

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0055093

(43) 공개일자 2020년05월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 11/06 (2006.01) C07D 307/91 (2006.01)
C07D 405/10 (2006.01) C07D 405/14 (2006.01)
C07D 413/10 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C09K 11/06 (2013.01)
C07D 307/91 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-7011735

(22) 출원일자(국제) 2018년09월25일

심사청구일자 2020년04월22일

(85) 번역문제출일자 2020년04월22일

(86) 국제출원번호 PCT/CN2018/107239

(87) 국제공개번호 WO 2019/114364

국제공개일자 2019년06월20일

(30) 우선권주장

201711344679.6 2017년12월15일 중국(CN)

(71) 출원인

광둥 어글레이어 압토일렉트라닉 머티어리얼즈 컴퍼니 리미티드

중국 528300 광둥, 포산 순더 디스트릭트, 다량, 우샤 신후이 로드 넘버 8

(72) 발명자

펑, 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

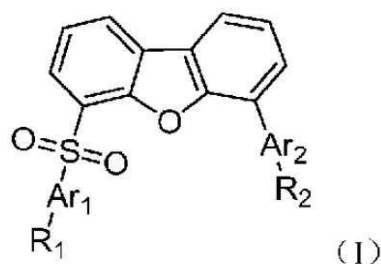
이정현

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 4-설퍼 설펜 아릴 디벤조퓨란을 함유하는 광전 물질 및 응용

(57) 요약

본 발명은 4-설퍼 설펜 아릴 디벤조퓨란(4-sulphur sulphone aryl dibenzofuran)을 함유하는 광전 물질 및 응용을 제공하며, 4-설퍼 설펜 아릴 디벤조퓨란계의 특정 배열 양극성 물질은 식 (I) 구조의 화합물을 가지며, 여기에서 Ar₁ 및 Ar₂는 5 내지 15개 고리 원자를 갖는 아릴(aryl) 또는 헤테로아릴(heteroaryl) 또는 축합 고리 아릴을 나타내고, R₁ 및 R₂는 알킬(alkyl) 치환 또는 비치환된 아크리디닐(acridinyl), 페노티아지닐(phenothiazinyl), 페녹사지닐(phenoxazinyl), 카르바졸(carbazole), 인데노카르바졸(indenocarbazole), 디페닐아민(diphenylamine) 또는 기타 방향족 디페닐아민 유도체, 수소, 할로젠(halogen), C1-C4 알킬을 나타내고, R₁ 및 R₂ 중 적어도 하나는 알킬 치환 또는 비치환된 아크리디닐, 페노티아지닐, 페녹사지닐, 카르바졸, 인데노카르바졸, 디페닐아민 또는 기타 방향족 디페닐아민 유도체이다. 상기 화합물은 통상적으로 사용되는 호스트 물질인 CBP보다 유리 전이 온도가 높으며 호스트 물질의 열 안정성을 현저하게 개선하고, 호스트 물질에 대한 유기 발광 다이오드의 요건을 보다 잘 충족시킨다.



(52) CPC특허분류

C07D 405/10 (2013.01)

C07D 405/14 (2013.01)

C07D 413/10 (2013.01)

H01L 51/0061 (2013.01)

H01L 51/0069 (2013.01)

H01L 51/0073 (2013.01)

C09K 2211/1033 (2013.01)

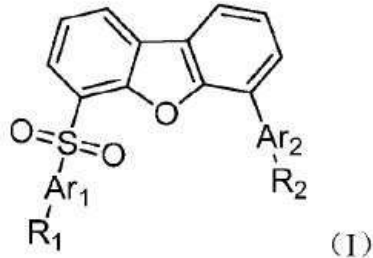
명세서

청구범위

청구항 1

4-설퍼 설편 아릴 디벤조퓨란을 함유하는 양극성 물질에 있어서,

식 (I) 구조를 갖는 화합물이고,



여기에서, Ar₁ 및 Ar₂는 5 내지 15개 고리 원자를 갖는 아릴(aryl) 또는 헤테로아릴(heteroaryl) 또는 축합 고리 아릴을 나타내고, R₁ 및 R₂는 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, R₁ 및 R₂ 중 적어도 하나는 알킬 치환 또는 미치환된 아크리디닐, 페노티아지닐, 페녹사지닐, 카르바졸, 인데노카르바졸, 디페닐아민 또는 기타 방향족 디페닐아민 유도체이며, 여기에서 방향족 그룹 중의 헤테로 원자는 N, O인 것을 특징으로 하는 4-설퍼 설편 아릴 디벤조퓨란을 함유하는 양극성 물질.

청구항 2

제1항에 있어서,

여기에서, Ar₁ 및 Ar₂는 6 내지 14개 고리 원자를 갖는 아릴 또는 축합 고리 아릴을 나타내고, R₁ 및 R₂는 수소, C1-C4 알킬 치환 또는 미치환된 아크리디닐, 페노티아지닐, 페녹사지닐, 카르바졸, 인데노카르바졸, 디페닐아민 또는 기타 방향족 디페닐아민 유도체인 것을 특징으로 하는 양극성 물질.

청구항 3

제2항에 있어서,

여기에서, Ar₁ 및 Ar₂는 페닐렌(phenylene), 나프틸렌(naphthylene), 비페닐렌(biphenylene), 터페닐렌(terphenylene)이고, R₁은 독립적으로 수소를 나타내고, R₂는 C1-C4 알킬 치환 또는 미치환된 아크리디닐, 페노티아지닐, 페녹사지닐, 카르바졸, 인데노카르바졸, 디페닐아민 또는 기타 방향족 디페닐아민 유도체인 것을 특징으로 하는 양극성 물질.

청구항 4

제3항에 있어서,

여기에서, Ar₁ 및 Ar₂는 페닐렌, 나프틸렌이고, R₁은 독립적으로 수소를 나타내고, R₂는 아크리디닐, 카르바졸 또는 인데노카르바졸인 것을 특징으로 하는 양극성 물질.

청구항 5

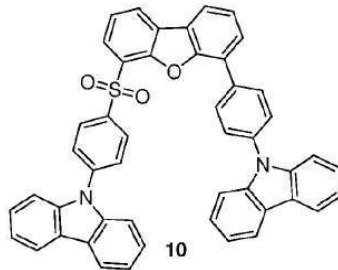
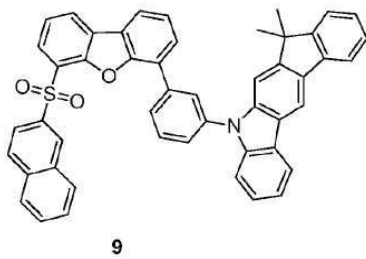
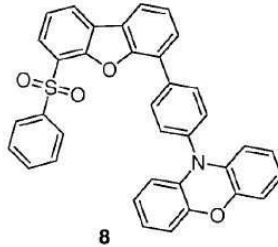
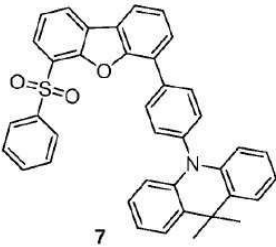
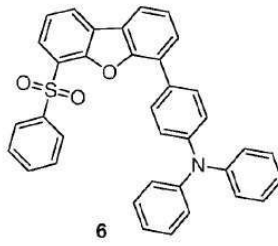
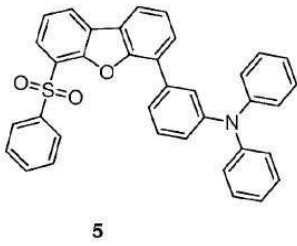
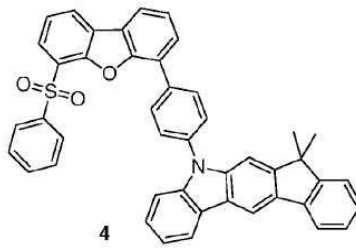
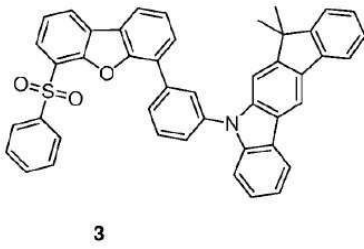
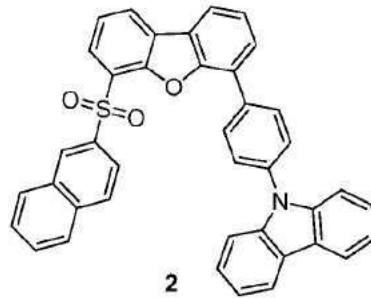
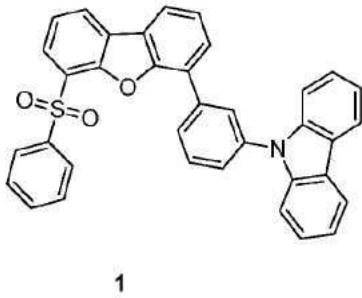
제4항에 있어서,

여기에서, Ar₁은 페닐렌, 나프틸렌이고, Ar₂는 페닐렌이고, R₁은 독립적으로 수소를 나타내고, R₂는 카르바졸 또는 인데노카르바졸인 것을 특징으로 하는 양극성 물질.

청구항 6

제1항에 있어서,

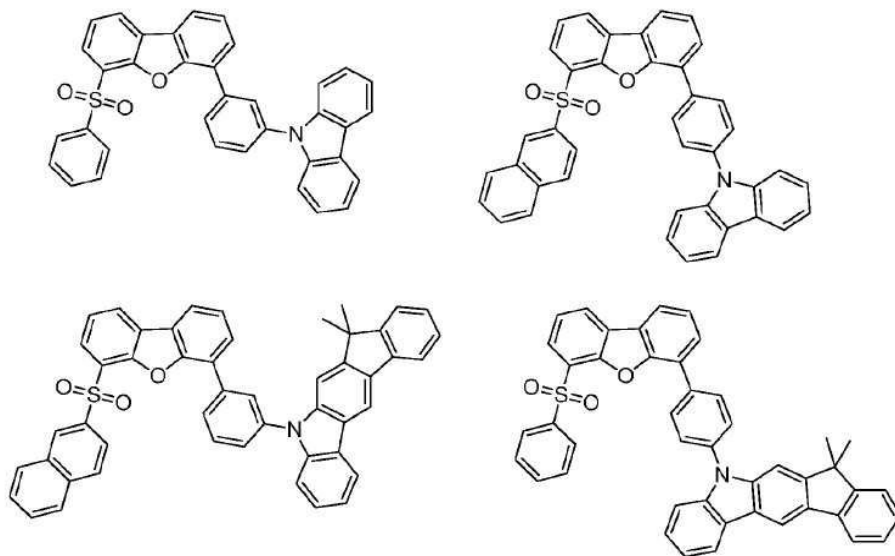
식 (I)이 하기 구조 중 하나인 것을 특징으로 하는 양극성 물질.



청구항 7

제6항에 있어서,

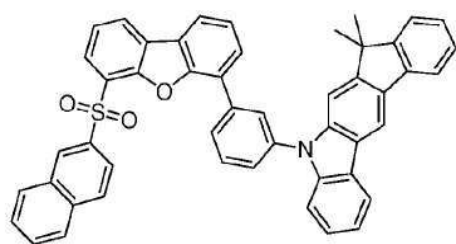
식 (I)이 하기 구조 중 하나인 것을 특징으로 하는 양극성 물질.



청구항 8

제7항에 있어서,

식 (I)이 하기 구조인 것을 특징으로 하는 양극성 물질.



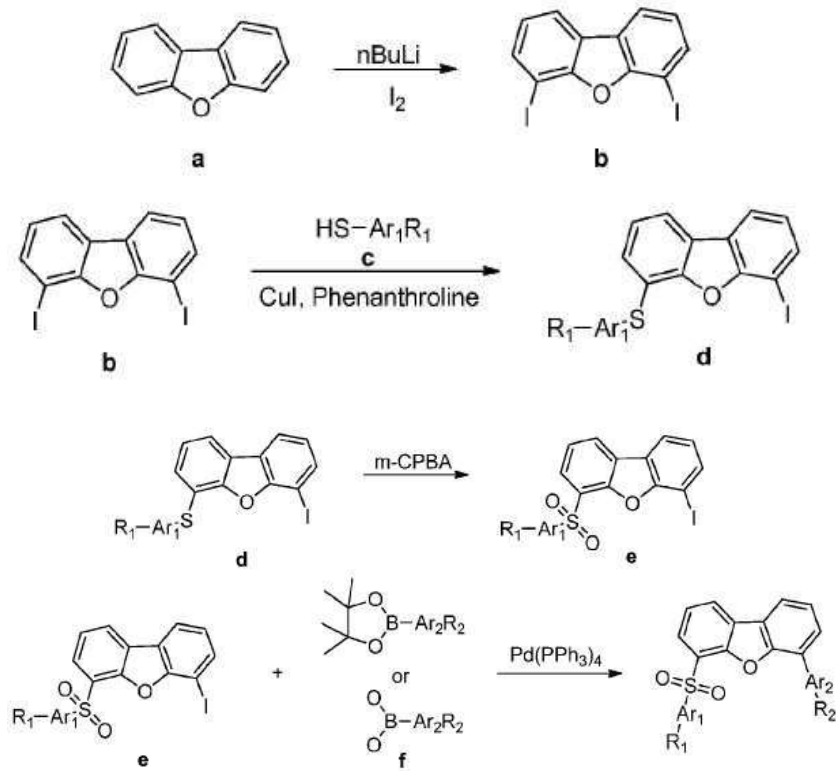
청구항 9

디벤조퓨란(a)을 n-부틸리튬 조건 하에서 리튬염으로 형성한 후, 요오드화하여 4,6-디아이오도디벤조퓨란(b)을 수득하고, 다시 치환 또는 비치환된 아릴 티오페놀 또는 헤테로아릴 티오페놀 또는 축합 고리 아릴 티오페놀 (c)과 Ullmann 반응을 통해 티오에테르 중간체(d)를 수득하는 단계;

요오드화된 티오에테르 중간체를 산화시켜 요오드화된 설폰 화합물(e)을 수득하는 단계; 및

마지막으로 설폰 화합물(e)과 치환 또는 비치환된 아릴 보론산/보레이트 에스테르 또는 헤테로아릴 보론산/보레이트 에스테르 또는 축합 고리 아릴 보론산/보레이트 에스테르(f)는 팔라듐 촉매된 Suzuki 반응을 통해 상기 양극성 호스트 물질을 수득하는 단계를 포함하고,

여기에서 그 반응식이 하기와 같은 것을 특징으로 하는 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 양극성 물질의 제조 방법.



청구항 10

유기 전계 발광 소자에 있어서,

음극, 양극 및 유기층을 포함하고, 상기 유기층은 정공수송층, 정공차단층, 전자수송층 및 발광층 중 하나 이상이고, 상기 유기층의 물질은 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 양극성 물질인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 유기층의 총 두께가 1 내지 1000nm이고, 상기 유기층이 증착 또는 스핀 코팅에 의해 박막으로 형성될 수 있는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 12

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

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 신규한 양극성 호스트 물질에 관한 것으로, 유기 발광 물질의 기술 분야에 속하며, 더욱 상세하게는 4-설퍼 설푼 아릴 디벤조퓨란(4-sulphur sulphone aryl dibenzofuran)을 함유하는 광전 물질 및 이의 응용에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기 발광 다이오드(OLED)는 능동 발광, 빠른 반응 속도, 낮은 에너지 소비, 높은 휘도, 넓은 시야각 및 유연성 등의 특성을 가지고 있어 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 1:3이

므로 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 있어 내부 양자 효율이 100%에 도달할 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 유기 호스트 물질에 도핑시키는데, 예를 들어 양극성 호스트 물질에 도핑시키면 캐리어 주입의 균형을 더 잘 잡을 수 있다. 호스트 물질은 안정적인 전하 캐리어 및 충분히 높은 삼중항 에너지를 제공할 수 있으며, 이는 고성능 인광 소자를 얻기 위한 중요한 전제 조건이다. 명확하게 평행한 전자 전도 및 정공 전도 그룹을 갖는 일부 화합물의 경우 일정한 짧은 거리 분자 질서를 가지며, 그 분자 간 $\pi-\pi$ 상호작용으로 인해 전하가 빠르게 전달될 수 있다고 보고된 바 있다. 또한 열 활성 지연 형광 특성을 갖는 물질도 인광 소자의 호스트에 응용되는데, 열 활성 지연 형광 물질은 단일항-삼중항 에너지 준위차가 비교적 작아 삼중항 엑시톤이 단일항으로 역계간 교환되고 다시 Förster 공명 에너지 전달(FRET)에 의해 게스트 물질로 전달되어, 발광층의 삼중항 엑시톤 농도가 낮아지고 소자의 성능도 개선된다. 열 활성 지연 형광 물질은 단일항 에너지 준위뿐만 아니라 삼중항 에너지 준위도 높아 캐리어 주입 및 전송 능력이 균형을 이루며 전자 전도 및 정공 전도 그룹을 가지고 있기 때문에 인광 물질의 호스트로 적합하다. 따라서 고효율 유기 발광 다이오드를 위해서는 캐리어 평형 전송 능력이 있는 호스트 물질을 개발하는 것이 상당히 중요하다.

[0003]

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

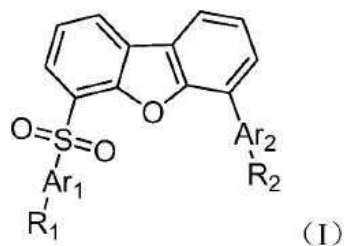
[0004]

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 물질을 제공하며, 상기 물질은 4-설퍼 설펜 아릴 디벤조퓨란(4-sulphur sulphone aryl dibenzofuran)를 중심 코어로, 특정 배열로 정공 전도 작용을 나타내는 그룹을 연결하는데, 예를 들어 디페닐아민(diphenylamine), 카르바졸(carbazole), 아크리딘(acridine), 기타 방향성 디페닐아민 등 유도체가 있다.

과제의 해결 수단

[0005]

4-설퍼 설펜 아릴 디벤조퓨란을 함유하는 양극성 물질은 식 (I) 구조를 갖는 화합물이다.



[0006]

[0007]

여기에서 Ar_1 및 Ar_2 는 5 내지 15개 고리 원자를 갖는 아릴(aryl) 또는 헤테로아릴(heteroaryl) 또는 축합 고리 아릴을 나타내고, R_1 및 R_2 는 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_1 및 R_2 중 적어도 하나는 알킬 치환 또는 미치환된 아크리디닐, 페노티아지닐, 페녹사지닐, 카르바졸, 인데노카르바졸, 디페닐아민 또는 기타 방향족 디페닐아민 유도체이며, 여기에서 방향족 그룹 중의 헤테로 원자는 N, O이다.

[0008]

바람직하게는, 여기에서, Ar_1 및 Ar_2 는 6 내지 14개 고리 원자를 갖는 아릴 또는 축합 고리 아릴을 나타내고, R_1

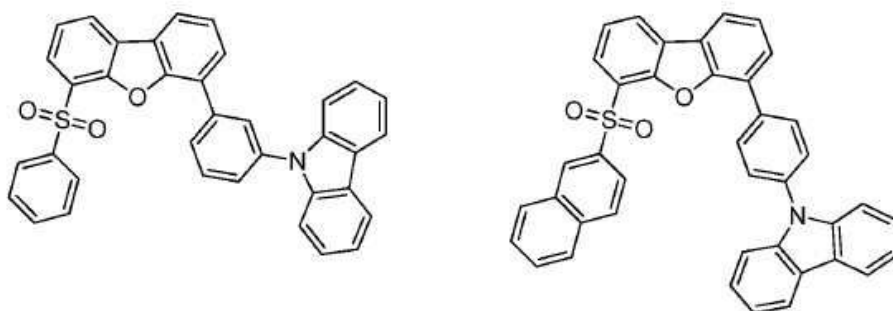
및 R₂는 수소, C1-C4 알킬 치환 또는 미치환된 아크리디닐, 페노티아지닐, 페녹사지닐, 카르바졸, 인데노카르바졸, 디페닐아민 또는 기타 방향족 디페닐아민 유도체이다.

[0009] 바람직하게는, 여기에서, Ar₁ 및 Ar₂는 페닐렌(phenylene), 나프틸렌(naphthylene), 비페닐렌(biphenylene), 터페닐렌(terphenylene)이고, R₁은 독립적으로 수소를 나타내고, R₂는 C1-C4 알킬 치환 또는 미치환된 아크리디닐, 페노티아지닐, 페녹사지닐, 카르바졸, 인데노카르바졸, 디페닐아민 또는 기타 방향족 디페닐아민 유도체이다.

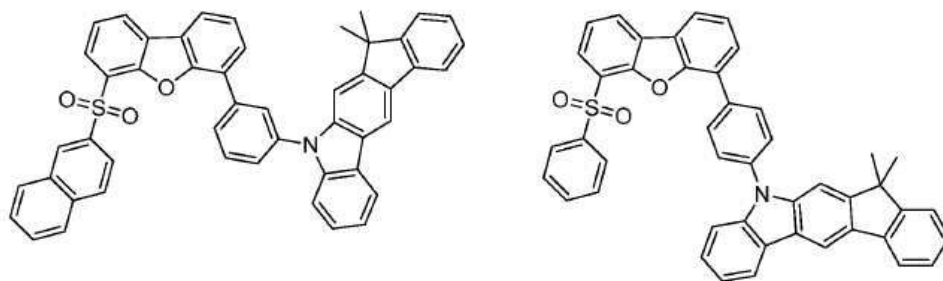
[0010] 바람직하게는, 여기에서, Ar₁ 및 Ar₂는 페닐렌, 나프틸렌이고, R₁은 독립적으로 수소를 나타내고, R₂는 아크리디닐, 카르바졸 또는 인데노카르바졸이다.

[0011] 여기에서, Ar₁은 페닐렌, 나프틸렌이고, Ar₂는 페닐렌이고, R₁은 독립적으로 수소를 나타내고, R₂는 카르바졸 또는 인데노카르바졸이다.

[0012] 바람직하게는, 식 (I)의 화합물은 하기 나열된 구조의 화합물이다.



[0013]



[0014]

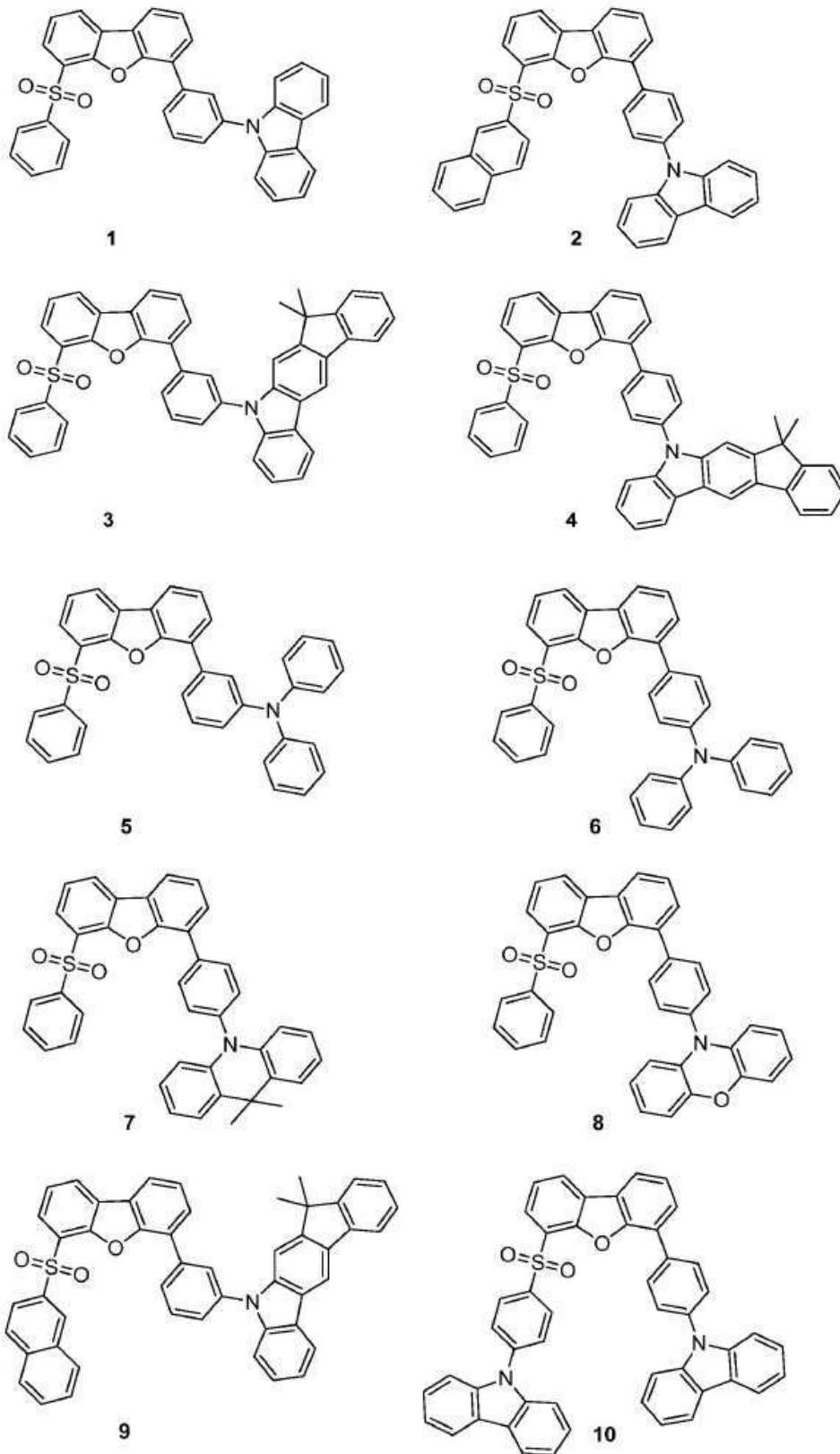
[0015] 유기 전계 발광 다이오드 소자는 음극, 양극 및 유기층을 포함하고, 상기 유기층은 정공수송층, 정공차단층, 전자수송층, 발광층 중 하나 이상이다. 상기 유기층은 수요에 따르며 이러한 유기층에 각층이 반드시 존재할 필요는 없다.

[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.

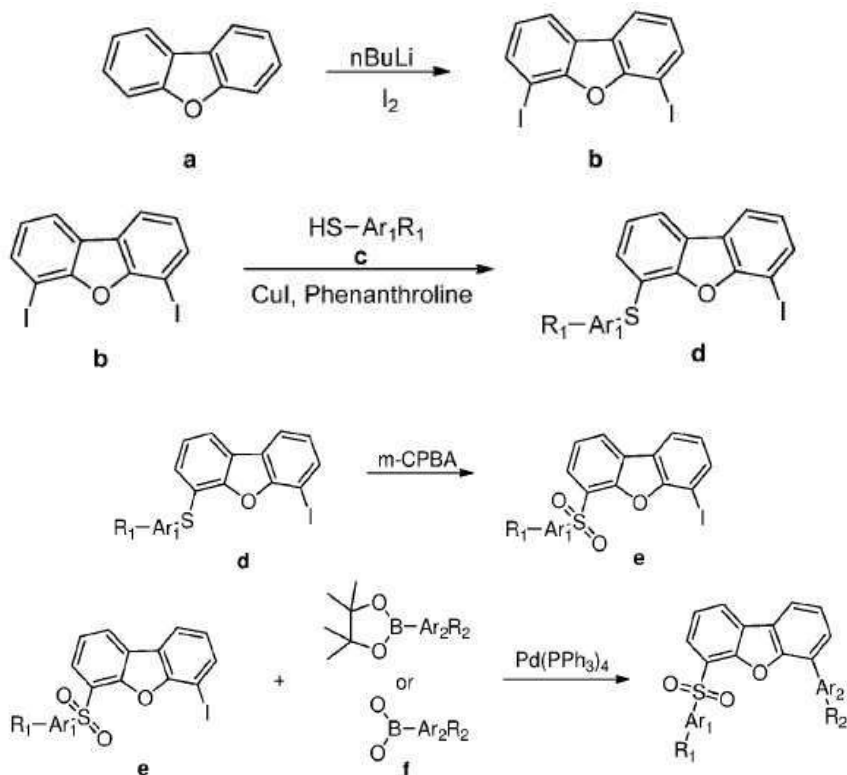


[0021]

[0022] 상기 양극성 호스트 물질을 제조하는 방법은 하기 제조 단계를 포함한다.

[0023] 먼저 디벤조퓨란(dibenzofuran)(a)을 n-부틸리튬(n-butyllithium) 조건 하에서 리튬염으로 형성한 후, 요오드화하여 4,6-디아요도디벤조퓨란(4,6-diiododibenzo furan)(b)을 수득하고, 다시 치환 또는 비치환된 아릴 티오펜올(aryl thiophenol)(c)과 Ullmann 반응을 통해 티오에테르(thioether) 중간체(d)를 수득하고; 할로겐화된 티오에테르 중간체를 산화시켜 할로겐화된 설포(sulfone) 화합물(e)을 수득하며; 마지막으로 할로겐화된 설포

화합물(e)과 치환 또는 비치환된 아릴 보론산(arylboronic acid)/보레이트 에스테르(borate ester)(f) 등은 팔라듐 촉매된(palladium-catalyzed) Suzuki 반응을 통해 상기 양극성 호스트 물질을 수득한다.



발명의 효과

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

도 1은 화합물 9의 DSC 곡선이다.

도 2는 본 발명의 소자 구조도이다.

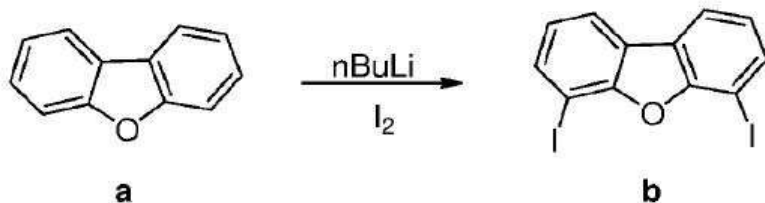
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

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

실시예 1

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

합성 경로는 하기와 같다.

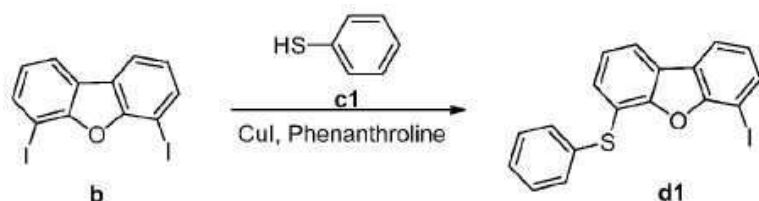


구체적인 합성 단계는 하기와 같다.

[0034] 디벤조퓨란(8.41g, 50mmol)을 칭량하여 3구 플라스크에 첨가하고 질소로 보호하며, 건조 에테르(150mL)를 첨가하고, 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, I₂의 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran) 용액(38g, 150mmol)을 천천히 점적하고, 점적이 완료되면 실온에서 4시간 동안 교반한다. 반응이 종료되면 10% NaHSO₃ 용액(100 mL)을 첨가하고 추출하여 층을 분리하며, 무기상은 디클로로메탄(dichloromethane)을 이용해 추출하고(3*50mL), 유기상을 수집하며, 무수 MgSO₄로 건조하고 용액을 스핀 건조시켜 조생성물을 수득한 후, 에탄올 펄핑(ethanol pulping)을 수행하고 추출, 여과 및 건조시켜 14g의 백색 고체를 수득하였다. 수율은 67%이다.

[0035] (2) 4-요오도-6-비스(페닐티오)디벤조[b, d]퓨란(d1)(4-iodo-6-bis(phenylthio) dibenzo[b, d]furan(d1))의 합성

[0036] 합성 경로는 하기와 같다.



[0037]

[0038] 구체적인 합성 단계는 하기와 같다.

[0039] 4,6-디아요오도디벤조퓨란(b)(4.2g, 10mmol), 티오펜올(thiophenol)(0.55g, 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, n-헥산(n-hexane)을 용리제로 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 1.8g의 백색 고체를 수득하였다. 수율은 44.8%이다.

[0040] (3) 4-요오도-6-(페닐설폰닐)디벤조[b, d]퓨란(e1)(4-iodo-6-(phenyl sulfonyl)dibenzo[b, d]furan(e1))의 합성

[0041] 합성 경로는 하기와 같다.



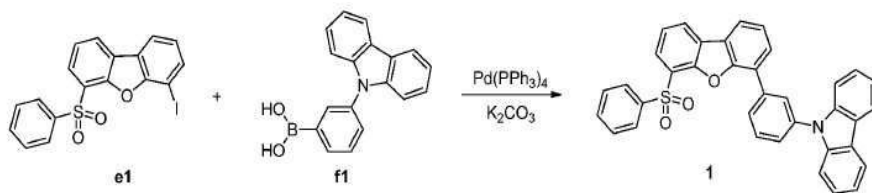
[0042]

[0043] 구체적인 합성 단계는 하기와 같다.

[0044] 4-요오도-6-(페닐티오)디벤조[b, d]퓨란(d1)(1g, 2.49mmol)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% NaHSO₃ 용액 50mL를 첨가하고 디클로로메탄(3*50mL)으로 추출한 후 유기층을 합쳐 Na₂CO₃ 용액으로 세정하고 무수 황산마그네슘으로 건조시키고, 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 추출 여과 후 건조시켜 0.7g의 백색 고체를 수득하였다. 수율은 64.8%이다.

[0045] (4) 9-[3-(6-(페닐설폰닐)디벤조[b, d]퓨란-4-일)페닐]-9H-카르바졸(1)(9-[3-(6-(phenylsulfonyl)dibenzo[b, d]furan-4-yl)phenyl]-9H-carbazole(1))의 합성

[0046] 합성 경로는 하기와 같다.



[0047]

[0048] 구체적인 합성 단계는 하기와 같다.

[0049] 4-요오도-6-(페닐설폰닐)디벤조[*b*, *d*]퓨란(e1)(0.6g, 1.38mmol), 3-(9H-카르바졸)-9-일-페닐보론산(3-(9H-carbazole)-9-yl-phenylboronic acid)(f1)(0.4g, 1.38mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(tetrakis(triphenyl phosphine)palladium)(0.08g, 0.07mmol), 탄산칼륨(0.48g, 3.45mmol)을 칭량하여 50mL 플라스크에 넣고, 디옥산(dioxane) 10mL, 정제수 2mL를 첨가하며, 가스를 추출하여 질소로 교체하여 보호하고, 온도를 100℃까지 올려 10시간 동안 반응시킨다. 반응이 종료되면 물 20mL를 첨가하고, 디클로로메탄으로 추출하며(3*20mL), 디클로로메탄: *n*-헥산(*n*-hexane)=2:1을 용리액으로 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 0.66g의 백색 고체를 수득하였다. 수율은 86.9%이다.

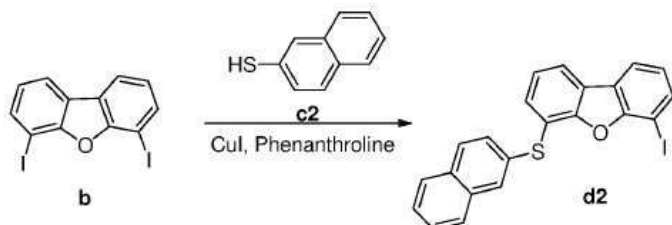
[0050] 생성물 감정 데이터는 하기와 같다.

[0051] ^1H NMR(400MHz, CDCl_3) δ =8.45(d, J =8.0Hz, 2H), 8.08(s, 1H), 8.03(d, J =8.0Hz, 2H), 7.89-7.66(m, 8H), 7.53-7.46(m, 6H), 7.45-7.36(m, 4H)ppm. Ms(ESI: Mz 550)(M+1)

[0052] 실시예 2

[0053] (1) 4-요오도-6-(나프탈렌-2-티오)디벤조[*b*, *d*]퓨란(d2)(4-iodo-6-(naphthalene-2-thio)dibenzo[*b*, *d*]furan(d2))의 합성

[0054] 합성 경로는 하기와 같다.



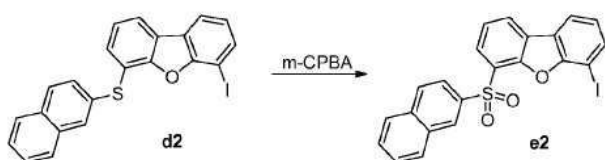
[0055]

[0056] 구체적인 합성 단계는 하기와 같다.

[0057] 4,6-다이오도디벤조퓨란(b)(4.2g, 10mmol), 2-나프탈렌티올(2-naphthalene thiol)(0.8g, 5mmol), CuI(0.48g, 2.5mmol), 페난트롤린(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 깔때기로 여과하고, 용매를 스핀 건조하고, *n*-헥산을 용리액으로 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 2.1g의 백색 고체를 수득하였다. 수율은 46.5%이다.

[0058] (2) 4-요오도-6-(나프탈렌-2-설폰닐)디벤조[*b*, *d*]퓨란(e2)(4-iodo-6-(naphthalene-2-sulfonyl)dibenzo[*b*, *d*]furan(e2))의 합성

[0059] 합성 경로는 하기와 같다.



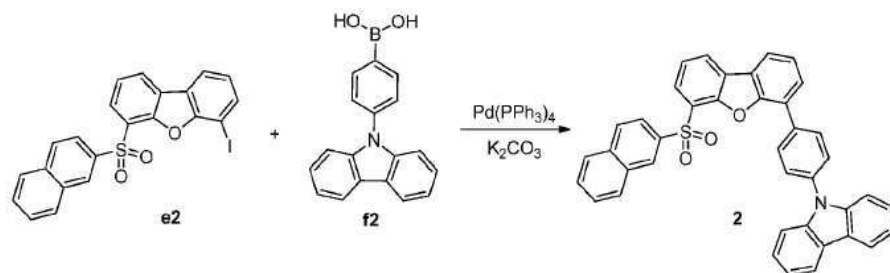
[0060]

[0061] 구체적 합성 단계는 하기와 같다.

[0062] 4-요오도-6-(나프탈렌-2-티오)디벤조[*b*, *d*]퓨란(d2)(2g, 4.42mmol)을 칭량하여 플라스크에 넣고, 디클로로메탄을 용해시키며, 반응 시스템을 얼음조에 넣고 2.2당량의 *m*-클로로퍼옥시벤조익 액시드를 천천히 첨가하여 실온에서 24시간 동안 반응시킨다. 반응이 종료되면, 5% NaHSO₃ 용액 50mL를 첨가하고 디클로로메탄(3*50mL)으로 추출한 후 유기층을 합쳐 Na₂CO₃ 용액으로 세정하고 무수 황산마그네슘으로 건조시킨다. 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 추출 및 여과 후 건조시켜 2g의 백색 고체를 수득하였다. 수율은 93.5%이다.

[0063] (3) 9-[4-(6-(나프탈렌-2-설폰일)디벤조[*b*, *d*]퓨란-4-일)페닐]-9H-카르바졸 (2)(9-[4-(6-(naphthalene-2-sulfonyl)dibenzo[*b*, *d*]furan-4-yl)phenyl]-9H-carbazole (2))의 합성

[0064] 합성 경로는 하기와 같다.



[0065]

[0066] 구체적 합성 단계는 하기와 같다.

[0067] 4-요오도-6-(나프탈렌-2-설폰일)디벤조[*b*, *d*]퓨란(e2)(1.2g, 2.76mmol), 4-(9H-카르바졸)-9-일-페닐보론산(f2)(0.8g, 2.76mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀) 팔라듐(0.16g, 0.14mmol), 탄산칼륨(1g, 6.9mmol)을 칭량하여 50mL 플라스크에 넣고, 디옥산 20mL, 정제수 4mL를 첨가하며, 가스를 추출하여 질소로 교체하여 보호하고, 온도를 100℃ 까지 올려 10시간 동안 반응시킨다. 반응이 완료되면 물 20mL를 첨가하고, 디클로로메탄으로 추출하며(3*20mL), 디클로로메탄: *n*-헥산(*n*-hexane)=2:1을 용리액으로 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 1.3g의 백색 고체를 수득하였다. 수율은 86.1%이다.

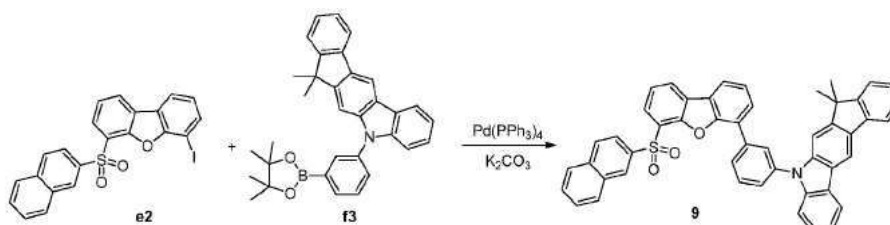
[0068] 생성물 감정 데이터는 하기와 같다.

[0069] ¹H NMR(400MHz, CDCl₃) δ=8.78(s, 1H), 8.20(d, *J*=8.0Hz, 1H), 8.06(d, *J*=8.0Hz, 1H), 7.96-7.92(m, 7H), 7.76-7.53(m, 6H), 7.46-28(m, 9H)ppm. Ms(ESI: *Mz* 550)(*M*+1)

[0070] 실시예 3

[0071] (1) 7,7-디메틸-5-(3-(6-나프탈렌-2-설폰일)디벤조[*b*, *d*]퓨란-4-일)페닐)-5,7- 디하이드로인덴노[2,1-*b*]카르바졸(9)(7,7-dimethyl-5-(3-(6-naphthalene-2-sulfonyl)dibenzo[*b*, *d*]furan-4-yl)phenyl)-5,7-dihydroindeno[2,1-*b*]carbazole(9))의 합성

[0072] 합성 경로는 하기와 같다.



[0073]

[0074] 구체적 합성 단계는 하기와 같다.

[0075] 4-요오도-6-(페닐설폰일)디벤조[*b*, *d*]퓨란(e2)(1.21g, 2.5mmol), f3(1.21g, 2.5mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀) 팔라듐(0.14g, 0.12mmol), 탄산칼륨(0.86g, 6.25mmol)을 칭량하여 50mL 플라스크에 넣고, 디옥산 20mL, 정제수 4mL를 첨가하며, 가스를 추출하여 질소로 교체하여 보호하고, 온도를 100℃까지 올려 10시간 동안 반응시킨다. 반응이 완료되면 물 20mL를 첨가하고, 디클로로메탄으로 추출하며(3*20mL), 실리카겔 컬럼 크로마토그

래피로 분리하여 1.32g의 백색 고체를 수득하였다. 수율은 73.7%이다.

[0076] 생성물 감정 데이터는 하기와 같다.

[0077] Ms(ESI:Mz 716)(M+1)

[0078] 실시예 4

[0079] 유리 전이 온도 테스트:

[0080] 질소 보호 하에서 20℃/min의 가열 및 냉각 속도로 시차주사 열량 측정법(DSC)을 이용해 화합물 9의 유리 전이 온도를 테스트한다. 측정된 화합물 9의 유리 전이 온도 T_g 는 98.9℃이다(도 1). 문헌에 보고된 CBP의 유리 전이 온도는 62℃에 불과하다.

[0081] 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.

[0082] 실시예 5

[0083] 유기 전계 발광 소자의 제조

[0084] 소자 구조는 ITO/HATCN(5nm)/TAPC(50nm)/화합물 9:Ir(ppy):(4wt%, 20nm)/TmPyPb(50nm)/LiF(1nm)/AL(100nm)이다.

[0085] 소자의 제조 방식은 하기와 같으며 도 2를 참조한다.

[0086] 먼저, 투명 전도성 ITO 유리 기판(10과 20 포함)을 순차적으로 세정제 용액, 탈이온수, 에탄올, 아세톤, 탈이온수로 세정한 후, 다시 산소 플라즈마로 30초간 처리한다.

[0087] 그 후, ITO 상에 5nm 두께의 HATCN을 정공주입층(30)으로 증착한다.

[0088] 그 후, 정공주입층 상에 50nm 두께의 TAPC를 증착시켜 정공수송층(40)으로 사용한다.

[0089] 그 후, 정공수송층 상에 20nm 두께의 화합물 9:Ir(ppy):(4wt%)를 증착하여 발광층(50)으로 사용한다.

[0090] 그 후, 발광층 상에 50nm 두께의 TmPyPb를 증착하여 정공수송층(60)으로 사용한다.

[0091] 그 후, 전자수송층 상에 1nm 두께의 LiF를 증착하여 전자주입층(70)으로 사용한다.

[0092] 마지막으로, 전자주입층 상에 100nm 두께의 알루미늄을 증착하여 음극(80)으로 사용한다.

[0093] 비교예

[0094] 전계 발광 소자의 제조

[0095] 소자 구조는 ITO/HATCN(5nm)/TAPC(50nm)/CBP:Ir(ppy):(4wt%, 20nm)/TmPyPb(50nm)/LiF(1nm)/AL(100nm)이다.

[0096] 방법은 실시예 4와 동일하나, 일반적으로 시판되는 화합물 CBP를 호스트 물질로 사용하여 비교를 위한 전계 발광 유기 반도체 다이오드 소자를 제조한다.

[0097] 실험에 따르면, 본 발명의 양극성 호스트 물질로 제조된 전계 발광 소자는 20mA/cm²의 전류 밀도에서 전압이 7.8V, 휘도가 6849cd/m², 전류 효율이 34.25cd/A, 전력 효율이 13.83lm/W, 외부 양자 효율 EQE가 10.12%이나, 시판되는 호스트 CBP로 제조된 전계 발광 소자는 동일한 전류 밀도에서 전압이 7.71V, 휘도가 5845cd/m², 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 17% 높고 외부 양자 효율이 19% 높기 때문에, 소자의 안정성을 더욱 향상시킬 수 있고 호스트 물질에 대한 유기 발광 다이오드의 요건을 보다 잘 충족시킨다.

부호의 설명

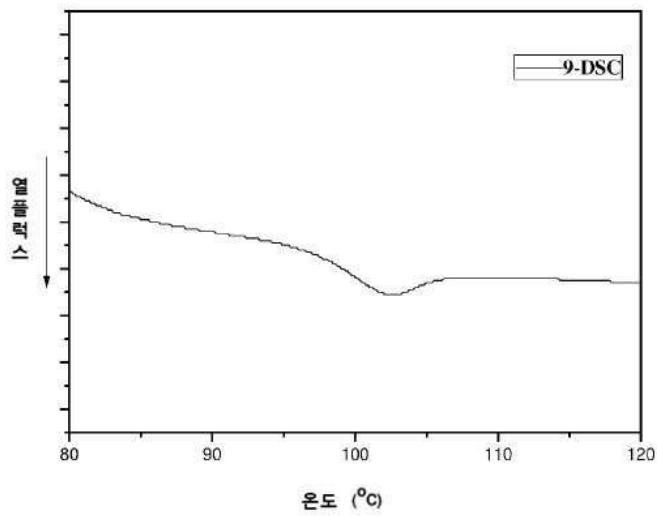
[0098] 10: 유리 기판

20: 양극

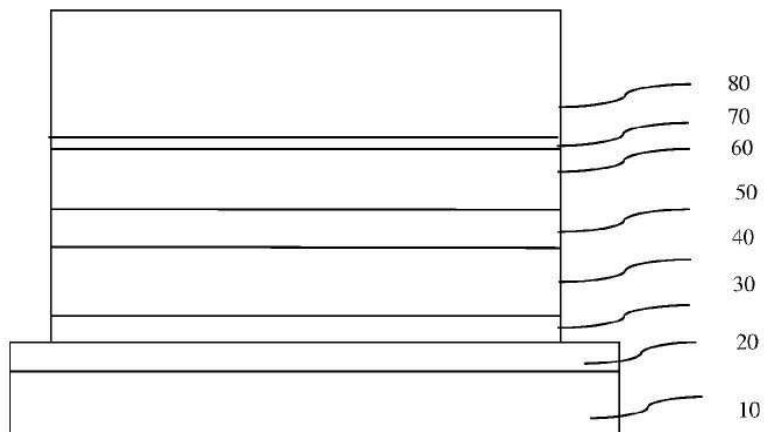
- 30: 정공주입층
- 40: 정공수송층
- 50: 발광층
- 60: 전자수송층
- 70: 전자주입층
- 80: 음극

도면

도면1



도면2



专利名称(译)	含4-硫磺芳基二苯并呋喃的光电材料及其应用		
公开(公告)号	KR1020200055093A	公开(公告)日	2020-05-20
申请号	KR1020207011735	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 C07D405/10 C07D405/14 C07D413/10 H01L51/00		
CPC分类号	C09K11/06 C07D307/91 C07D405/10 C07D405/14 C07D413/10 H01L51/0061 H01L51/0069 H01L51/0073 C09K2211/1033		
代理人(译)	李贞贤		
优先权	201711344679.6 2017-12-15 CN		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

提供一种含有4-硫磺芳基二苯并呋喃的光电材料及其用途，基于4-硫磺芳基二苯并呋喃的特定布置的双极材料以及具有式(I)表示的结构的化合物，其中Ar₁和Ar₂表示含有5-15个环原子的芳基或杂芳基或稠环芳基；R₁和R₂代表a噻基，吩噻嗪基，吩恶嗪，咔唑，茚并咔唑，二苯胺或其他被烷基或未被取代的芳族二苯胺衍生物，氢，卤素和C1-C4烷基；R₁和R₂中的至少一个是a噻基，吩噻嗪基，吩恶嗪，咔唑，茚并咔唑，二苯胺或其他被烷基取代或未被取代的芳族二苯胺衍生物。该化合物具有比常规主体材料CBP更高的玻璃化转变温度，从而显著改善了主体材料的热稳定性，并且更好地满足了有机发光二极管对主体材料的要求。

