-C4 알킬이고, R<sub>1</sub> 및 R<sub>4</sub>는 C1-C4 알킬 치환 또는 미치환된 아크리디닐, 페노티아지닐, 페녹사지닐, 카르바졸, 인데노카르바졸, 디페닐아민 또는 기타 방향족 디페닐아민 유도체이다.

[0012] 바람직하게는, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>5</sub> 및 R<sub>6</sub>은 수소이고, R<sub>1</sub> 및 R<sub>4</sub>는 C1-C4 알킬 치환 또는 미치환된 아크리디닐, 카르바졸,

인테노카르바졸이다.

[0013] 식 (I)의 화합물은 하기 나열된 구조의 화합물이다.



[0014]

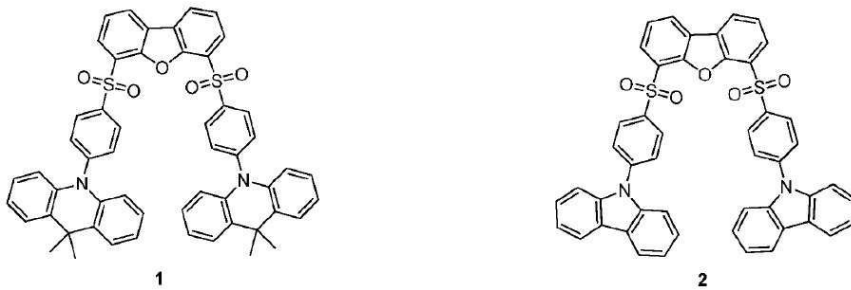
[0015] 유기 전계 발광 다이오드 소자는 음극, 양극 및 유기층을 포함하고, 상기 유기층은 정공수송층, 정공차단층, 전자수송층, 발광층 중 하나 이상이다. 상기 유기층은 수요에 따르며 이러한 유기층에 각층이 반드시 존재할 필요는 없다.

[0016] 상기 식 (I)의 화합물은 발광층의 물질이다.

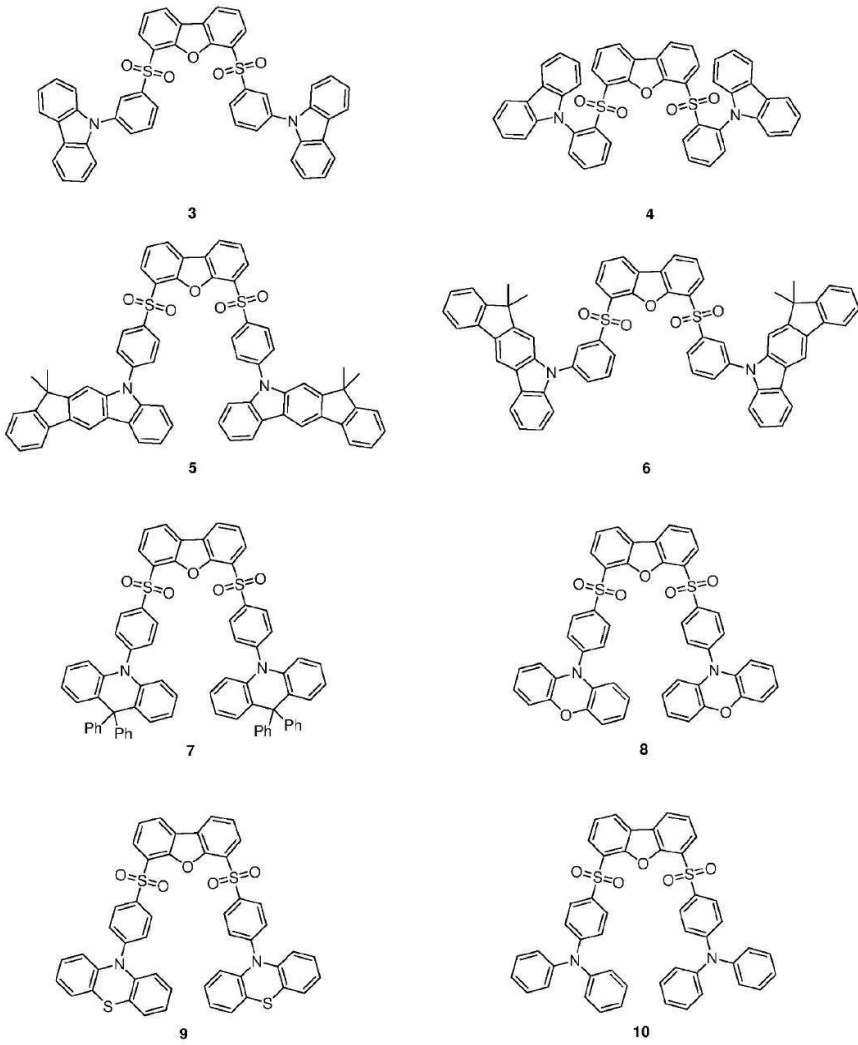
[0017] 본 발명의 전자 소자 유기층의 총 두께는 1 내지 1000nm이며, 바람직하게는 1 내지 500nm, 더욱 바람직하게는 5 내지 300nm이다.

[0018] 상기 유기층은 증착 또는 스핀 코팅에 의해 박막을 형성할 수 있다.

[0019] 상기에서 언급한 바와 같이, 본 발명의 식 (I) 화합물은 하기와 같지만 하기에 나열된 구조에 한정되지 않는다.



[0020]



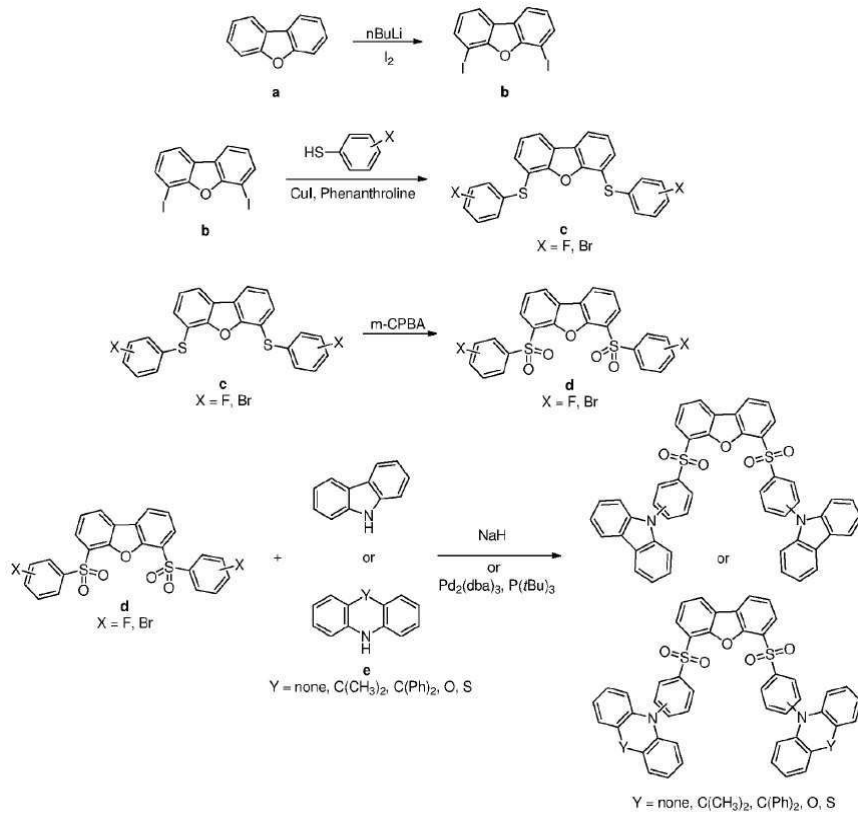
[0021]

[0022]

[0023]

상기 양극성 호스트 물질을 제조하는 방법은 하기 제조 단계를 포함한다.

먼저 디벤조퓨란(dibenzofuran)(a)을 n-부틸리튬(n-butyllithium) 조건 하에서 리튬염으로 형성한 후, 요오드화하여 4,6-디아이오도디벤조퓨란(4,6-diiododibenzo furan)(b)을 수득하고, 다시 할로겐화된 티오펜올(thiophenol) (플루오르화(fluorination), 브롬화(bromination))과 Ullmann 반응을 통해 티오에테르(thioether) 중간체(c)를 수득하고; 할로겐화된 티오에테르 중간체를 산화시켜 할로겐화된 설폰(sulfone) 화합물(d)을 수득하며; 마지막으로 할로겐화된 설폰 화합물(d)과 치환 또는 미치환된 아크리딘, 카르바졸, 디페닐아민(e) 등은 팔라듐 촉매된(palladium-catalyzed) Buchwald 반응 또는 친핵성 치환 반응을 통해 상기 양극성 호스트 물질을 수득한다.



[0024]

**발명의 효과**

[0025]

실험에서 본 발명의 화합물이 통상적으로 사용되는 호스트 물질인 CBP보다 유리 전이 온도가 높으며 본 발명이 호스트 물질의 열 안정성을 현저하게 개선시키는 것으로 나타났다. 본 발명의 양극성 호스트 물질로 제조된 유기 전계 발광 소자는 안정성이 높고 응용 전망이 밝으며 호스트 물질에 대한 유기 발광 다이오드의 요건을 보다 잘 충족시킨다.

**도면의 간단한 설명**

[0026]

도 1은 화합물 2의 DSC 곡선이다.  
 도 2는 본 발명의 소자 구조도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0027]

이하에서는 실시예를 참조하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하였으나, 본 발명의 실시예는 이에 한정되지 않는다.

[0028]

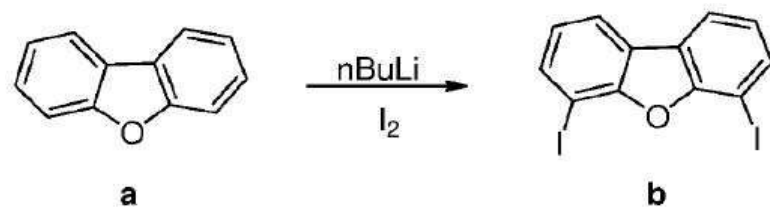
실시예 1

[0029]

(1) 4,6-디아이오도디벤조퓨란(4,6-diiiododibenzofuran)(b)의 합성

[0030]

합성 경로는 하기와 같다.



[0031]

구체적인 합성 단계는 하기와 같다.

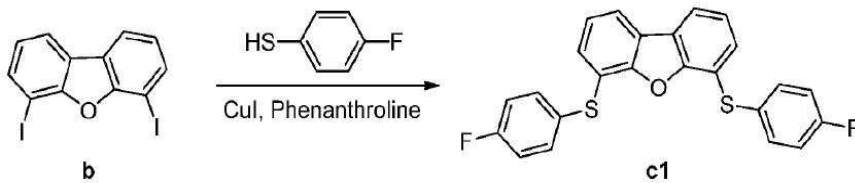
[0033]

디벤조퓨란(8.41g, 50mmol)을 칭량하여 3구 플라스크에 첨가하고 질소로 보호하며, 건조 에테르(150mL)를 첨가

하고, 플라스크를 -78℃ 저온 반응기에 넣어 n-부틸리튬(n-butyllithium)(2.2M, 68mL, 150mmol)을 천천히 점적하고, 점적이 완료되면 반응 시스템을 천천히 실온으로 승온하여 10시간 동안 계속 교반한다. 온도를 -78℃까지 낮추고, I<sub>2</sub>의 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran) 용액(38g, 150mmol)을 천천히 점적하고, 점적이 완료되면 실온에서 4시간 동안 교반한다. 반응이 종료되면 10% NaHSO<sub>3</sub> 용액(100 mL)을 첨가하고 추출하여 층을 분리하며, 무기상은 디클로로메탄(dichloromethane)을 이용해 추출하고(3\*50mL), 유기상을 수집하며, 무수 MgSO<sub>4</sub>로 건조하고 용액을 스핀 건조시켜 조생성물을 수득한 후, 에탄올 펄핑(ethanol pulping)을 수행하고 추출, 여과 및 건조시켜 14g의 백색 고체를 수득하였다. 수율은 67%이다.

[0034] (2) 4,6-비스[(4-플루오로페닐)티오]디벤조[b, d]퓨란(c1)(4,6-bis[(4-fluoro phenyl)thio]dibenzo[b, d]furan(c1))의 합성

[0035] 합성 경로는 하기와 같다.



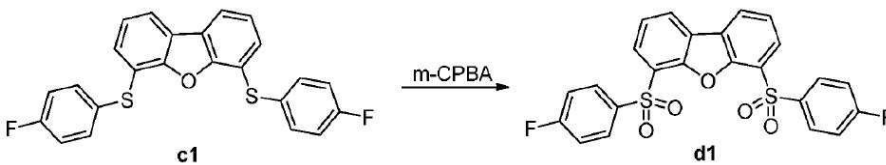
[0036]

[0037] 구체적인 합성 단계는 하기와 같다.

[0038] 4,6-디아이오도디벤조퓨란(b)(5.25g, 12.5mmol), 4-플루오로티오펜올(4-fluoro thiophenol)(3.27g, 25.5mmol), CuI(0.48g, 2.5mmol), 페난트롤린(phenanthroline)(0.9g, 5mmol) 및 탄산칼륨(4.8g, 35mmol)을 100mL 3구 플라스크에 넣고, 질소를 3회 교체한다. 건조 DMSO를 첨가하고, 온도를 130℃까지 올리고 16시간 동안 반응시킨다. 반응이 완료되면 물 150mL를 첨가하고 디클로로메탄(3\*50mL)으로 추출하여 유기층을 합하고 무수 황산마그네슘으로 건조시킨다. 샌드 코어 깔때기(sand core funnel)로 여과하고, 용매를 스핀 건조하고, 에탄올 펄핑, 추출, 여과 및 건조를 수행하여 4.43g의 백색 분말 고체를 수득하였다. 수율은 84.6%이다.

[0039] (3) 4,6-비스[(4-플루오로페닐)설포닐]디벤조[b, d]퓨란(d1)(4,6-bis[(4-fluoro phenyl)sulfonyl]dibenzo[b, d]furan(d1))의 합성

[0040] 합성 경로는 하기와 같다.



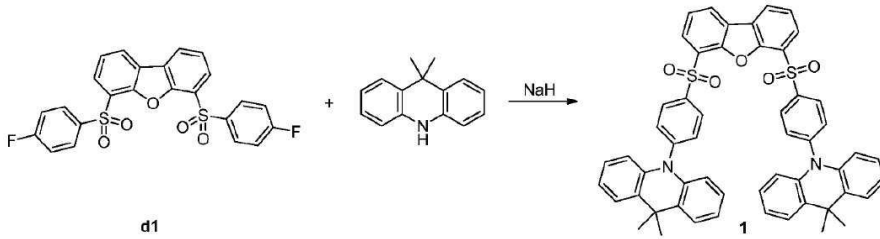
[0041]

[0042] 구체적인 합성 단계는 하기와 같다.

[0043] 4,6-비스[(4-플루오로페닐)티오]디벤조[b, d]퓨란(c1)(1g, 2.38mmol)을 칭량하여 플라스크에 넣고, 디클로로메탄을 용해시키며, 반응 시스템을 얼음조(ice bath)에 넣고 2.2당량의 m-클로로퍼옥시벤조익 액시드(m-chloroperoxybenzoic acid)를 천천히 첨가하여 실온에서 24시간 반응시킨다. 반응이 종료되면 5% NaHSO<sub>3</sub> 용액 50mL를 첨가하고 디클로로메탄(3\*50mL)으로 추출한 후 유기층을 합쳐 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용액으로 세정하고 무수 황산마그네슘으로 건조시킨다. 샌드 코어 깔때기로 여과하고 용매를 스핀 건조하며, 에탄올 펄핑, 추출, 여과 및 건조를 수행하여 1.02g의 백색 분말 고체를 수득하였다. 수율은 88.7%이다.

[0044] (4) 4,6-비스[(4-(9,9'-디메틸아크리딘-10(9H)-일)페닐설포닐]디벤조[b, d]퓨란 (1)(4,6-bis[(4-(9,9'-dimethylacridin-10(9H)-yl)phenylsulfonyl]dibenzo[b, d]furan(1))의 합성

[0045] 합성 경로는 하기와 같다.



[0046]

[0047] 구체적인 합성 단계는 하기와 같다.

[0048] 9,9' 디메틸아크리딘(0.89g, 4.2mmol)을 칭량하여 50mL 플라스크에 넣고, 건조 DMF를 10mL 첨가하며, 0°C 조건 하에서 NaH(60%, 0.21g, 5.2mmol)를 천천히 첨가하고, 실온에서 30분 동안 교반한 후, 4,6-비스[(4-플루오로페닐)설포닐]디벤조[b, d]퓨란(d1)(1g, 2.06mmol)을 일회성으로 첨가하고, 반응물을 60°C에서 6시간 동안 교반한다. 반응이 완료되면 물 20mL를 첨가하고, 고체를 석출하여 추출 및 여과하고 물로 세정하며, 디클로로메탄: n-헥산(n-hexane)=2:1을 용리액으로 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 1.4g의 황색 고체를 수득하였다. 수율은 78.6%이다.

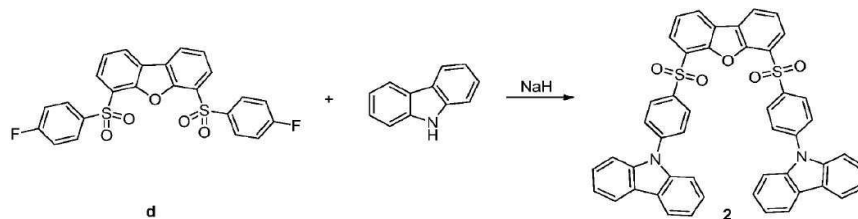
[0049] 생성물 감정 데이터는 하기와 같다.

[0050]  $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ =8.73(d,  $J$ =8.0Hz, 4H), 8.27(d,  $J$ =8.0Hz, 4H), 7.65-7.59(m, 6H), 7.44-7.42(m, 4H), 6.95-6.93(m, 8H), 6.34-6.31(m, 4H), 1.63(s, 6H), 1.57(s, 6H)ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR(100MHz,  $\text{CDCl}_3$ )=147.1, 140.1, 131.7, 131.0, 130.5, 128.0, 126.2, 125.0, 124.0, 121.5, 115.2, 30.7ppm. Ms(ESI:Mz 863)(M+1)

[0051] 실시예 2

[0052] (1) 4,6-비스[(4-(9H-카르바졸-9-일)페닐설포닐]디벤조[b, d]퓨란(2)(4,6-bis [(4-(9H-carbazole-9-yl)phenylsulfonyl)dibenzo[b, d]furan(2))의 합성

[0053] 합성 경로는 하기와 같다.



[0054]

[0055] 구체적인 합성 단계는 하기와 같다.

[0056] 카르바졸(1.7g, 10mmol)을 칭량하여 50mL 플라스크에 넣고, 건조 DMF를 20mL 첨가하며, 0°C 조건 하에서 NaH(60%, 0.6g, 15mmol)를 천천히 첨가하고, 실온에서 30분 동안 교반한 후, 4,6-비스[(4-플루오로페닐)설포닐]디벤조[b, d]퓨란(d1)(3g, 5mmol)을 일회성으로 첨가하고, 반응물을 60°C에서 6시간 동안 교반한다. 반응이 완료되면 물 60mL를 첨가하고, 고체를 석출하여 추출 및 여과하고 물로 세정하며, 디클로로메탄: n-헥산=2:1을 용리액으로 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 3.3g의 황색 고체를 수득하였다. 수율은 85.7%이다.

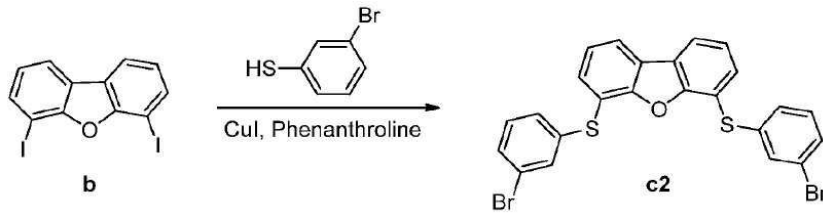
[0057] 생성물 감정 데이터는 하기와 같다.

[0058]  $^1\text{H}$  NMR(400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ =8.62(d,  $J$ =8.0Hz, 4H), 8.66(d,  $J$ =8.0Hz, 2H), 8.23(d,  $J$ =8.0Hz, 2H), 8.15(d,  $J$ =8.0Hz, 4H), 7.93(d,  $J$ =8.0Hz, 4H), 7.72(t,  $J$ =8.0Hz, 2H), 7.44(d,  $J$ =8.0Hz, 4H), 7.30(t,  $J$ =8.0Hz, 4H), 7.22(t,  $J$ =8.0Hz, 4H)ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR(100MHz,  $\text{CDCl}_3$ )=141.9, 138.9, 129.8, 128.1, 127.6, 126.7, 126.2, 124.7, 124.5, 123.0, 120.6, 120.3, 110.3, 109.6ppm. Ms(ESI:Mz 779)(M+1)

[0059] 실시예 3

[0060] (1) 4,6-비스[(3-브로모페닐)티오]디벤조[b, d]퓨란(c2)(4,6-bis[(3-bromo phenyl)thio]dibenzo[b, d]furan(c2))의 합성

[0061] 합성 경로는 하기와 같다.



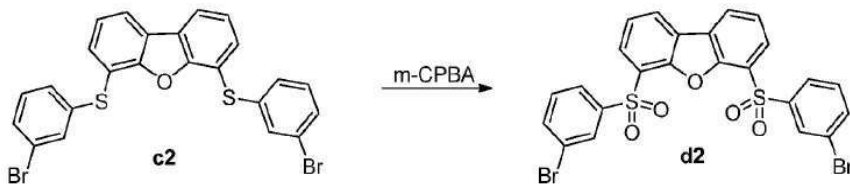
[0062]

[0063] 구체적인 합성 단계는 하기와 같다.

[0064] 4,6-다이오도디벤조퓨란(b)(1.05g, 2.5mmol), 3-브로모티오펜올(3-bromo thiophenol)(0.98g, 5.2mmol), CuI(0.095g, 0.5mmol), 페난트롤린(0.18g, 1mmol) 및 탄산칼륨(0.96g, 7mmol)을 50mL 3구 플라스크에 넣고, 질소를 3회 교체한다. 건조 DMSO 10mL를 첨가하고, 온도를 130°C까지 올리고 16시간 동안 반응시킨다. 반응이 완료되면 물 150mL를 첨가하고 디클로로메탄(3\*20mL)으로 추출하여 유기층을 합하고 무수 황산마그네슘으로 건조시킨다. 샌드 코어 깔때기로 여과하고, 용매를 스핀 건조하고, n-헥산/아세트산에틸(ethyl acetate)=20/1을 용리액으로 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 0.9g의 백색 고체를 수득하였다. 수율은 66%이다.

[0065] (2) 4,6-비스[(3-브로모페닐)설포닐]디벤조[b, d]퓨란(d2)(4,6-bis[(3-bromo phenyl)sulfonyl]dibenzo[b, d]furan(d2))의 합성

[0066] 합성 경로는 하기와 같다.



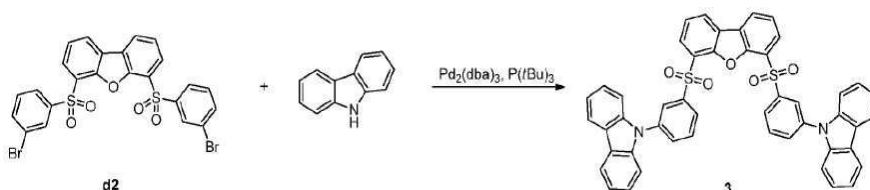
[0067]

[0068] 구체적인 합성 단계는 하기와 같다.

[0069] 4,6-비스[(3-브로모페닐)티오]디벤조[b, d]퓨란(c2)(0.9g, 1.66mmol)을 칭량하여 플라스크에 넣고, 디클로로메탄을 용해시키며, 반응 시스템을 얼음조에 넣고 2.2당량의 m-클로로퍼옥시벤조익 액시드를 천천히 첨가하여 실온에서 24시간 반응시킨다. 반응이 종료되면 5% NaHSO<sub>3</sub> 용액 50mL를 첨가하고 디클로로메탄(3\*50mL)으로 추출한 후 유기층을 합쳐 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용액으로 세정하고 무수 황산마그네슘으로 건조시킨다. 샌드 코어 깔때기로 여과하고 용매를 스핀 건조하며, 에탄올 펄핑, 추출, 여과 및 건조를 수행하여 0.8g의 백색 분말 고체를 수득하였다. 수율은 80%이다.

[0070] (3) 4,6-비스[3-(9H-카르바졸-9-일)페닐설포닐]디벤조[b, d]퓨란(3)의 합성

[0071] 합성 경로는 하기와 같다.



[0072]

[0073] 구체적인 합성 단계는 하기와 같다.

[0074] 4,6-비스[(3-브로모페닐)설포닐]디벤조[b, d]퓨란(d2)(0.136g, 0.3mmol), 카르바졸(0.1g, 0.6mmol), Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>(28mg, 0.03mmol), P(tBu)<sub>3</sub> 톨루엔(toluene) 용액(24mg, 0.06mmol), 소듐 tert-부톡시드(sodium tert-butoxide)(0.115g, 1.2mmol), 톨루엔 5mL를 칭량하여 10mL Schlenk 플라스크에 넣고 질소로 보호하며 110°C에

서 10시간 동안 반응시킨다. 반응이 종료되면 5% NaHSO<sub>3</sub> 용액 20mL를 첨가하고 디클로로메탄(3\*20mL)으로 추출하며, n-헥산/아세트산에틸=2:1을 용리액으로 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 0.18g의 황색 고체를 수득하였다. 수율은 69%이다.

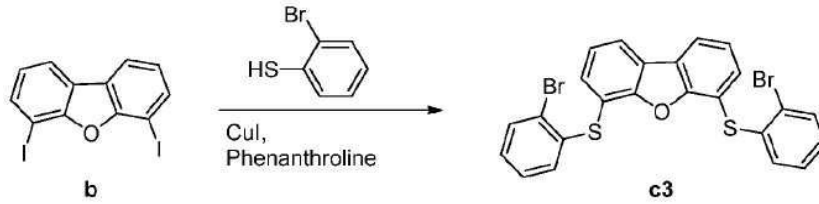
[0075] 생성물 감정 데이터는 하기와 같다.

[0076] Ms(ESI:Mz 779)(M+1)

[0077] 실시예 4

[0078] (1) 4,6-비스[(2-브로모페닐)티오]디벤조[b, d]퓨란(c3)의 합성

[0079] 합성 경로는 하기와 같다.



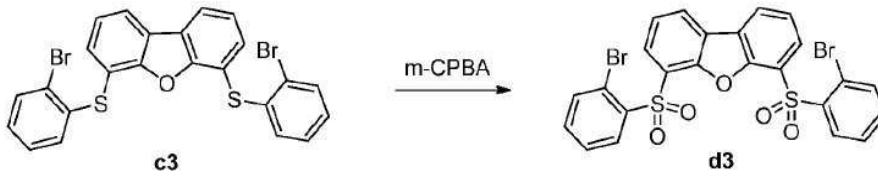
[0080]

[0081] 구체적인 합성 단계는 하기와 같다.

[0082] 4,6-다이오도디벤조퓨란(b)(2.1g, 5mmol), 2-브로모티오펜올(1.96g, 10.4mmol), CuI(0.19g, 1mmol), 페난트롤린(0.36g, 2mmol) 및 탄산칼륨(2g, 14mmol)을 50mL 3구 플라스크에 넣고, 질소를 3회 교체한다. 건조 DMSO 20mL를 첨가하고, 온도를 130℃까지 올리고 15시간 동안 반응시킨다. 반응이 완료되면 물 150mL를 첨가하고 디클로로메탄(3\*30mL)으로 추출하여 유기층을 합쳐 물로 세정하고, 무수 황산마그네슘으로 건조시킨다. 샌드 코어 깔때기로 여과하고, 용매를 스핀 건조하고, n-헥산/아세트산에틸=20/1을 용리액으로 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 1.5g의 백색 고체를 수득하였다. 수율은 55%이다.

[0083] (2) 4,6-비스[(2-브로모페닐)설포닐]디벤조[b, d]퓨란(d3)의 합성

[0084] 합성 경로는 하기와 같다.



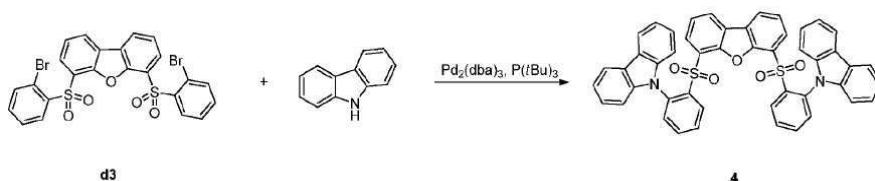
[0085]

[0086] 구체적인 합성 단계는 하기와 같다.

[0087] 4,6-비스[(2-브로모페닐)티오]디벤조[b, d]퓨란(c3)(1.4g, 2.58mmol)을 칭량하여 플라스크에 넣고, 디클로로메탄을 용해시키며, 반응 시스템을 얼음조에 넣고 2.2당량의 m-클로로퍼옥시벤조익 액시드를 천천히 첨가하여 실온에서 24시간 반응시킨다. 반응이 종료되면 5% NaHSO<sub>3</sub> 용액 50mL를 첨가하고 디클로로메탄(3\*50mL)으로 추출한 후 유기층을 합쳐 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용액으로 세정하고 무수 황산마그네슘으로 건조시킨다. 샌드 코어 깔때기로 여과하고 용매를 스핀 건조하며, 에탄올 펄핑, 추출, 여과 및 건조를 수행하여 1.4g의 백색 분말 고체를 수득하였다. 수율은 89%이다.

[0088] (3) 4,6-비스[(2-(9H-카르바졸-9-일)페닐)설포닐]디벤조[b, d]퓨란(4)의 합성

[0089] 합성 경로는 하기와 같다.



[0090]

- [0091] 구체적인 합성 단계는 하기와 같다.
- [0092] 4,6-비스[(2-브로모페닐)설포닐]디벤조[b, d]피란(d3)(1.36g, 3mmol), 카르바졸(1g, 6mmol), Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>(0.28g, 0.3mmol), P(tBu)<sub>3</sub> 톨루엔 용액(0.24g, 0.6mmol), 소듐 tert-부톡시드(1.15g, 12mmol), 톨루엔 10mL를 칭량하여 25mL Schlenk 플라스크에 넣고 질소로 보호하며 110°C에서 10시간 동안 반응시킨다. 반응이 종료되면 5% NaHSO<sub>3</sub> 용액 30mL를 첨가하고 디클로로메탄(3\*30mL)으로 추출하며, n-헥산/아세트산에틸=2:1을 용리액으로 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 1.1g의 황색 고체를 수득하였다. 수율은 47%이다.
- [0093] 생성물 감정 데이터는 하기와 같다.
- [0094] Ms(ESI:Mz 779)(M+1)
- [0095] 실시예 5
- [0096] 유리 전이 온도 테스트:
- [0097] 질소 보호 하에서 20°C/min의 가열 및 냉각 속도로 시차주사 열량 측정법(DSC)을 이용해 화합물 2의 유리 전이 온도를 테스트한다. 측정된 화합물 2의 유리 전이 온도 T<sub>g</sub>는 180°C이다(도 1). 문헌에 보고된 CBP의 유리 전이 온도는 62°C에 불과하다.
- [0098] 따라서 본 발명의 화합물은 통상적으로 사용되는 호스트 물질 CBP보다 유리 전이 온도가 높으며, 본 발명은 호스트 물질의 열 안정성을 현저히 개선시킨다는 것을 알 수 있다.
- [0099] 실시예 6
- [0100] 유기 전계 발광 소자의 제조
- [0101] 소자 구조는 ITO/HATCN(5nm)/TAPC(50nm)/화합물 2:Ir(ppy):(4wt%, 20nm)/TmPyPb(50nm)/LiF(1nm)/AL(100nm)이다.
- [0102] 소자의 제조 방식은 하기와 같으며, 도 2를 참조한다.
- [0103] 먼저, 투명 전도성 ITO 유리 기판(10과 20 포함)을 순차적으로 세정제 용액, 탈이온수, 에탄올, 아세톤, 탈이온수로 세정한 후 다시 산소 플라즈마로 30초간 처리한다.
- [0104] 그 후, ITO 상에 5nm 두께의 HATCN을 정공주입층(30)으로 증착한다.
- [0105] 그 후, 정공주입층 상에 50nm 두께의 TAPC를 증착시켜 정공수송층(40)으로 사용한다.
- [0106] 그 후, 정공수송층 상에 20nm 두께의 화합물 2:Ir(ppy):(4wt%)를 증착하여 발광층(50)으로 사용한다.
- [0107] 그 후, 발광층 상에 50nm 두께의 TmPyPb를 증착하여 정공수송층(60)으로 사용한다.
- [0108] 그 후, 전자수송층 상에 1nm 두께의 LiF를 증착하여 전자주입층(70)으로 사용한다.
- [0109] 마지막으로, 전자주입층 상에 100nm 두께의 알루미늄을 증착하여 음극(80)으로 사용한다.
- [0110] 비교예
- [0111] 전계 발광 소자의 제조
- [0112] 소자 구조는 ITO/HATCN(5nm)/TAPC(50nm)/CBP:Ir(ppy):(4wt%, 20nm) /TmPyPb(50nm)/LiF(1nm)/AL(100nm)이다.
- [0113] 방법은 실시예 6과 동일하나, 일반적으로 시판되는 화합물 CBP를 호스트 물질로 사용하여 비교를 위한 전계 발광 유기 반도체 다이오드 소자를 제조한다.
- [0114] 실험에 따르면, 본 발명의 양극성 호스트 물질로 제조된 전계 발광 소자는 20mA/cm<sup>2</sup>의 전류 밀도에서 전압이 6.99V, 휘도가 7082cd/m<sup>2</sup>, 전류 효율이 35.41cd/A, 전력 효율이 15.91lm/W, 외부 양자 효율 EQE가 9.98%이나, 시판되는 호스트 CBP로 제조된 전계 발광 소자는 동일한 전류 밀도에서 전압이 7.71V, 휘도가 5845cd/m<sup>2</sup>, 전류 효율이 29.23cd/A, 전력 효율이 11.91lm/W, 외부 양자 효율 EQE가 8.5%인 것으로 나타났다. 따라서 본 발명의 양극성 호스트 물질을 사용하면 CBP로 제조된 소자보다 전류 효율이 21% 높고 외부 양자 효율이 17.4% 높기 때문에, 소자의 안정성을 더욱 향상시킬 수 있고 응용 전망이 밝으며 호스트 물질에 대한 유기 발광 다이오드의

요건을 보다 잘 충족시킨다.

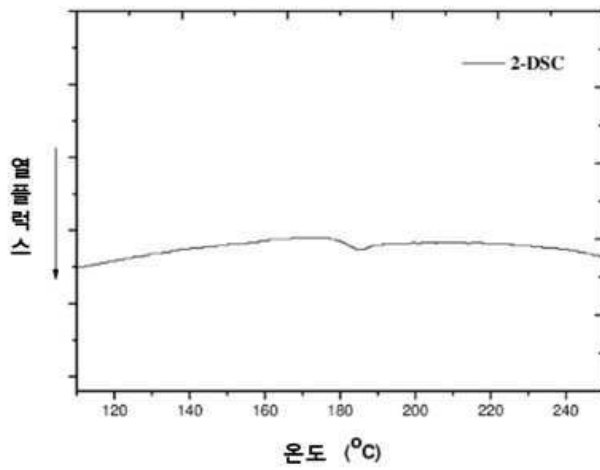
**부호의 설명**

[0115]

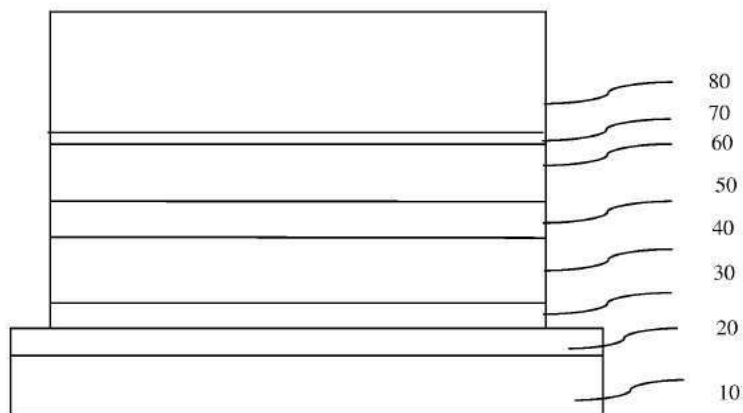
- 10: 유리 기판
- 20: 양극
- 30: 정공주입층
- 40: 정공수송층
- 50: 발광층
- 60: 전자수송층
- 70: 전자주입층
- 80: 음극

**도면**

**도면1**



**도면2**



专利名称(译)	4,6-二苯砜二苯并呋喃基双极基质材料及其应用		
公开(公告)号	<a href="#">KR1020200056441A</a>	公开(公告)日	2020-05-22
申请号	KR1020207011732	申请日	2018-09-25
[标]申请(专利权)人(译)	广东阿格蕾雅光电材料有限公司		
申请(专利权)人(译)	广东eogeul层APTO伊莱克特拉, 尼克穆雷层材料有限公司		
[标]发明人	다이레이 차이리페이		
发明人	평, 지아환 다이, 레이 차이, 리페이		
IPC分类号	C09K11/06 C07D307/91 C07D405/14 C07D413/14 C07D417/14 H01L51/00 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/06 C07D307/91 C07D405/14 C07D413/14 C07D417/14 H01L51/0069 H01L51/0072 H01L51/0073 H01L51/50 C09K2211/1025		
代理人(译)	李贞贤		
优先权	201711061783.4 2017-11-02 CN		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

本发明涉及一种基于4,6-二苯基砜二苯并呋喃的双极性主体材料及其应用,该双极性主体材料是具有式(I)所示结构的化合物,其中R1-R6表示烷基取代或未取代的噻吩基,吩噻嗪基,苯恶嗪基,呋唑,茚并呋唑,二苯胺或其他芳族二苯胺衍生物,或氢,卤素或C1-C4烷基,R1-R6中的至少一个是取代或未取代的噻吩基,吩噻嗪基,吩恶嗪基,呋唑,茚并呋唑,二苯胺或其他芳香族二苯胺衍生物。实验表明,本发明的化合物具有比普通主体材料CBP更高的玻璃化转变温度。本发明显著提高了基质材料的热稳定性,并且更好地满足了有机发光二极管基质材料的要求。

