



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년08월06일
(11) 등록번호 10-2008034
(24) 등록일자 2019년07월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) C07D 403/04 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7003436
(22) 출원일자(국제) 2012년06월29일
심사청구일자 2017년01월25일
(85) 번역문제출일자 2014년02월10일
(65) 공개번호 10-2014-0072021
(43) 공개일자 2014년06월12일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2012/002752
(87) 국제공개번호 WO 2013/007348
국제공개일자 2013년01월17일
(30) 우선권주장
11005644.7 2011년07월11일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2001166518 A*
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 16 항

(73) 특허권자
메르크 파텐트 게엠베하
독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세 250
(72) 발명자
루데망 오렐리
독일 60322 프랑크푸르트 암 마인 레르스너슈트라쎄 24
쥘리아르프 알리스
독일 60311 프랑크푸르트 암 마인 쿠르트-슈마허-슈트라쎄 3
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

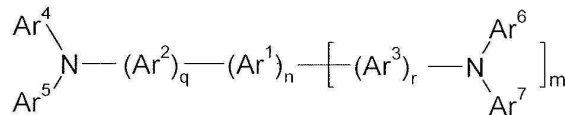
심사관 : 송이화

(54) 발명의 명칭 **유기 전계발광 소자용 화합물**

(57) 요약

본 발명은 가교가능한 화합물, 이들 화합물로부터 수득된 가교된 화합물, 및 이의 제조 방법에 관한 것이다. 또한 본 발명은 전자 소자에서의 이들 화합물의 용도 및 상응하는 전자 소자에 관한 것이다.

대표도 - 도1



화학식 (1)

(72) 발명자

하이여 안나

독일 55118 마인츠 가르텐펠트슈트라쎄 6

게르하르트 안야

독일 63329 에겔스바흐 임 브뤼클 101

요슈텐 도미니크

독일 60487 프랑크푸르트 암 마인 암 바인가르텐 7

하일 홀거

독일 60389 프랑크푸르트 암 마인 할가르텐슈트라쎄 61

에게 파브리스

독일 64293 다름슈타트 파르쿠스슈트라쎄 12

(56) 선행기술조사문헌

JP2007110097 A*

JP2008207520 A*

JP2011113650 A*

KR1020080074518 A*

KR1020130043169 A*

WO2008029652 A1*

JP2008294161 A*

KR1020100033265 A*

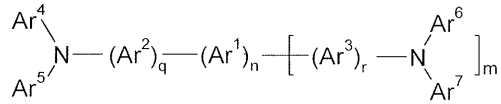
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

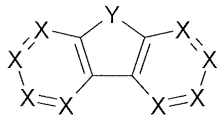
하기 화학식 (1) 의 화합물:



화학식 (1)

[식 중, 사용되는 기호 및 지수에는 하기 의미가 적용됨:

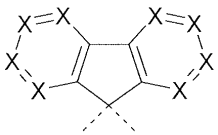
Ar¹ 은, 각 경우 동일하게 또는 상이하게, 하기 화학식 (2) 의 기이고,



화학식 (2)

(식 중, 화학식 (2) 의 구조는 임의의 원하는 위치에서 Ar² 및 Ar³ 에 연결되거나, 또는 추가의 Ar¹ 기에 연결됨),

Y 는 각 경우 동일하게 또는 상이하게, NR, O, S 또는 하기 화학식 (3) 의 기이고,

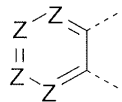


화학식 (3)

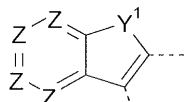
(식 중, 파선은 상기 기의 연결을 나타냄);

또는, Y 는 2 개의 인접 X 기가 함께 화학식 (4), (5) 또는 (6) 의 기를 나타내는 경우 CR₂ 를 또한 나타내고;

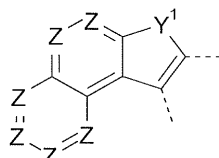
X 는 C 이고 (화학식 (2) 의 기가 이러한 X 를 통해 Ar² 또는 Ar³ 에 연결되거나 또는 Ar¹ 에 연결되는 경우) 또는 X 는 CR 이거나; 또는 2 개의 인접 X 기가 함께 하기 화학식 (4), (5) 또는 (6) 의 기를 나타내고,



화학식 (4)



화학식 (5)



화학식 (6)

(식 중, 파선은 상기 기의 연결을 나타냄);

Z 는 C 이고 (화학식 (4) 또는 화학식 (5) 또는 화학식 (6) 의 기가 이러한 X 를 통해 Ar² 또는 Ar³ 에 연결되거나 또는 Ar¹ 에 연결되는 경우), 또는 Z 는 CR 이고;

Y^1 는 각 경우 동일하게 또는 상이하게, CR_2 , NR , O 또는 S 이고;

Ar^2 , Ar^3 은 각 경우 동일하게 또는 상이하게, 1,2-페닐렌, 1,3-페닐렌 또는 1,4-페닐렌 (이는 하나 이상의 라디칼 R 에 의해 치환될 수 있음) 이고,

Ar^4 내지 Ar^7 은 각 경우 동일하게 또는 상이하게, 페닐, 오르쏘-, 메타- 또는 파라-바이페닐, 오르쏘-, 메타- 또는 파라-테르페닐, 선형 또는 분지형 쿼터페닐, 플루오레닐, 스피로바이플루오레닐 또는 카르바졸릴 (이는 하나 이상의 라디칼 R 에 의해 치환될 수 있음) 이고;

R 는 각 경우 동일하게 또는 상이하게, H , D , F , Cl , Br , I , $N(R^1)_2$, CN , NO_2 , $Si(R^1)_3$, $B(OR^1)_2$, $C(=O)R^1$, $P(=O)(R^1)_2$, $S(=O)R^1$, $S(=O)_2R^1$, OSO_2R^1 , 탄소수 1 내지 40 의 직쇄 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시 기 또는 탄소수 2 내지 40 의 알케닐 또는 알킬닐- 기 또는 탄소수 3 내지 40 의 분지형 또는 시클릭 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시- 기 (이의 각각은 하나 이상의 라디칼 R^1 에 의해 치환될 수 있고, 이때 하나 이상의 비인접 CH_2 기는 $R^1C=CR^1$, $C\equiv C$, $Si(R^1)_2$, $C=O$, $C=S$, $C=NR^1$, $P(=O)(R^1)$, SO , SO_2 , NR^1 , O , S 또는 $CONR^1$ 에 의해 대체될 수 있고, 이때 하나 이상의 H 원자는 D , F , Cl , Br , I 또는 CN 에 의해 대체될 수 있음), 또는 방향족 고리원자수 5 내지 60 의 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각 경우 하나 이상의 라디칼 R^1 에 의해 치환될 수 있음), 또는 방향족 고리원자수 5 내지 60 의 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시 기 (이는 하나 이상의 라디칼 R^1 에 의해 치환될 수 있음), 또는 방향족 고리원자수 5 내지 60 의 아르알킬 또는 헤테로아르알킬 기 (이는 하나 이상의 라디칼 R^1 에 의해 치환될 수 있음) 또는 방향족 고리원자수 10 내지 40 의 디아릴아미노 기, 디헤테로아릴아미노 기 또는 아릴헤테로아릴아미노- 기 (이는 하나 이상의 라디칼 R^1 에 의해 치환될 수 있음) 이고;

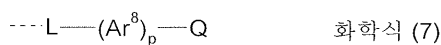
R^1 은 각 경우 동일하게 또는 상이하게, H , D , F 또는 탄소수 1 내지 20 의 지방족, 방향족 및/또는 헤테로방향족 탄화수소 라디칼 (이때 또한, 하나 이상의 H 원자는 F 에 의해 대체될 수 있음) 이고; 2 개 이상의 치환기 R^1 은 서로 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있고;

n 은 2, 3 또는 4 이고;

m 은 1 또는 2 이고;

q , r 은 각 경우 동일하게 또는 상이하게, 1 또는 2 이고;

2 개 이상의 Ar^4 내지 Ar^7 기는 각각 하기 화학식 (7) 의 기에 의해 치환되는 것을 특징으로 함:



(식 중:

L 은 각 경우 동일하게 또는 상이하게, 스페이서 기 또는 직접 결합이고;

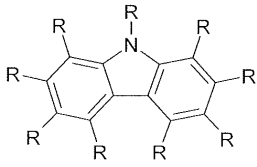
Ar^8 은 각 경우 동일하게 또는 상이하게, 방향족 고리원자수 5 내지 24 의 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 하나 이상의 라디칼 R 에 의해 치환될 수 있음) 이고;

Q 는 각 경우 동일하게 또는 상이하게, 가교가능한 기이고;

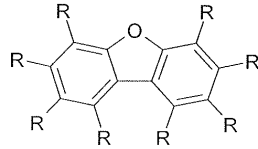
p 는 각 경우 동일하게 또는 상이하게, 0 또는 1 임].

청구항 2

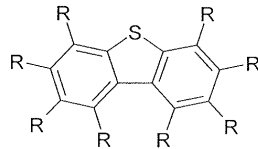
제 1 항에 있어서, Ar^1 기가 각 경우 동일하게 또는 상이하게, 화학식 (8) 내지 (25) 의 기로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물:



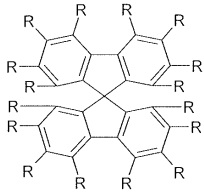
화학식 (8)



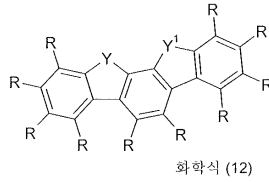
화학식 (9)



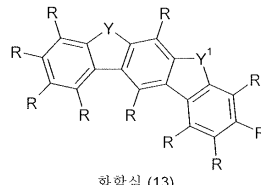
화학식 (10)



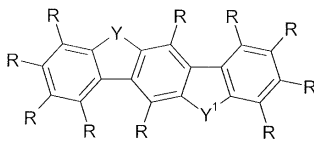
화학식 (11)



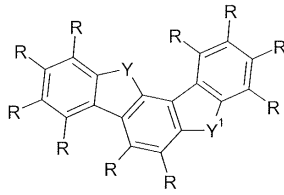
화학식 (12)



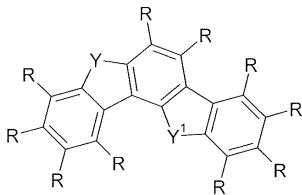
화학식 (13)



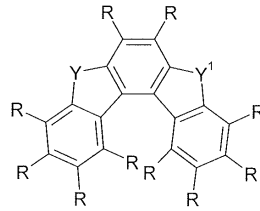
화학식 (14)



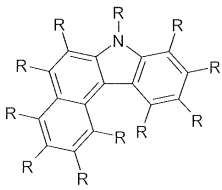
화학식 (15)



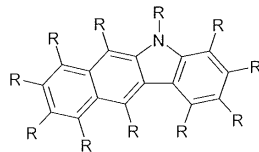
화학식 (16)



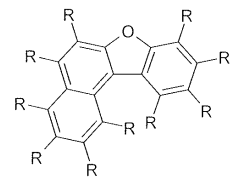
화학식 (17)



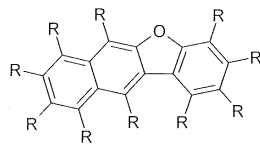
화학식 (18)



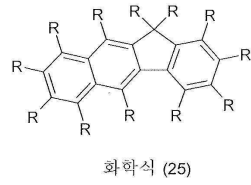
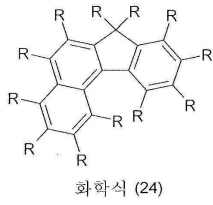
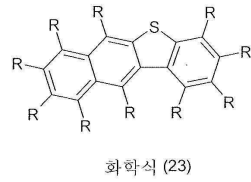
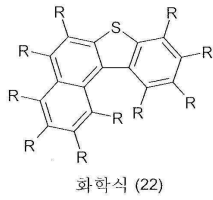
화학식 (19)



화학식 (20)



화학식 (21)



[식 중,

Y, Y¹ 및 R 은 제 1 항에 정의된 바와 같고,

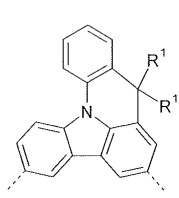
상기 구조가 Ar² 또는 Ar³ 또는 추가의 기 Ar¹ 에 결합되는 위치에서 라디칼 R 이 존재하지 않으며;

상기 기는 각각 임의의 원하는 위치를 통해 결합될 수 있음].

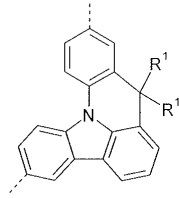
청구항 3

제 1 항에 있어서, Ar¹ 기가 각 경우 동일하게 또는 상이하게, 아래 화학식들의 구조로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물:

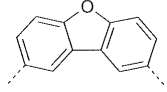




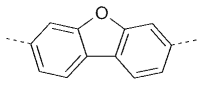
화학식 (8e)



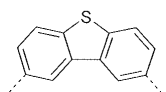
화학식 (8f)



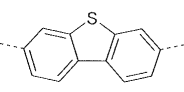
화학식 (9a)



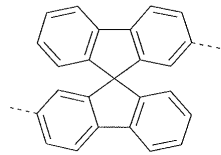
화학식 (9b)



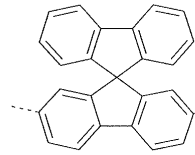
화학식 (10a)



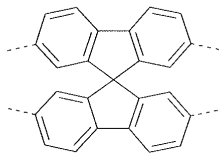
화학식 (10b)



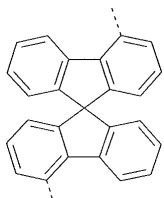
화학식 (11a)



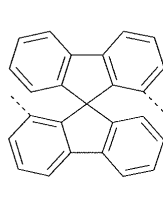
화학식 (11ba)



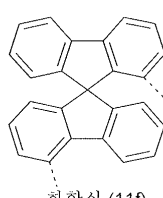
화학식 (11c)



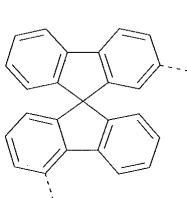
화학식 (11d)



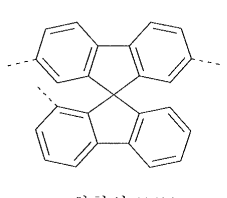
화학식 (11e)



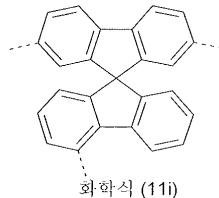
화학식 (11f)



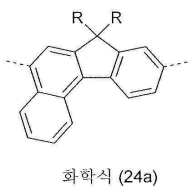
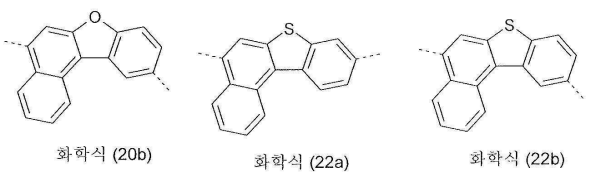
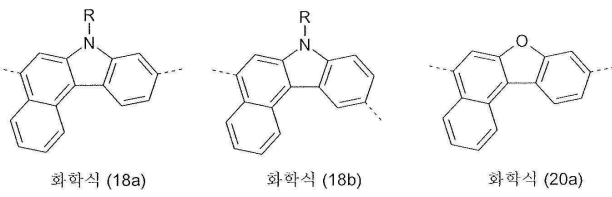
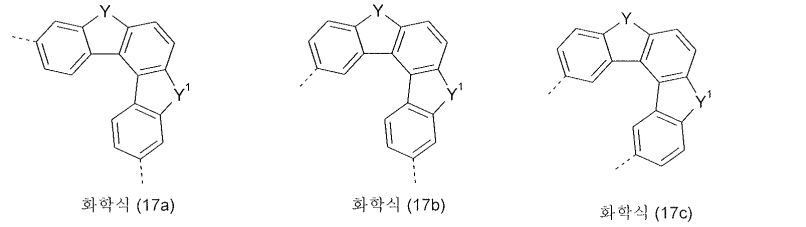
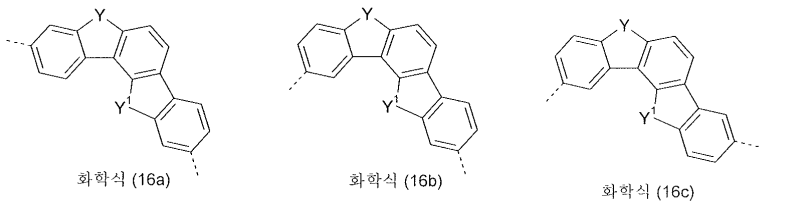
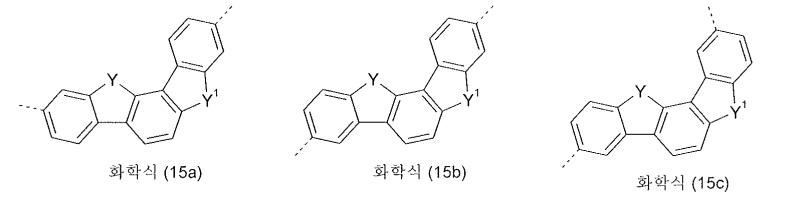
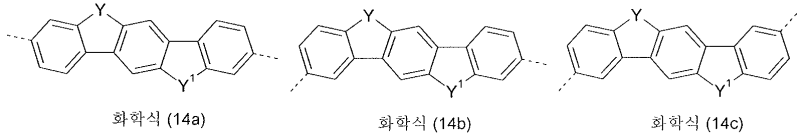
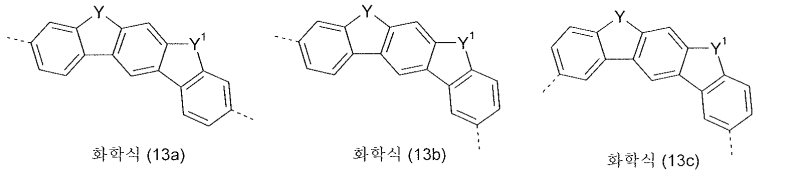
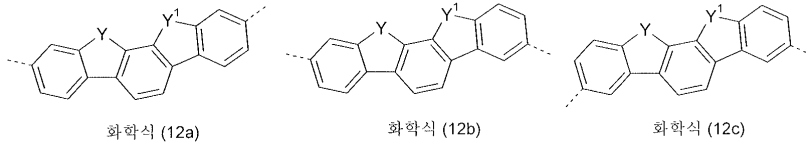
화학식 (11g)



화학식 (11h)



화학식 (11i)



[식 중,

Y, Y¹ 및 R 은 제 1 항에서 정의된 바와 같고,

파선은 상기 구조가 Ar² 또는 Ar³ 또는 Ar¹ 에 결합되는 위치를 나타냄].

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

제 1 항에 있어서, 화합물이 2 내지 8 개의 화학식 (7) 의 기를 함유하는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 7

제 1 항에 있어서, L 이 단일 결합이거나 또는 L 이 탄소수 1 내지 20 의 선형 또는 분지형 알킬렌 기 (이때 하나 이상의 비인접 CH₂ 기가 -O-, -S-, -NH-, -N(CH₃)-, -N-CO-, -N-CO-O-, -N-CO-N-, -CO-, -O-CO-, -S-CO-, -O-COO-, -CO-S-, -CO-O-, -CH(할로젠)-, -CH(CN)-, -CH=CH- 또는 -C≡C-, 또는 시클릭 알킬 기에 의해 대체될 수 있음) 인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 8

제 1 항에 있어서, Ar⁸ 이 1,2-페닐렌, 1,3-페닐렌 또는 1,4-페닐렌 (이의 각각은 하나 이상의 라디칼 R 에 의해 치환될 수 있거나 치환되지 않을 수 있음) 으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 9

제 1 항에 있어서, Q 기가 말단 또는 시클릭 알케닐 기, 말단 알키닐 기, 아릴비닐 기, 아크릴산 유도체, 알케닐옥시 또는 피플루오로케닐옥시 유도체, 개환 중합을 겪는 기, 또는 실란으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 10

제 1 항에 따른 화합물의 Q 기를 가교시켜 수득될 수 있고, 이때 가교는 층 중에서 임의적으로 수행될 수 있는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 11

제 1 항 내지 제 3 항 및 제 6 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 따른 화합물이 용액으로부터 적용되어 층을 제공하고, 이러한 층이 가교되는 것을 특징으로 하는 가교된 층의 제조 방법.

청구항 12

전자 소자 내에 제 1 항에 따른 하나 이상의 화합물을 포함하는 전자 소자.

청구항 13

전자 소자 내에 제 10 항에 따른 화합물을 포함하는 전자 소자.

청구항 14

제 13 항에 있어서, 애노드 / 전도성 중합체를 포함하는 임의적인 층 / 제 10 항에 따른 화합물을 포함하는 하나 이상의 층 / 방출 층 및 캐소드 구조를 포함하는, 유기 전계발광 소자인 전자 소자.

청구항 15

제 12 항에 있어서, 제 1 항에 따른 화합물이 정공-수송 층 또는 정공-주입 층에서 사용되고, 이때 층이 또한

도핑될 수 있는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자인 전자 소자.

청구항 16

제 13 항에 있어서, 제 10 항에 따른 화합물이 정공-수송 층 또는 정공-주입 층에서 사용되고, 이때 층이 또한 도핑될 수 있는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자인 전자 소자.

청구항 17

제 1 항 내지 제 3 항 및 제 6 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 따른 하나 이상의 화합물 및 하나 이상의 용매를 포함하는 제형.

청구항 18

제 6 항에 있어서, 화합물이 2, 3 또는 4 개의 화학식 (7) 의 기를 함유하는 것을 특징으로 하는 화합물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 가공가능한 화합물, 이들 화합물로부터 수득되는 가공된 화합물, 및 이의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명은 전자 소자, 특히 유기 전계발광 소자에서 이들 화합물의 용도, 및 해당 전자 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기 및/또는 유기금속 반도체를 포함하는 전자 소자는 상업적 제품에서 더욱 더 빈번하게 사용되고 있다. 본원에서 언급될 수 있는 예시는 복사기에서의 유기계열 전하-수송 물질 (예를 들어, 트리아릴아민-계열 정공수송체), 복사기에서 유기 발광 다이오드 (OLED) 이다. 유기 태양 전지 (O-SC), 유기 전계효과 트랜지스터 (O-FET), 유기 박막 트랜지스터 (O-TFT), 유기 집적 회로 (O-IC), 유기 광학 증폭기 및 유기 레이저 다이오드 (O-laser) 가 개발의 진전 단계에 있고, 앞으로 더욱 중요해질 것이다.

[0003] 특정 적용에 관계없이, 다수의 그러한 전자 기기들은 하기의 일반적인 층 구조를 갖고 있으며, 이는 특정 적용을 위해 채택될 수 있다:

- [0004] (1) 기판,
- [0005] (2) 전극, 대개 금속성 또는 무기성이나, 유기 또는 고분자 전도성 물질로도 제조됨,
- [0006] (3) 전하-주입층(들) 또는 계면층(들), 예를 들어 전극의 울퉁불퉁함을 별충하기 위함 ("평탄화 층"), 대개 전도성의 도핑된 고분자로 제조됨,
- [0007] (4) 유기 반도체, 예를 들어 방출 층,
- [0008] (5) 임의로는 추가로 전하-수송, 전하-주입 또는 전하-차단층,
- [0009] (6) 카운터전극, (2) 에서 언급된 물질,
- [0010] (7) 캡슐화.

[0011] 유기 전계발광 소자에 대해, 하나 이상의 전극은 투명하거나 부분적으로 투명해야만 한다.

[0012] 상기 배열은 유기 전자 소자의 일반적인 구조를 나타내는데, 여기서 다양한 층들이 조합되어, 2 개의 전극을 포함하는 배열에서 가장 단순한 경우를 결과로 제시할 수 있는데, 상기 전극들 사이에는 유기층이 위치한다. 상기의 경우, 유기층은 OLED 의 경우에서의 발광을 포함하는 모든 기능을 충족시킨다.

[0013] 그러나, 그러한 유형의 "3-층 시스템" 에서 나타나는 문제점은, 예를 들어 OLED 의 경우에서와 같은 다중층 구조에 의해 단순한 방식으로 달성되는, 전하 분리 제어 부재 또는 상이한 층들에서의 개별 내용물들의 특성 최적화 방식의 부재이다.

[0014] 기상 증착된 저분자량 화합물 기재의 OLED 는 예를 들어 하나 이상의 유기 정공-주입 층, 정공-수송 층, 여기자-차단 층, 방출 층, 정공-차단 층, 전자-수송 층 및/또는 전자-주입 층, 및 애노드 및 캐소드로 이루어진다. 그러한 유형의 다중층 구조의 장점은 전하 주입, 전하 수송 및 발광의 다양한 기능들이 다양한 층에 걸쳐 분

포될 수 있고, 이에 따라 각 층의 특성이 따로따로 개질될 수 있다는 점으로 이루어진다.

[0015] 이러한 유형의 OLED 에서 층은 진공 챔버에서 기상 증착에 의해 통상 적용된다. 그러나, 이러한 공정은 복잡하고 따라서 고비용이며 상대적으로 고분자량 화합물, 예컨대 중합체에 적합하지 않다. 따라서, 중합가능한 OLED 물질은 용액으로부터 코팅에 의해 통상 적용된다. 용액으로부터의 가공은 진공 가공의 경우 기술적으로 매우 복잡하기 때문에 저분자량 유기 화합물에 바람직하다. 용액으로부터의 코팅에 의한 다층 유기 구조의 제조는 적용 층의 용매가 재용해되지 않는 것, 각 이전 층을 팽윤시키거나 심지어 파괴하지 않아야 한다. 그러나, 통상 사용되는 유기 화합물이 유사한 화학 구조 및 특성, 특히 유사한 용해 특성을 갖기 때문에, 용매의 선택이 어렵다.

[0016] 따라서, 종래 기술에 따른 중합체 또는 가용성 저분자량 화합물 기재의 용액-처리된 OLED 는 단층 또는 고작 2 층 유기 구조로 만들어지며, 여기서 예를 들어 하나의 층은 정공 주입 및 정공 수송 층에 사용되고 예를 들어 방출을 위한 전자 주입 및 수송 용 제 2 층이 사용된다.

[0017] 전도성 도핑된 중합체 예를 들어 PEDOT/PSS 를 포함하는 정공 주입 층 또는 애노드 사이에서 여기자- 또는 전자-차단 층으로서 작용할 수 있는, 정공 수송 간층을 삽입하는 것이 적절할 수 있는 것으로 밝혀졌다. 이는 OLED 의 특성을 현저하게 개선시킬 수 있다. 추가의 층은 이러한 간층에 적용될 수 있다. 추가의 층이 용액으로부터 적용되는 경우, 상기 언급된 바와 같이, 정공-수송 간층이 용해되지 않을 필요가 있다.

[0018] 예를 들어 가교에 의해 이러한 유형의 다층 구조를 제조하는 것이 가능하고 이에 따라 용액으로부터 적용 후 다음 층 적용 전에 불용성이 된다 (예를 들어 EP 0637899, US 6,107,452). 그러나, 모든 화학 구조가 이러한 목적에 동등하게 적합한 것은 아닌 것으로 밝혀졌다.

[0019] 가교 활성화로서, 열 건조 방법이 용액으로부터 적용되는 유기 반도체의 경우 용매를 제거하기 위해 임의의 방식으로 수행되기 때문에 온도 처리는 일반적으로 UV 조사에 걸쳐 바람직하다. 따라서, 가교 방법은 제조 방법에 용이하게 통합될 수 있고 UV 조사에 의해 반도체 물질에 대한 손상이 배제될 수 있다. 마찬가지로, 개시제의 사용을 피하는 것이 바람직하다. 열적 가교에 대해서, 온도는 가교 반응이 일어날 수 있는 방식으로 선택된다. 층 구조에서 이미 존재하는 가교 물질 및 다른 물질이 분해되지 않는 온도 범위를 선택하는 것이 바람직하다.

[0020] 특히, 청색의 경우, 용액으로부터 가공된 OLED 는 저분자량 화합물을 기상 증착시키기 위해 불리하게 수행되고 있다. 이에 대한 주요 이유는 전도성 도핑된 중합체 및 방출 층을 포함하는 층 또는 애노드 사이에서 도입되는 간층의 특성이 분명하기 때문이다. 중합체에서 많은 방향족 시스템의 커플링은, 에너지 갭 및 HOMO 및 LUMO 수준이 규정된 저분자량 화합물의 경우 정확하게 고정될 수 없다는 것을 의미한다. 마찬가지로, 중합체 결점, 불완전 말단 캡핑, 상대적으로 어려운 정제 및 중합체의 다분산도는 특히 청색 방출 OLED 의 경우에서, 중합체 간층의 약점으로서 간주된다. 인광 OLED, 특히 녹색-인광 OLED 에서도 동일하게 적용된다.

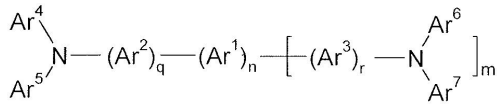
[0021] 정공-수송 특성을 갖는 화합물이 요구되며 이에 따라 정공-수송 또는 정공-주입 층에 사용되는 것이 적합하며, 특히 간층에 사용되는 것이 적합하며, 이는 가교에 적합한 기를 함유한다. 이들 가교가능한 기가 용이하게 가교되는 것이 유리하며, 즉 낮은 에너지 소비, 심지어 가교 상태에서도 전자 소자의 기능에 부정적인 영향을 미치지 않는 것이 유리하다. 또한 화합물은, 가교된 중합체와 비교하거나 상응하는 가교되지 않은 화합물과 비교하여, OLED 의 효율, 수명 및 전압에 대해 유리한 특성을 나타내거나 적어도 이들 특성을 손상시키지 않아야 한다.

발명의 내용

[0022] 따라서, 본 발명의 목적은 이러한 화합물을 제공하는 것이다.

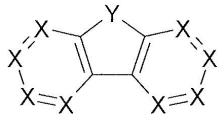
[0023] 놀랍게도, 2 개 이상의 가교가능한 기에 의해 치환되는 후술되는 특정 아릴아민 유도체가 본 목적을 달성하는 것으로 밝혀졌다. 특히 효율적이고 긴 수명을 지닌 OLED, 특히 삼중선 방출 또는 청색 단일선 방출을 기초로 하는 OLED 는 이들 가교가능한 화합물을 사용하여 제조될 수 있다. 가교가능한 화합물은, 용액으로부터 추가의 층의 제어진 적용을 허용하는 방식으로 및 전도성 도핑된 중합체를 포함하는 층 또는 기관 상에서 개시제의 존재 하에 또는 이의 부재 하에 열적으로 또는 광학적으로 가교될 수 있다.

[0024] 따라서 본 발명은 하기 화학식 (1) 의 화합물에 관한 것이다:



화학식 (1)

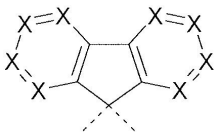
[0025] [식 중, 사용되는 기호 및 지수에는 하기 의미가 적용됨:
 [0026] Ar^1 은, 각 경우 동일하게 또는 상이하게, 하기 화학식 (2) 의 기이고,



화학식 (2)

[0028] [식 중, 화학식 (2) 의 구조는 임의의 원하는 위치에서 Ar^2 및 Ar^3 에 연결되거나, 또는 N 에 연결되거나, 또는 추가의 Ar^1 기 ($n > 1$ 에 대해) 에 연결됨),

[0030] Y 는 N 이고 (화학식 (2) 의 기가 이러한 N 을 통해 Ar^2 또는 Ar^3 에 연결되거나, 또는 N 에 연결되거나, 또는 Ar^1 ($n > 1$ 에 대해) 에 연결되는 경우), 또는 Y 는 각 경우 동일하게 또는 상이하게 NR, O, S, CR=CR, CR₂-CR₂ 또는 하기 화학식 (3) 의 기이고,

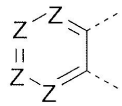


화학식 (3)

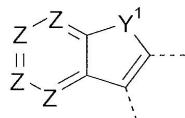
[0031] [식 중, 파선은 상기 기의 연결을 나타냄];

[0033] 또는, Y 는 2 개의 인접 X 기가 함께 화학식 (4), (5) 또는 (6) 의 기를 나타내는 경우 CR₂ 를 또한 나타내고;

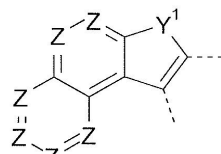
[0034] X 는 C 이고 (화학식 (2) 의 기가 이러한 X 를 통해 Ar^2 또는 Ar^3 에 연결되거나 N 에 연결되거나 또는 Ar^1 ($n > 1$ 에 대해) 에 연결되는 경우) 또는 X 는 각 경우 동일하게 또는 상이하게 CR 또는 N 이거나; 또는 2 개의 인접 X 기가 함께 하기 화학식 (4), (5) 또는 (6) 의 기를 나타내고,



화학식 (4)



화학식 (5)



화학식 (6)

[0035] [식 중, 파선은 상기 기의 연결을 나타냄];

[0037] Z 는 C 이고 (화학식 (4) 또는 화학식 (5) 또는 화학식 (6) 의 기가 이러한 X 를 통해 Ar^2 또는 Ar^3 에 연결되거나 또는 N 에 연결되거나 또는 Ar^1 ($n > 1$) 에 연결되는 경우), 또는 Z 는 각 경우 동일하게 또는 상이하게, CR 또는 N 이고;

[0038] Y¹ 는 각 경우 동일하게 또는 상이하게, CR₂, NR, O 또는 S 이고;

- [0039] Ar^2 , Ar^3 은 각 경우 동일하게 또는 상이하게, 5 내지 18 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴 기 (이는 하나 이상의 라디칼 R 에 의해 치환될 수 있음) 이고,
- [0040] Ar^4 내지 Ar^7 은 각 경우 동일하게 또는 상이하게, 5 내지 24 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로 방향족 고리계 (이는 하나 이상의 라디칼 R 에 의해 치환될 수 있음) 이고; Ar^4 및 Ar^5 및/또는 Ar^4 및 Ar^2 및/또는 Ar^5 및 Ar^2 및/또는 Ar^6 및 Ar^7 및/또는 Ar^6 및 Ar^3 및/또는 Ar^7 및 Ar^3 은 E 기에 의해 서로 연결될 수 있고;
- [0041] E 는 각 경우 동일하게 또는 상이하게, 단일 결합 또는 CR_2 , O, S 또는 NR 로부터 선택되는 기이고,
- [0042] R 는 각 경우 동일하게 또는 상이하게, H, D, F, Cl, Br, I, $N(R^1)_2$, CN, NO_2 , $Si(R^1)_3$, $B(OR^1)_2$, $C(=O)R^1$, $P(=O)(R^1)_2$, $S(=O)R^1$, $S(=O)_2R^1$, OSO_2R^1 , 탄소수 1 내지 40 의 직쇄 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시 기 또는 탄소수 2 내지 40 의 알케닐 또는 알키닐- 기 또는 탄소수 3 내지 40 의 분지형 또는 시클릭 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시- 기 (이의 각각은 하나 이상의 라디칼 R^1 에 의해 치환될 수 있고, 이때 하나 이상의 비인접 CH_2 기는 $R^1C=CR^1$, $C\equiv C$, $Si(R^1)_2$, $C=O$, $C=S$, $C=NR^1$, $P(=O)(R^1)$, SO, SO_2 , NR^1 , O, S 또는 $CONR^1$ 에 의해 대체될 수 있고, 이때 하나 이상의 H 원자는 D, F, Cl, Br, I 또는 CN 에 의해 대체될 수 있음), 또는 방향족 고리원자수 5 내지 60 의 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각 경우 하나 이상의 라디칼 R^1 에 의해 치환될 수 있음), 또는 방향족 고리원자수 5 내지 60 의 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시 기 (이는 하나 이상의 라디칼 R^1 에 의해 치환될 수 있음), 또는 방향족 고리원자수 5 내지 60 의 아르알킬 또는 헤테로아르알킬 기 (이는 하나 이상의 라디칼 R^1 에 의해 치환될 수 있음) 또는 방향족 고리원자수 10 내지 40 의 디아릴아미노 기, 디헤테로아릴아미노 기 또는 아릴헤테로아릴아미노- 기 (이는 하나 이상의 라디칼 R^1 에 의해 치환될 수 있음) 이고; 이때 2 개 이상의 라디칼 R 은 또한 서로 모노- 또는 폴리-시클릭, 지방족, 방향족 및/또는 벤조-융합된 고리계를 형성할 수 있고;
- [0043] R^1 은 각 경우 동일하게 또는 상이하게, H, D, F 또는 탄소수 1 내지 20 의 지방족, 방향족 및/또는 헤테로방향족 탄화수소 라디칼 (이때 또한, 하나 이상의 H 원자는 F 에 의해 대체될 수 있음) 이고; 2 개 이상의 치환기 R^1 은 서로 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있고;
- [0044] n 은 1, 2, 3 또는 4 이고;
- [0045] m 은 1, 2 또는 3 이고;
- [0046] q, r 은 각 경우 동일하게 또는 상이하게, 0, 1, 2 또는 3 이고;
- [0047] 2 개 이상의 Ar^4 내지 Ar^7 기는 각각 하기 화학식 (7) 의 기에 의해 치환될 수 있음을 특징으로 함:
- [0048]
$$\cdots L-(Ar^8)_p-Q \quad \text{화학식 (7)}$$
- [0049] (식 중:
- [0050] L 은 각 경우 동일하게 또는 상이하게, 스페이서 기 또는 직접 결합이고;
- [0051] Ar^8 은 각 경우 동일하게 또는 상이하게, 방향족 고리원자수 5 내지 24 의 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 하나 이상의 라디칼 R 에 의해 치환될 수 있음) 이고;
- [0052] Q 는 각 경우 동일하게 또는 상이하게, 가교가능한 기이고;
- [0053] p 각 경우 동일하게 또는 상이하게, 0 또는 1 임].

도면의 간단한 설명

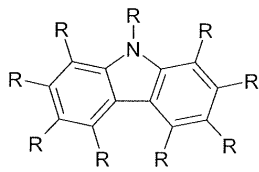
도 1 은 본 발명의 일 실시예에 해당하는 화합물의 화학식 (1) 을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

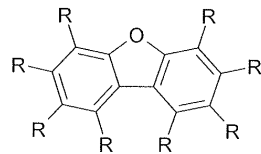
- [0054] 본 발명에 있어서 "가교가능한 기" 는 반응, 바람직하게는 중합 반응을 겪고, 이에 따라 불용성 화합물을 형성할 수 있는 관능기를 의미한다. 가교가능한 기는 중합가능한 기이다. 가교가능한 기의 반응의 결과로, 상응하는 가교된 화합물이 수득된다. 화학 반응은 또한 불용성 층 형성과 함께 층 중에서 수행될 수 있다. 가교는, 개시제의 존재 하에 필요에 따라 UV, 마이크로파, X-선 또는 전자 방사선에 의해 통상적으로 지지될 수 있다. 본 발명에서 "불용성" 은 실온에서 톨루엔 중에서 가교 반응 후, 즉 가교가능한 기의 반응 후, 바람직하게는 화학식 (1) 의 가교되지 않은 화합물보다 인자 3 이상, 바람직하게는 인자 10 이상 더욱 낮은 용해도를 갖는 화합물을 의미한다.
- [0055] 본 발명에 있어서 아릴기는 6 내지 40 개의 탄소 원자를 함유하고; 본 발명에 있어서 헤테로아릴기는 2 내지 40 개의 탄소 원자 및 하나 이상의 헤테로원자를 함유한다 (단, 탄소 원자와 헤테로원자의 합은 5 이상임). 헤테로원자는 바람직하게는 N, O 및/또는 S 에서 선택된다. 아릴기 또는 헤테로아릴기는 여기서 단순 방향족 고리, 즉 벤젠, 또는 단순 헤테로방향족 고리, 예를 들어 피리딘, 피리미딘, 티오펜 등, 또는 축합 아릴 또는 헤테로아릴기, 예를 들어 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 카르바졸 등을 의미하는 것으로 선택된다.
- [0056] 본 발명에 있어서 방향족 고리계는 고리계 내에 6 내지 60 개의 탄소 원자를 함유한다. 본 발명에 있어서 헤테로방향족 고리계는 1 내지 60 개의 탄소 원자를 함유하고, 하나 이상의 헤테로원자를 함유한다 (단, 탄소 원자와 헤테로원자의 합은 5 이상임). 헤테로원자는 바람직하게는 N, O 및/또는 S 에서 선택된다. 본 발명에 있어서 방향족 또는 헤테로방향족 고리계는 반드시 오직 아릴 또는 헤테로아릴기만을 함유하지는 않으나, 그 대신, 또한, 다수의 아릴 또는 헤테로아릴기가 비-방향족 단위체 (바람직하게는 H 외의 원자 10% 미만), 예를 들어 C, N 또는 O 원자, 또는 카르보닐기에 의해 개입될 수 있는 계를 의미하는 것으로 의도된다. 따라서, 예를 들어 9,9'-스피로비플루오렌, 9,9'-디아릴플루오렌, 트리아릴아민, 디아릴 에테르, 스틸벤 등과 같은 계는 또한 본 발명에 있어서 방향족 고리계인 것으로 의도되는데, 둘 이상의 아릴기가 예를 들어 선형 또는 시클릭 알킬기 또는 실릴기에 의해 개입되는 계이기 때문이다.
- [0057] 본 발명에 있어서 시클릭 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시 기는 모노시클릭, 바이시클릭 또는 폴리시클릭 기를 의미하는 것으로 한다.
- [0058] 본 발명의 목적을 위해, C₁- 내지 C₄₀-알킬 기 (이때 개별적인 H 원자 또는 CH₂ 기는 또한 상기 언급된 기에 의해 치환될 수 있음) 는, 예를 들어, 라디칼 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, s-부틸, t-부틸, 2-메틸-부틸, n-펜틸, s-펜틸, tert-펜틸, 2-펜틸, 시클로펜틸, n-헥실, s-헥실, tert-헥실, 2-헥실, 3-헥실, 시클로헥실, 2-메틸펜틸, n-헵틸, 2-헵틸, 3-헵틸, 4-헵틸, 시클로헵틸, 1-메틸시클로헥실, n-옥틸, 2-에틸-헥실, 시클로-옥틸, 1-바이시클로[2,2,2]옥틸, 2-바이시클로-[2,2,2]-옥틸, 2-(2,6-디메틸)옥틸, 3-(3,7-디메틸)옥틸, 트리플루오로메틸, 펜타플루오로에틸 또는 2,2,2-트리플루오로에틸을 의미하는 것으로 한다.
- [0059] 알케닐 기는 예를 들어, 에테닐, 프로페닐, 부테닐, 펜테닐, 시클로펜테닐, 헥세닐, 시클로헥세닐, 헵테닐, 시클로헵테닐, 옥테닐, 시클로옥테닐 또는 시클로옥타디에닐을 의미한다.
- [0060] 알킬닐 기는 예를 들어, 에틸닐, 프로피닐, 부틸닐, 펜틸닐, 헥시닐, 헵틸닐 또는 옥틸닐을 의미한다. C₁- 내지 C₄₀-알콕시 기는 예를 들어, 메톡시, 트리플루오로메톡시, 에톡시, n-프로폭시, i-프로폭시, n-부톡시, i-부톡시, s-부톡시, t-부톡시 또는 2-메틸부톡시를 의미한다.
- [0061] 방향족 고리원자수 5 내지 60 의 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각 경우 상기 언급된 라디칼 R 에 의해 치환될 수 있고 임의의 원하는 위치를 통해 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 통해 연결될 수 있음) 는 예를 들어, 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 벤즈안트라센, 페난트렌, 벤조-페난트렌, 피렌, 크리센, 페틸렌, 플루오란텐, 벤조플루오란텐, 나프타센, 펜타센, 벤조피렌, 바이페닐, 바이페닐렌, 테르페닐, 테르페닐렌, 플루오렌, 스피로-바이플루오렌, 디히드로페난트렌, 디히드로-피렌, 테트라히드로피렌, 시스- 또는 트랜스-인덴노플루오렌, 시스- 또는 트랜스-모노벤조인덴노-플루오렌, 시스- 또는 트랜스-디벤조-인덴노플루오렌, 시스- 또는 트랜스-인덴노-카르바졸, 시스- 또는 트랜스-인돌로카르바졸, 트루세, 이소트루세, 스피로-트루세, 스피로-이소트루세, 푸란, 벤조푸란, 이소벤조푸란, 디벤조푸란, 티오펜, 벤조티오펜, 이소벤조티오펜, 디벤조티오펜, 피롤, 인돌, 이소인돌, 카르바졸, 피리딘, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 아크리딘, 페난트리딘, 벤조-5,6-퀴놀린, 벤조-6,7-퀴놀린, 벤조-7,8-퀴놀린, 페노티아진, 페녹사진, 피라졸, 인다졸, 이미다졸, 벤지미다졸, 나프티미다졸, 페난트리미다

졸, 피리디미다졸, 피라지니미다졸, 퀴녹살린이미다졸, 옥사졸, 벤족사졸, 나프톡사졸, 안트톡사졸, 페난트톡사졸, 이속사졸, 1,2-티아졸, 1,3-티아졸, 벤조티아졸, 피리다진, 벤조피리다진, 피리미딘, 벤조피리미딘, 퀴녹살린, 1,5-디아자-안트라센, 2,7-디아자피렌, 2,3-디아자피렌, 1,6-디아자피렌, 1,8-디아자-피렌, 4,5-디아자피렌, 4,5,9,10-테트라-아자페릴렌, 피라진, 페나진, 페녹사진, 페노티아진, 플루오루빈, 나프티리딘, 아자카르바졸, 벤조카볼린, 페난트롤린, 1,2,3-트리아졸, 1,2,4-트리아졸, 벤조-트리아졸, 1,2,3-옥사디아졸, 1,2,4-옥사디아졸, 1,2,5-옥사-디아졸, 1,3,4-옥사-디아졸, 1,2,3-티아디아졸, 1,2,4-티아디아졸, 1,2,5-티아디아졸, 1,3,4-티아디아졸, 1,3,5-트리아진, 1,2,4-트리아진, 1,2,3-트리아진, 테트라졸, 1,2,4,5-테트라진, 1,2,3,4-테트라진, 1,2,3,5-테트라진, 퓨린, 프테리딘, 인돌리진 및 벤조티아디아졸로부터 유래된 기를 의미하도록 선택된다.

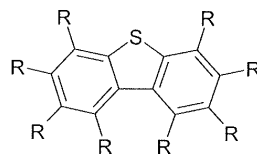
[0062] 본 발명의 바람직한 구현예에서, Ar¹ 기는 각 경우 동일하게 또는 상이하게, 하기 화학식 (8) 내지 (27) 의 기로부터 선택된다:



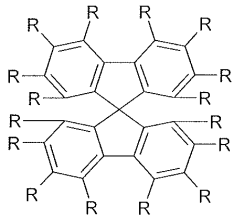
화학식 (8)



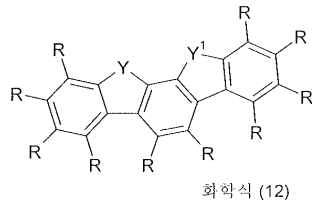
화학식 (9)



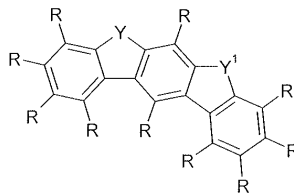
화학식 (10)



화학식 (11)

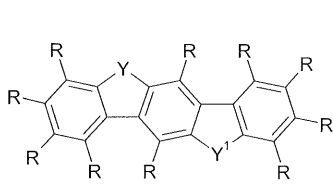


화학식 (12)

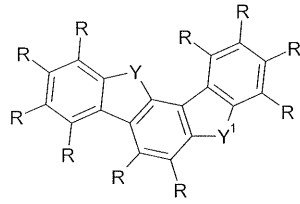


화학식 (13)

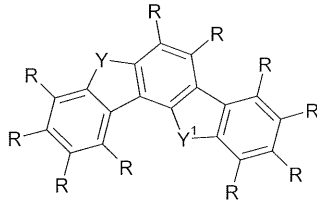
[0063]



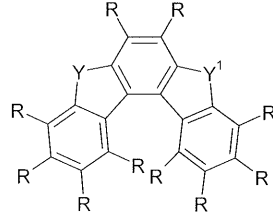
화학식 (14)



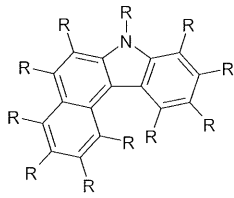
화학식 (15)



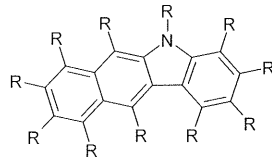
화학식 (16)



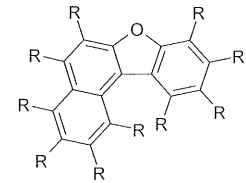
화학식 (17)



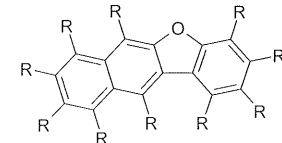
화학식 (18)



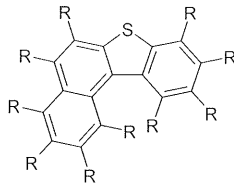
화학식 (19)



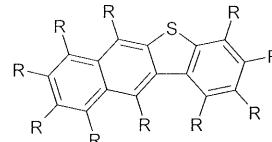
화학식 (20)



화학식 (21)

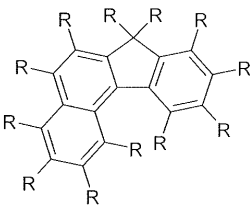


화학식 (22)

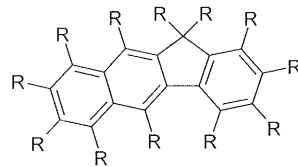


화학식 (23)

[0064]

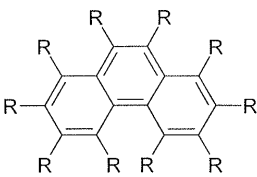


화학식 (24)

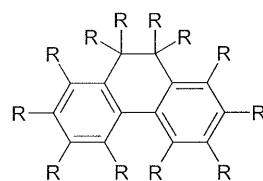


화학식 (25)

[0065]



화학식 (26)



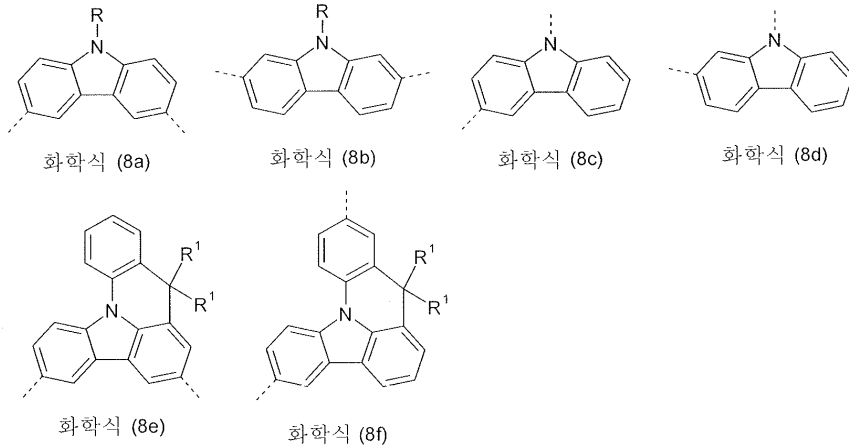
화학식 (27)

[0066] 식 중,

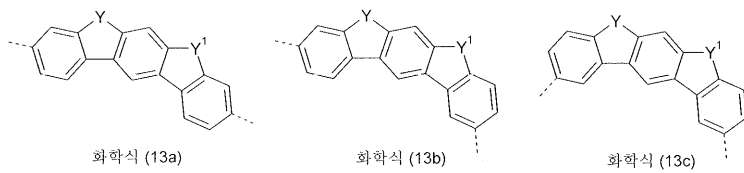
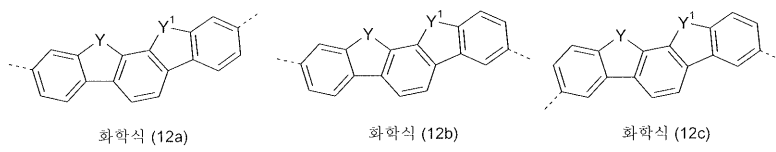
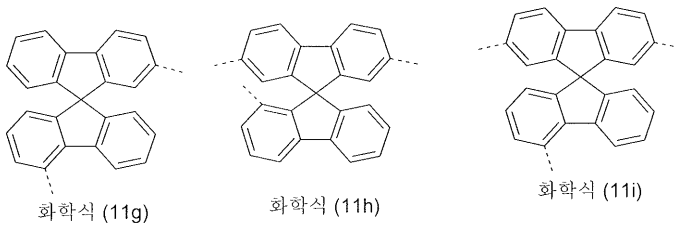
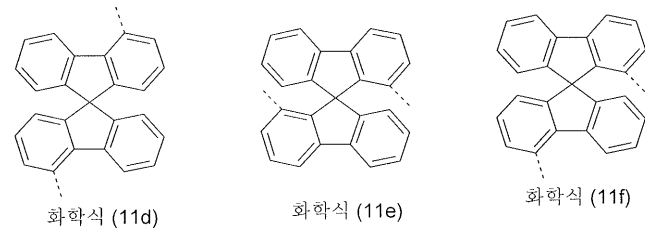
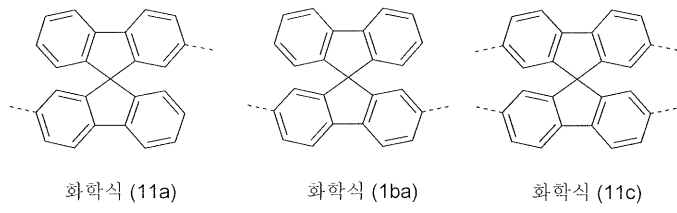
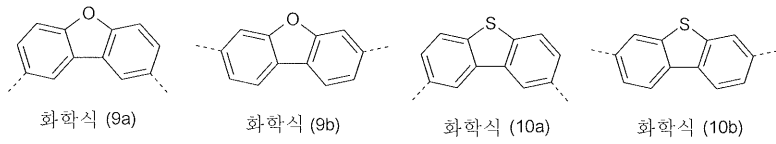
[0067] Y, Y¹ 및 R 은 상기 주어진 의미를 갖고,

[0068] 구조가 Ar² 또는 Ar³ 또는 질소 또는 추가의 기 Ar¹ 기 (n > 1 에 대해) 에 결합되는 위치에서 라디칼은 존재하지 않는다. 기는 임의의 원하는 위치를 통해 결합될 수 있다.

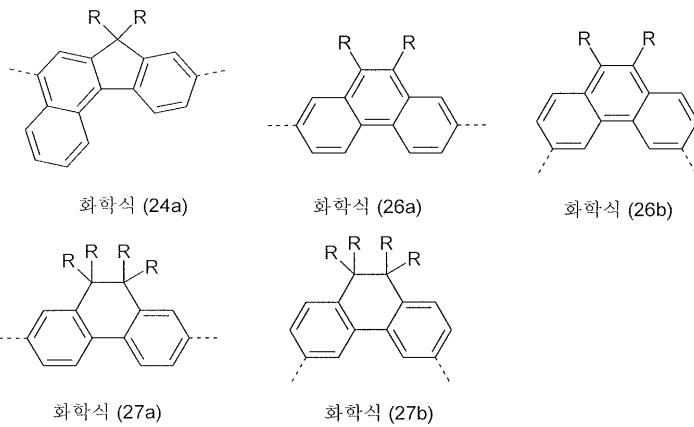
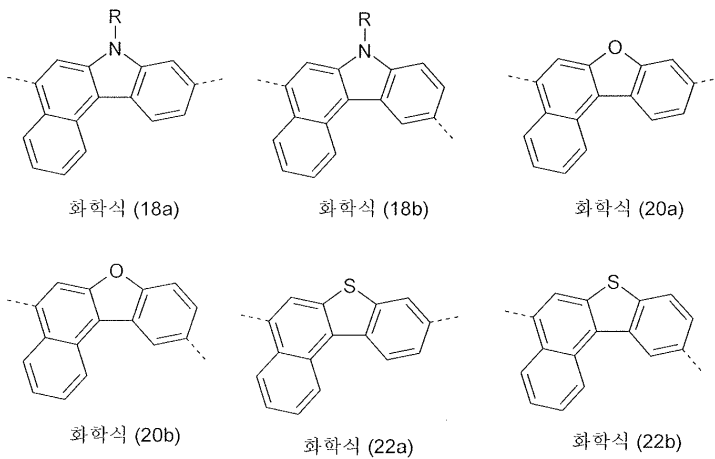
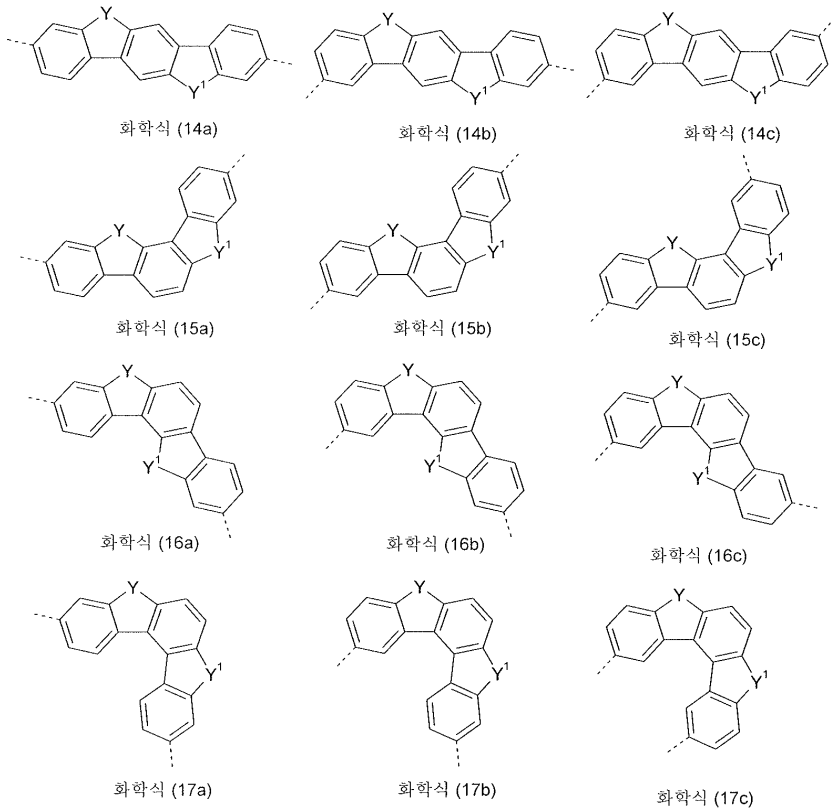
[0069] 특히 바람직한 Ar¹ 기는 각 경우 동일하게 또는 상이하게, 하기 화학식 (8a) 내지 (27b) 의 구조이다:



[0070]



[0071]



[0072]

[0073]

[0074]

식 중, Y, Y¹ 및 R 은 상기 주어진 의미를 갖고, 파선은 구조가 Ar² 또는 Ar³ 또는 질소 또는 Ar¹ (n > 1 에 대해) 에 결합되는 위치를 나타낸다. 상기 언급된 기가 2 개의 파선을 갖는 경우, 지수 m 은 1 을 나타내고, 상기

언급된 기가 4 개의 파선을 갖는 경우, 지수 m 은 3 을 나타낸다.

- [0075] 본 발명의 바람직한 구현예에서 지수 n = 1, 2 또는 3, 특히 바람직하게는 1 또는 2 이다.
- [0076] n = 2 또는 3 인 경우, Ar¹ 은 바람직하게는, 각 경우 동일하게 또는 상이하게, 바람직하게는 동일하게, 상기 언급된 화학식 (8a) 내지 (8d), (9a), (9b), (10a), (10b), (11a) 내지 (11c), (18a), (18b), (19a), (19b), (24a) 및 (25a) 의 구조로부터 선택된다. 이때 구조는 파선에 의해 나타내는 위치 중 하나에서 서로 연결된다.
- [0077] n = 1 인 경우, Ar¹ 은 바람직하게는 상기 언급된 화학식 (8c), (8d) 및 (11a) 내지 (11c) 의 구조로부터 선택된다.
- [0078] 특히 바람직한 단위 Ar¹ 은 개입되거나 적어도 부분적으로 개입되는 화학식 (1) 의 화합물에서 질소 원자 사이의 집합에 의한 것이다. 이러한 유형의 집합 개입은 예를 들어 화학식 (11a) 의 단위에서와 같이 sp³-혼성화 탄소 원자에 의해 수득된다. 집합의 부분적 개입은 또한, 화학식 (2) 의 단위의 연결이 화학식 (8a), (8e), (9a) 및 (10a) 의 단위에서와 같이 Y 기에 대한 파라 위치에서 일어나는 경우, 또는 화학식 (2) 의 단위의 연결이 화학식 (8c), (8d) 또는 (8f) 의 단위에서와 같이 Y 기를 통해 일어나는 경우 수득된다.
- [0079] 따라서, 특히 바람직한 단위 Ar¹ 은 화학식 (8a), (8c), (8d), (8e), (8f), (9a), (10a), (11a) 및 (11c) 의 단위이다. 매우 특히 바람직한 것은 화학식 (8a), (9a), (10a), (11a) 및 (11c) 의 단위이고, 특히 화학식 (8a), (11a) 및 (11c) 의 단위이다.
- [0080] 본 발명의 추가의 바람직한 구현예에서, 지수 q 및 r 은 각 경우 동일하게 또는 상이하게 0 또는 1 이고, 즉 Ar¹ 기가 질소에 직접 결합하거나 단일 아릴 또는 헤테로아릴 기 Ar² 또는 Ar³ 을 통해 질소에 직접 결합된다.
- [0081] q 또는 r 이 0 이 아닌 경우에 대해서 Ar² 또는 Ar³ 은 바람직하게는 각 경우 동일하게 또는 상이하게, 바람직하게는 동일하게, 1,2-페닐렌, 1,3-페닐렌 또는 1,4-페닐렌 (이의 각각은 하나 이상의 라디칼 R 에 의해 치환되거나 비치환될 수 있음) 로부터 선택되고, q 또는 r 이 0 이 아닌 경우에 대해서 Ar² 또는 Ar³ 은 특히 바람직하게는 1,3-페닐렌 또는 1,4-페닐렌 (이는 하나 이상의 라디칼 R 에 의해 비치환되거나 치환될 수 있음) 이다. Ar² 또는 Ar³ 이 하나 이상의 라디칼 R 에 의해 치환되는 경우, 이들 라디칼 R 은 바람직하게는 탄소수 1 내지 10, 특히 바람직하게는 탄소수 1 내지 4 의 알킬 기이다.
- [0082] 본 발명의 추가의 바람직한 구현예에서, Ar⁴ 내지 Ar⁷ 은, 각 경우 동일하게 또는 상이하게, 방향족 고리원자수 6 내지 24 의 방향족 또는 헤테로-방향족 고리계 (이는 서로 직접 축합되는 2 개 이하의 방향족 또는 헤테로방향족 6-원 고리를 함유함) 이다. 이때 Ar⁴ 내지 Ar⁷ 은 상기 기술된 바와 같이 하나 이상의 라디칼 R 에 의해 치환될 수 있고, 2 개 이상의 Ar⁴ 내지 Ar⁷ 기는 서로 가교될 수 있고, E 를 통해 Ar² 또는 Ar³ 으로 또는 서로 가교될 수 있다 (상기 기술된 바와 같음). Ar⁴ 내지 Ar⁷ 은 특히 바람직하게는 서로 직접 축합되는 방향족 또는 헤테로방향족 6-원 고리를 절대적으로 함유하지 않는다. Ar⁴ 내지 Ar⁷ 은 매우 특히 바람직하게는 각 경우 동일하게 또는 상이하게, 페닐, 오르쏘-, 메타- 또는 파라-바이페닐, 오르쏘, 메타- 또는 파라-테르페닐, 선형 또는 분지형 쿼터페닐, 플루오레닐, 스피로바이플루오레닐 또는 카르바졸릴로 이루어진 군으로부터 선택되고, 이의 각각은 하나 이상의 라디칼 R 에 의해 치환될 수 있다. 하나 이상의 기 Ar⁴ 내지 Ar⁷ 은 바이페닐 또는 플루오레닐로 이루어진 군으로부터 선택되고, 이의 각각은 하나 이상의 라디칼 R 에 의해 치환될 수 있다. Ar⁴ 내지 Ar⁷ 기가 라디칼 R 을 함유하는 경우, 이러한 라디칼 R 은 바람직하게는 탄소수 1 내지 10, 특히 바람직하게는 탄소수 1 내지 4 의 알킬 기를 함유한다. 상기 나타난 바와 같이 2 개의 기가 E 기에 의해 가교되는 경우, E 는 바람직하게는 단일 결합 또는 CR₂ 를 나타내며, 즉 카르바졸 또는 피페리딘은 바람직하게는 Ar⁴ 및 Ar² 또는 Ar⁴ 및 Ar⁵ 또는 Ar⁶ 및 Ar³ 또는 Ar⁶ 및 Ar⁷ 의 군으로부터 형성된다.
- [0083] 화학식 (1) 의 화합물은 상기 기술된 바와 같이 화학식 (7) 의 2 개의 이상의 기에 의해 치환된다. 화학식 (1) 의 화합물은 바람직하게는 2 내지 8 개의 화학식 (7) 의 기, 특히 바람직하게는 2, 3 또는 4 개의 화학식 (7) 의 기, 매우 특히 바람직하게는 정확하게 2 개의 화학식 (7) 의 기를 함유한다. 화학식 (7) 의 기는 스페

이서 기 L 및/또는 방향족 단위 Ar⁸ 를 통해 직접 연결되는 가교가능한 단위 Q 이다.

[0084]

본 발명의 구현예에서, L 기는 단일 결합이다.

[0085]

본 발명의 추가의 구현예에서, L 기는 소위 스페이서 기 (스페이서로도 지칭됨) 이다. 사용되는 스페이서 기 L 은 이러한 목적을 위해 당업자에게 공지되어 있는 모든 기일 수 있다. 한편으로는, L 기는 분자의 나머지로부터 전기적으로 가교가능한 Q 기를 탈착시키는 역할을 한다. 또한, L 기는 본 발명에 따른 화합물에 가요성을 도입하며, 이는 가교 반응 수행을 지지한다.

[0086]

L 이 스페이서 기인 경우, L 은 바람직하게는 탄소수 1 내지 20, 특히 바람직하게는 탄소수 1 내지 12 의 선형 또는 분지형 알킬렌 기이고, 이때 하나 이상의 비인접 CH₂ 기는 -O-, -S-, -NH-, -N(CH₃)-, -N-CO-, -N-CO-O-, -N-CO-N-, -CO-, -O-CO-, -S-CO-, -O-COO-, -CO-S-, -CO-O-, -CH(할로젠)-, -CH(CN)-, -CH=CH- 또는 -C≡C-, 또는 a 시클릭 알킬 기, 바람직하게는 1,4- 또는 1,3-연결을 갖는 시클로hex산 또는 시클로hex산 유도체에 의해 대체될 수 있다. 또한 가능한 스페이서 기 L 은 예를 들어 -(CH₂)_s-, -(CH₂CH₂O)_t-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-S-CH₂CH₂- 또는 -CH₂CH₂-NH-CH₂CH₂- 이고 (이때 s = 2 내지 12 및 t = 1 내지 3 임), 또한 -O- 이다. L 에 대해 바람직한 것은 단일 결합 또는 탄소수 2 내지 8 의 알킬렌 또는 알킬렌옥시기이다. 직쇄 기가 특히 바람직하다.

[0087]

특히 바람직한 L 기는 단일 결합, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 펜틸렌, 헥실렌, 헵틸렌, 옥틸렌, 노닐렌, 데실렌, 운데실렌, 도데실렌, 옥타데실렌, 에틸렌옥시에틸렌, 메틸렌옥시부틸렌, 에틸렌티오에틸렌, 에틸렌-N-메틸 이미노에틸렌, 1-메틸알킬렌, 에테닐렌, 프로페닐렌 또는 부테닐렌이다.

[0088]

p 가 0 과 동일하지 않은 경우 Ar⁸ 은 바람직하게는 1,2-페닐렌, 1,3-페닐렌 또는 1,4-페닐렌 (이의 각각은 = 에 의해 치환되거나 치환되지 않을 수 있음) 로부터 선택된다. Ar⁸ 은 특히 바람직하게는 1,4-페닐렌 (이는 하나 이상의 라디칼 R 에 의해 치환되거나 치환되지 않을 수 있음) 이다. Ar⁸ 이 하나 이상의 라디칼 R 에 의해 치환되는 경우, 이들 라디칼은 바람직하게는 탄소수 1 내지 10, 특히 바람직하게는 탄소수 1 내지 4 의 알킬 기이다.

[0089]

상기 기술된 바와 같이, 가교가능한 기 Q 는 화학 반응을 겪고 이에 따라 불용성 화합물을 형성할 수 있는 관능 기이다. 이때 화학 반응은 중합 반응이다. 일반적으로 이러한 목적을 위해 당업자에게 공지되어 있는 모든 Q 기를 사용할 수 있다. 특히 이러한 기의 역할은, 가교 반응에 의해 본 발명에 따른 화합물을 서로, 임의적으로는 추가의 반응 화합물에 연결하는 것이다. 이는 가교 화합물을 생성하거나, 반응이 층 중에 수행되는 경우 가교 층을 생성한다. 본 발명에서 가교 층은 본 발명에 따른 화합물의 층으로부터 가교반응을 수행함으로써 수득될 수 있는 층을 의미하는 것으로 한다. 가교 반응은 통상적 의미에서 중합 반응이며, 즉 가교 중합체가 형성되는 연쇄 반응이다. 일반적으로 가교 반응은 열 및/또는 UV, 마이크로파, X-선 또는 전자 방사선에 의해 개시될 수 있고/있거나 유리 라디칼 형성제, 음이온, 양이온, 산 및/또는 광산에 의해 개시될 수 있다. 마찬가지로, 촉매의 존재가 적절하거나 필요할 수 있다. 가교 반응은 바람직하게는 개시제가 없는 반응이고 첨가되는 촉매가 없다.

[0090]

본 발명에 따라 바람직한 가교가능한 기 Q 는 하기 기술되는 단위이다.

[0091]

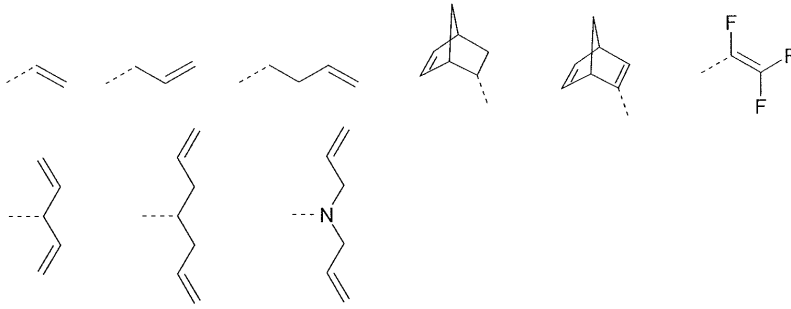
a) 말단 또는 시클릭 알케닐 또는 말단 알키닐 기:

[0092]

적합한 단위는 말단 또는 시클릭 이중 결합 또는 말단 삼중 결합, 특히 탄소수 2 내지 40, 바람직하게는 탄소수 2 내지 10 의 말단 또는 시클릭 알케닐 또는 말단 알키닐 기를 함유하는 것이며, 이때 개별적인 CH₂ 기 및/또는 개별적인 H 원자는 또한 R 의 경우 상기 언급된 기에 의해 대체될 수 있다. 말단 알케닐 또는 알키닐 기에서 개별적인 CH₂ 기는 R 의 경우 상기 언급된 기에 의해 대체될 수 있다. 또한, 적합한 것은 전구체로서 고려되는 기이고 이는 이중 결합 또는 삼중 결합을 제자리 형성할 수 있다.

[0093]

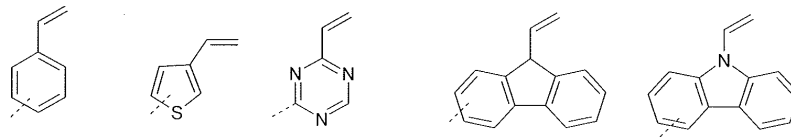
바람직한 가교가능한 기 Q 는 비닐, 프로페닐, 부테닐, C₄₋₂₀-시클로알케닐 및 에티닐을 포함한다. 따라서, 예를 들어 하기 나타내는 기가 적합하며, 이때 이들 기에서 Ar⁸ 또는 L 또는 Ar⁴ 내지 Ar⁷ 중 하나로의 연결은, 각각 파선으로 나타내고, 이들 기는 각각 하나 이상의 라디칼 R 에 의해 치환될 수 있으나, 바람직하게는 치환되지 않는다:



[0094]

[0095]

또한 적합한 것은 폭넓은 의미에서 아릴비닐 기이다. 본 발명에서 아릴비닐 기는 비닐 기에 의해 치환되는 아릴 또는 헤테로아릴 기를 의미하고 이는 하나 이상의 추가의 라디칼 R 을 가질 수 있다. 따라서, 예를 들어, 하기 나타내는 기가 적합하며, 이때 이들 기에서 Ar⁸ 또는 L 또는 Ar⁴ 내지 Ar⁷ 기 중 하나로의 연결은 파선에 의해 나타내고, 이들 기는 각각 하나 이상의 라디칼 R 에 의해 치환될 수 있으나, 바람직하게는 치환되지 않는다:



[0096]

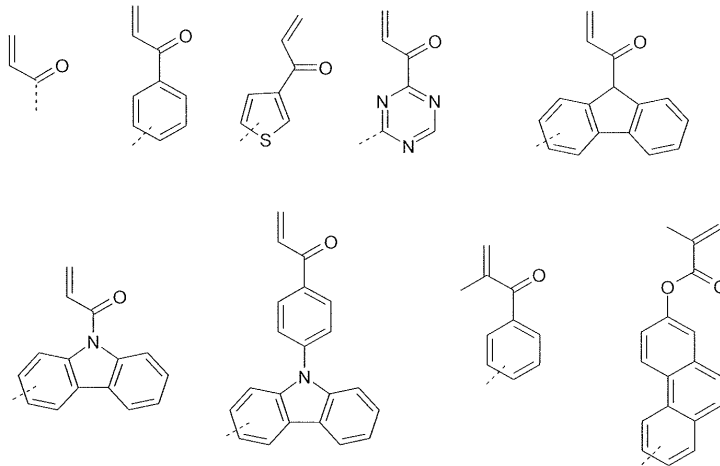
[0097]

여기서, 스티릴 기, 즉 첫번째로 나타낸 기가 특히 바람직하다.

[0098]

또한 적합한 것은 넓은 의미에서 아크릴산 유도체, 특히 아크릴레이트, 아크릴아미드, 메타크릴레이트 및 메타크릴아미드이다. 특히 바람직한 것은, C₁₋₁₀-알킬 아크릴레이트 및 C₁₋₁₀-알킬메타크릴레이트이다.

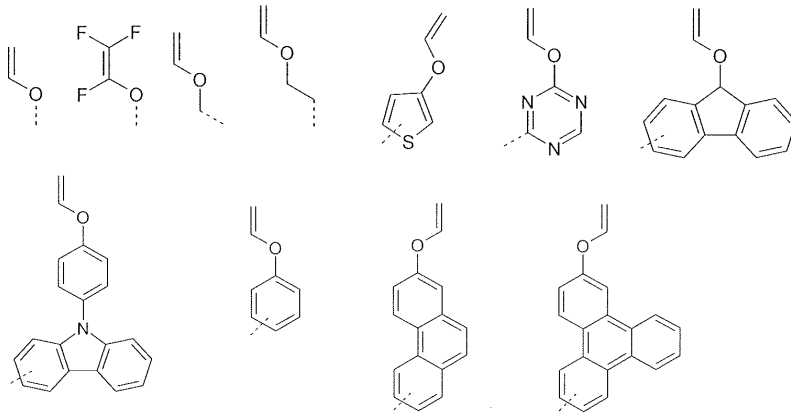
따라서, 예를 들어, 하기 나타내는 기가 적합하며, 이때 이들 기에서 Ar⁸ 또는 L 또는 Ar⁴ 내지 Ar⁷ 중 하나로의 연결은 파선으로 나타내고, 이들 기는 각각 하나 이상의 라디칼 R 에 의해 치환될 수 있으나, 바람직하게는 치환되지 않는다:



[0099]

[0100]

또한 적합한 것은 알케닐옥시 또는 퍼플루오로케닐옥시 유도체, 특히 에테닐렌옥시 또는 퍼플루오로에테닐렌옥시이다. 따라서, 예를 들어, 하기 나타낸 기가 적합하며, 이때 이들 기에서 Ar⁸ 또는 L 또는 Ar⁴ 내지 Ar⁷ 중 하나로의 연결은 각 경우 파선으로 나타내고, 이들 기는 각각 하나 이상의 라디칼 R 에 의해 치환될 수 있으나, 바람직하게는 치환되지 않는다:



[0101]

[0102] 상기 언급된 알케닐 또는 알킬닐 기의 중합 반응은 자유-라디칼, 양이온성 또는 음이온성 기전을 통해 발생할 수 있다.

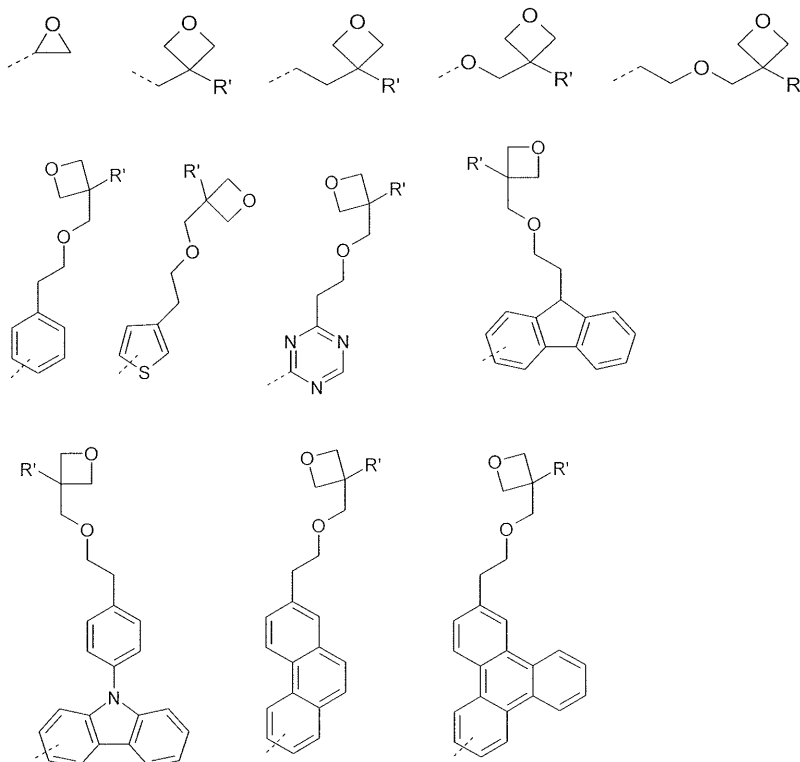
[0103] 중합 반응에 상응하는 개시제를 첨가하는 것이 적절할 수 있다. 자유-라디칼 중합에 적합한 개시제는 예를 들어, 디벤조일 페록시드, AIBN 또는 TEMPO 이다. 양이온성 중합에 적합한 개시제는 예를 들어, $AlCl_3$, BF_3 , 트리페닐메틸 퍼클로레이트, 트로필륨 핵사클로로안티모네이트 등이다. 음이온성 중합에 적합한 개시제는 염기, 특히 부틸리튬이다.

[0104] 그러나, 본 발명의 바람직한 구현예에서, 중합은 개시제의 첨가 없이 수행되고 오로지 열적으로 개시된다. 이러한 선호성은 개시제의 부재가 층의 오염을 방지하고, 이는 소자 특성의 손상을 생성한다는 사실로 인한 것이다.

[0105] b) 옥세탄 및 옥시란 기재의 개환 중합

[0106] 가교가능한 Q 기 부류에 추가로 적합한 것은 옥세탄 및 옥시란이고, 이는 개환에 의해 양이온으로 중합한다. 따라서, 예를 들어, 하기 나타내는 기가 적합하며, 이때 이들 기에서 Ar^8 또는 L 로의 연결 또는 Ar^4 내지 Ar^7 중 하나로의 연결은 각 경우 파선에 의해 나타내고, 이들 기는 각각 하나 이상의 라디칼 R 에 의해 치환될 수 있으나, 바람직하게는 치환되지 않으며; R' 는 메틸 또는 에틸 기를 나타낸다:

[0107]



[0108]

[0109] 상응하는 개시체를 중합 반응에 첨가하는 것이 적절할 수 있다. 적합한 개시체는 예를 들어 $AlCl_3$, BF_3 , 트리페닐메틸페르클로레이트, 트로필륨 헥사클로로안티모네이트 등이다. 마찬가지로, 개시체로서 광산을 첨가하는 것이 가능하다.

[0110] c) 실란

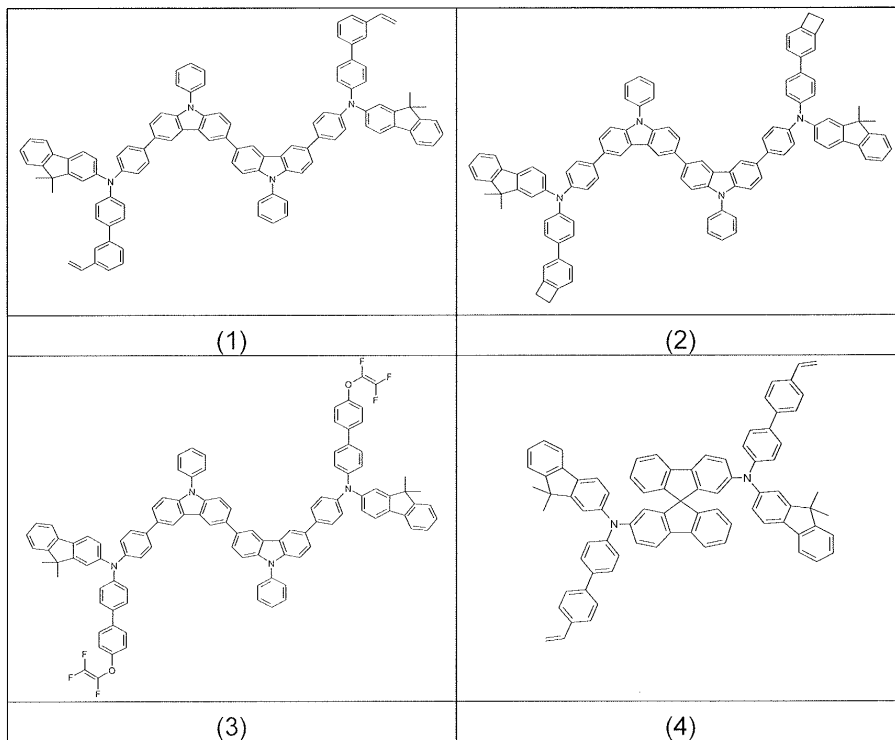
[0111] 가교가능한 기의 부류로서 또한 적합한 것은 실란 기 SiR_3 이고, 이때 2 개 이상의 R 기, 바람직하게는 모든 3 개의 R 기 는 Cl 또는 탄소수 1 내지 20 의 알콕시 기를 나타낸다. 이러한 기는 물의 존재 하에 반응하여 올리고- 또는 폴리실록산을 생성한다.

[0112] 상기 언급된 가교가능한 기 Q 는 일반적으로 중합체 화학 영역에서 당업자에게 공지되어 있으며, 그 자체로 이들 기의 반응에 사용되는 적합한 반응 조건이다.

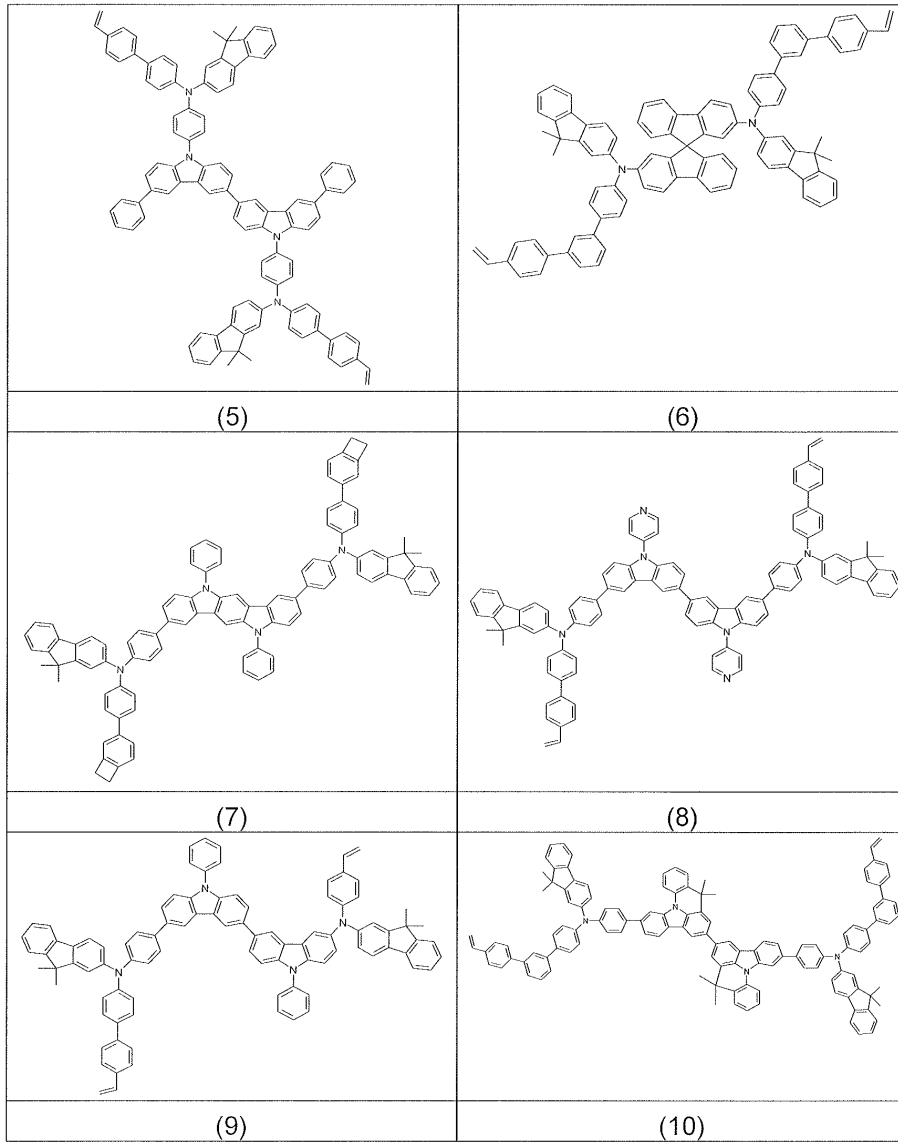
[0113] 바람직한 구현예에서, 가교가능한 Q 기는 상기 a) 하에서 나타낸 바와 같이 말단 또는 시클릭 알케닐 또는 말단 알키닐 기, 특히 말단 알케닐 기 및 아릴비닐 기로부터 선택된다. 이들은 비교적 온화한 조건 하에서 열적으로 반응한다는 이점을 갖고 따라서 가교될 수 있다. 특히 바람직한 알케닐 기는 비닐 기이다. 특히 바람직한 아릴비닐 기는 스티릴 기이고, 이때 비닐 기는 오르쏘-, 메타- 또는 파라-위치에서 페닐기에 결합될 수 있으나, 바람직하게는 파라-위치에서 결합된다.

[0114] 상기 언급된 구현예는 원하는 바에 따라 서로 결합될 수 있다. 상기 바람직한 것으로 언급된 구현예는 특히 바람직하게는 동시에 발생한다.

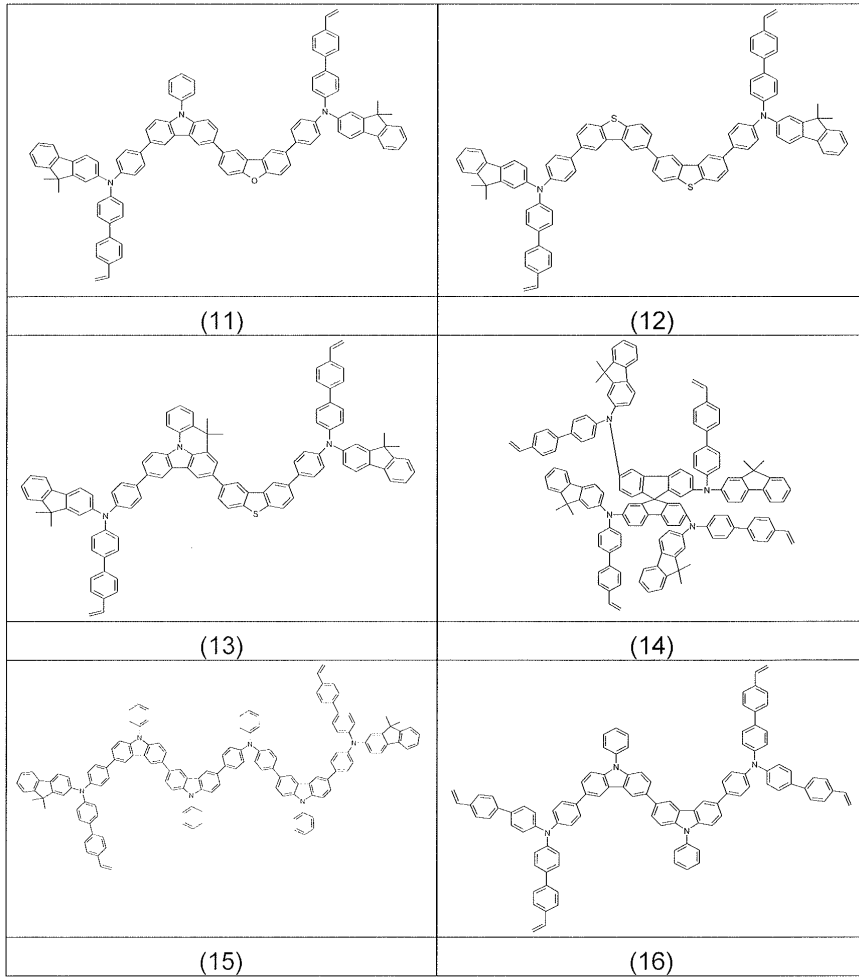
[0115] 본 발명에 따른 적합하고 바람직한 화합물은 하기 표에 나타낸 화합물이다:



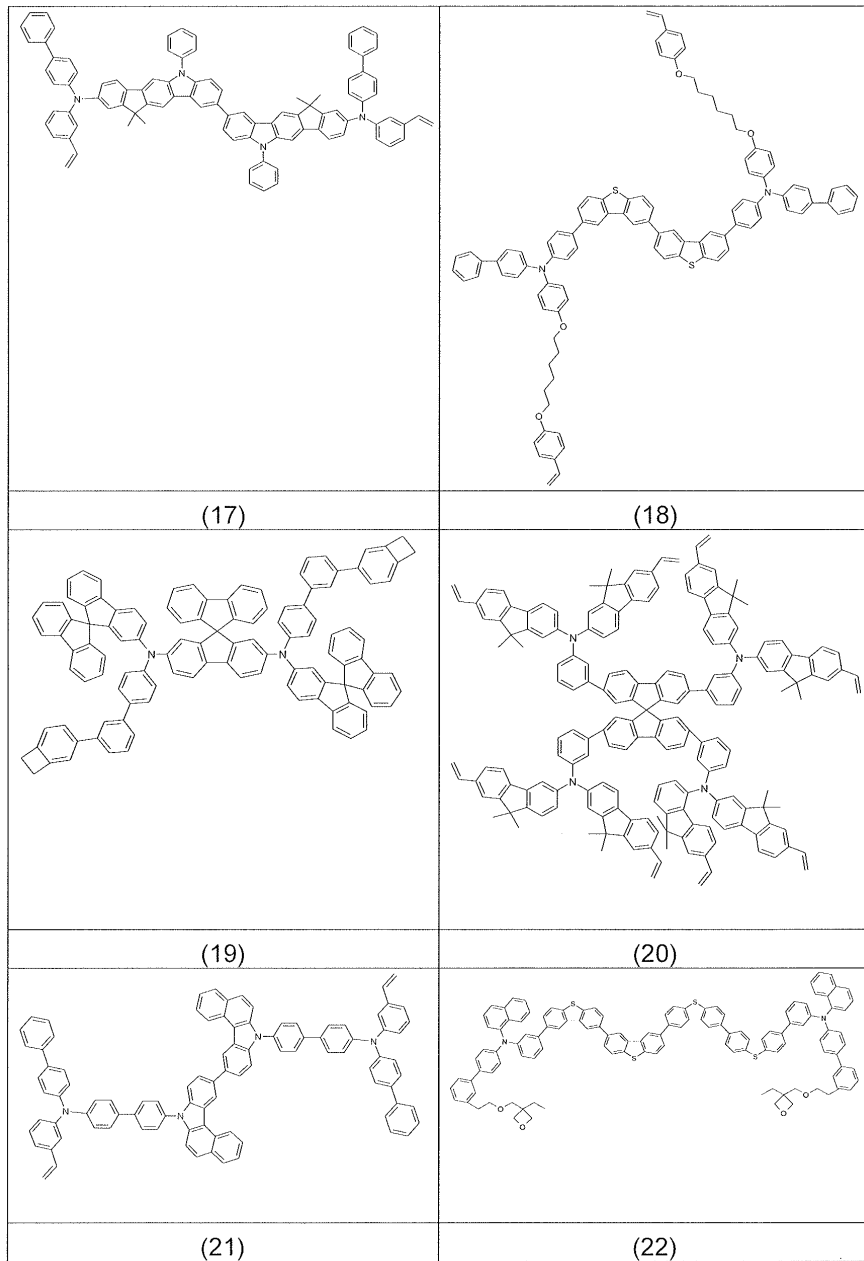
[0116]



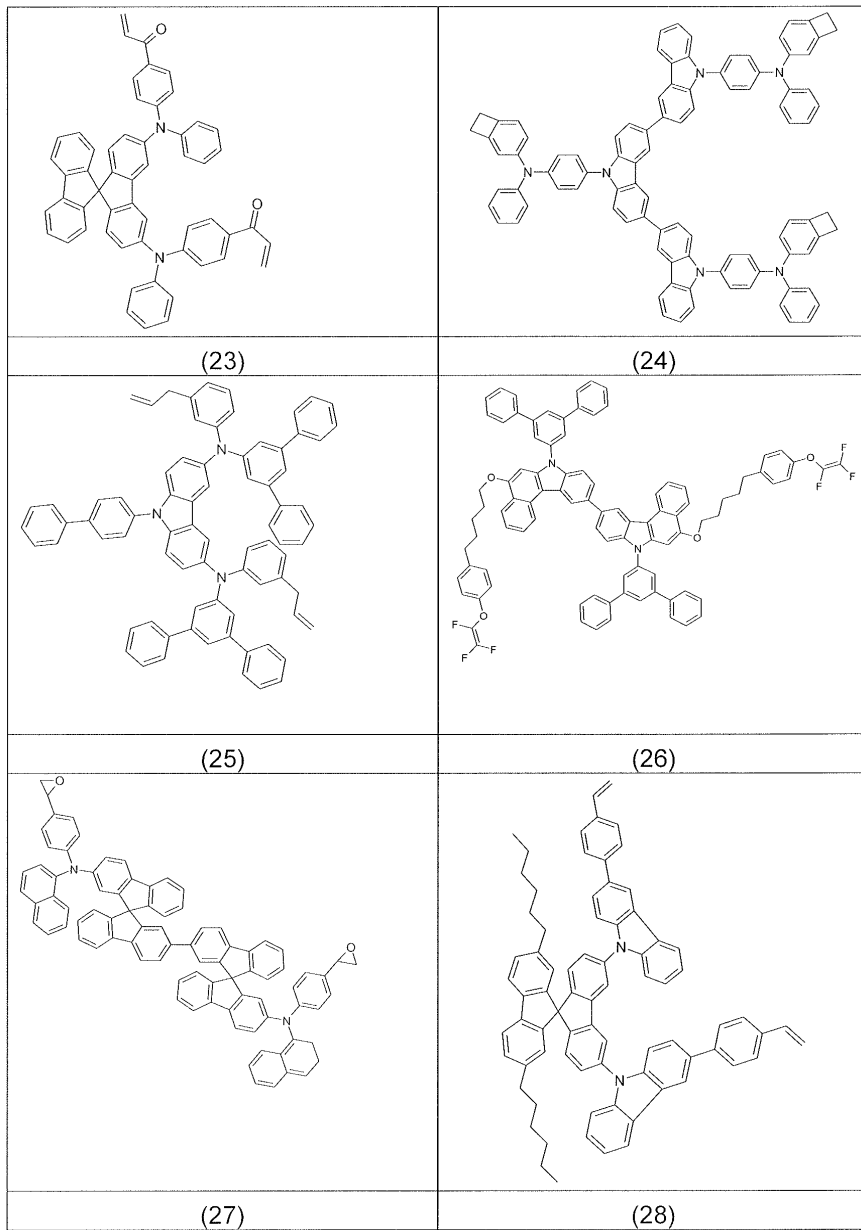
[0117]



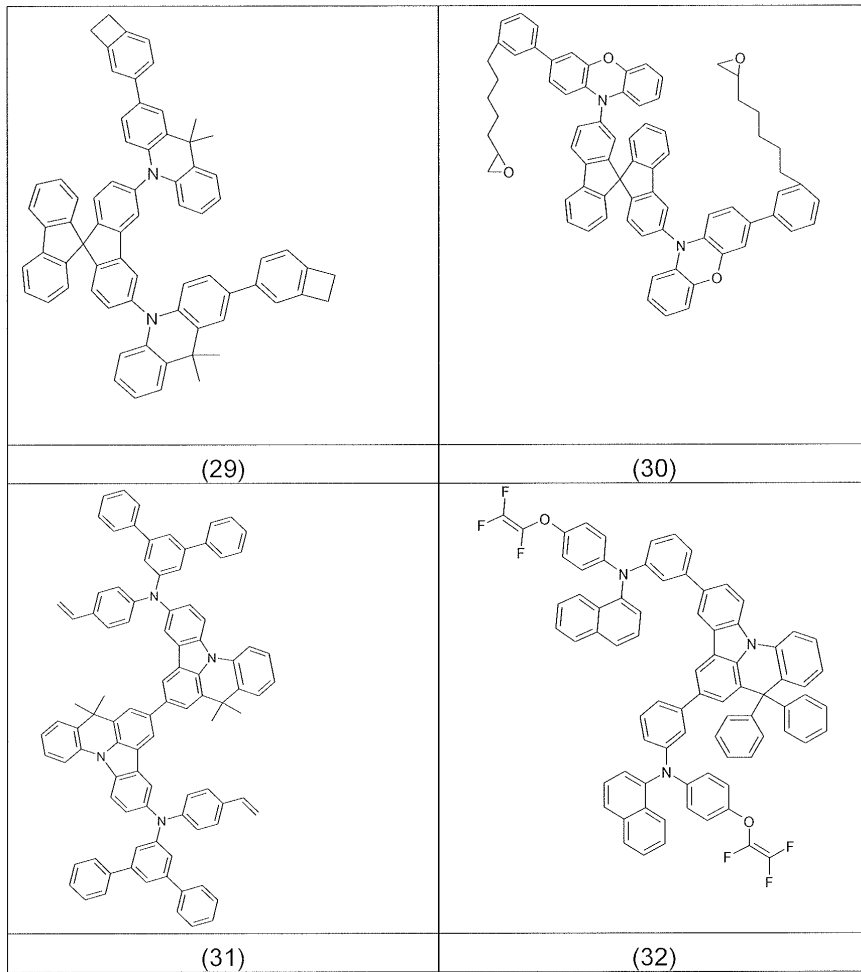
[0118]



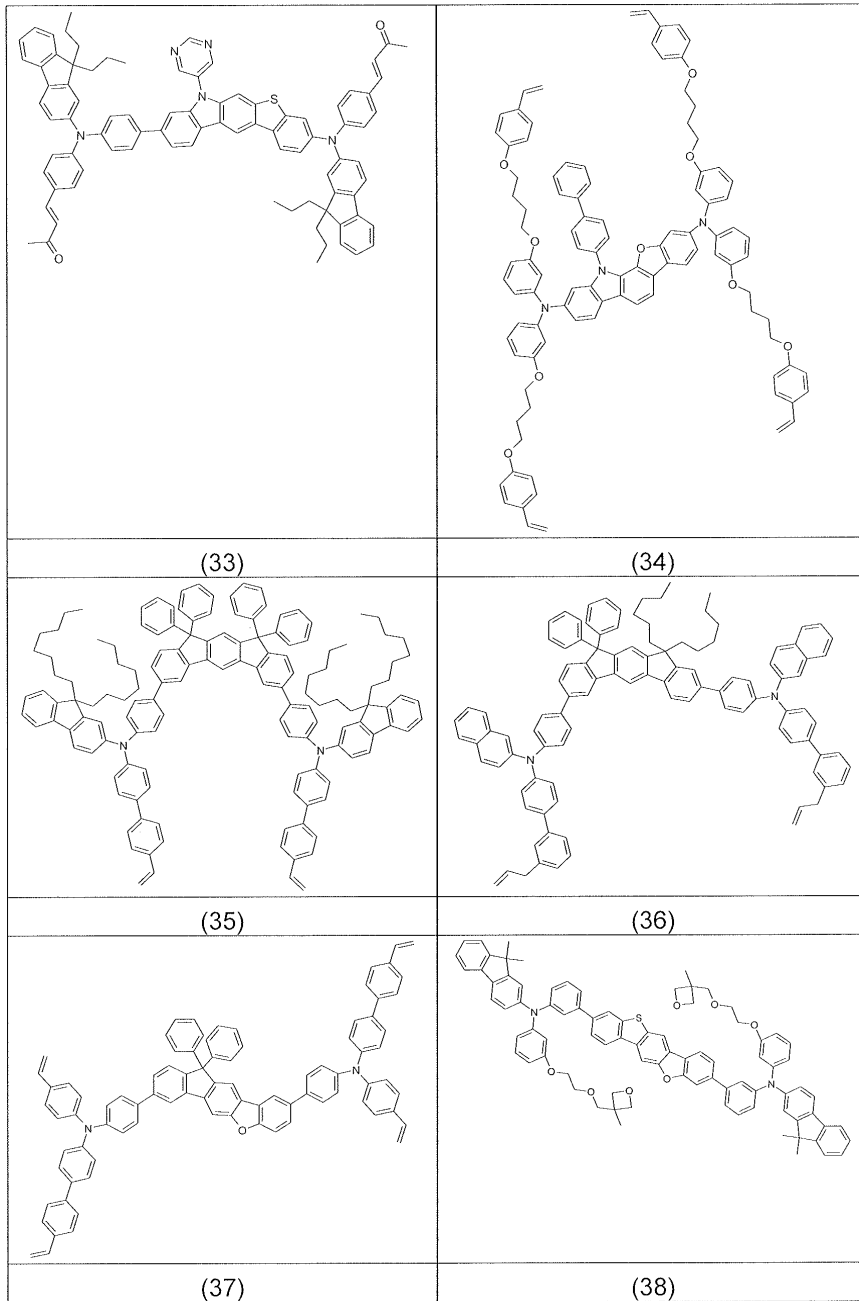
[0119]



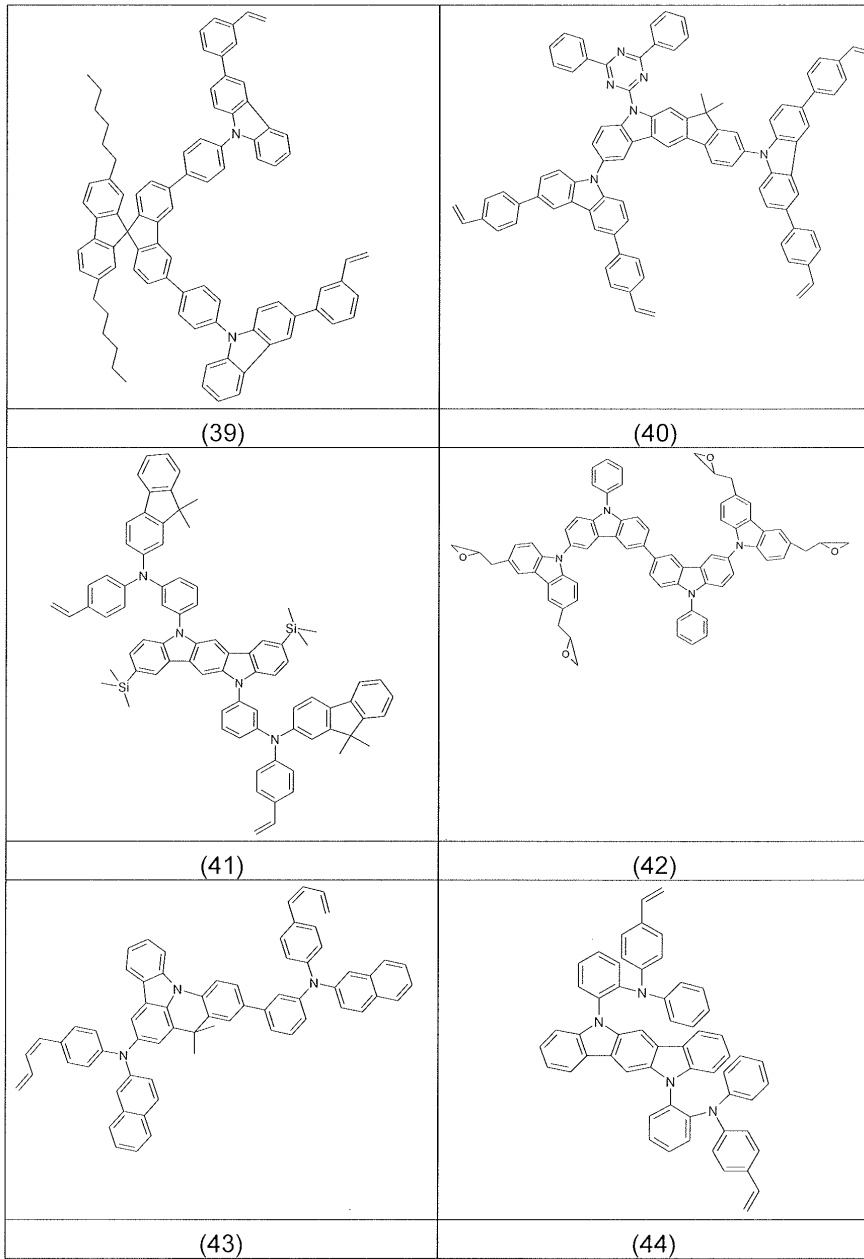
[0120]



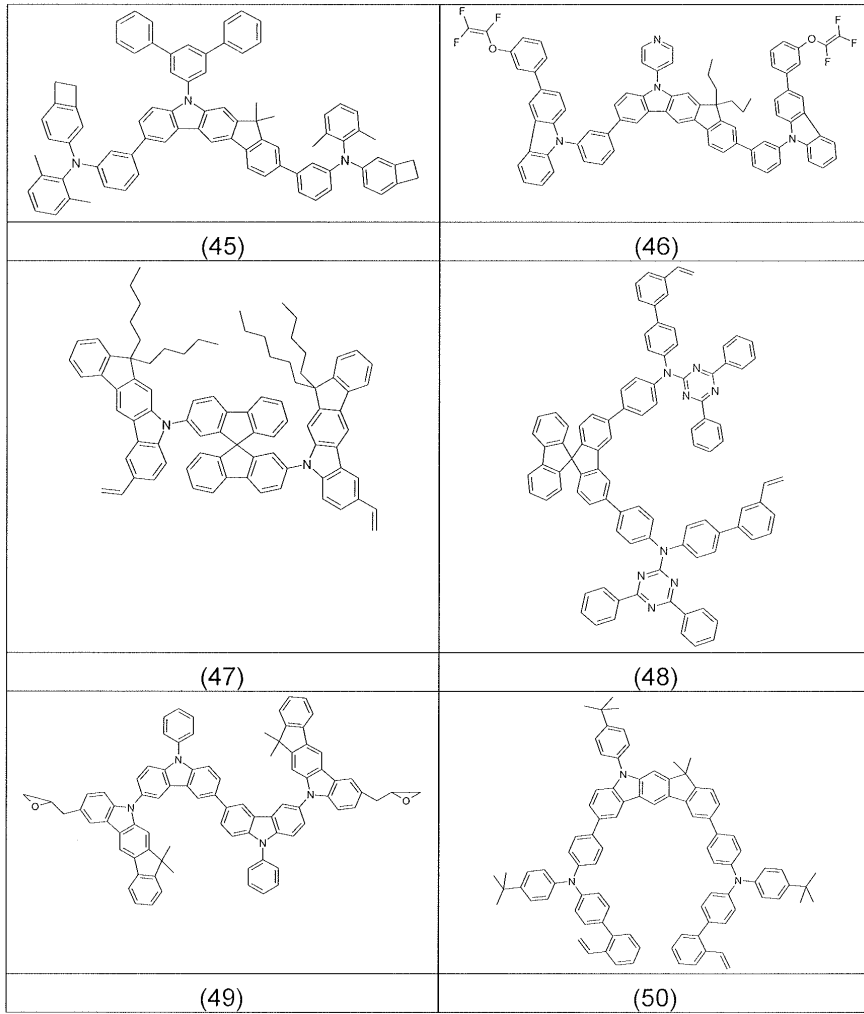
[0121]



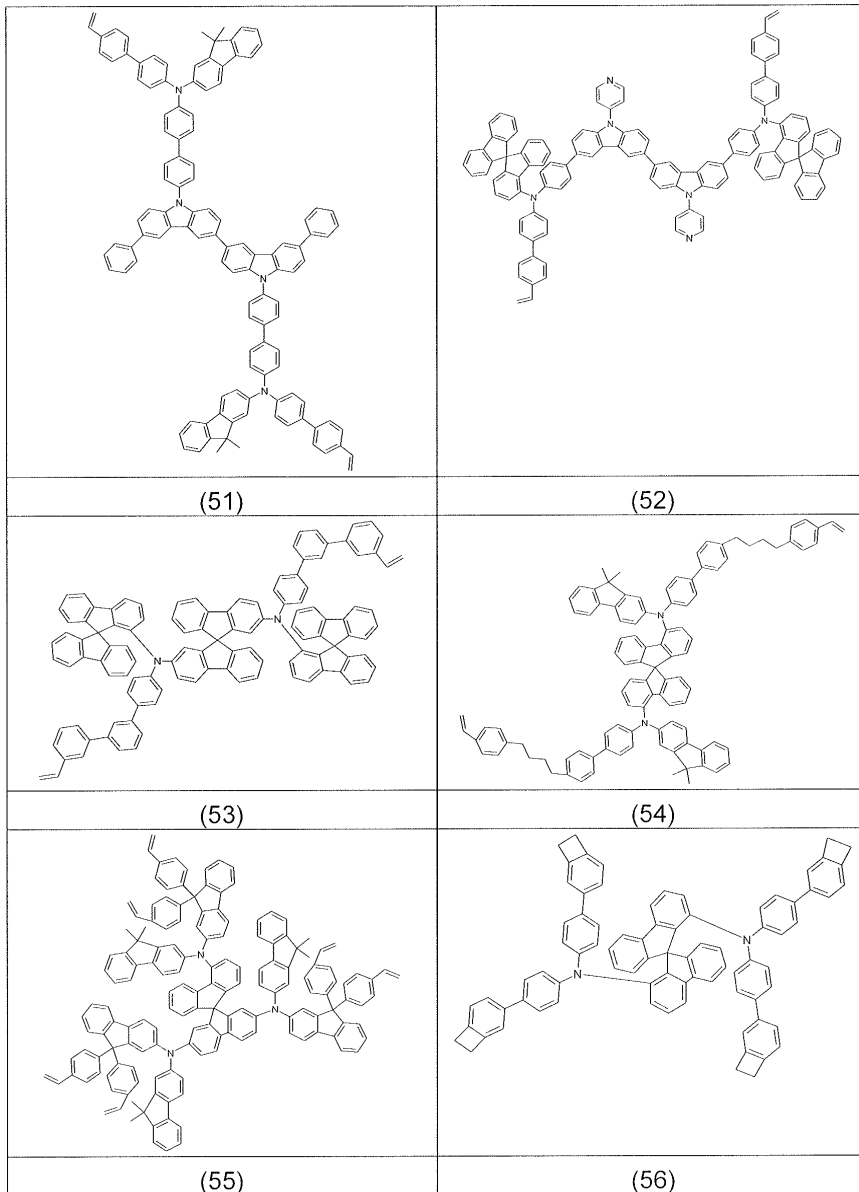
[0122]



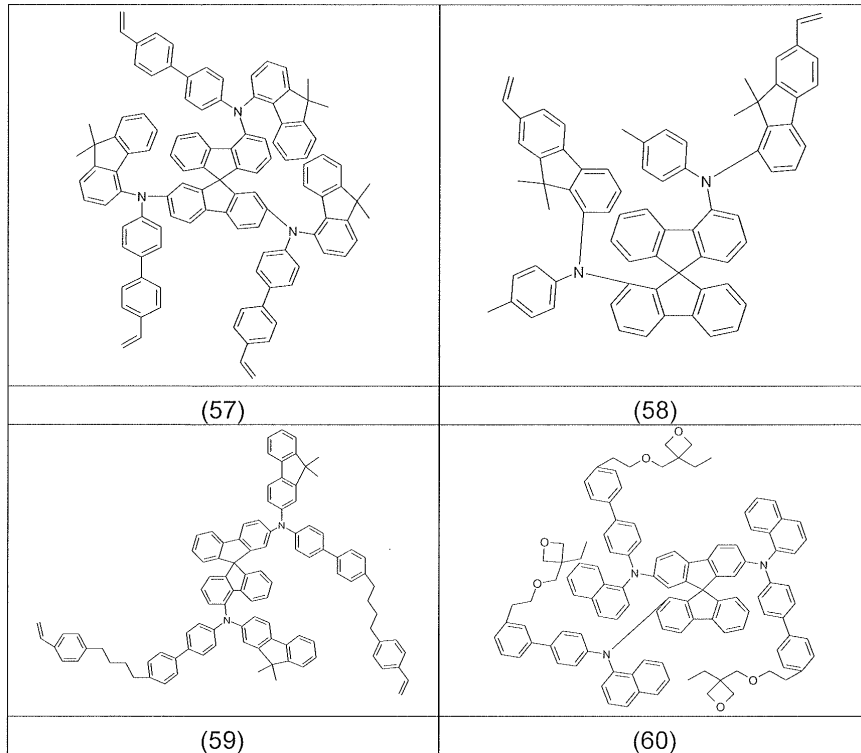
[0123]



[0124]



[0125]



[0126]

[0127]

[0128]

[0129]

[0130]

[0131]

[0132]

[0133]

[0134]

[0135]

[0136]

또한, 본 발명은 화학식 (1) 의 화합물의 Q 기를 가교하여 취득되는 가교된 화합물에 관한 것이다. 본 발명에서 가교된 화합물은 가교가능한 Q 기의 반응을 수행함으로써 화학식 (1) 의 화합물로부터 취득될 수 있는 화합물이다.

화학식 (1) 의 가교가능한 화합물은 용액을 상응하는 지지 기판 (유리, 중합체 등) 에 코팅하여 적용될 수 있거나, 또는 용매의 제거 전 또는 후 또는 용매의 제거 동안 가교되고 미리 침착된 층에 코팅하여 적용될 수 있다.

따라서, 본 발명은 상기 정의된 바와 같은 본 발명에 따른 하나 이상의 화합물을 포함하는 층 또는 본 발명에 따른 화합물을 가교하여 취득되는 하나 이상의 화합물을 포함하는 층에 관한 것이다.

또한, 본 발명은 화학식 (1) 의 화합물의 가교 및 적용에 의해 가교된 층을 제조하는 방법에 관한 것이다. 이때, 화학식 (1) 의 화합물은 순수 물질로서 가교될 수 있거나, 이는 하나 이상의 다른 가교가능한 화합물 또는 중합가능한 화합물 및 이들과 함께 가교된 화합물을 갖는 혼합물로서 적용될 수 있다. 본 발명의 바람직한 구현예에서, 화학식 (1) 의 화합물은 순수 물질로서 가교된다.

층은 예를 들어 용액으로부터의 코팅, 바람직하게는 그라비아 인쇄, 잉크젯 인쇄, 노즐 인쇄, 플렉소그래피 인쇄, 염료 코팅, 스크린 인쇄 또는 스핀 코팅에 의해 제조될 수 있다. 화학식 (1) 의 화합물의 층을 적용하고 임의적으로는 용매를 제거한 후, 화합물은 가교될 수 있다. 가교는 바람직하게는 방사선 유도 (예를 들어, UV 광, 가시광선, 마이크로파, 전자빔 이용) 또는 열적으로, 특히 열적으로 수행될 수 있다.

또한, 본 발명은 하나 이상의 화학식 (1) 의 화합물 및 하나 이상의 용매를 포함하는 제형에 관한 것이다. 이러한 유형의 제형이 제조될 수 있는 방법은 당업자에게 익히 공지되어 있으며 예를 들어 문헌 WO 2002/072714, WO 2003/019694 및 이에 인용된 문헌에 기재되어 있다.

적합하고 바람직한 용매는 예를 들어, 톨루엔, 아니졸, 자일렌, 메틸 벤조에이트, 디메틸아니졸, 메시틸렌, 테트라린, 베라트롤, 테트라히드로푸란 및 크롤로벤젠 및 이의 혼합물이다.

또한, 본 발명은 본 발명에 따른 화합물 및 취득되는 가교된 화합물의 전자 소자에서의 용도에 관한 것이다.

또한, 본 발명은 화학식 (1) 의 하나 이상의 화합물 또는 화학식 (1) 의 화합물을 가교시켜 취득되는 하나 이상의 가교된 화합물을 포함하는 전자 소자에 관한 것이다.

전자 소자는 바람직하게는 유기 전계발광 소자 (OLED), 유기 집적 회로 (O-IC), 유기 전계효과 트랜지스터 (O-FET), 유기 박막 트랜지스터 (O-TFT), 유기, 발광 트랜지스터 (O-LET), 유기 태양 전지 (O-SC), 유기, 광학 검출

기, 유기 광수용체, 유기 전계-퀀치 소자 (O-FQD), 발광 전기화학 전지 (LEC) 또는 유기 레이저 다이오드 (O-레이저), 바람직하게는 유기 전계발광 소자 (OLED) 이다.

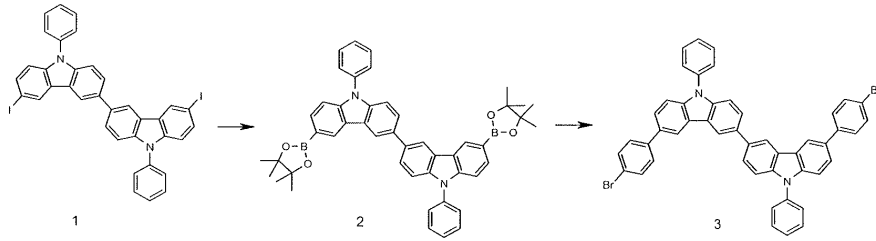
- [0137] 본 발명의 추가 구현예에서, 소자는 여러개의 층을 함유한다. 여기서, 화학식 (1) 의 화합물은 바람직하게는 정공-수송, 정공-주입, 이미터, 전자-수송, 전자-주입, 전하-차단 및/또는 전하-생성 층 내에 존재한다.
- [0138] 본 발명에 따른 유기 전계발광 소자는 캐소드, 애노드 및 하나 이상의 방출 층을 포함한다. 이들 층과는 별도로, 유기 전계발광 소자는 추가의 층, 예를 들어 각 경우 하나 이상의 정공-주입 층, 정공-수송 층, 정공-차단 층, 전자-수송 층, 전자-주입 층, 여기자-차단 층 및/또는 전하-생성 층을 포함할 수 있다. 마찬가지로, 예를 들어 여기자-차단 기능을 갖는 간층이 2 개의 방출 층 사이에 도입될 수 있다. 그러나, 이들 층 각각이 필수적으로 존재할 필요가 없음을 숙지한다. 또한, 서로 그 위에 배열되는 복수의 OLED 가 빛 산출에 대해 달성되는 효율에서의 추가적인 증가를 획득하는게 가능하다. 광의 커플링아웃을 개선시키기 위해, OLED 의 측면으로부터 나오는 빛에 대한 최종 유기 층은 예를 들어 나노폼 형태일 수 있거나 총 굴절 비율에서의 감소를 야기하는 낮은 굴절률을 갖는 다른 물질일 수 있다.
- [0139] 본 발명에 따른 유기 전계발광 소자가 여러 개의 방출 층을 포함하는 것이 가능하다. 여러 개의 방출 층이 존재하는 경우, 이들은 바람직하게는 여러 방출 최대를 총 380 nm 내지 750 nm 로 갖고, 전체적으로 백색 방출을 생성하며, 즉 형광 또는 인광을 나타낼 수 있는 다양한 방출 화합물이 방출 층 중에 사용된다.
- [0140] 소자는 저분자량 화합물로부터 제조되는 층을 포함할 수 있다. 이들은 용액으로부터 적용에 의해 고 진공 하 화합물의 기상 증착에 의해 제조될 수 있다. 마찬가지로 소자는 올리고머성, 중합성 또는 덴드리머성 화합물로부터 제조되는 층을 포함할 수 있다. 이들은 특히 용액으로부터의 적용에 의해 제조된다.
- [0141] 본 발명에 따른 전계발광 소자는 바람직하게는 하기 구조를 갖는다: 애노드 / 전도성 중합체를 포함하는 임의적인 층 / 화학식 (1) 의 화합물을 가교시킴으로써 획득될 수 있는 하나 이상의 가교 층 / 방출 층 및 캐소드.
- [0142] 본 발명의 바람직한 구현예에서, 본 발명에 따른 화합물 및 이에 따라 획득된 가교된 화합물이 정공-수송층 및/또는 정공-주입층에서 사용된다. 이는 애노드 또는 전도성 중합체 및 방출 층 사이에서 간층으로서 사용된다. 본 발명에 있어서 정공-주입 층은 애노드에 직접 인접한 층을 나타낸다. 본 발명에 있어서 정공-수송 층은 정공-주입 층과 방출 층 사이에 배열되는 층을 나타낸다.
- [0143] 이때 가교된 정공 수송 층 또는 가교된 정공 주입 층이 도핑될 수 있으며, 특히 전자-수용체 화합물, 예를 들어 F₄-TCNQ 또는 EP 146881 또는 EP 1596445 에 기재된 화합물에 의해 도핑될 수 있다.
- [0144] 특히, 광 적용에 대해, 화학식 (1) 의 화합물의 p-도핑된 층이 애노드로 직접 적용되고 거기서 가교되는 것이 바람직하다. 전도성 중합체를 포함하는 추가의 층은 여기서 반드시 필요한 것은 아니며, 화학식 (1) 의 화합물의 가교에 의해 획득되는 가교된 층은 도핑된 전도성 중합체를 대체하기 위해 제공된다. 이러한 층의 층 두께는 바람직하게는 10 내지 400 nm, 특히 바람직하게는 50 내지 350 nm 이다.
- [0145] 본 발명에 따른 화학식 (1) 의 화합물 및 이로부터 획득되는 본 발명에 따른 가교된 화합물은 바람직하게는 정공-수송 층에서 사용되며, 이때 이러한 정공-수송 층은 전도성 중합체의 층에 적용된다. 전도성 중합체로서 적합한 것은 이러한 층에 통상 사용되는 모든 물질, 예를 들어 PEDOT/PSS, 도핑된 PANI 또는 도핑된 올리고아닐린이다. 본 발명에 따른 정공-수송 층의 층 두께는 통상 10 내지 400 nm, 바람직하게는 50 내지 200 nm 범위이다.
- [0146] 유기 전계발광 소자에 통상 사용되는 모든 물질 및 당업자에게 공지된 모든 물질은 추가의 층 중에 사용될 수 있다.
- [0147] 사용되는 방출 층이 인광 층인 경우, 이는 바람직하게는 용액으로부터 적용되는 저분자량 화합물로 이루어진다.
- [0148] 사용되는 방출 층이 청색 형광 층인 경우, 이는 바람직하게는 용액으로부터 적용되거나 진공 기상 증착에 의해 적용되는 저분자량 화합물로 이루어진다.
- [0149] 특히, 인광 또는 청색 형광 이미터 층의 상기 언급된 경우에서 뿐만 아니라 다른 전계발광 소자에서, 유기 전계발광 소자가 전자-수송 층을 포함하는 것이 바람직하다. 전자-수송 층에 적합한 물질은 벤즈이미다졸 유도체, 트리아진 유도체 및/또는 히드록시퀴놀린 착물, 예컨대 LiQ (리튬-퀴놀리네이트) 이다.
- [0150] 예를 들어 스핀 코팅 또는, 예를 들어, 스크린 인쇄, 프렉소-그래픽 인쇄 또는 오프셋 인쇄와 같은 임의의 원하는 인쇄, 특히 바람직하게는 LITI (광 유도성 열 이미징, 열 전사 인쇄) 또는 잉크젯 인쇄를 수단으로 하여 용액

으로부터 제조되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자가 바람직하다. 화학식 (1)의 화합물이 is 특히 바람직하게는 화학식 (1)의 화합물이 용액으로부터 적용된다.

- [0151] 추가로 하나 이상의 층이 승화 프로세스를 수단으로 적용되는 유기 전계발광 소자가 바람직한데, 여기서 물질은 10^{-5} mbar 미만, 바람직하게는 10^{-6} mbar 미만, 특히 바람직하게는 10^{-7} mbar 미만의 압력에서 진공-승화 단위 체 내에서의 기상 증착에 의해 적용된다.
- [0152] 마찬가지로 하나 이상의 층이 OVPD (유기 기상 증착) 프로세스를 수단으로 하여 또는 물질이 10^{-5} mbar 내지 1 bar의 압력에서 적용되는 담체-기체 승화의 보조를 받아 적용되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자가 바람직하다.
- [0153] 예를 들어, 용액으로부터 하나 이상의 층을 적용하고 진공 기상 증착에 의해 하나 이상의 추가의 층을 적용함으로써, 하이브리드 소자로서 유기 전계발광 소자를 제조하는 것이 가능하다. 따라서, 예를 들어, 화학식 (1)의 화합물을 포함하는 층이 용액으로부터 적용될 수 있고 방출 층이 기상 증착에 의해 적용될 수 있다. 마찬가지로, 화학식 (1)의 화합물을 포함하는 층 및 용액으로부터의 방출 층을 포함하는 층을 기상 증착에 의해 전자수송 층에 적용하는 것이 가능하다.
- [0154] 소자는 일반적으로 캐소드 및 애노드 (전극) 을 포함한다. 전극 (캐소드, 애노드) 은 본 발명의 목적을 위해 그의 밴드 에너지가 근접하는 유기층의 것에 가능한 가깝게 대응하도록 선택되어 고효율 전자 또는 정공 주입을 보장하게 된다.
- [0155] 캐소드는 바람직하게는 금속 착물, 낮은 일함수를 가진 금속, 금속 합금 또는, 예를 들어 알칼리 토금속, 알칼리 금속, 주족 금속 또는 란타넘계열 (예를 들어, Ca, Ba, Mg, Al, In, Mg, Yb, Sm, 등) 과 같은 다양한 금속을 포함하는 다중층 구조물을 포함한다. 다중층 구조물의 경우, 예를 들어 Ag 과 같이 상대적으로 높은 일함수를 가진 추가적인 금속이 또한 상기 금속에 추가하여 사용될 수 있으며, 그러한 경우 예를 들어, Ca/Ag 또는 Ba/Ag 와 같은 금속의 조합이 일반적으로 이용된다. 금속성 캐소드 및 유기성 반도체 사이에 높은 유전 상수를 가진 물질의 얇은 계면층을 도입하는 것이 또한 바람직할 수 있다. 그러한 목적을 위해서는, 예를 들어 알칼리-금속 또는 알칼리-토금속 플루오라이드 뿐만 아니라 상응하는 옥사이드 (예를 들어, LiF, Li₂O, BaF₂, MgO, NaF 등) 가 적합하다. 상기 층의 층 두께는 바람직하게는 1 내지 10 nm, 특히 바람직하게는 2 내지 8 nm 이다.
- [0156] 애노드는 바람직하게는 높은 일함수를 가진 물질을 함유한다. 애노드는 바람직하게는 진공 대비 4.5 eV 를 초과하는 퍼텐셜을 갖는다. 그러한 목적을 위해서는 한편으로는 예를 들어, Ag, Pt 또는 Au 와 같은 높은 산화환원 퍼텐셜을 가진 금속이 적합하다. 다른 한편으로는, 금속/금속 옥사이드 전극 (예를 들어, Al/Ni/NiO_x, Al/PtO_x) 이 또한 바람직하다. 일부 적용에 있어서는, 유기 물질 (O-SC) 의 조사 또는 광 (OLED/PLED, O-레이저) 의 커플링-아웃을 촉진하기 위해서는 하나 이상의 전극이 투명해야만 한다. 바람직한 구조물들은 투명 애노드를 이용한다. 바람직한 애노드 물질은 여기서 전도성의 혼합된 금속 옥사이드이다. 인듐 주석 옥사이드 (ITO) 또는 인듐 아연 옥사이드 (IZO) 가 특히 바람직하다. 추가로, 전도성의 도핑된 유기 물질, 특히 전도성의 도핑된 고분자, 예를 들어 폴리(에틸렌디옥시-티오펜) (PEDOT) 및 폴리아닐린 (PANI) 이 바람직하다.
- [0157] 애노드 상에서 직접적인 층으로서, 바람직하게는 전도성 도핑된 중합체, 예컨대 각 경우 도핑된 폴리(에틸렌디옥시티오펜) (PEDOT), 폴리아닐린 (PANI) 또는 올리고아닐린을 사용하는 것이 바람직하다 (본 발명에 따른 층이 이러한 목적으로 사용되지 않는 경우).
- [0158] 따라서 소자는 적용에 따라 구조화되는데, 단 이러한 소자의 수명은 물 및/또는 공기의 존재 하에서 극적으로 감소하기 때문에 접촉이 차단되고 최종적으로 밀폐된다.
- [0159] 본 발명을 하기 실시예에 의해 보다 상세히 설명한다. 당업자는 창의적 단계 없이 본 발명에 따른 추가적인 전자 소자에 대한 기술사항을 이용할 수 있을 것이며, 따라서 특허청구범위를 통해 본 발명을 수행할 수 있을 것이다.
- [0160] **실시예:**
- [0161] 하기 합성은 달리 명시되지 않는 한 건조 용매 중에서 보호성 기체 분위기 하에서 수행된다. 용매 및 시약은 예를 들어 Sigma-ALDRICH 또는 ABCR 로부터 구입할 수 있다. 문헌에 공지된 화합물에 대해 대괄호 안의

숫자는 CAS 넘버를 나타낸다.

[0162] 실시예 1: 화합물 3 의 합성



[0163]

[0164] a) 화합물 2 의 합성

[0165]

100 g (136 mmol; 1.0 당량) 의 화합물 1 [57102-64-4], 135 g (0.53 mol; 3.9 당량) 의 비스(피나콜라토)디보란 및 160 g (1.63 mol; 12 당량) 의 아세트산 칼륨 가열에 의해 건조시킨 플라스크에서 1.1 ℓ 의 탈기된 디옥산 중에서 현탁하였다. 현탁액을 30 분 동안 탈기시키고, 촉매로서 4.40 g (5.44 mmol; 0.04 당량) 의 PdCl₂(dppf) · CH₂Cl₂ 를 첨가하였다. 반응 혼합물을 72 시간 동안 환류 하에 가열시켰다. 갈색 침전물을 여과시키고 1 ℓ 의 물로 세척하였다. 디클로로메탄을 수득된 고체에 첨가하고, 혼합물을 물로 추출하였다. 유기 상을 결합하고, Na₂SO₄ 상에서 건조시키고, 용매를 진공 하에 제거하여, 68.0 mmol (50%, HPLC 순도 95%) 의 갈색 고체를 수득하였다. 수득된 화합물 2 를 o-자일렌으로부터 2 회 재결정화하고 이어서 산화 알루미늄 상에서 고온 o-자일렌으로 추출하여, 연한 베이지색 고체를 수득하였고, 이를 DMF 로부터 재결정화하였다. 이후, 99.2% 의 HPLC 순도를 달성할 때까지 생성물을 아니솔로부터 여러번 재결정화하였다. 수율은 22.9 g (31.2 mmol) 였고, 이론치의 22.9% 에 상응했다.

[0166]

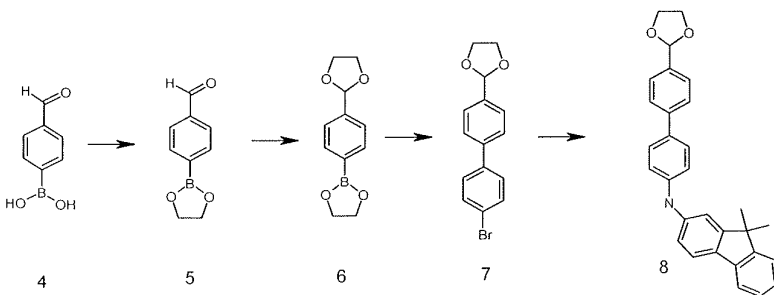
b) 화합물 3 의 합성

[0167]

22.9 g (31.2 mmol; 1.0 당량) 의 화합물 2, 22.1 g (78.1 mmol; 2.5 당량) 의 1-브로모-4-요오도벤젠 및 10.6 g 의 탄산 나트륨 (99.9 mmol; 3.2 당량) 을 탈기된 물/톨루엔/디옥산 (185/160/90 ml) 의 혼합물 중에서 현탁하였다. 현탁액을 30 분 동안 탈기시키고, 이어서 721 mg (0.625 mmol; 0.02 당량) 의 Pd(PPh₃)₄ 를 첨가하였다. 이후, 반응 혼합물을 27 시간 동안 환류 하에 가열시키고 반응이 완료될 때 여과시켰다. 흰색-베이지색 고체를 물, 톨루엔 및 최종적으로 헵탄으로 각각 세척하고, 잔사를 진공 건조 캐비닛에서 85℃ 에서 건조시켰다. 수득된 미정제 생성물 (24.5 mmol) 을 DMF 로부터 재결정화하고 이어서 99%의 HPLC 순도가 달성될 때까지 클로로벤젠으로부터 재결정화하였다. 수율은 7.95 g (10 mmol) 였고, 이론치의 32% 에 상응했다.

[0168]

실시예 2: 화합물 8 의 합성



[0169]

[0170] a) 화합물 5 의 합성

[0171]

5.00 g (33.0 mmol; 1.0 당량) 의 4-포르밀페닐보론산 (화합물 4) 을 30 ml 의 톨루엔 중에서 현탁하였다. 이어서 1.9 ml 의 에틸렌 글리콜 (33.0 mmol; 1.0 당량) 을 첨가하였다. 반응 혼합물을 2.5 시간 동안 환류 하에 교반하고, 수득된 물을 물 분리기를 이용하여 지속적으로 제거하였다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 용매를 진공 하에 제거하였다. 수율은 5.86 g (33.0 mmol) 였고 이론치의 100% 에 상응했다.

[0172]

b) 화합물 6 의 합성

[0173]

5.86 g (33.0 mmol; 1.0 당량) 의 화합물 5 를 10.0 g 의 산화 알루미늄 (산성) 으로 150 ml 의 톨루엔 중에서

현탁하였다. 이어서 11.3 ml 의 에틸렌 글리콜 (200 mmol; 6.0 당량) 을 첨가하였다. 반응 혼합물을 24 시간 동안 환류 하에 교반하였다. 반응이 완료되었을 때, 배치를 여과시키고, 산화 알루미늄을 디클로로메탄으로 세척하였다. 유기 상을 결합하고, 용매를 진공 하에 제거하였다. 수율은 7.00 g (32.0 mmol) 였고, 이론치의 97% 에 상응했다.

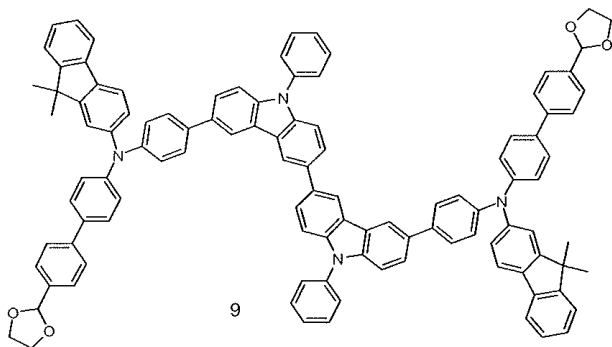
[0174] **c) 화합물 7 의 합성**

[0175] 14.5 g 의 2-(4-1,3-디옥솔란-2-일페닐)-1,3,2-디옥사보롤란 (화합물 6) (66.0 mmol; 1.0 당량), 18.7 g 의 1-브로모-4-요오도벤젠 (66.0 mmol; 1.0 당량) 및 18.2 g 의 탄산 나트륨 (132 mmol; 2.0 당량) 을 탈기된 물/톨루엔 (85/220 ml) 의 혼합물 중에서 현탁하였다. 현탁액을 30 분 동안 탈기시키고, 763 mg (0.66 mmol; 0.01 당량) 의 Pd(PPh₃)₄ 을 이어서 첨가하였다. 반응 혼합물을 24 시간 동안 환류 하에 교반하고, 반응이 완료되었을 때 75 ml 의 탄산 수소염 용액으로 세척하였다 (0.6 M; pH = 8.2). 유기 상을 Na₂SO₄ 상에서 건조시키고, 여과하고, 용매를 진공 하에 제거하였다. 수득된 황색 고체를 3 시간 동안 60°C 에서 25 ml 의 헵탄 중에서 교반하였다. 이어서, 현탁액을 여과하고, 고체를 디클로로메탄 중에서 용해시키고 Celite 를 여과시켰다. 진공 하 용매 제거 후, 수율은 13.3 g (43.6 mmol) 였고 이론치의 66% 에 상응했다.

[0176] **d) 화합물 8 의 합성**

[0177] 3.80 g 의 2-(4'-브로모바이페닐-4-일)-1,3-디옥솔란 (화합물 7) (12.0 mmol; 1.0 당량), 2.60 g 의 9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일아민 (12.0 mmol; 1.0 당량) 및 1.80 g 의 나트륨 tert-부톡시드 (19.0 mmol; 1.5 당량) 를 30 ml 의 탈기된 톨루엔 중에서 현탁하고 30 분 동안 탈기시켰다. 28.0 mg (0.031 mmol; 0.026 당량) 의 Pd(dba)₃ 및 39.0 mg (0.062 mmol; 0.052 당량) 의 BINAP 를 20 ml 의 비드-럼 바이알에서 10 ml 의 탈기된 톨루엔에 우선 도입하였다. 촉매 용액을 15 분 동안 탈기시키고 반응 혼합물에 첨가하였다. 배치를 5 시간 동안 환류 하에 가열시켰다. 반응이 완료되었을 때, 50 ml 의 톨루엔을 첨가하고, 반응 혼합물을 물로 세척하였다. 유기 상을 Na₂SO₄ 상에서 건조시키고, 여과하고, 용매를 진공 하에 제거하였다. 오렌지색-갈색 고체를 헵탄/톨루엔 (4:3) 으로 재결정화하였다. 수율은 황색 고체 2.90 g (6.70 mmol) 이었고, 이론치의 54% 에 상응했다.

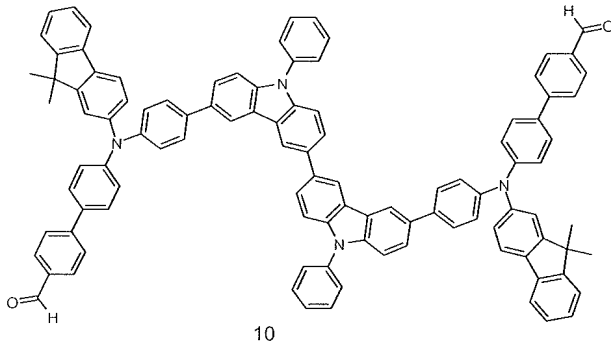
[0178] **실시예 3: 화합물 9 의 합성**



[0179]

[0180] 7.00 g 의 화합물 3 (8.81 mmol; 1 당량), 8.40 g (19.4 mmol; 2.2 당량) 의 화합물 8 및 2.54 g 의 나트륨 tert-부톡시드 (26.4 mmol; 3 당량) 를 200 ml 의 탈기된 톨루엔 중에서 현탁하고 20 분 동안 탈기시켰다. 톨루엔 (0.264 mmol; 0.03 당량) 중 0.264 ml 의 트리-tert-부틸포스핀 1M 및 2 ml 의 탈기된 톨루엔 중 19.8 mg 의 Pd(OAc)₂ (0.088 mmol; 0.001 당량) 를 반응 혼합물에 후속적으로 첨가하였다. 배치를 110°C 에서 30 시간 동안 가열하고, 반응이 완료되었을 때, 200 ml 의 에틸 아세테이트 및 120 ml 의 포화 NaHCO₃ 용액을 첨가하였다. 수성 상을 3 x 200 ml 의 에틸 아세테이트로 추출하였다. 유기 상을 Na₂SO₄ 상에서 건조시키고, 여과하고, 용매를 진공 하에 제거하였다. 고체를 가온된 톨루엔 중에서 교반하고, 냉각시키고 여과하였다. 수율은 황색 고체 7.13 g (4.75 mmol) 이었고, 이론치의 54% 였다.

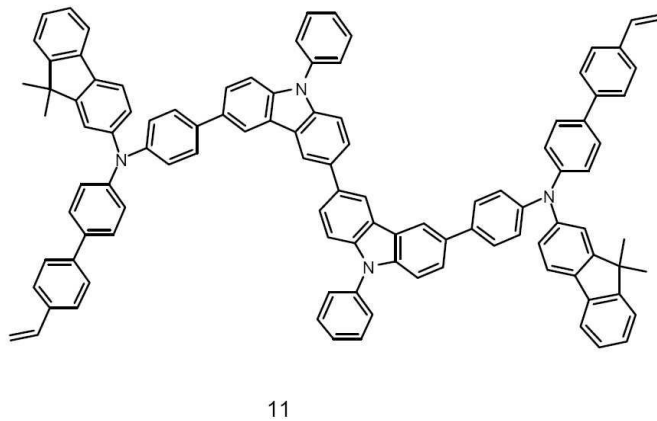
[0181] 실시예 4: 화합물 10 의 합성



[0182]

[0183] 200 ml 의 클로로포름에 용해된 6.50 g 의 화합물 9 (4.30 mmol; 1 당량) 및 100 ml 의 7% 수성 HCl 용액을 1 시간 동안 75°C 에서 가열하였다. 반응이 완료되었을 때, 유기 상을 3 x 200 ml 의 물로 세척하고, Na₂SO₄ 상에서 건조시키고 여과하였다. 용매를 진공 하에 제거하고, 황색 잔사를 클로로포름/ 및 이어서 테트라히드로푸란/아세토니트릴 혼합물 중에서 재결정화하였다. 수율은 황색 고체 1.95 g (1.38 mmol) 였고, 이론치의 32% 였다.

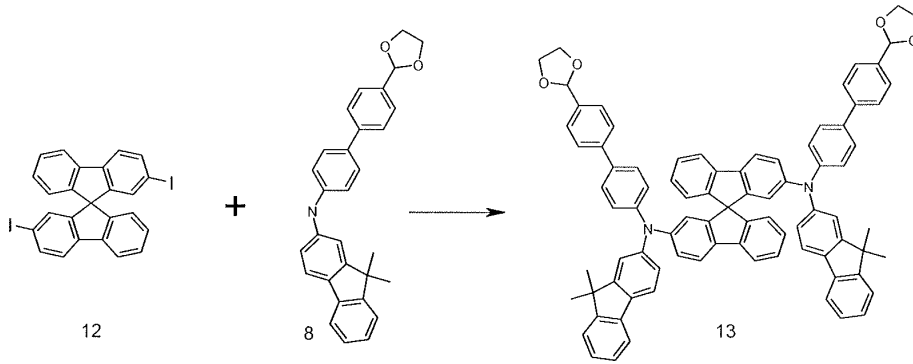
[0184] 실시예 5: 본 발명에 따른 화합물 11 의 합성



[0185]

[0186] 0.91 g (2.6 mmol; 4 당량) 의 메틸트리페닐포스포늄 브로마이드를 아르곤 하에서 0°C 에서 15 ml 의 건조 THF 중에서 현탁하였다. 0.29 g (2.6 mmol; 4 당량) 의 칼륨 tert-부톡시드를 반응 혼합물에 일부 첨가하였고, 이어서 40 분 동안 빙냉 교반하였다. 1.0 g (0.7 mmol; 1.0 당량) 의 화합물 10 을 50ml 의 THF 에 용해시키고 첨가하였다. 얼음욕을 30 분 후 제거하고, 반응 혼합물을 실온에서 6 일 동안 교반하였다. 60 ml 의 물 및 120 ml 의 에틸 아세테이트를 첨가하고, 유기 상을 2 x 50 ml 의 물로 세척하고, Na₂SO₄ 상에서 건조시키고, 회전 증발기에서 증발시켰다. 잔사를 2 x 20 ml 의 메탄올로 세척하고, 여과하고, 클로로포름/-놀로부터 재결정화하고 디클로로메탄/헵탄 (1/3) 으로 실리카 겔 상에서 크로마토그래피하였다. 수율은 연한 황색 고체 0.43 g (0.3 mmol) 였고, 이론치의 43% 에 상응했다.

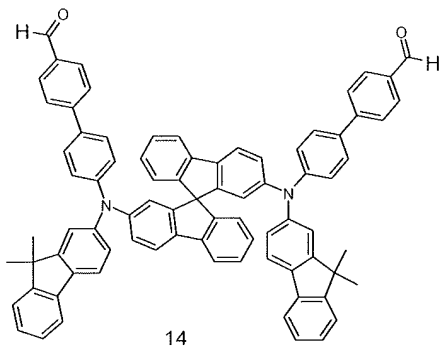
[0187] 실시예 6: 화합물 13 의 합성



[0188]

[0189] 2.00 g (3.5 mmol; 1 당량) 의 화합물 12 [790674-48-5], 3.35 g (7.7 mmol; 2.2 당량) 의 화합물 8 및 1.01 g 의 나트륨 tert-부톡사이드 (10.5 mmol; 3 당량) 를 30 ml 의 탈기된 톨루엔에 용해시키고 20 분 동안 탈기시켰다. 톨루엔 (0.105 mmol; 0.03 당량) 중 0.105 ml 의 트리-tert-부틸포스핀 1M 및 5 ml 의 탈기된 톨루엔 중 7.8 mg 의 Pd(OAc)₂ (0.035 mmol; 0.001 당량) 를 후속적으로 반응 혼합물에 첨가하였다. 배치를 2.5 시간 동안 110°C 에서 가열시켰다. 반응이 완료되었을 때, 200 ml 의 에틸 아세테이트를 첨가하고, 반응 혼합물을 Celite 를 통해 여과시켰다. 유기 상을 2 x 60 ml 의 포화 NaHCO₃ 용액으로 세척하고, Na₂SO₄ 상에서 건조시키고, 여과시키고, 용매를 진공 하 제거하였다. 고체를 가운 헵탄/톨루엔 중에서 교반하고, 냉각시키고 여과시켰다. 수율은 황색 고체의 3.40 g (2.88 mmol) 였고, 이론치의 82% 에 상응했다.

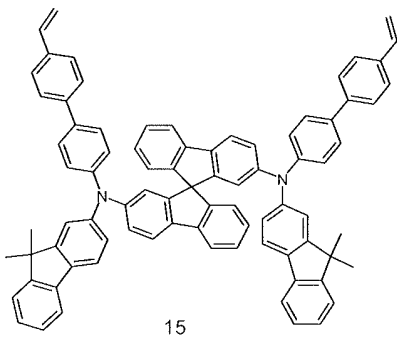
[0190] 실시예 7: 화합물 14 의 합성



[0191]

[0192] 40 ml 의 클로로포름에 용해된 3.50 g 의 화합물 13 (2.97 mmol; 1 당량) 및 10 ml 의 a 3.5% 수성 HCl 용액을 밤새 75°C 에서 가열시켰다. 반응이 완료되었을 때, 유기 상을 30 ml 의 포화 용액 NaHCO₃ 및 2 x 200 ml 의 물로 세척하고 Na₂SO₄ 상에서 건조시키고 여과시켰다. 용매를 진공 하에 제거하고, 황색 잔사를 톨루엔/헵탄 및 클로로포름/헵탄으로부터 재결정화하였다. 수율은 황색 고체 2.9 g (2.66 mmol) 였고, 이론치의 90% 에 상응했다.

[0193] 실시예 8: 본 발명에 따른 화합물 15 의 합성



[0194]

[0195] 3.00 g (9.2 mmol; 4 당량) 의 메틸트리페닐포스포늄 브로마이드를 아르곤 하에서 100 ml 의 건조 THF 중에서

현탁하였다. 1.03 g (9.2 mmol; 4 당량)의 칼륨 tert-부톡시드를 반응 혼합물에 일부 첨가하고, 이어서 30 분 동안 빙냉 교반하였다. 2.5 g (2.3 mmol; 1.0 당량)의 화합물 14 를 100 ml 의 THF 에 용해시키고 첨가하였다. 빙욕을 30 분 후 제거하고, 반응 혼합물을 1 시간 동안 실온에서 교반하였다. 120 ml 의 물 및 200 ml 의 DCM 을 첨가하고, 유기 상을 2 x 50 ml 의 물로 세척하고, Na₂SO₄ 상에서 건조시키고, 회전 증발기에서 증발시켰다. 잔사를 2 x 20 ml 의 메탄올로 세척하고, 여과하고, 클로로포름/메탄올 및 DMF/메탄올로부터 재결정화하였다. 수율은 연한 황색 고체의 1.75 g (1.6 mmol) 였고, 이론치의 70% 였다.

[0196] 실시예 9: 전계발광 소자

[0197] 용액으로부터 가공된 유기 발광 다이오드 (OLED) 의 제조는 이미 많은 문헌에 기재되어 있다 (예를 들어 WO 2004/037887). 예를 들어 본 발명을 설명하기 위해, 물질 1 및 비교 물질 1 을 이용하여 스핀 코팅하여 OLED 를 제조하였다.

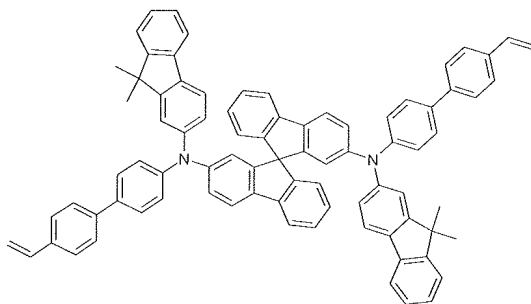
[0198] 전형적인 OLED 는 하기 나타낸 구조를 갖고, 이때 본 발명에 따른 물질 1 은 정공-수송 층 (HTL) 의 기능을 충족시킨다.

3 nm / 100 nm	캐소드	Ba/Al
80 nm	EML	EML
20 nm	HTL	물질 1 또는 비교물질 1
80 nm	버퍼	PEDOT:PSS
	애노드	ITO

[0199]

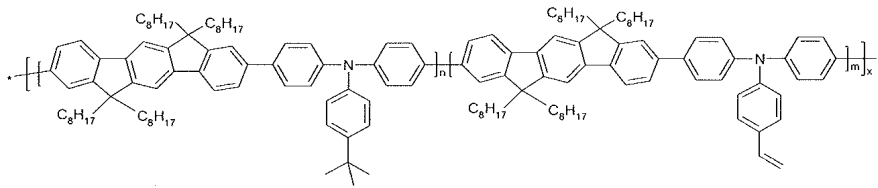
[0200] 산화 인듐 주석 (ITO) 으로 코팅된 유리는 기판을 나타낸다. 이를 세정실에서 탈이온수 및 세제로 세정하고 이어서 UV/오존 플라즈마 처리에 의해 활성화시켰다. 이후, 마찬가지로 세정실에서 80 nm 두께를 갖는 PEDOT:PSS (H.C. Starck 사 (현재 Heraeus Clevisos 사)로부터 수성 분산액으로서 공급되는 Bay-tron P VAI 4083sp) 층에 스핀 코팅을 적용하였다. 요구되는 스핀율은 회석 정도 및 특정 스핀코터 지질학에 의존적이다 (전형적으로, 80 nm: 4500 rpm). 층으로부터 잔류하는 물을 제거하기 위해, 기판을 고온 플레이트 상에서 10 분 동안 180°C 에서 가열시킴으로써 건조시켰다. 이후, 비활성기체 분위기 (질소 또는 아르곤) 하에서, 첫번째로 20 nm 의 HTL 층을 적용하였다. 톨루엔 용액으로부터 스핀 코팅에 의해 적용을 수행하였다. 이후, 이러한 층을 1 시간 동안 180°C 에서 가열시켜 가교 공정을 활성화시켰다. 마찬가지로, 톨루엔 용액으로부터 80 nm 의 방출 층 EML 을 스핀 코팅에 의해 적용하였다. 이러한 층을 180°C 에서 10 분 동안 가열시켜 건조시켰다.

[0201] 물질 1:



[0202]

[0203] 비교 물질 1 (WO 2010/097155 에 따름):

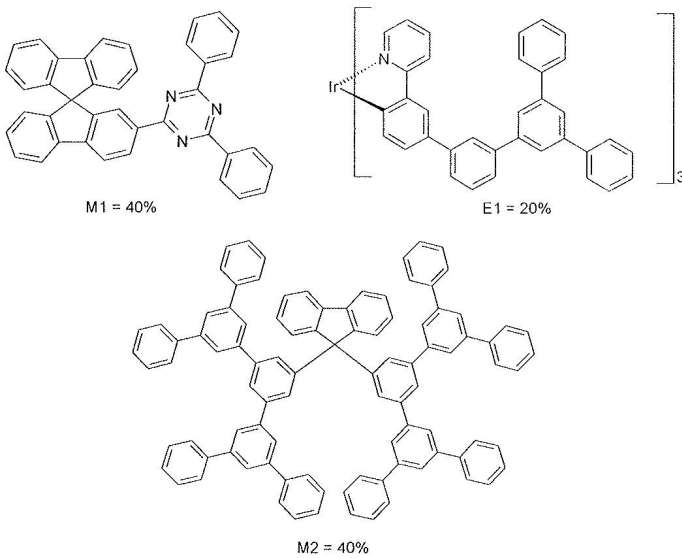


[0204]

[0205] $n = 0.9, m = 0.1$

[0206] 중합 정도: 250

[0207] 방출 층 (EML) 에 대해 사용되는 물질은 2 개의 매트릭스 물질 (M1 및 M2) 및 인광 녹색 이미터 (E1) 의 혼합비 (중량 기준) M1 : M2 : E1 = 2 : 2 : 1 의 혼합물이었다.



[0208]

[0209] 후속적으로, Ba/Al 캐소드에 웨도우 마스크 (Aldrich 로부터의 고순도 금속, 특히 바륨 99.99%; Lesker 또는 기타 구입처로부터의 증착 단위, 전형적인 진공 수준 5×10^{-6} mbar; 층 두께 Ba/Al 3 nm/100 nm) 를 통해 기상 증착을 적용하였다. 공기 및 주변 습기에 대하여 캐소드를 보호하기 위해, 최종적으로 OLED 를 캡슐화하고 이어서 특징화하였다.

[0210] OLED 의 전류/전압/시감농도 (IVL) 특징선은 단계식 전압 (0.2 V 단계로 전형적으로 0 내지 최대 10 V) 을 증가시켜 적용함으로써 획득되었으며, OLED 위에 직접 위치하는 눈금이 있는 광다이오드의 생성 광전류 및 소자를 통과하는 전류를 측정하기 위한 각 측정 지점에 대해 획득되었다. 주요 매개변수는 측정된 전류 효율 [시감농도/전류 밀도 [cd/A]] 및 전압, 각 경우 1000 cd/Bm²의 시감 농도이다. OLED 의 색 및 전계발광 스펙트럼을 측정하기 위해, 방출 광을 광섬유를 통해 분광계 (Ocean Optics) 로 전도시켰다. 색 좌표 (CIE: Commission International de l'Éclairage, 1931 standard observer) 를 측정 스펙트럼으로부터 계산할 수 있다. 추가적인 중요 매개변수는 (LT) 이다. LT50 은, 일정한 전류 밀도에서 작업시 초기 시감농도 (여기선 1000 cd/m²) 가 절반으로 떨어질 때의 시간을 나타낸다.

[0211] 본 발명에 따른 물질의 결과 및 비교 물질의 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0212] [표 1]

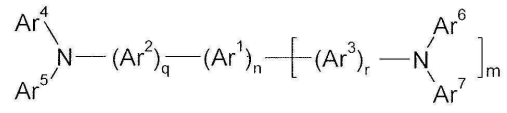
	전류 효율 [cd/A] @ 1000 cd/m ²	U [V] @ 1000 cd/m ²	CIE [x/y]	LT50 [h] @ 1000 cd/m ²
비교 물질 1	30	5.6	0.34/0.62	41000
물질 1	38	5.1	0.34/0.62	53000

[0213]

[0214] 표 1 에서의 결과로부터 알 수 있듯이, 본 발명에 따른 물질 1 은 비교 물질에 비해 작동 전압, 전류 효율 및 수명에 대해 유리한 점을 나타낸다.

도면

도면1



화학식 (1)

专利名称(译)	用于有机电致发光器件的化合物		
公开(公告)号	KR102008034B1	公开(公告)日	2019-08-06
申请号	KR1020147003436	申请日	2012-06-29
申请(专利权)人(译)	默克比肩10吨geem BEHA		
当前申请(专利权)人(译)	默克比肩10吨geem BEHA		
[标]发明人	루데망오렐리 게르하르트안야 요슈텐도미니크 하일홀거		
发明人	루데망 오렐리 질리아르뜨 알리스 하이어 안나 게르하르트 안야 요슈텐 도미니크 하일 홀거 에께 파브리스		
IPC分类号	C09K11/06 C07D403/04 H01L51/50		
CPC分类号	C07C211/61 C07C223/06 C07C225/22 C07C2602/06 C07C2603/18 C07C2603/94 C07D209/86 C07D251/22 C07D317/28 C07D333/76 C07D405/04 C07D405/14 C07D491/048 C07D495/04 H01L51 /0037 H01L51/0059 H01L51/006 H01L51/0072 H01L51/0085 H01L51/5056 C07D251/42 Y02E10/549 H01L51/0061		
审查员(译)	周二集群		
优先权	2011005644 2011-07-11 EP		
其他公开文献	KR1020140072021A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及可交联的化合物，由这些化合物获得的交联的化合物，及其制备方法。此外，本发明涉及这些化合物在电子设备中的用途以及相应的电子设备本身。

