



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0011202
 (43) 공개일자 2018년01월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/00 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
 (52) CPC특허분류
H01L 51/0077 (2013.01)
H01L 51/002 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2017-7036730
 (22) 출원일자(국제) 2016년04월27일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2017년12월20일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2016/000673
 (87) 국제공개번호 WO 2016/188604
 국제공개일자 2016년12월01일
 (30) 우선권주장
 15001557.6 2015년05월22일
 유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
메르크 파텐트 게엠베하
 독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세
 250
 (72) 발명자
슈퇴셀 필립
 독일 60389 프랑크푸르트 암 마인 쿤터스부르갈레
 93
슈테그마이어 카트야
 독일 64287 다름슈타트 암 뢰벤토어 9
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **유기 반도체 및 금속 착물을 포함하는 조성물**

(57) 요약

본 발명은 하나 이상의 정공-수송 또는/및 하나의 정공-주입 재료 및 p-도펀트로서 하나 이상의 금속 착물을 포함하는 조성물에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

H01L 51/0058 (2013.01)

H01L 51/0059 (2013.01)

H01L 51/0074 (2013.01)

H01L 51/506 (2013.01)

H01L 2251/308 (2013.01)

(72) 발명자

하일 홀거

독일 60389 프랑크푸르트 암 마인 할가르텐슈트라
쎄 61

부르크하르트 베아테

독일 64293 다름슈타트 빌헬름-로이슈너 슈트라쎄
13

포게스 프랑크

독일 67098 바트 뒤르크하임 바이트플라츠 2

자임 헤닝

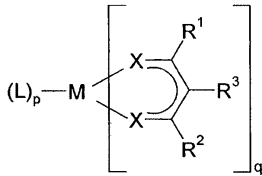
독일 64287 다름슈타트 조더슈트라쎄 118

명세서

청구범위

청구항 1

하나 이상의 정공-수송 또는/및 하나의 정공-주입 재료 및 p-도펀트로서 하나 이상의 금속 착물을 포함하는 조성물로서, 금속 착물이 식 (MC-1) 의 화합물인 것을 특징으로 하는 조성물:



식 (MC-1)

[식 중,

M 은 Ga, In, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Se 또는 Te 로부터 선택되고;

X 는 O, NR⁰ 또는 S 이고;

R⁰ 는 H, 1 내지 40 개의 C 원자를 갖는 직쇄 알킬, 또는 3 내지 40 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R⁴ 에 의해 치환될 수 있고, 하나 이상의 비인접한 CH₂ 기는 R⁴C=CR⁴, C≡C, Si(R⁴)₂, C=O, C=S, C=NR⁴, P(=O)(R⁴), SO, SO₂, NR⁴, O, S 또는 CONR⁴ 로 대체될 수 있고, 하나 이상의 H 원자는 D, F, Cl, Br, I 또는 CN 에 의해 대체될 수 있음), 또는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 모노- 또는 폴리시클릭, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각 경우에 하나 이상의 라디칼 R⁴ 에 의해 치환될 수 있음) 로부터 선택되고;

L 은 중성 리간드이고;

R¹, R² 는 각 출현에서 동일 또는 상이하게 F, Cl, Br, I, CN, NO₂, 2 내지 40 개의 C 원자를 갖는 직쇄 알킬기, 3 내지 40 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬기, 1 내지 40 개의 C 원자를 갖는 직쇄 플루오로알킬기, 또는 3 내지 40 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 플루오로알킬기 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R⁴ 에 의해 치환될 수 있고, 하나 이상의 비인접한 CH₂ 기는 R⁴C=CR⁴, C≡C, Si(R⁴)₂, C=O, C=S, C=NR⁴, P(=O)(R⁴), SO, SO₂, NR⁴, O, S 또는 CONR⁴ 에 의해 대체될 수 있고, 하나 이상의 H 원자는 D, Cl, Br, I 또는 CN 에 의해 대체될 수 있음), 또는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 모노- 또는 폴리시클릭, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각 경우에 하나 이상의 라디칼 R⁴ 에 의해 치환될 수 있음) 이며, 라디칼 R¹ 및 R³ 또는 라디칼 R² 및 R³ 은 서로 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족, 방향족 및/또는 벤조-융합된 고리계를 형성할 수 있고;

R³은 H, D, 1 내지 40 개의 C 원자를 갖는 직쇄 알킬기, 또는 3 내지 40 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R⁴ 에 의해 치환될 수 있고, 하나 이상의 비인접한 CH₂ 기는 R⁴C=CR⁴, C≡C, Si(R⁴)₂, C=O, C=S, C=NR⁴, P(=O)(R⁴), SO, SO₂, NR⁴, O, S 또는 CONR⁴ 에 의해 대체될 수 있고, 하나 이상의 H 원자는 D, F, Cl, Br, I 또는 CN 에 의해 대체될 수 있음), 또는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 모노- 또는 폴리시클릭, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각 경우에 하나 이상의 라디칼 R⁴ 에 의해 치환될 수 있음) 로 이루어진 군으로부터 선택되고;

R⁴는 각 출현에서 동일 또는 상이하게 H, D, F 또는 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 지방족, 방향족 또는 헤테로

방향족 유기 라디칼 (이때, 추가로 하나 이상의 H 원자는 D 또는 F 에 의해 대체될 수 있음) 이고; 2 개 이상의 치환기 R⁵ 는 여기서 서로 연결될 수 있고, 고리를 형성할 수 있고;

p 는 0, 1 또는 2 이고;

q 는 M 의 산화수에 상응하는, 1, 2, 3 또는 4 인 수임].

청구항 2

제 1 항에 있어서, M 이 Sn, Bi 및 Te, 더 바람직하게는 Bi 로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 중성 리간드 L 이 바이피리딘, 페난트롤린, 포스핀 옥시드, 포스폰이미도 리간드 및 슐폭시드로부터 선택되며, 이들 각각이 하나 이상의 제 1 항에 정의된 바와 같은 라디칼 R⁴ 에 의해 치환될 수 있는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 하나 이상의 항에 있어서, 라디칼 R¹ 및 R² 중 하나 이상이 F, CN, NO₂, 1 내지 40 개의 C 원자를 갖는 직쇄 플루오로알킬기, 또는 3 내지 40 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 플루오로알킬기 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R⁴ 에 의해 치환될 수 있음), 또는 5 내지 30 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴기 (이는 각 경우에 하나 이상의 라디칼 R⁴ 에 의해 치환될 수 있음) 로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 5

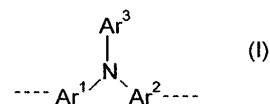
제 1 항 내지 제 4 항 중 하나 이상의 항에 있어서, 라디칼 R¹ 및 R² 중 하나 이상이 F, CN, NO₂, 1 내지 14 개의 C 원자를 갖는 직쇄 퍼플루오로알킬기, 또는 3 내지 14 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 퍼플루오로알킬기, 또는 5 내지 14 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴기 (이는 각 경우에 하나 이상의 라디칼 R⁴ 에 의해 치환될 수 있음) 로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 하나 이상의 항에 있어서, R³ 이 H, D, 1 내지 4 개의 C 원자를 갖는 직쇄 알킬기, 또는 3 내지 4 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R⁴ 에 의해 치환될 수 있음), 또는 5 내지 14 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴기 (이는 각 경우에 하나 이상의 라디칼 R⁴ 에 의해 치환될 수 있음) 로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 하나 이상의 항에 있어서, 하나 이상의 정공-수송 또는/및 하나의 정공-주입 재료가 하나 이상의 하기 식 (I) 의 구조 단위를 포함하는 폴리머인 것을 특징으로 하는 조성물:



[식 중,

Ar¹ 내지 Ar³ 은 각 출현에서 각 경우에 동일 또는 상이하게 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 모노- 또는 폴리시클릭, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 하나 이상의 라디칼 R⁵ 에 의해 치환될 수 있음) 이고;

R⁵ 는 각 출현에서 동일 또는 상이하게 H, D, F, Cl, Br, I, N(R⁶)₂, CN, NO₂, Si(R⁶)₃, B(OR⁶)₂, C(=O)R⁶,

$P(=O)(R^6)_2$, $S(=O)R^6$, $S(=O)_2R^6$, OSO_2R^6 , 1 내지 40 개의 C 원자를 갖는 직쇄 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기, 또는 3 내지 40 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R^6 에 의해 치환될 수 있고, 하나 이상의 비인접한 CH_2 기는 $R^6C=CR^6$, $C\equiv C$, $Si(R^6)_2$, $C=O$, $C=S$, $C=NR^6$, $P(=O)(R^6)$, SO , SO_2 , NR^6 , O , S 또는 $CONR^6$ 에 의해 대체될 수 있고, 하나 이상의 H 원자는 D, F, Cl, Br, I 또는 CN 에 의해 대체될 수 있음), 또는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 모노- 또는 폴리시클릭, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각 경우에 하나 이상의 라디칼 R^6 에 의해 치환될 수 있음), 또는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시기 (이는 하나 이상의 라디칼 R^6 에 의해 치환될 수 있음), 또는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아르알킬 또는 헤테로아르알킬기 (이는 하나 이상의 라디칼 R^6 에 의해 치환될 수 있음), 또는 10 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 디아릴 아미노기, 디헤테로아릴아미노기 또는 아릴헤테로아릴아미노기 (이는 하나 이상의 라디칼 R^6 에 의해 치환될 수 있음) 이고, 2 개 이상의 라디칼 R^5 는 또한 서로 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족, 방향족 및/또는 벤조-융합된 고리계를 형성할 수 있고;

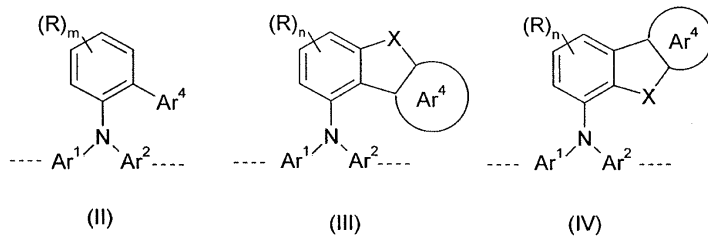
R^6 은 각 출현에서 동일 또는 상이하하게 H, D, F 또는 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 지방족 탄화수소 라디칼, 5 내지 20 개의 C 원자를 갖는 방향족 및/또는 헤테로방향족 탄화수소 라디칼 (이때, 추가로 하나 이상의 H 원자는 F 에 의해 대체될 수 있음) 이고; 2 개 이상의 치환기 R^6 은 또한 서로 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있고;

점선은 폴리머에서 인접한 구조 단위에 대한 결합을 나타내고,

Ar^1 , Ar^2 및/또는 Ar^3 중 하나 이상은 2 개 이상의 C 원자를 포함하는 라디칼 R^5 에 의해 치환됨].

청구항 8

제 7 항에 있어서, 하나 이상의 정공-수송 또는/및 하나의 정공-주입 재료가 하기 식 (II), (III) 또는 (IV) 중 하나의 하나 이상의 구조 단위를 포함하는 폴리머인 것을 특징으로 하는 조성물:



[식 중, Ar^1 , Ar^2 , Ar^4 및 R 은 제 7 항에 지시된 의미를 채용할 수 있고,

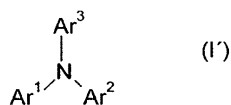
$m = 0, 1, 2, 3$ 또는 4,

$n = 0, 1, 2$ 또는 3, 및

$X = CR_2, NR, SiR_2, O, S, C=O$ 또는 $P=O$, 바람직하게는 CR_2, NR, O 또는 S].

청구항 9

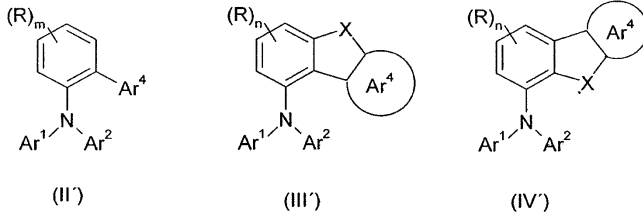
제 1 항 내지 제 6 항 중 하나 이상의 항에 있어서, 하나 이상의 정공-수송 또는/및 하나의 정공-주입 재료가 하기 식 (I') 의 화합물인 것을 특징으로 하는 조성물:



[식 중, Ar¹, Ar² 및 Ar³ 은 제 7 항에 정의된 바와 동일한 의미를 가진].

청구항 10

제 9 항에 있어서, 하나 이상의 정공-수송 또는/및 하나의 정공-주입 재료가 하기 식 (II'), (III') 또는 (IV') 중 하나의 화합물인 것을 특징으로 하는 조성물:



청구항 11

전자 소자에서, 바람직하게는 유기 전계발광 소자, 유기 전계-효과 트랜지스터, 유기 집적 회로, 유기 박막 트랜지스터, 유기 발광 트랜지스터, 유기 태양 전지, 유기 광학 검출기, 유기 광수용기, 유기 전계-켄치 소자, 발광 전기화학 전지 또는 유기 레이저 다이오드에서 p 도펀트로서의 제 1 항에 정의된 바와 같은 식 (MC-1) 의 금속 착물의 용도.

청구항 12

하나 이상의 정공-수송 또는/및 하나의 정공-주입 재료, p-도펀트로서 하나 이상의 제 1 항에 정의된 바와 같은 식 (MC-1) 의 금속 착물, 및 하나 이상의 용매를 포함하는 제형.

청구항 13

전자 소자의 제조 방법으로서, 하나 이상의 층이 제 1 항 내지 제 10 항 중 한 항에 따른 조성물의 증착으로부터 또는 제 12 항에 따른 제형의 적용으로부터 획득되는, 전자 소자의 제조 방법.

청구항 14

다층 구조를 포함하는 전자 소자로서, 하나 이상의 층이 제 1 항 내지 제 10 항 중 한 항에 정의된 바와 같은 조성물을 포함하는, 다층 구조를 포함하는 전자 소자.

청구항 15

제 14 항에 있어서, 전자 소자가 유기 전계발광 소자, 유기 집적 회로, 유기 전계-효과 트랜지스터, 유기 박막 트랜지스터, 유기 발광 트랜지스터, 유기 태양 전지, 유기 광학 검출기, 유기 광수용기, 유기 전계-켄치 소자, 발광 전기화학 전지, 유기 레이저 다이오드 및 바람직하게는 유기 발광 다이오드로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 다층 구조를 포함하는 전자 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 하나 이상의 정공-수송 또는/및 하나의 정공-주입 재료 및 p-도펀트로서 하나 이상의 금속 착물을 포함하는 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 나아가 전자 소자 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

[0002] 유기, 유기금속 및/또는 폴리머성 반도체를 포함하는 전자 소자의 중요성이 증가하고 있으며; 이들은 비용적인 이유로 및 이의 성능으로 인해 수많은 시판품에서 활용된다. 여기서 언급될 수 있는 예는 복사기, 유기 또는 폴리머성 발광 다이오드 (OLED 또는 PLED) 및 디스플레이 소자, 또는 복사기에서의 유기 광수용기에서 유기-기재 전하-수송 재료 (예를 들어, 트리아릴아민-기재 정공 수송체) 이다. 유기 태양 전지 (O-SC), 유기 전계-효과 트랜지스터 (O-FET), 유기 박막 트랜지스터 (O-TFT), 유기 집적 회로 (O-IC), 유기 광학 증폭기 및 유기 레이저 다이오드 (O-레이저) 는 발달에 있어서 진보된 단계에 있고, 미래에 주요한 중요성을 달성할 수 있다.

- [0003] 일반적으로, OLED 는 애노드, 캐소드 및 유기 발광 단위를 포함한다. 마지막 것은 정공- 또는 전자-주입 층, 정공- 또는 전자-수송 층 및 유기 발광층과 같은 수 개의 기능성 층을 포함한다.
- [0004] 요즘, OLED 소자에서 상이한 기능성 층의 형성을 위한 2 개의 주요 기법이 존재한다: 진공 증발 기법 및 용액-기재 코팅 방법.
- [0005] 증발 기법은 OLED 소자의 제조를 위한 가장 통상적인 기법이다. 그러나, 이는 특히 대면적 소자의 경우 주요한 비용적 단점을 나타내는데, 각종 챔버에서 다단계 진공 방법이 매우 고가이고, 매우 정밀하게 조절되어야 하기 때문이다. 덜 고가이고 확립된 용액-기재 코팅 방법, 예를 들어 잉크-젯 인쇄, 에어브러시 방법, 롤-투-롤(roll-to-roll) 방법은 여기서 주요한 이점일 것이다.

배경 기술

- [0006] 따라서, 예를 들어 WO 2009/021107 A1 및 WO 2010/006680 A1 은 전자 소자의 제조에 적합한 유기 화합물을 기재하고 있는데, 이때 이들 화합물은 기상 증착을 통해 및 또한 용액 둘 모두로부터 가공될 수 있다. 그러나, 기상 증착을 통해 수득한 전자 소자는 보다 바람직한 특성 프로파일을 나타낸다.
- [0007] 임의의 경우, 상이한 기존의 방법에 의해 수득가능한 전자 소자가 탁월한 특성을 가져야 하는 것이 중요하다.
- [0008] 이들 특성은, 특히 전자 소자의 수명을 포함한다. 추가 문제는, 특히 전자 소자가 명시된 목적을 달성하는 에너지 효율이다. 저분자량 화합물 및 또한 폴리머성 재료 둘 모두 기재될 수 있는 유기 발광 다이오드의 경우, 가능한 낮은 전력이 특정 광속의 달성을 위해 적용되도록 광 수율은 특히 높아야 한다. 나아가, 최저의 가능한 전압은 또한 명시된 시감 농도(luminous density) 의 달성을 위해 필수적이어야 한다. 따라서, 이들 특성은 그 방법에 의해 악영향을 받지 않아야 한다.
- [0009] 더 특히, 발광층, 특히 정공-수송 층에 직접 연결된 층은 인접한 발광층의 특성에 큰 영향을 미친다. 정공-수송 층에 직접 연결된 정공-주입 층의 품질은 또한 OLED 의 성능에 있어서 상당한 역할을 한다.
- [0010] WO2013/182389 와 같이 유기 반도체 및 금속 착물을 포함하는 조성물은 유기 전자 부품의 제조를 위한 정공-주입 및/또는 정공-수송 층으로서 성공적으로 사용될 수 있다. 이들 종류의 조성물은 진공 증발 기법 또는 용액-기재 코팅 방법을 사용해 증착될 수 있다. 적합한 용액-기재 코팅 방법은 스핀-코팅 방법 및 예를 들어 하기와 같은 인쇄 방법 기재의 방법이다: 스크린 인쇄, 플렉소그래픽 인쇄, 노즐 인쇄 또는 오프셋 인쇄, LITI (광 유도되는 열적 이미징, 열 전사 인쇄) 또는 잉크-젯 인쇄.
- [0011] 상기 조성물이 알려져 있지만, 여전히 유기 전자 부품의 제조를 위한 정공-주입 및/또는 정공-수송 층으로서 사용될 수 있고, 진공 증발 기법 또는 용액-기재 코팅 방법을 사용해 증착될 수 있는 추가 조성물에 대해 요구하고 있다.

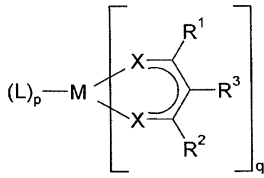
발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 현재, 하나 이상의 정공-수송 또는/및 하나의 정공-주입 재료 및 p-도펀트로서 하나 이상의 특정 금속 착물을 포함하는 조성물이 용액-기재 코팅 방법을 사용해 효율적으로 증착될 수 있는, 전자 소자의 제조를 위한 매우 균일한 정공-수송 또는 정공-주입 층을 유도한다는 것이 밝혀졌다.
- [0013] 이는 유리하게는 수명, 에너지 효율, 광 수율 및 동작 전압의 관점에서 탁월한 성능을 나타내는 전자 소자를 유도한다.

과제의 해결 수단

- [0014] 따라서, 본 발명의 제 1 목적은 하나 이상의 정공-수송 또는/및 하나의 정공-주입 재료 및 p-도펀트로서 하나 이상의 금속 착물을 포함하는 조성물로서, 이때 금속 착물이 식 (MC-1) 의 화합물인 것이다:



식 (MC-1)

- [0015]
- [0016] [식 중,
- [0017] M 은 Ga, In, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Se 또는 Te 로부터 선택되고;
- [0018] X 는 O, NR⁰ 또는 S 이고;
- [0019] R⁰ 는 H, 1 내지 40 개의 C 원자를 갖는 직쇄 알킬, 또는 3 내지 40 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R⁴ 에 의해 치환될 수 있고, 하나 이상의 비인접한 CH₂ 기는 R⁴C=CR⁴, C≡C, Si(R⁴)₂, C=O, C=S, C=NR⁴, P(=O)(R⁴), SO, SO₂, NR⁴, O, S 또는 CONR⁴ 로 대체될 수 있고, 하나 이상의 H 원자는 D, F, Cl, Br, I 또는 CN 에 의해 대체될 수 있음), 또는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 모노- 또는 폴리시클릭, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각 경우에 하나 이상의 라디칼 R⁴ 에 의해 치환될 수 있음) 로부터 선택되고;
- [0020] L 은 중성 리간드이고;
- [0021] R¹, R² 는 각 출현에서 동일 또는 상이하게 F, Cl, Br, I, CN, NO₂, 2 내지 40 개의 C 원자를 갖는 직쇄 알킬기, 3 내지 40 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬기, 1 내지 40 개의 C 원자를 갖는 직쇄 플루오로알킬기, 또는 3 내지 40 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 플루오로알킬기 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R⁴ 에 의해 치환될 수 있고, 하나 이상의 비인접한 CH₂ 기는 R⁴C=CR⁴, C≡C, Si(R⁴)₂, C=O, C=S, C=NR⁴, P(=O)(R⁴), SO, SO₂, NR⁴, O, S 또는 CONR⁴ 에 의해 대체될 수 있고, 하나 이상의 H 원자는 D, Cl, Br, I 또는 CN 에 의해 대체될 수 있음), 또는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 모노- 또는 폴리시클릭, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각 경우에 하나 이상의 라디칼 R⁴ 에 의해 치환될 수 있음) 이며, 라디칼 R¹ 및 R³ 또는 라디칼 R² 및 R³ 은 서로 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족, 방향족 및/또는 벤조-융합된 고리계를 형성할 수 있고;
- [0022] R³은 H, D, 1 내지 40 개의 C 원자를 갖는 직쇄 알킬기, 또는 3 내지 40 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R⁴ 에 의해 치환될 수 있고, 하나 이상의 비인접한 CH₂ 기는 R⁴C=CR⁴, C≡C, Si(R⁴)₂, C=O, C=S, C=NR⁴, P(=O)(R⁴), SO, SO₂, NR⁴, O, S 또는 CONR⁴ 에 의해 대체될 수 있고, 하나 이상의 H 원자는 D, F, Cl, Br, I 또는 CN 에 의해 대체될 수 있음), 또는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 모노- 또는 폴리시클릭, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각 경우에 하나 이상의 라디칼 R⁴ 에 의해 치환될 수 있음) 로 이루어진 군으로부터 선택되고;
- [0023] R⁴는 각 출현에서 동일 또는 상이하게 H, D, F 또는 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 지방족, 방향족 또는 헤테로방향족 유기 라디칼 (이때, 추가로 하나 이상의 H 원자는 D 또는 F 에 의해 대체될 수 있음) 이고; 2 개 이상의 치환기 R⁵ 는 여기서 서로 연결될 수 있고, 고리를 형성할 수 있고;
- [0024] p 는 0, 1 또는 2 이고;
- [0025] q 는 M 의 산화수에 상응하는, 1, 2, 3 또는 4 인 수임].
- [0026] 본 출원의 목적을 위해, 정공-주입 재료는 애노드로부터 유기층 내로 정공, 즉 양전하의 수송을 단순화 또는 촉진하는 재료이고, 정공-수송 재료는 애노드 또는 인접한 층, 예를 들어 정공-주입 층으로부터 일반적으로 주입

된 정공, 즉 양전하를 수송할 수 있는 재료이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 이들 재료는 흔히 프론티어 오비탈의 특성을 통해서 기재되는데, 이는 하기에 보다 상세히 기재되어 있다. 분자 오비탈, 특히 또한 최고 점유 분자 오비탈 (HOMO) 및 최저 비점유 분자 오비탈 (LUMO), 그 에너지 수준 및 재료의 최저 삼중선 상태 T_1 또는 최저 여기된 단일선 상태 S_1 의 에너지는 양자-화학 산출법을 통해 측정된다.
금속이 없는 유기 물질의 산출을 위해, 우선 "Ground State/Semi-empirical/Default Spin/AM1/Charge 0/Spin Singlet" 방법을 사용해 기하구조 최적화를 수행한다. 이어서, 에너지 산출을 최적화된 기하구조를 기준으로 수행한다. "6-31G(d)" 기본 세트 (전하 0, 스핀 단일선) 를 사용한 "TD-SCF/DFT/Default Spin/B3PW91" 방법을 여기서 사용한다. 금속-함유 화합물의 경우, "Ground State/Hartree-Fock/Default Spin/LanL2MB/Charge 0/Spin Singlet" 방법을 통해 기하구조를 최적화한다. 에너지 산출은 유기 물질에서 상기 기재된 방법과 유사하게 수행되는데, 그 차이는 금속 원자의 경우 "LanL2DZ" 기본 세트가 사용되고 리간드의 경우 "6-31G(d)" 기본 세트가 사용된다는 점이다. 에너지 산출을 통해 hartree 단위의 HOMO 에너지 수준 HEh 또는 LUMO 에너지 수준 LEh 를 제시한다. 순환 전압전류 측정을 참조해 칼리브레이션된, 전자 볼트로서 HOMO 및 LUMO 에너지 수준은 하기와 같이 그로부터 측정된다:
- [0028] $HOMO(eV) = ((HEh*27.212)-0.9899)/1.1206$
- [0029] $LUMO(eV) = ((LEh*27.212)-2.0041)/1.385$
- [0030] 상기 적용의 목적을 위해, 이들 값은 재료의 HOMO 또는 LUMO 에너지 수준 각각으로서 간주된다.
- [0031] 최저 삼중선 상태 T_1 은 기재된 양자-화학 산출로부터 나온 최저 에너지를 갖는 삼중선 상태의 에너지로 정의된다.
- [0032] 최저 여기 단일선 상태 S_1 은 기재된 양자-화학 산출로부터 나온 최저 에너지를 갖는 여기 단일선 상태의 에너지로 정의된다.
- [0033] 본원에 기재된 방법은 사용된 소프트웨어 패키지와 독립적이고, 항상 동일한 결과를 제공한다. 상기 목적을 위해 흔히 사용되는 프로그램의 예는 "Gaussian09W" (Gaussian Inc.) 및 Q Chem 4.1 (Q Chem, Inc.) 이다.
- [0034] 일반적으로, 정공-주입 재료는 애노드의 수준의 부근 또는 이의 초과, 즉 일반적으로 -5.3 eV 이상인 HOMO 수준을 갖는다.
- [0035] 정공-수송 재료는 바람직하게는 -5.4 eV 이상의 높은 HOMO 수준을 갖는다. 전자 소자의 구조에 따라, 또한 정공-주입 재료로서 정공-수송 재료를 활용하는 것이 가능할 수 있다.
- [0036] 정공-주입 및/또는 정공-수송 재료는 저분자량을 갖는 화합물 또는 폴리머일 수 있으며, 이때 정공-주입 재료 및/또는 정공-수송 재료는 또한 혼합물 형태일 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 제형은 저분자량을 갖는 정공-주입 재료 및/또는 정공-수송 재료로서 2 개의 화합물, 하나의 저분자량을 갖는 화합물 및 하나의 폴리머 또는 2 개의 폴리머 (블렌드) 를 포함할 수 있다.
- [0037] 바람직한 정공-주입 재료 및/또는 정공-수송 재료는, 예를 들어 트리아릴아민, 벤지딘, 테트라아릴-파라-페닐렌-디아민, 트리아릴포스핀, 페노티아진, 페녹사진, 디히드로-페나진, 티안트렌, 디벤조-파라-디옥신, 페녹사티인, 카르바졸, 아줄렌, 티오펜, 피롤 및 푸란 유도체 및 추가로 높은 HOMO (HOMO = 최고 점유 분자 오비탈) 를 갖는 O-, S- 또는 N-함유 헤테로사이클을 포함한다.
- [0038] 본 출원의 목적을 위해, p-도펀트 재료는 루이스-산성을 나타내고 및/또는 매트릭스 재료와의 착물을 형성할 수 있는 재료이며, 이때 이들 재료는 루이스-산 (또한 형식적일 뿐) 으로서 작용한다.
- [0039] 본 출원의 목적을 위해, 화학기의 하기 정의가 적용된다:
- [0040] 아릴기는 본 발명의 의미에서 6 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 함유하고; 헤테로아릴기는 본 발명의 의미에서 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자 (이 중 하나 이상은 헤테로원자임) 를 함유한다. 헤테로-원자는 바람직하게는 N, O 및 S 로부터 선택된다. 이는 기본 정의를 나타낸다. 기타 바람직한 것이, 예를 들어 존 재하는 방향족 고리 원자 또는 헤테로원자의 수에 있어서 본 발명의 설명에 나타난 경우, 이들이 적용된다.
- [0041] 아릴기 또는 헤테로아릴기는 여기서 단순 방향족 고리, 즉 벤젠, 또는 단순 헤테로방향족 고리, 예를 들어 피리

딘, 피리미딘 또는 티오펜, 또는 축합된 (아넬레이트된(annellated)) 방향족 또는 헤테로방향족 폴리사이클, 예를 들어 나프탈렌, 페난트렌, 퀴놀린 또는 카르바졸을 의미한다. 축합된 (아넬레이트된) 방향족 또는 헤테로방향족 폴리사이클은 본 출원의 의미에서 서로 축합된 2 개 이상의 단순 방향족 또는 헤테로방향족 고리로 이루어진다.

[0042] 각 경우에 상기 언급된 라디칼에 의해 치환될 수 있고, 임의의 목적하는 위치를 통해 방향족 또는 헤테로방향족 고리계에 연결될 수 있는 아릴 또는 헤테로아릴기는, 특히 하기 유래의 기를 의미한다: 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 피렌, 디히드로피렌, 크리센, 페릴렌, 플루오란텐, 벤즈-안트라센, 벤조페난트렌, 테트라센, 펜타센, 벤조피렌, 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, 벤즈이미다졸, 나프티미다졸, 페난트리미다졸, 피리디미다졸, 피라진이미다졸, 퀴녹살린이미다졸, 옥사졸, 벤족사졸, 나프톡사졸, 안트록사졸, 페난트록사졸, 이속사졸, 1,2-티아졸, 1,3-티아졸, 벤조티아졸, 피리다진, 벤조피리다진, 피리미딘, 벤조피리미딘, 퀴녹살린, 피라진, 페나진, 나프티리딘, 아자카르바졸, 벤조카르볼린, 페난트롤린, 1,2,3-트리아졸, 1,2,4-트리아졸, 벤조트리아졸, 1,2,3-옥사디아졸, 1,2,4-옥사디아졸, 1,2,5-옥사디아졸, 1,3,4-옥사디아졸, 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, 푸린, 프테리딘, 인돌리진 및 벤조티아디아졸.

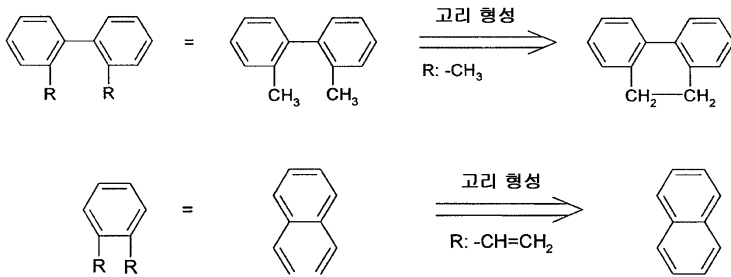
[0043] 아릴옥시기는 본 발명의 정의에 따라 상기 정의된 바와 같이, 산소 원자를 통해 결합된 아릴기를 의미한다. 유사한 정의가 헤테로아릴옥시기에 적용된다.

[0044] 방향족 고리계는 본 발명의 의미에서 고리계에서 6 내지 60 개의 C 원자를 함유한다. 헤테로방향족 고리계는 본 발명의 의미에서 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 함유하며, 이들 중 하나 이상은 헤테로원자이다. 헤테로원자는 바람직하게는 N, O 및/또는 S 로부터 선택된다. 방향족 또는 헤테로방향족 고리계는 본 발명의 의미에서 단지 아릴 또는 헤테로아릴기를 반드시 함유할 필요는 없지만, 대신에 추가로 복수의 아릴 또는 헤테로아릴기가 비-방향족 단위 (바람직하게는, H 이외의 원자 10% 미만), 예를 들어 sp^3 -혼성화된 C, Si, N 또는 O 원자, sp^2 -혼성화된 C 또는 N 원자, 또는 sp -혼성화된 C 원자에 의해 연결될 수 있는 계를 의미한다. 따라서, 예를 들어 9,9'-스피로바이플루오렌, 9,9'-디아릴플루오렌, 트리아릴아민, 디아릴 에테르, 스틸벤 등과 같은 계는 또한 2 개 이상의 아릴기가, 예를 들어 선형 또는 시클릭 알킬, 알케닐 또는 알킬닐기 또는 실릴기에 의해 연결되는 계와 같이 본 발명의 의미에서 방향족 고리계인 것으로 본다. 나아가, 2 개 이상의 아릴 또는 헤테로아릴기가 단일 결합을 통해 서로 연결되는 계는 또한 본 발명의 의미에서 방향족 또는 헤테로방향족 고리계, 예를 들어 바이페닐, 터페닐 또는 디페닐트리아진과 같은 계인 것으로 본다.

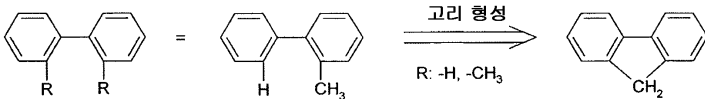
[0045] 각 경우에 또한 상기 정의된 바와 같은 라디칼에 의해 치환될 수 있고, 임의의 목적하는 위치를 통해 방향족 또는 헤테로방향족기에 연결될 수 있는 5 - 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계는, 특히 하기 유래의 기를 의미한다: 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 벤즈안트라센, 페난트렌, 벤조페난트렌, 피렌, 크리센, 페릴렌, 플루오란텐, 나프타센, 펜타센, 벤조피렌, 바이페닐, 바이페닐렌, 터페닐, 터페닐렌, 쿼터페닐, 플루오렌, 스피로바이플루오렌, 디히드로페난트렌, 디히드로피렌, 테트라히드로피렌, 시스- 또는 트랜스-인데노플루오렌, 트록센, 이소트록센, 스피로트록센, 스피로이소트록센, 푸란, 벤조푸란, 이소벤조-푸란, 디벤조푸란, 티오펜, 벤조티오펜, 이소벤조티오펜, 디벤조티오펜, 피롤, 인돌, 이소인돌, 카르바졸, 인돌로카르바졸, 인데노카르바졸, 피리딘, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 아크리딘, 페난트리딘, 벤조-5,6-퀴놀린, 벤조-6,7-퀴놀린, 벤조-7,8-퀴놀린, 페노티아진, 페녹사진, 피라졸, 인다졸, 이미다졸, 벤즈이미다졸, 나프티미다졸, 페난트리미다졸, 피리디미다졸, 피라진이미다졸, 퀴녹살린이미다졸, 옥사졸, 벤족사졸, 나프톡사졸, 안트록사졸, 페난트록사졸, 이속사졸, 1,2-티아졸, 1,3-티아졸, 벤조티아졸, 피리다진, 벤조피리다진, 피리미딘, 벤조피리미딘, 퀴녹살린, 1,5-디아자안트라센, 2,7-디아자피렌, 2,3-디아자피렌, 1,6-디아자피렌, 1,8-디아자피렌, 4,5-디아자피렌, 4,5,9,10-테트라아자페릴렌, 피라진, 페나진, 페녹사진, 페노티아진, 플루오루빈, 나프티리딘, 아자카르바졸, 벤조카르볼린, 페난트롤린, 1,2,3-트리아졸, 1,2,4-트리아졸, 벤조트리아졸, 1,2,3-옥사디아졸, 1,2,4-옥사디아졸, 1,2,5-옥사디아졸, 1,3,4-옥사디아졸, 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, 푸린, 프테리딘, 인돌리진 및 벤조티아디아졸, 또는 이들 기의 조합.

[0046] 본 발명의 목적을 위해, 추가로 별개의 H 원자가 라디칼의 정의 하에 상기 언급된 기에 의해 치환될 수 있는, 1 개의 C 원자를 갖는 직쇄 알킬기는 라디칼 메틸을 의미한다. 추가로 별개의 H 원자 또는 CH₂ 기가 라디칼의 정의 하에 상기 언급된 기에 의해 치환될 수 있는, 2 내지 40 개의 C 원자를 갖는 직쇄 알킬기, 또는 3 내지 40 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬기, 또는 2 내지 40 개의 C 원자를 갖는 알케닐 또는 알키닐기는 바람직하게는 라디칼 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, s-부틸, t-부틸, 2-메틸부틸, n-펜틸, s-펜틸, 시클로펜틸, 네오펜틸, n-헥실, 시클로헥실, 네오헥실, n-헵틸, 시클로헵틸, n-옥틸, 시클로옥틸, 2-에틸헥실, 트리플루오로메틸, 펜타플루오로에틸, 2,2,2-트리플루오로에틸, 에테닐, 프로페닐, 부테닐, 펜테닐, 시클로펜테닐, 헥세닐, 시클로헥세닐, 헵테닐, 시클로헵테닐, 옥테닐, 시클로옥테닐, 에티닐, 프로피닐, 부티닐, 펜티닐, 헥시닐 또는 옥티닐을 의미한다. 1 내지 40 개의 C 원자를 갖는 알콕시 또는 티오알킬기는 바람직하게는 메톡시, 트리플루오로메톡시, 에톡시, n-프로폭시, i-프로폭시, n-부톡시, i-부톡시, s-부톡시, t-부톡시, n-펜톡시, s-펜톡시, 2-메틸부톡시, n-헥속시, 시클로헥실옥시, n-헵톡시, 시클로헵틸옥시, n-옥틸옥시, 시클로옥틸옥시, 2-에틸헥실옥시, 펜타플루오로에톡시, 2,2,2-트리플루오로에톡시, 메틸티오, 에틸티오, n-프로필티오, i-프로필티오, n-부틸티오, i-부틸티오, s-부틸티오, t-부틸티오, n-펜틸티오, s-펜틸티오, n-헥실티오, 시클로헥실티오, n-헵틸티오, 시클로헵틸티오, n-옥틸티오, 시클로옥틸티오, 2-에틸헥실티오, 트리플루오로메틸티오, 펜타플루오로에틸티오, 2,2,2-트리플루오로에틸티오, 에테닐티오, 프로페닐티오, 부테닐티오, 펜테닐티오, 시클로펜테닐티오, 헥세닐티오, 시클로헥세닐티오, 헵테닐티오, 시클로헵테닐티오, 옥테닐티오, 시클로옥테닐티오, 에티닐티오, 프로피닐티오, 부티닐티오, 펜티닐티오, 헥시닐티오, 헵티닐티오 또는 옥티닐티오를 의미한다.

[0047] 2 개 이상의 라디칼이 서로 고리를 형성할 수 있는 포몰레이션(formulation)은 본 출원의 목적을 위해 그 중에서도 2 개의 라디칼이 화학 결합에 의해 서로 연결되는 것을 의미한다. 이는 하기 반응식에 의해 예시된다:

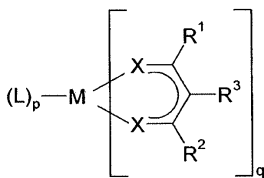


[0048] 나아가, 그러나 상기 언급된 포몰레이션은 또한 2 개의 라디칼 중 하나가 수소를 나타내는 경우 제 2 라디칼이 수소 원자가 결합된 위치에 결합되어 고리가 형성되는 것을 의미한다. 이는 하기 반응식에 의해 예시된다:



[0050] 본 발명의 조성물은 하나 이상의 식 (MC-1) 의 금속 착물을 포함한다:

[0051]



식 (MC-1)

[0052] 바람직한 구현예에 따라, M 은 Sn, Bi 및 Te 로부터 선택된다. 더 바람직하게는, M 은 Bi 로부터 선택된다.

[0053]

[0054] 추가의 바람직한 구현예에 따라, X 는 O 이다.

[0055] R³ 이 H, D, 1 내지 4 개의 C 원자를 갖는 직쇄 알킬기, 또는 3 내지 4 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R⁴ 에 의해 치환될 수 있음), 또는 5 내지 14 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴기 (이는 각 경우에 하나 이상의 라디칼 R⁴ 에 의해 치환될 수 있음) 로 이루어진 군

으로부터 선택되는 것이 나아가 바람직하다. R^3 이 H, 메틸기 또는 페닐기를 나타내는 것이 특히 바람직하다.

[0056] 추가의 바람직한 구현예에 따라, 라디칼 R^1 및 R^2 중 하나 이상은 F, CN, NO_2 , 1 내지 40 개의 C 원자를 갖는 직쇄 플루오로알킬기, 또는 3 내지 40 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 플루오로알킬기 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R^4 에 의해 치환될 수 있음), 또는 5 내지 30 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴기 (이는 각 경우에 하나 이상의 라디칼 R^4 에 의해 치환될 수 있음) 를 나타낸다.

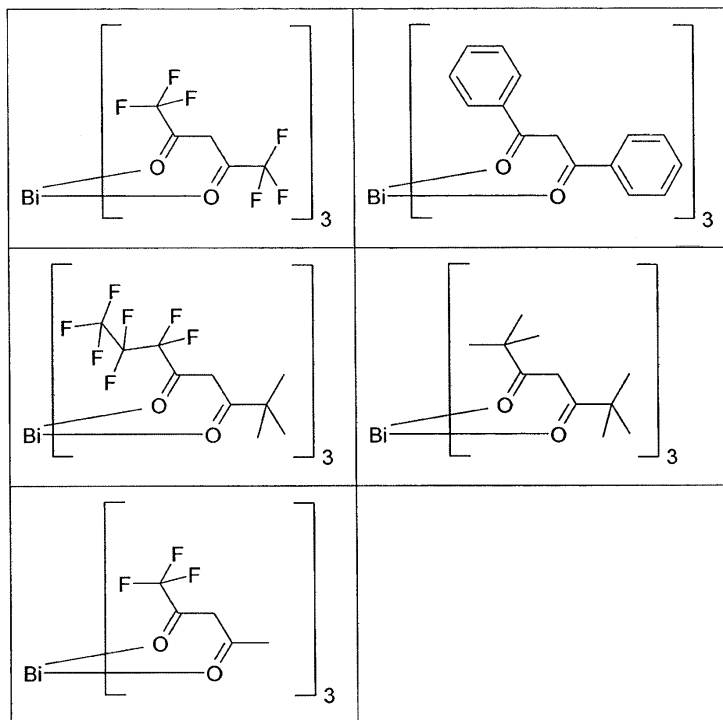
[0057] 라디칼 R^1 및 R^2 중 하나 이상이 F, CN, NO_2 , 1 내지 14 개의 C 원자를 갖는 직쇄 퍼플루오로알킬기, 또는 3 내지 14 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 퍼플루오로알킬기, 또는 5 내지 14 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴기 (이는 각 경우에 하나 이상의 라디칼 R^4 에 의해 치환될 수 있음) 를 나타내는 것이 특히 바람직하다.

[0058] 훨씬 더 특히 바람직한 것은, 라디칼 R^1 및 R^2 둘 모두가 동일 또는 상이하게 F, CN, NO_2 , 1 내지 14 개의 C 원자를 갖는 직쇄 퍼플루오로알킬기, 또는 3 내지 14 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 퍼플루오로알킬기, 또는 5 내지 14 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴기 (이는 각 경우에 하나 이상의 라디칼 R^4 에 의해 치환될 수 있음) 를 나타내는 것이다.

[0059] L 이 바이피리딘, 페난트롤린, 포스핀 옥시드, 포스폰이미도 리간드 및 술폰옥시드 (이들 각각은 상기 정의된 바와 같은 하나 이상의 라디칼 R^4 에 의해 치환될 수 있음) 로 이루어진 중성 리간드 군으로부터 선택되는 것이 나아가 바람직하다.

[0060] 추가의 바람직한 구현예에서, p 는 0 또는 1 이다. M 의 산화수에 따라 p 가 0 이고, q 가 1, 2 또는 3 인 것이 훨씬 더 바람직하다.

[0061] 본 발명에 따른 조성물에 적합한 식 (MC-I) 의 금속 착물의 예는 하기의 것들이다:



[0062]

[0063] 본 발명에 따른 조성물에서 하나 이상의 식 (MC-1) 의 금속 착물의 농도는 전체 조성물을 기준으로 바람직하게는 1 내지 60 wt.%, 더 바람직하게는 2 내지 50 wt.%, 가장 바람직하게는 3 내지 30 wt.% 범위이다.

[0064] 본 발명에 따른 조성물은 하나 이상의 정공-수송 또는/및 하나의 정공-주입 재료를 포함한다.

[0065] 본 발명의 바람직한 구현예에 따라, 하나 이상의 정공-수송 또는/및 하나의 정공-주입 재료는 폴리머 화합물, 또는 올리고머 화합물 또는 덴드리머이다.

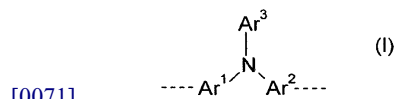
[0066] 본 발명에 따른 폴리머 화합물은 바람직하게는 10 내지 10000, 더 바람직하게는 10 내지 5000, 가장 바람직하게는 10 내지 2000 개의 구조 단위 (즉, 반복 단위) 를 갖는다. 본 발명에 따른 올리고머 화합물은 바람직하게는 3 내지 9 개의 구조 단위를 갖는다. 폴리머의 분지 계수는 0 (선형 폴리머, 분지 없음) 내지 1 (완전 분지된 폴리머) 이다.

[0067] 본 발명에 따른 폴리머의 분자량 (M_w) 은 10,000 내지 2,000,000 g/mol 범위, 바람직하게는 50,000 내지 1,500,000 g/mol 범위, 더 바람직하게는 100,000 내지 1,000,000 g/mol 범위이다. 분자량 (M_w) 은 내부 폴리스티렌 표준물을 사용하는 GPC (겔 침투 크로마토그래피) 로 측정된다.

[0068] 본 발명에 따른 폴리머는 공액, 부분 공액 또는 비공액화된 폴리머, 바람직하게는 공액 또는 부분 공액화된 폴리머이다.

[0069] 바람직하게는, 폴리머는 3 개의 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 을 갖는 트리아릴아민 단위인 구조 단위를 포함하며, 이때 Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 중 하나 이상은 2 개의 오르토 위치 중 하나 이상, 바람직하게는 하나에서 Ar^4 에 의해 치환되며, 이때 Ar^4 는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 모노- 또는 폴리시클릭, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 하나 이상의 라디칼 R 에 의해 치환될 수 있음) 이다.

[0070] 더 바람직하게는, 트리아릴아민 단위는 하기 식 (I) 을 갖는다:



[0072] [이때,

[0073] Ar^1 내지 Ar^3 은 각 출현에서 각 경우에 동일 또는 상이하게 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 모노- 또는 폴리시클릭, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 하나 이상의 라디칼 R 에 의해 치환될 수 있음) 이고;

[0074] R 은 각 출현에서 동일 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 , 1 내지 40 개의 C 원자를 갖는 직쇄 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기, 또는 3 내지 40 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R^1 에 의해 치환될 수 있고, 하나 이상의 비인접한 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, 하나 이상의 H 원자는 D, F, Cl, Br, I 또는 CN 에 의해 대체될 수 있음), 또는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 모노- 또는 폴리시클릭, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각 경우에 하나 이상의 라디칼 R^1 에 의해 치환될 수 있음), 또는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시기 (이는 하나 이상의 라디칼 R^1 에 의해 치환될 수 있음), 또는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아르알킬 또는 헤테로아르알킬기 (이는 하나 이상의 라디칼 R^1 에 의해 치환될 수 있음), 또는 10 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 디아릴 아미노기, 디헤테로아릴아미노기 또는 아릴헤테로아릴아미노기 (이는 하나 이상의 라디칼 R^1 에 의해 치환될 수 있음), 또는 가교 가능한 기 Q 이고, 2 개 이상의 라디칼 R 은 또한 서로 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족, 방향족 및/또는 벤조-융합된 고리계를 형성할 수 있고;

[0075] R^1 은 각 출현에서 동일 또는 상이하게 H, D, F 또는 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 지방족 탄화수소 라디칼, 5 내지 20 개의 C 원자를 갖는 방향족 및/또는 헤테로방향족 탄화수소 라디칼 (이때, 추가로 하나 이상의 H 원자는 F 에 의해 대체될 수 있음) 이고; 2 개 이상의 치환기 R^1 은 또한 서로 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있고;

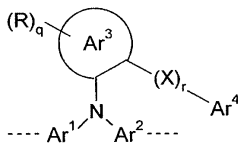
[0076] 점선은 폴리머에서 인접한 구조 단위에 대한 결합을 나타내고,

[0077] Ar^1 , Ar^2 및/또는 Ar^3 중 하나 이상은 2 개 이상의 C 원자, 바람직하게는 4 개 이상의 C 원자, 더 바람직하게는 6 개 이상의 C 원자를 포함하는 라디칼 R 에 의해 치환될 수 있음. 유리하게는, R 은 C-C-도플 결합 (Doppelbond) 을 나타내거나, 또는 R 은 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 모노- 또는 폴리시클릭, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계의 부분임].

[0078] 바람직한 구현예에서, 식 (I) 에 따른 Ar^3 은 Ar^4 에 의해 치환된, 식 (I) 에서 나타나는 질소 원자와 관련 있는 2 개의 오르토-위치 중 하나 이상, 바람직하게는 하나에 있으며, 이때 Ar^4 는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 모노- 또는 폴리시클릭, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 하나 이상의 라디칼 R 에 의해 치환될 수 있으며, 이때 R 은 상기 지시된 의미를 채용할 수 있음) 이다.

[0079] Ar^4 는 여기서 직접, 즉 단일 결합을 통해 Ar^3 에 연결될 수 있거나, 또는 대안적으로 연결기 X 를 통해 연결될 수 있다.

[0080] 식 (I) 의 화합물은 따라서 바람직하게는 하기 식 (Ia) 를 갖는다.



[0081] (Ia)

[0082] [이때, Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 , Ar^4 및 R 은 상기 지시된 의미를 채용할 수 있고,

[0083] $q = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ 또는 6, 바람직하게는 0, 1, 2, 3 또는 4,

[0084] $X = CR_2, NR, SiR_2, O, S, C=O$ 또는 $P=O$, 바람직하게는 CR_2, NR, O 또는 S, 및

[0085] $r = 0$ 또는 1, 바람직하게는 0].

[0086] 본 발명에 따라, 식 (I) 의 구조 단위가 주쇄 또는 측쇄에 포함될 수 있다. 식 (I) 의 구조 단위는 바람직하게는 폴리머의 주쇄에 포함된다. 측쇄에 존재하는 경우, 식 (I) 의 구조 단위는 1 가 또는 2 가이며, 즉 이들은 폴리머에서 인접한 구조 단위에 대한 1 또는 2 개의 결합을 나타낸다.

[0087] 용어 "모노- 또는 폴리시클릭, 방향족 고리계" 는 본 출원에서 단지 방향족기가 반드시 함유될 필요는 없지만, 대신에 복수의 방향족 단위가 또한 짧은 비-방향족 단위 (H 이외의 원자 < 10%, 바람직하게는 H 이외의 원자 < 5%), 예를 들어 sp^3 -혼성화된 C 원자 또는 O 또는 N 원자, CO 기 등에 의해 단속될 수 있는, 6 내지 60, 바람직하게는 6 내지 30, 특히 바람직하게는 6 내지 24 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 고리계를 의미한다. 따라서, 예를 들어 9,9'-스피로-바이플루오렌, 9,9'-디아릴플루오렌 및 9,9'-디아릴킬플루오렌과 같은 계는 또한 방향족 고리계인 것으로 본다.

[0088] 방향족 고리계는 모노- 또는 폴리시클릭일 수 있으며, 즉 이들은 하나의 고리 (예를 들어, 페닐) 또는 복수의 고리 (이는 또한 축합 (예를 들어, 나프틸) 또는 공유 결합 (예를 들어, 바이페닐) 될 수 있음) 를 함유할 수 있거나, 또는 축합 및 연결된 고리의 조합을 함유할 수 있다.

[0089] 바람직한 방향족 고리계는, 예를 들어 페닐, 바이페닐, 터페닐, [1,1':3',1'']터페닐-2'-일, 쿼터페닐, 나프틸, 안트라센, 바이나프틸, 페난트렌, 디히드로페난트렌, 피렌, 디히드로피렌, 크리센, 페릴렌, 테트라센, 펜타센, 벤조피렌, 플루오렌, 인덴, 인데노플루오렌 및 스피로바이플루오렌이다.

[0090] 용어 "모노- 또는 폴리시클릭, 헤테로방향족 고리계" 는 본 출원에서 5 내지 60, 바람직하게는 5 내지 30, 특히 바람직하게는 5 내지 24 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 고리계 (이때, 이들 원자 중 하나 이상은 헤테로 원자임) 를 의미한다. "모노- 또는 폴리시클릭, 헤테로방향족 고리계" 는 단지 방향족기를 반드시 함유할 필요는 없지만, 대신에 또한 짧은 비-방향족 단위 (H 이외의 원자 < 10%, H 이외의 원자 < 5%), 예를 들어 sp^3 -

혼성화된 C 원자 또는 O 또는 N 원자, CO 기 등에 의해 단속될 수 있다.

[0091] 헤테로방향족 고리계는 모노- 또는 폴리시클릭일 수 있으며, 즉 이들은 하나의 고리 또는 복수의 고리 (이는 또한 축합 또는 공유 결합 (예를 들어, 피리딜페닐) 될 수 있음) 를 함유할 수 있거나, 또는 축합 및 연결된 고리의 조합을 함유할 수 있다. 바람직한 것은 완전 공액화된 헤테로아릴기이다.

[0092] 바람직한 헤테로방향족 고리계는, 예를 들어 5-원 고리, 예컨대 피롤, 피라졸, 이미다졸, 1,2,3-트리아졸, 1,2,4-트리아졸, 테트라졸, 푸란, 티오펜, 셀레노펜, 옥사졸, 이속사졸, 1,2-티아졸, 1,3-티아졸, 1,2,3-옥사디아졸, 1,2,4-옥사디아졸, 1,2,5-옥사디아졸, 1,3,4-옥사디아졸, 1,2,3-티아디아졸, 1,2,4-티아디아졸, 1,2,5-티아디아졸, 1,3,4-티아디아졸, 6-원 고리, 예컨대 피리딘, 피리다진, 피리미딘, 피라진, 1,3,5-트리아진, 1,2,4-트리아진, 1,2,3-트리아진, 1,2,4,5-테트라진, 1,2,3,4-테트라진, 1,2,3,5-테트라진, 또는 복수의 고리를 갖는 기, 예컨대 카르바졸, 인데노카르바졸, 인돌, 이소인돌, 인돌리진, 인다졸, 벤즈이미다졸, 벤조트리아졸, 푸린, 나프티미다졸, 페난트리미다졸, 피리디미다졸, 피라진이미다졸, 퀴놀살린이미다졸, 벤족사졸, 나프톡사졸, 안트록사졸, 페난트록사졸, 이속사졸, 벤조티아졸, 벤조푸란, 이소벤조푸란, 디벤조푸란, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 프테리딘, 벤조-5,6-퀴놀린, 벤조-6,7-퀴놀린, 벤조-7,8-퀴놀린, 벤조이소퀴놀린, 아크리딘, 페노티아진, 페녹사진, 벤조피리다진, 벤조피리미딘, 퀴놀살린, 페나진, 나프티리딘, 아자카르바졸, 벤조카르볼린, 페난트리딘, 페난트롤린, 티에노[2,3b]티오펜, 티에노[3,2b]티오펜, 디티에노티오펜, 이소벤조티오펜, 디벤조티오펜, 벤조티아디아조티오펜 또는 이들 기의 조합이다.

[0093] 모노- 또는 폴리시클릭, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계는 미치환 또는 치환될 수 있다. 본 출원에서 치환된은, 모노- 또는 폴리시클릭, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계가 하나 이상의 치환기 R 을 함유하는 것을 의미한다.

[0094] R 은 각 출현에서 바람직하게는 동일 또는 상이하게 H, D, F, Cl, Br, I, N(R¹)₂, CN, NO₂, Si(R¹)₃, B(OR¹)₂, C(=O)R¹, P(=O)(R¹)₂, S(=O)R¹, S(=O)₂R¹, OSO₂R¹, 1 내지 40 개의 C 원자를 갖는 직쇄 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기, 또는 2 내지 40 개의 C 원자를 갖는 알케닐 또는 알킬닐기, 또는 3 내지 40 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R¹ 에 의해 치환될 수 있고, 하나 이상의 비인접한 CH₂ 기는 R¹C=CR¹, C≡C, Si(R¹)₂, C=O, C=S, C=NR¹, P(=O)(R¹), SO, SO₂, NR¹, O, S 또는 CONR¹ 에 의해 대체될 수 있고, 하나 이상의 H 원자는 D, F, Cl, Br, I 또는 CN 에 의해 대체될 수 있음), 또는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각 경우에 하나 이상의 라디칼 R¹ 에 의해 치환될 수 있음), 또는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시기 (이는 하나 이상의 라디칼 R¹ 에 의해 치환될 수 있음), 또는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아르알킬 또는 헤테로아르알킬기 (이는 하나 이상의 라디칼 R¹ 에 의해 치환될 수 있음), 또는 10 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 디아릴아미노기, 디헤테로아릴아미노기 또는 아릴헤테로아릴아미노기 (이는 하나 이상의 라디칼 R¹ 에 의해 치환될 수 있음), 또는 가교 가능한 기 Q 이고; 2 개 이상의 라디칼 R 은 여기서 또한 서로 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족, 방향족 및/또는 벤조-융합된 고리계를 형성할 수 있다.

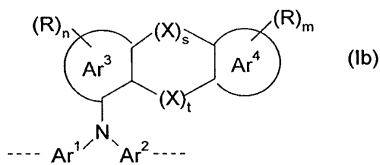
[0095] R 은 각 출현에서 특히 바람직하게는 동일 또는 상이하게 H, D, F, Cl, Br, I, N(R¹)₂, Si(R¹)₃, B(OR¹)₂, C(=O)R¹, P(=O)(R¹)₂, 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 직쇄 알킬 또는 알콕시기, 또는 2 내지 20 개의 C 원자를 갖는 알케닐 또는 알킬닐기, 또는 3 내지 20 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬 또는 알콕시기 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R¹ 에 의해 치환될 수 있고, 하나 이상의 비인접한 CH₂ 기는 R¹C=CR¹, C≡C, Si(R¹)₂, C=O, C=NR¹, P(=O)(R¹), NR¹, O 또는 CONR¹ 에 의해 대체될 수 있고, 하나 이상의 H 원자는 F, Cl, Br 또는 I 에 의해 대체될 수 있음), 또는 5 내지 30 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각 경우에 하나 이상의 라디칼 R¹ 에 의해 치환될 수 있음), 또는 5 내지 30 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시기 (이는 하나 이상의 라디칼 R¹ 에 의해 치환될 수 있음), 또는 5 내지 30 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아르알킬 또는 헤테로아르알킬기 (이는 하나 이상의 라디칼 R¹ 에 의해 치환될 수 있음),

또는 10 내지 20 개의 방향족 고리 원자를 갖는 디아릴아미노기, 디헤테로아릴아미노기 또는 아릴-헤테로아릴아미노기 (이는 하나 이상의 라디칼 R¹ 에 의해 치환될 수 있음), 또는 가교 가능한 기 Q 이고; 2 개 이상의 라디칼 R 은 여기서 또한 서로 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족, 방향족 및/또는 벤조-융합된 고리계를 형성할 수 있다.

[0096] R 은 각 출현에서 매우 특히 바람직하게는 동일 또는 상이하게 H, 1 내지 10 개의 C 원자를 갖는 직쇄 알킬 또는 알콕시기, 또는 2 내지 10 개의 C 원자를 갖는 알케닐 또는 알킬닐기, 또는 3 내지 10 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬 또는 알콕시기 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R¹ 에 의해 치환될 수 있고, 하나 이상의 비인접한 CH₂ 기는 R¹C=CR¹, C≡C, C=O, C=NR¹, NR¹, O 또는 CONR¹ 에 의해 대체될 수 있음), 또는 5 내지 20 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각 경우에 하나 이상의 라디칼 R¹ 에 의해 치환될 수 있음), 또는 5 내지 20 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시기 (이는 하나 이상의 라디칼 R¹ 에 의해 치환될 수 있음), 또는 5 내지 20 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아르알킬 또는 헤테로아르알킬기 (이는 하나 이상의 라디칼 R¹ 에 의해 치환될 수 있음), 또는 10 내지 20 개의 방향족 고리 원자를 갖는 디아릴아미노기, 디헤테로아릴아미노기 또는 아릴헤테로아릴아미노기 (이는 하나 이상의 라디칼 R¹ 에 의해 치환될 수 있음), 또는 가교 가능한 기 Q 이고; 2 개 이상의 라디칼 R 은 여기서 또한 서로 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족, 방향족 및/또는 벤조-융합된 고리계를 형성할 수 있다.

[0097] 본 발명의 또다른 바람직한 구현예에서, 식 (I) 의 화합물은, Ar³ 이 2 개의 오르토 위치 중 하나에서 Ar⁴ 에 의해 치환되고, Ar³ 이 치환된 오르토 위치에 인접한 메타 위치에서 Ar⁴ 에 부가적으로 연결되는 것을 특징으로 한다.

[0098] 식 (I) 의 화합물은 따라서 바람직하게는 하기 식 (Ib) 를 갖는다:



[0099] [식 중, Ar¹, Ar², Ar³, Ar⁴ 및 R 은 상기 지시된 의미를 채용할 수 있고,

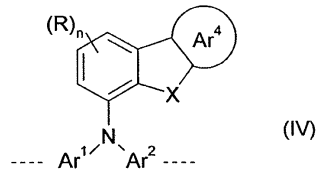
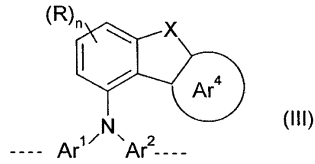
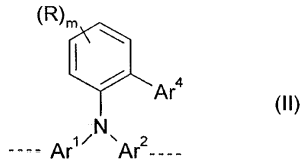
[0101] m = 0, 1, 2, 3 또는 4,

[0102] n = 0, 1, 2 또는 3,

[0103] X = CR₂, NR, SiR₂, O, S, C=O 또는 P=O, 바람직하게는 CR₂, NR, O 또는 S, 및

[0104] s 및 t 는 각각 0 또는 1 이며, 이때 합계(s + t) = 1 또는 2, 바람직하게는 1].

[0105] 제 1 더 바람직한 구현예에서, 식 (I) 의 화합물은 하기 식 (II), (III) 및 (IV) 로부터 선택된다:



[0106]

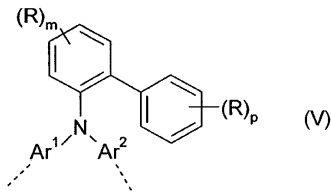
[0107] [식 중, Ar¹, Ar², Ar⁴ 및 R 은 상기 지시된 의미를 채용할 수 있고,

[0108] m = 0, 1, 2, 3 또는 4,

[0109] n = 0, 1, 2 또는 3, 및

[0110] X = CR₂, NR, SiR₂, O, S, C=O 또는 P=O, 바람직하게는 CR₂, NR, O 또는 S].

[0111] 특히 바람직한 구현예에서, 식 (II) 의 화합물은 하기 식 (V) 로부터 선택된다:

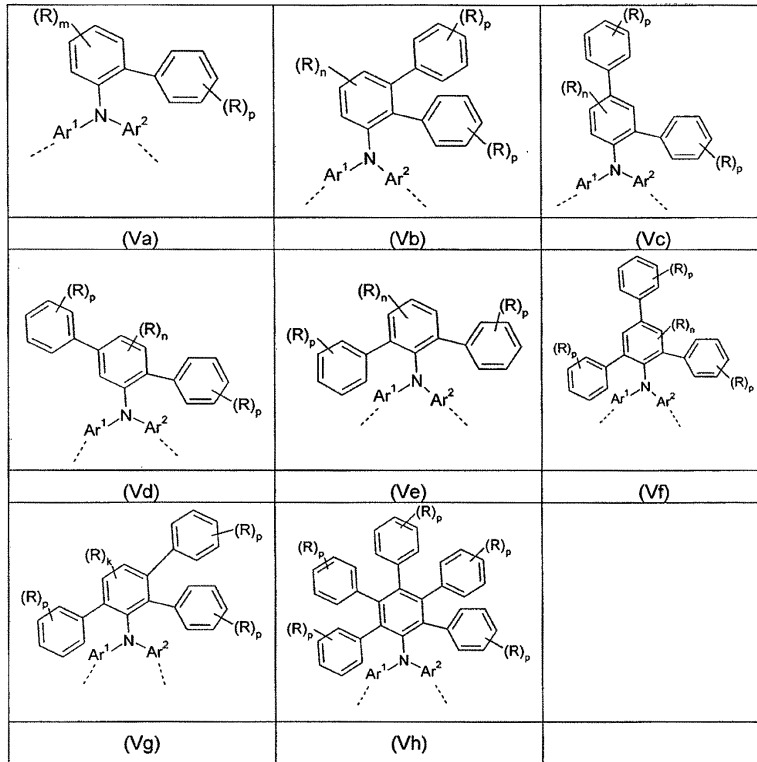


[0112]

[0113] [식 중, Ar¹, Ar², R 및 m 은 상기 지시된 의미를 채용할 수 있고,

[0114] p = 0, 1, 2, 3, 4 또는 5].

[0115] 바람직한 식 (V) 의 구조 단위의 예가 하기 표에 나타나 있다:

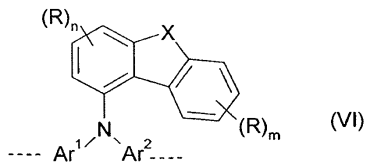


[0116]

[0117] [식 중, Ar¹, Ar², R, m, n 및 p 는 상기 지시된 의미를 채용할 수 있고,

[0118] k = 0, 1 또는 2].

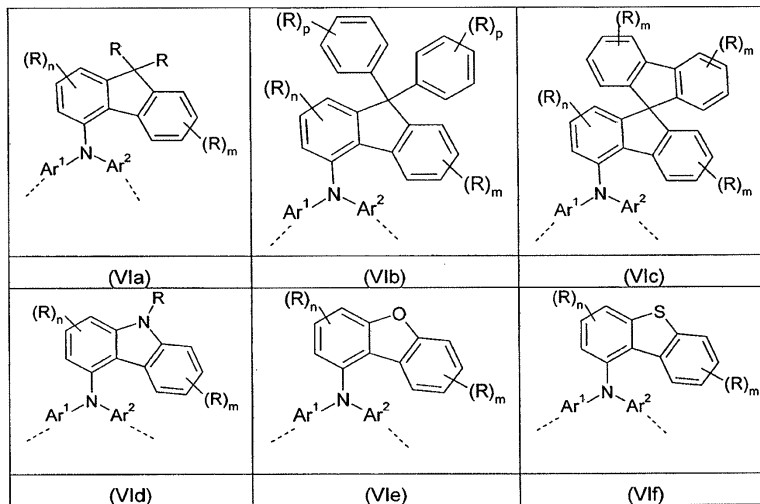
[0119] 추가의 특히 바람직한 구현예에서, 식 (III) 의 화합물은 하기 식 (VI) 으로부터 선택된다:



[0120]

[0121] [식 중, Ar¹, Ar², R, m 및 n 은 상기 지시된 의미를 채용할 수 있음].

[0122] 바람직한 식 (VI) 의 구조 단위의 예가 하기 표에 나타나 있다:

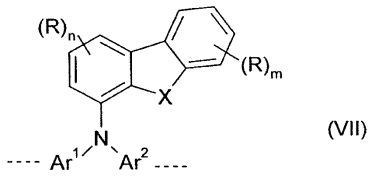


[0123]

- 18 -

[0124] [식 중, Ar¹, Ar², R, m, n 및 p 는 상기 지시된 의미를 채용할 수 있음].

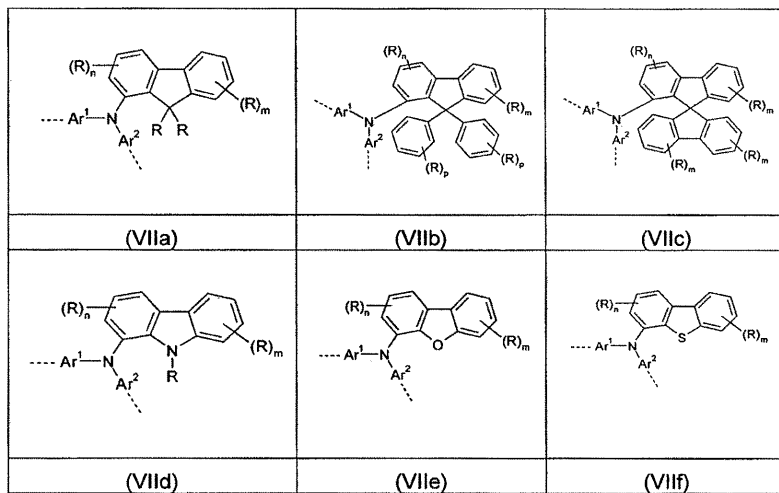
[0125] 추가의 특히 바람직한 구현예에서, 식 (IV) 의 화합물은 하기 식 (VII) 로부터 선택된다:



[0126]

[0127] [식 중, Ar¹, Ar², R, m 및 n 은 상기 지시된 의미를 채용할 수 있음].

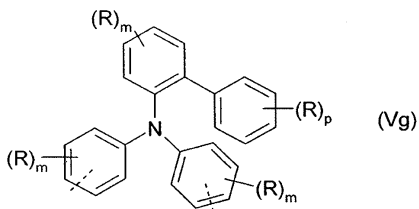
[0128] 바람직한 식 (VII) 의 구조 단위의 예가 하기 표에 나타나 있다:



[0129]

[0130] [식 중, Ar¹, Ar², R, m, n 및 p 는 상기 지시된 의미를 채용할 수 있음].

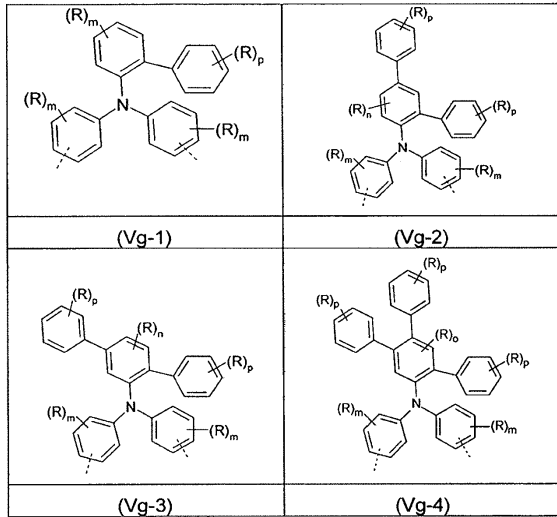
[0131] 매우 특히 바람직한 구현예에서, 식 (V) 의 화합물은 하기 식 (Vg) 로부터 선택된다:



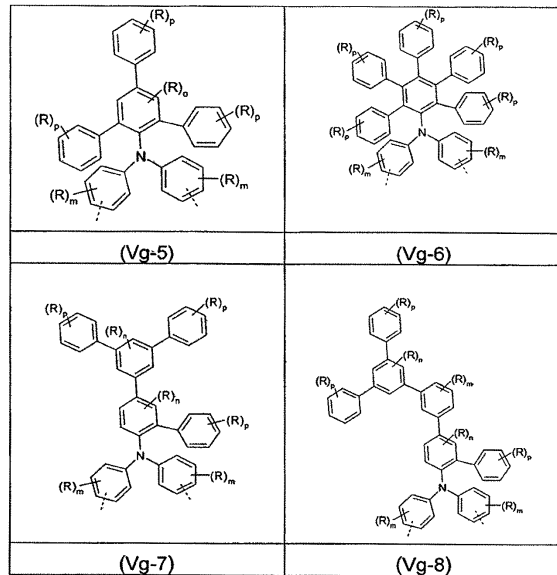
[0132]

[0133] [식 중, R, m 및 p 는 상기 지시된 의미를 채용할 수 있음].

[0134] 바람직한 식 (Vg) 의 구조 단위의 예가 하기 표에 나타나 있다:



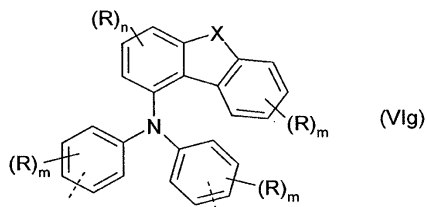
[0135]



[0136]

[0137] [식 중, R, k, m, n 및 p 는 상기 지시된 의미를 채용할 수 있고, o 는 0, 1 또는 2 임].

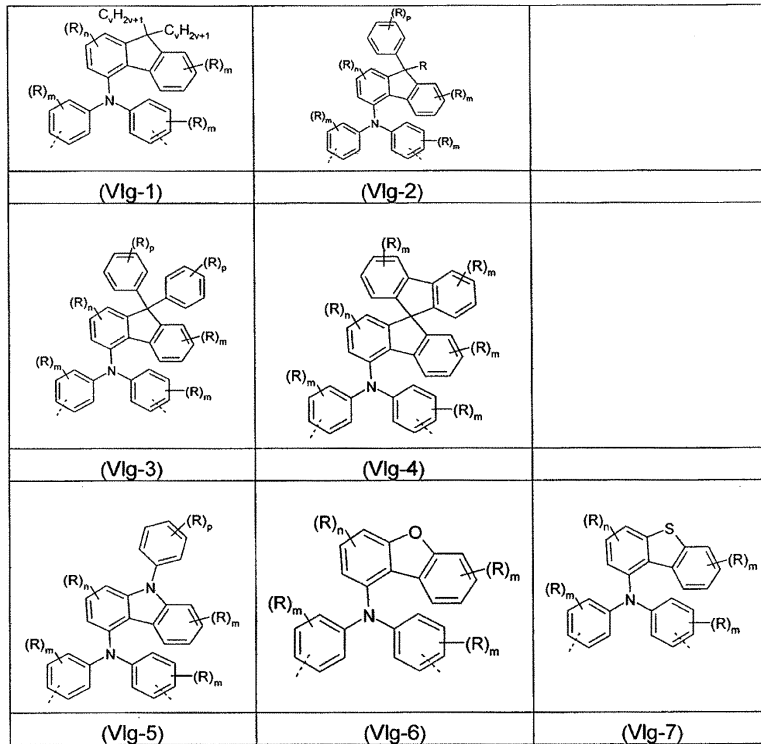
[0138] 추가의 매우 특히 바람직한 구현예에서, 식 (VI) 의 화합물은 하기 식 (VIg) 로부터 선택된다:



[0139]

[0140] [식 중, R, X, m 및 n 은 상기 지시된 의미를 채용할 수 있음].

[0141] 바람직한 식 (IX) 의 구조 단위의 예가 하기 표에 나타나 있다:

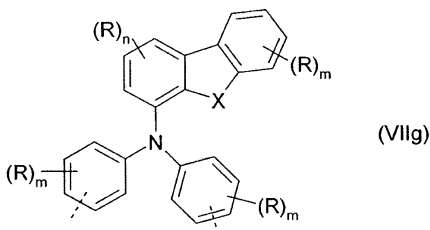


[0142]

[0143] [식 중, R, m, n 및 p 는 상기 지시된 의미를 채용할 수 있고,

[0144] v = 1 내지 20, 바람직하게는 1 내지 10].

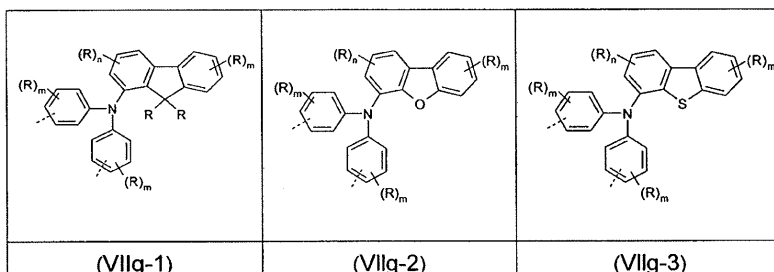
[0145] 추가의 매우 특히 바람직한 구현예에서, 식 (VII) 의 화합물은 하기 식 (VIIg) 의 화합물로부터 선택된다:



[0146]

[0147] [식 중, R, X, m 및 n 은 상기 지시된 의미를 채용할 수 있음].

[0148] 바람직한 식 (VIIg) 의 구조 단위의 예가 하기 표에 나타나 있다:



[0149]

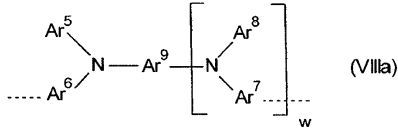
[0150] [식 중, R, m 및 n 은 상기 지시된 의미를 채용할 수 있음].

[0151] 식 (Ia), (Ib), (II), (III), (IV), (V) 및 바람직한 식 (V), (VI) 의 화합물 및 바람직한 식 (VI), (VII) 의 화합물 및 바람직한 식 (VII), (Vg) 의 화합물 및 바람직한 식 (Vg), (VIg) 의 화합물 및 바람직한 식 (VIg), (VIIg) 의 화합물 및 바람직한 식 (VIIg) 의 화합물에서, 점선은 폴리머에서 인접한 구조 단위에 대한 결합을 나타낸다. 이들은 서로 독립적으로 동일 또는 상이하게 오르토-, 메타- 또는 파라-위치, 바람직하게는 동일

하게 오르토-, 메타- 또는 파라-위치, 더 바람직하게는 메타- 또는 파라-위치, 가장 바람직하게는 파라-위치일 수 있다.

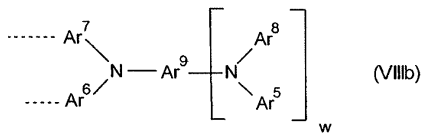
[0152] 본 발명의 대안적인 바람직한 구현예에 따라, 폴리머는 하기로부터 선택되는 하나 이상의 식 (I) 의 구조 단위를 포함한다:

[0153] 하기 식 (VIIIa) 의 구조 단위



[0154]

[0155] 또는 하기 식 (VIIIb) 의 구조 단위



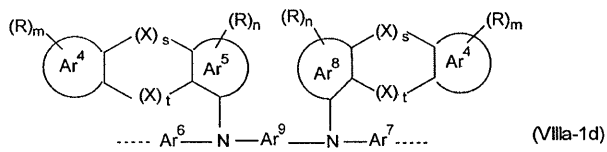
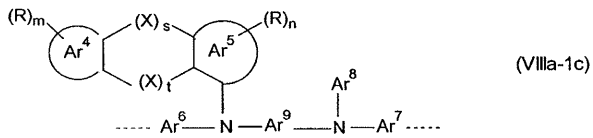
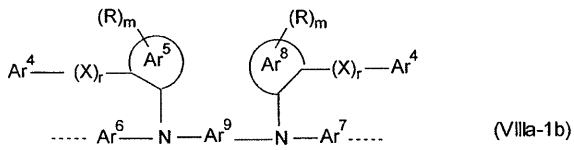
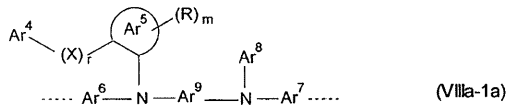
[0156]

[0157] [식 중, w 는 1, 2 또는 3 이고, Ar⁵ 내지 Ar⁹ 는 각 출현에서 각 경우에 동일 또는 상이하게 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 모노- 또는 폴리시클릭, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 하나 이상의 라디칼 R 에 의해 치환될 수 있고; 이때 R 은 식 (I) 에 지시된 의미를 채용할 수 있음) 이고; 점선은 폴리머에서 인접한 구조 단위에 대한 결합을 나타내고; Ar⁵ 내지 Ar⁹ 중 하나 이상은 2 개 이상의 C 원자, 바람직하게는 4 개 이상의 C 원자, 더 바람직하게는 6 개 이상의 C 원자를 포함하는 라디칼 R 에 의해 치환됨].

[0158] 식 (VIIIa) 및/또는 (VIIIb) 에 따른 Ar⁵ 및/또는 Ar⁸ 중 하나 이상은 식 (VIIIa) 및/또는 (VIIIb) 에 나타나는 질소 원자와 관련 있는 2 개의 오르토-위치 중 하나 이상, 바람직하게는 하나에서 Ar⁴ 에 의해 치환되며, 이때 Ar⁴ 는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 모노- 또는 폴리시클릭, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 하나 이상의 라디칼 R 에 의해 치환될 수 있으며, 이때 R 은 상기, 특히 식 (I) 에서 지시된 의미를 채용할 수 있음) 이다.

[0159] Ar⁴ 는 여기서 직접, 즉 단일 결합을 통해 식 (VIIIa) 및/또는 (VIIIb) 에 따른 Ar⁵ 및/또는 Ar⁸ 에 연결될 수 있거나, 또는 대안적으로 연결기 X 를 통해 연결될 수 있다.

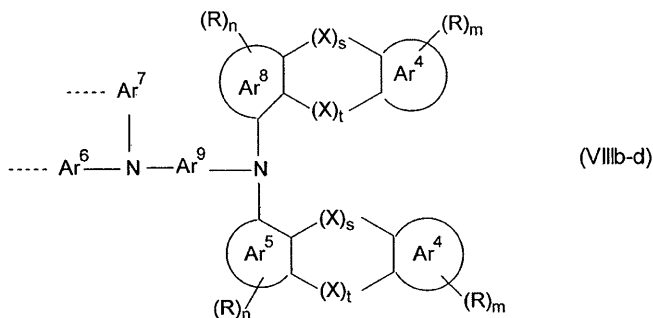
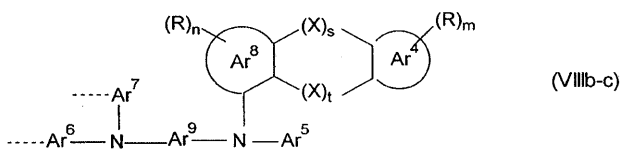
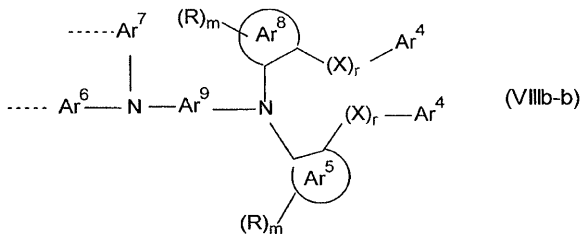
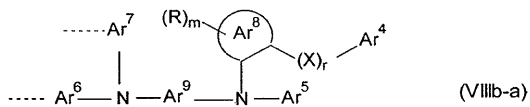
[0160] 식 (VIIIa) 및/또는 (VIIIb) 의 구조 단위는 따라서 바람직하게는 하기 식 (VIIIa-1a), (VIIIa-1b), (VIIIa-1c) 및/또는 (VIIIa-1d) 의 구조로부터 선택된다.



[0161]

[0162] [식 중, Ar⁴, Ar⁵, Ar⁶, Ar⁷, Ar⁸, Ar⁹, X, m, n, r, s, t 및 R 은 상기, 특히 식 (I), (Ia), (Ib), (VIIIa) 및/또는 (VIIIb) 에서 지시된 의미를 채용할 수 있음].

[0163] 게다가, 식 (VIIIa) 및/또는 (VIIIb) 의 구조 단위는 식 (VIIIb-a), (VIIIb-b), (VIIIb-c) 및/또는 (VIIIb-d) 의 구조 단위로부터 선택될 수 있다.



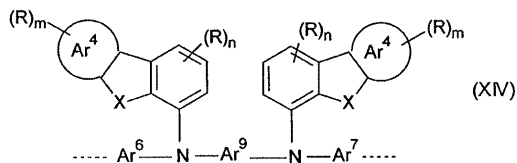
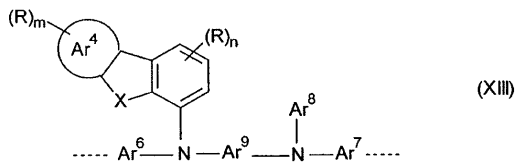
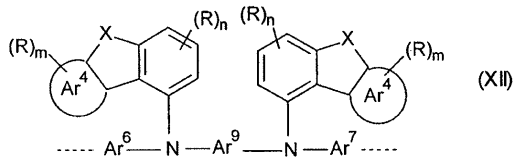
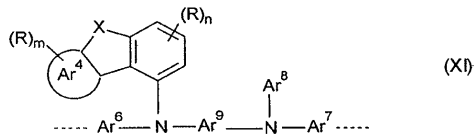
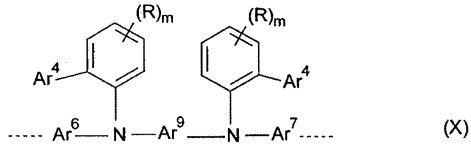
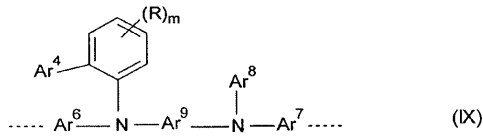
[0164]

[0165] [식 중, Ar⁴, Ar⁵, Ar⁶, Ar⁷, Ar⁸, Ar⁹, X, m, n, s, t 및 R 은 상기, 특히 식 (I), (Ia), (Ib), (VIIIa) 및/또

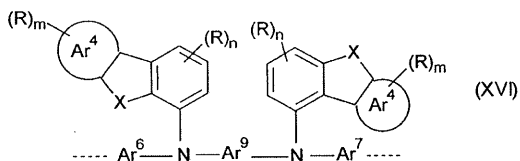
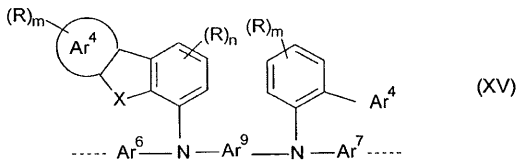
는 (VIIIb) 에서 지시된 의미를 채용할 수 있음].

[0166]

바람직한 구현예에서, 하나 이상의 식 (VIIIa) 의 구조 단위는 하기 식 (IX), (X), (XI), (XII), (XIII), (XIV), (XV) 및 (XVI) 의 구조 단위로부터 선택된다:



[0167]



[0168]

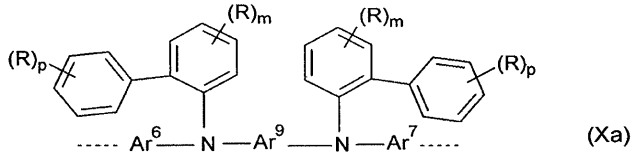
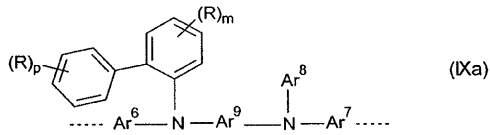
[0169]

Ar⁴, Ar⁵, Ar⁶, Ar⁷, Ar⁸, Ar⁹, X, m, n, p, R 및 점선은 상기, 특히 식 (I), (Ia), (Ib), (VIIIa) 및/또는 (VIIIb) 에서 지시된 의미를 채용할 수 있다.

[0170]

특히 바람직한 구현예에서, 식 (IX) 및 (X) 의 구조 단위는 하기 식 (IXa) 및 (Xa) 의 구조 단위로부터 선택된

다:



[0171]

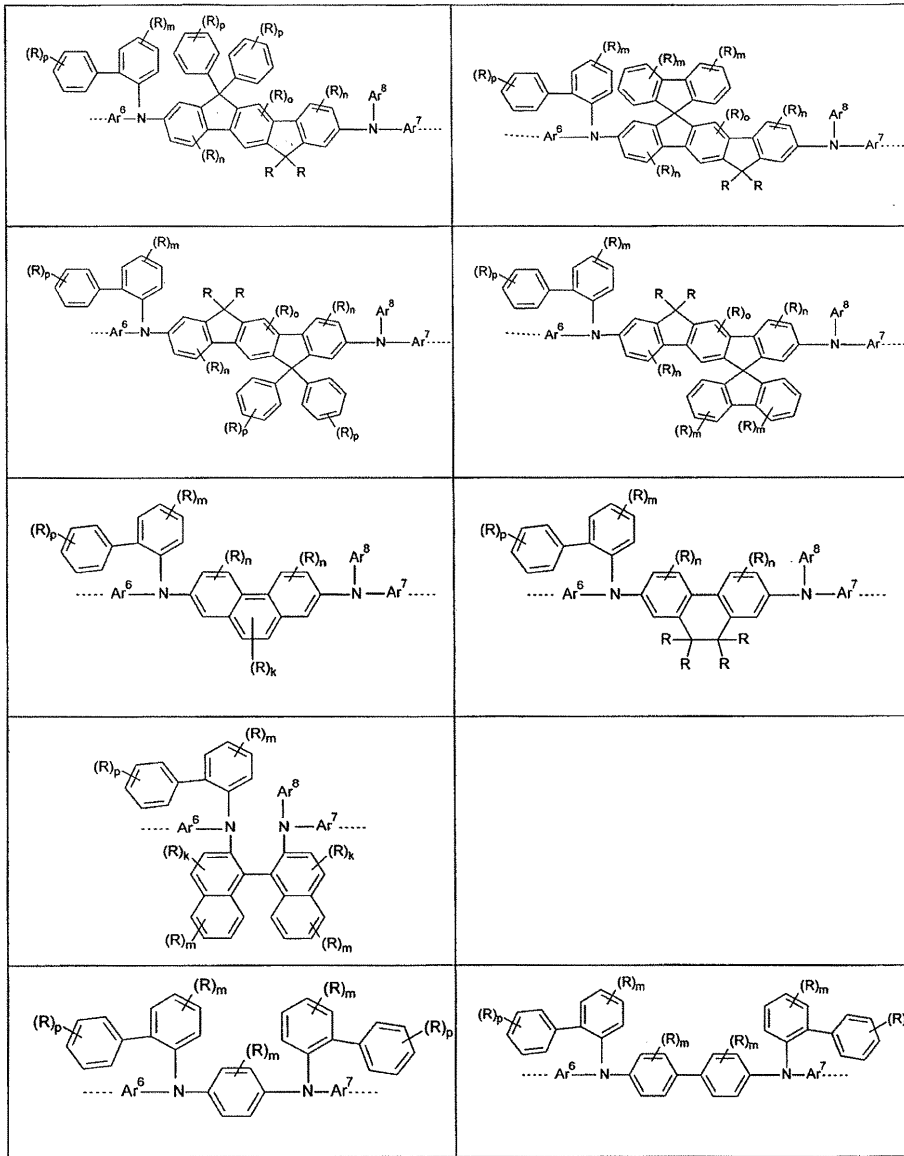
[0172]

[식 중, Ar⁶, Ar⁷, Ar⁸, Ar⁹, R, m, p 및 점선은 상기, 특히 식 (I), (Ia), (Ib), (VIIIa) 및/또는 (VIIIb) 에
서 지시된 의미를 채용할 수 있음].

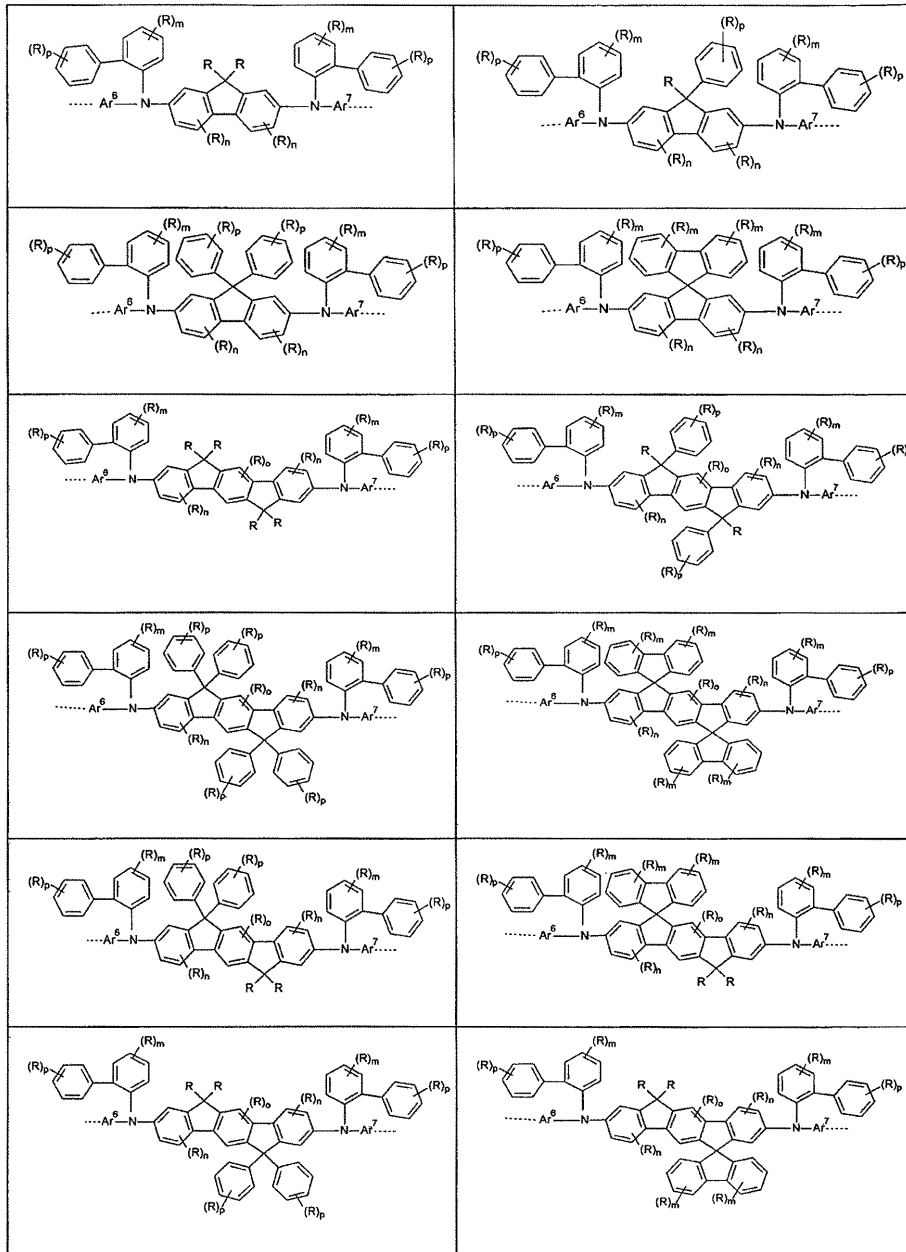
[0173]

바람직한 식 (IXa) 및 (Xa) 의 구조 단위의 예가 하기 표에 나타나 있다:

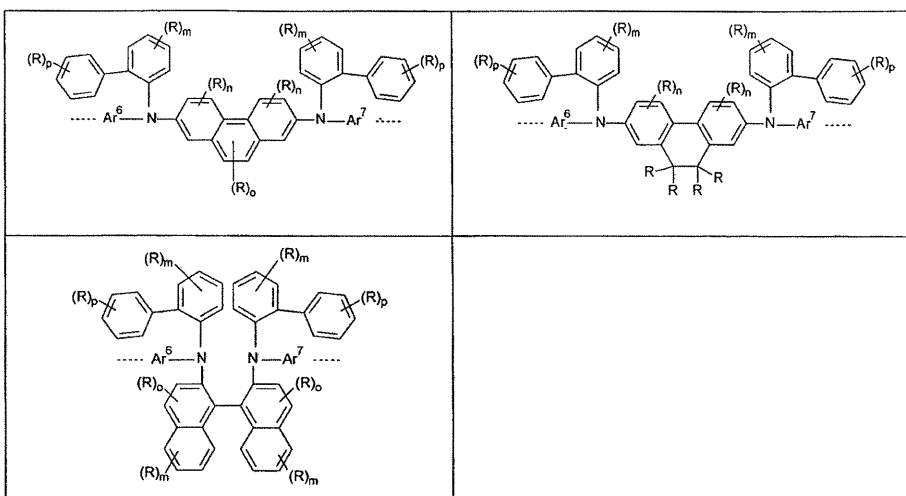
[0174]



[0175]



[0176]

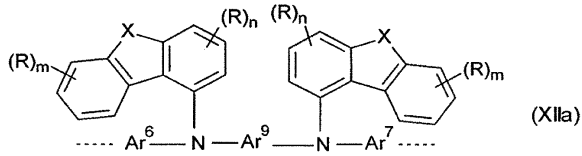
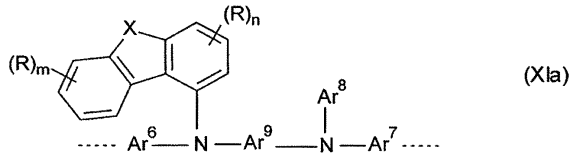


[0177]

[0178] [식 중, Ar⁶, Ar⁷, Ar⁸, R, m, n, p 및 점선은 상기, 특히 식 (I), (Ia), (Ib), (VIIIa) 및/또는 (VIIIb) 에서

지시된 의미를 채용할 수 있고, o 는 0, 1 또는 2 임].

[0179] 추가의 특히 바람직한 구현예에서, 식 (XI) 및 (XII) 의 구조 단위는 하기 식 (XIa) 및 (XIIa) 의 구조 단위로 부터 선택된다:

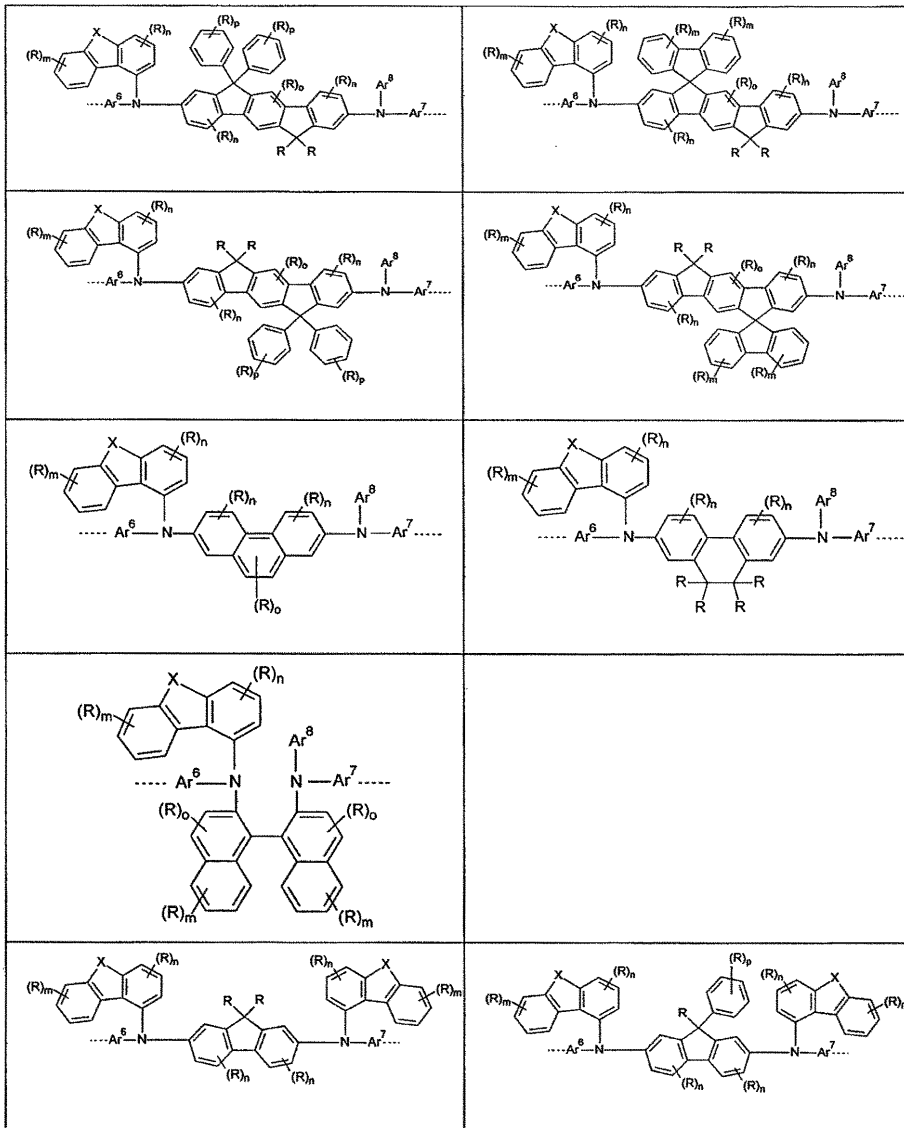


[0180]

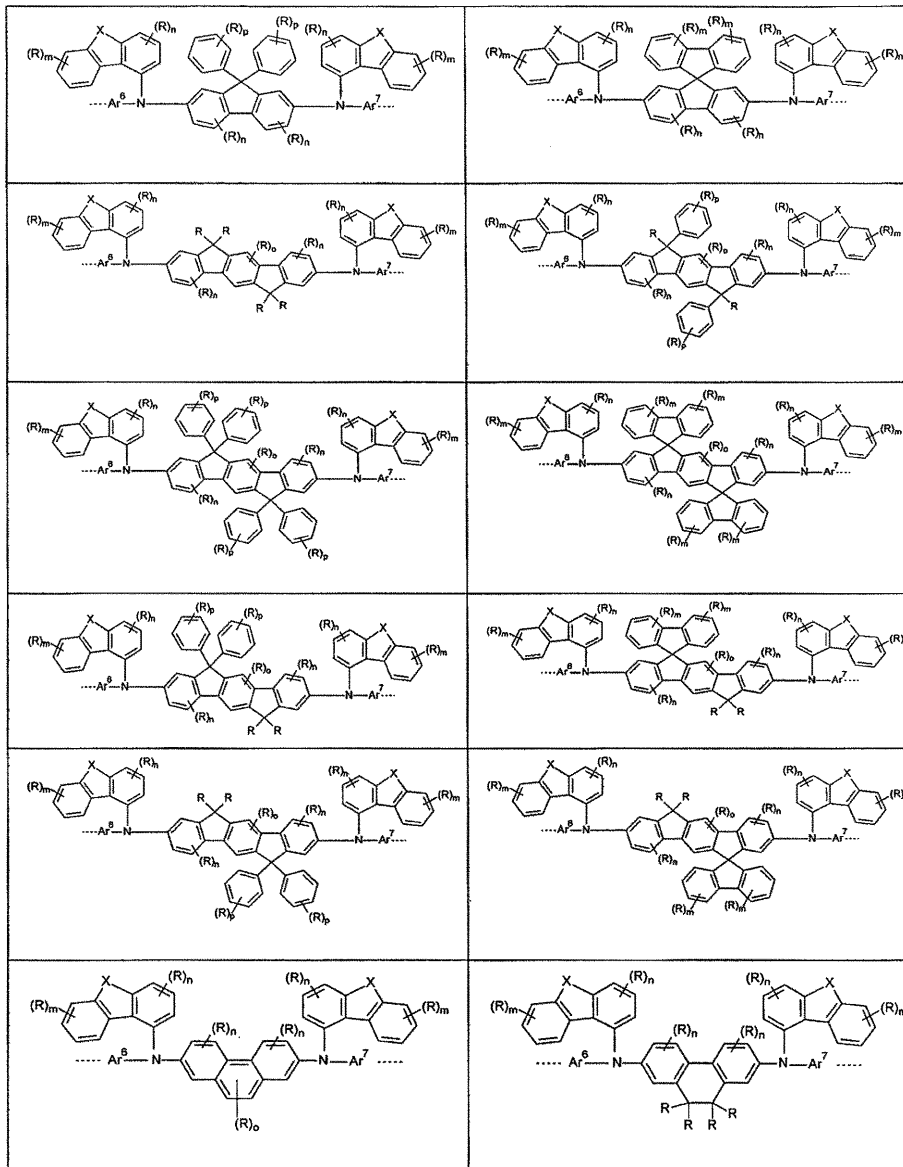
[0181] [식 중, Ar⁶, Ar⁷, Ar⁸, Ar⁹, R, m, n 및 X 는 상기, 특히 식 (I), (Ia), (Ib), (VIIIa) 및/또는 (VIIIb) 에서 지시된 의미를 채용할 수 있음].

[0182] 바람직한 식 (XIa) 및 (XIIa) 의 구조 단위의 예가 하기 표에 나타나 있다:

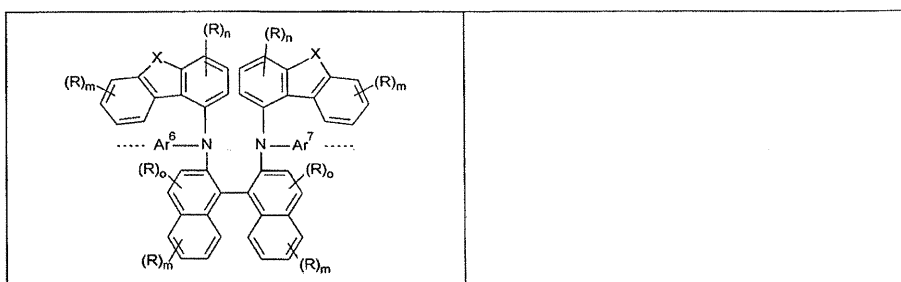
[0183]



[0184]



[0185]



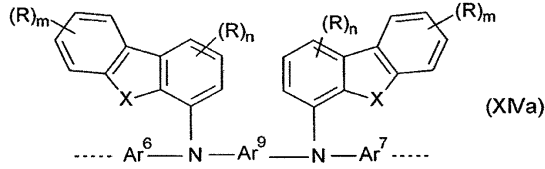
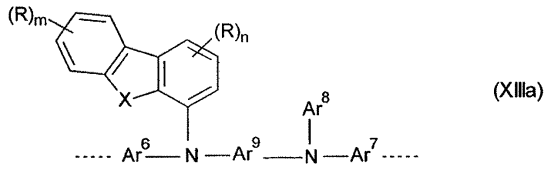
[0186]

[0187]

[식 중, Ar⁶, Ar⁷, Ar⁸, R, m, n 및 p 는 상기, 특히 식 (I), (Ia), (Ib), (VIIIa) 및/또는 (VIIIb) 에서 지시된 의미를 채용할 수 있고, o 는 0, 1 또는 2 임].

[0188]

추가로 특히 바람직한 구현예에서, 식 (XIII) 및 (XIV) 의 구조 단위는 하기 식 (XIIIa) 및 (XIVa) 의 구조식으로부터 선택된다:



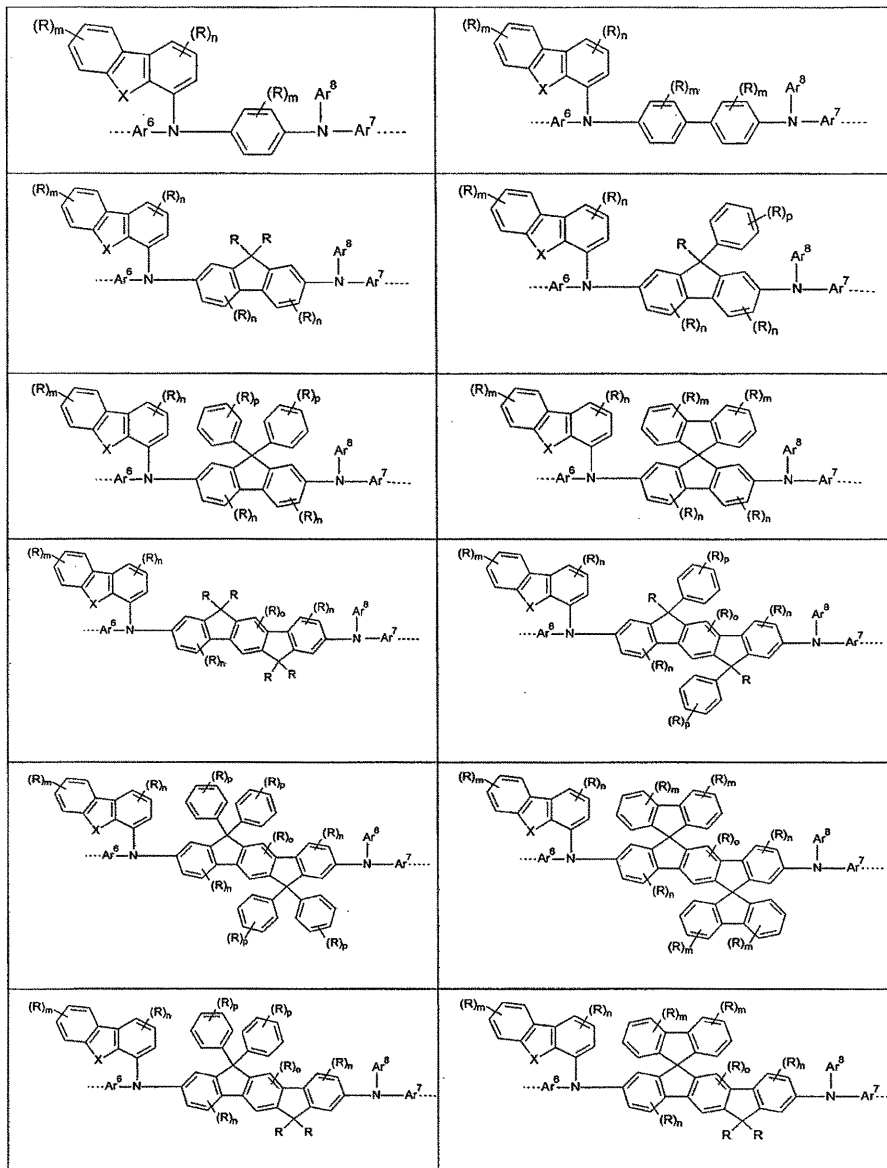
[0189]

[0190]

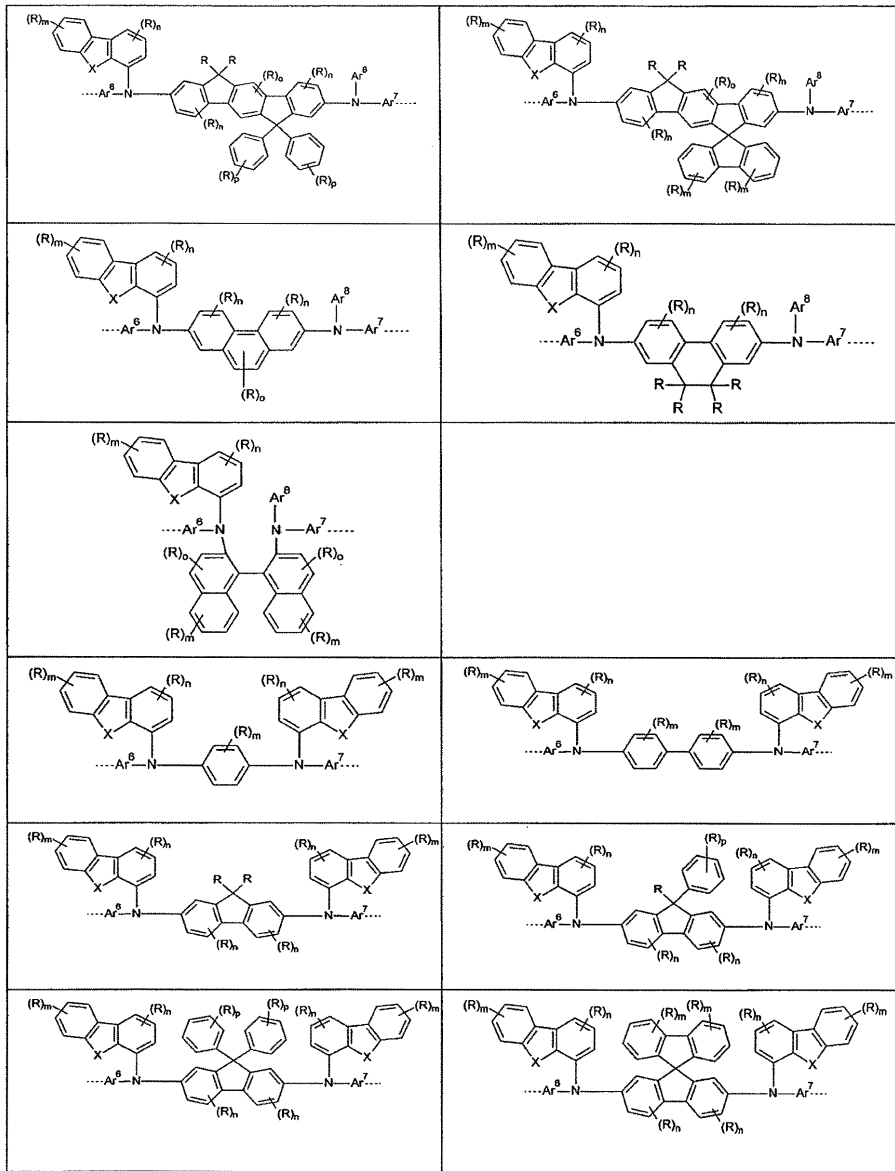
[식 중, Ar⁶, Ar⁷, Ar⁸, Ar⁹, R, m, n 및 X 는 상기, 특히 식 (I), (Ia), (Ib), (VIIIa) 및/또는 (VIIIb) 에서 지시된 의미를 채용할 수 있음].

[0191]

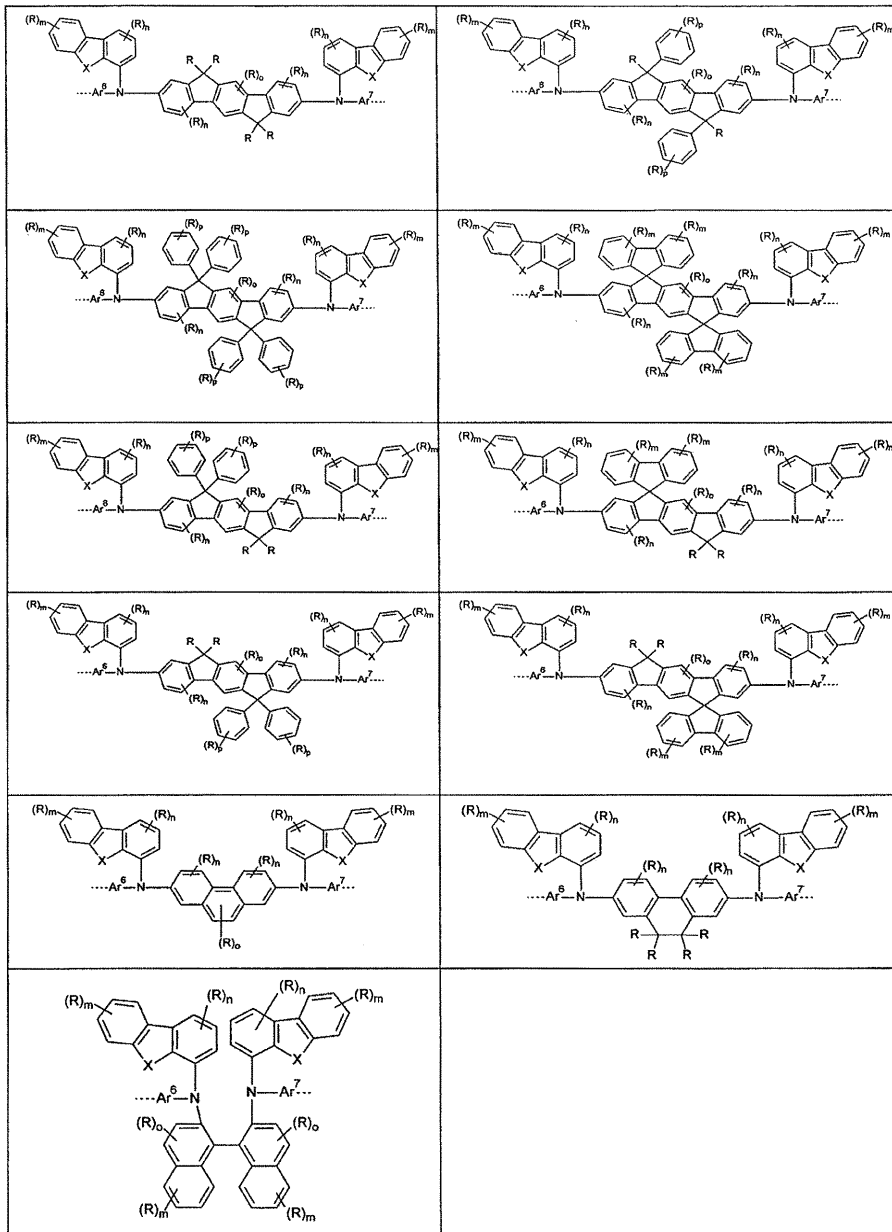
바람직한 식 (XIIIa) 및 (XIVa) 의 구조 단위의 예가 하기 표에 나타나 있다:



[0192]



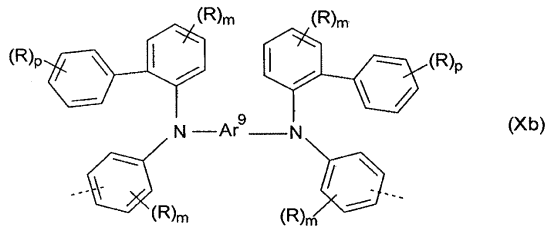
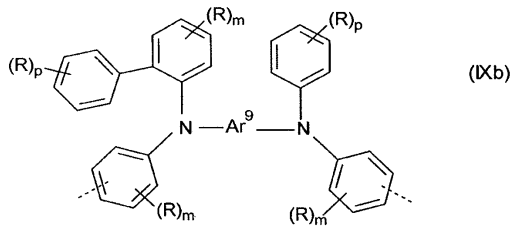
[0193]



[0194]

[0195] [식 중, Ar⁶, Ar⁷, Ar⁸, R, m, n 및 p 는 상기, 특히 식 (I), (Ia), (Ib), (VIIIa) 및/또는 (VIIIb) 에서 지시된 의미를 채용할 수 있고, o 는 0, 1 또는 2 임].

[0196] 매우 특히 바람직한 구현예에서, 식 (IXa) 및 (Xa) 의 구조 단위는 하기 식 (IXb) 및 (Xb) 의 구조 단위로부터 선택된다:

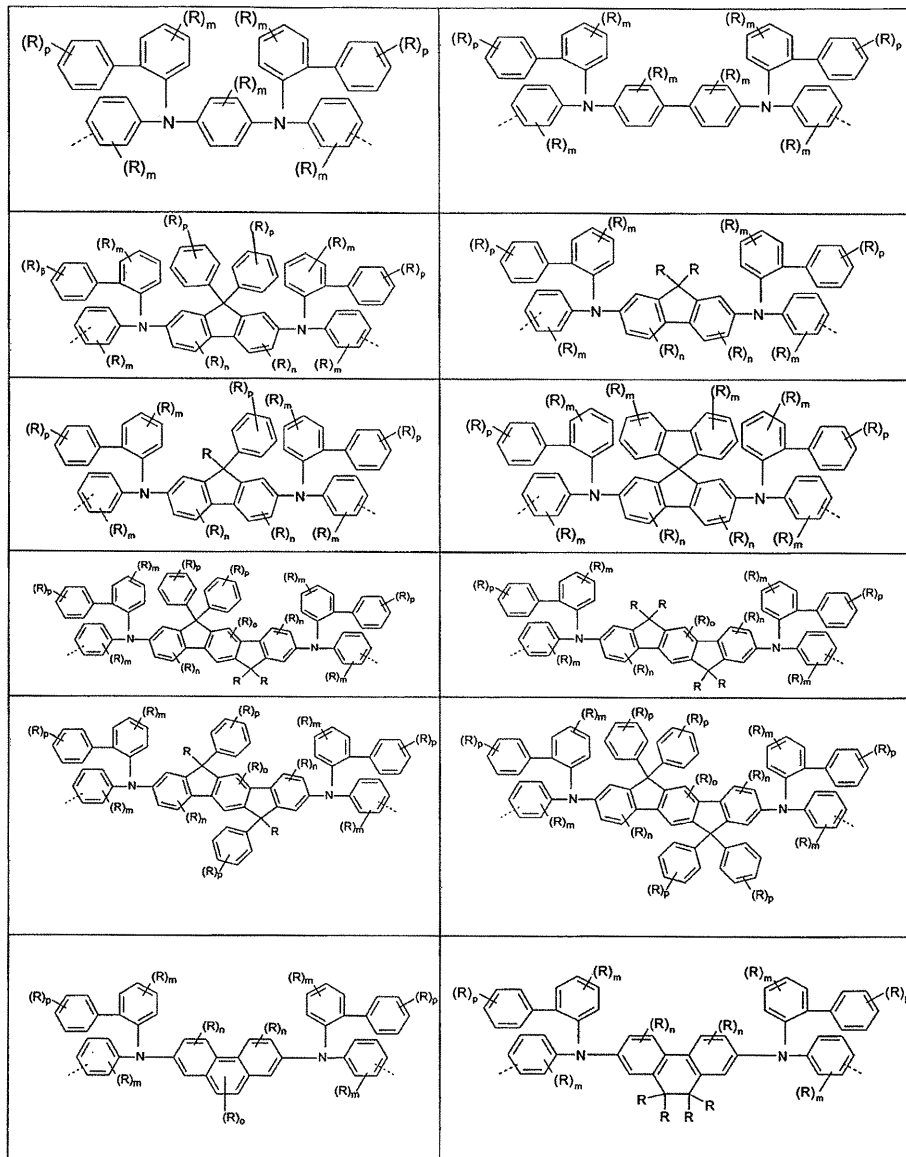


[0197]

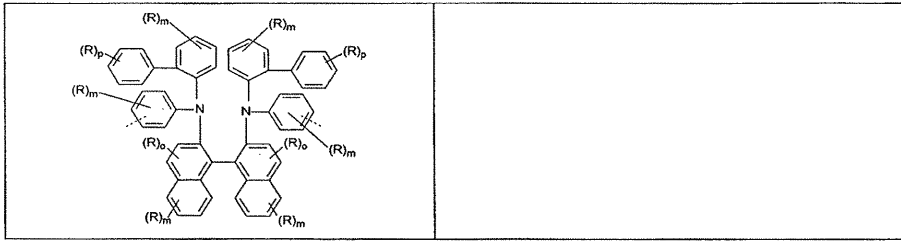
[0198] [식 중, Ar⁹, R, m 및 p 는 상기, 특히 식 (I), (Ia), (Ib), (VIIIa) 및/또는 (VIIIb) 에서 지시된 의미를 채용할 수 있음].

[0199]

바람직한 식 (IXb) 및 (Xb) 의 구조 단위의 예가 하기 표에 나타나 있다:



[0200]



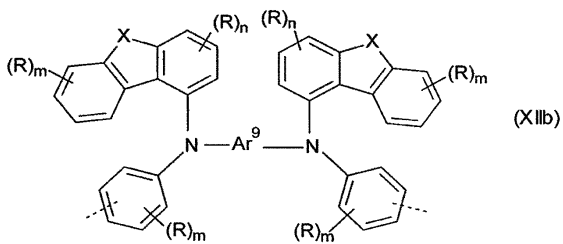
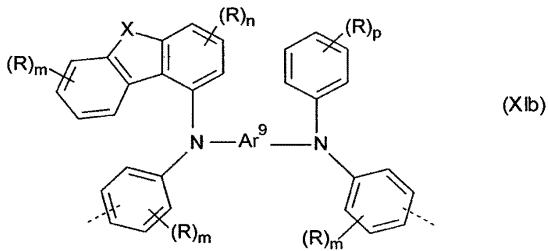
[0201]

[0202]

[식 중, R, m, n 및 p 는 상기, 특히 식 (I), (Ia), (Ib), (VIIIa) 및/또는 (VIIIb) 에서 지시된 의미를 채용할 수 있고, o 는 0, 1 또는 2 임].

[0203]

추가로 매우 특히 바람직한 구현예에서, 식 (XIa) 및 (XIIa) 의 구조 단위는 하기 식 (XIb) 및 (XIIb) 의 구조 단위로부터 선택된다:

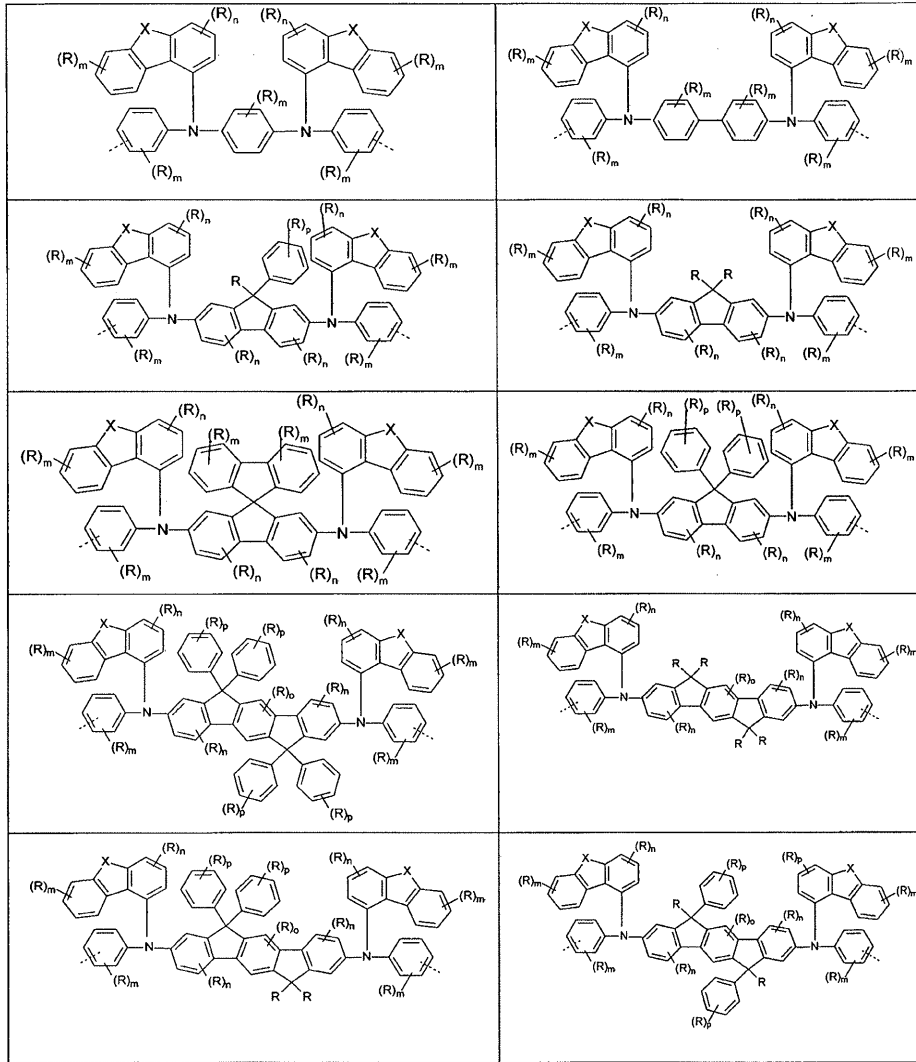


[0204]

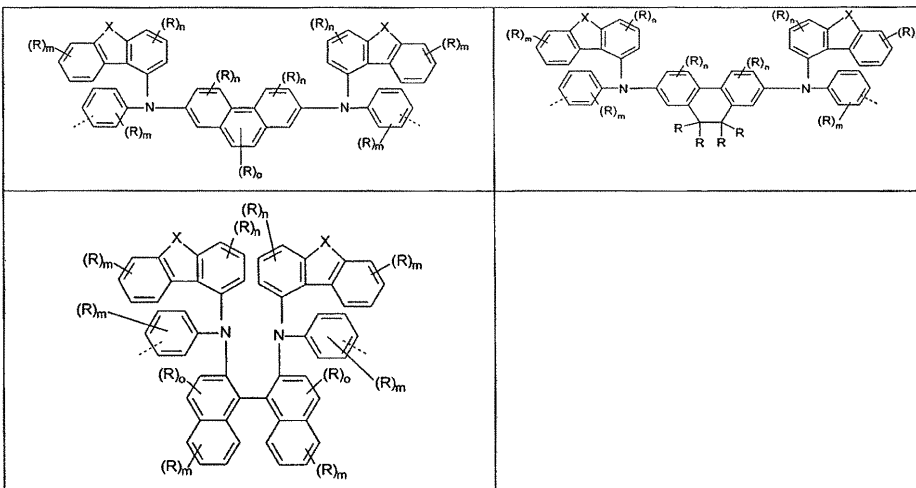
[0205]

[식 중, Ar⁹, R, X, m, n 및 p 는 상기, 특히 식 (I), (Ia), (Ib), (VIIIa) 및/또는 (VIIIb) 에서 지시된 의미를 채용할 수 있음].

[0206] 바람직한 식 (XIb) 및 (XIIb) 의 구조 단위의 예가 하기 표에 나타나 있다:



[0207]



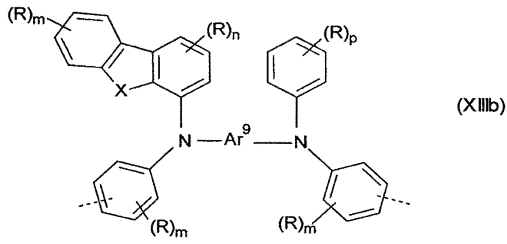
[0208]

[0209] [식 중, R, X, m, n 및 p 는 상기, 특히 식 (I), (Ia), (Ib), (VIIIa) 및/또는 (VIIIb) 에서 지시된 동일한 의 미를 채용할 수 있고,

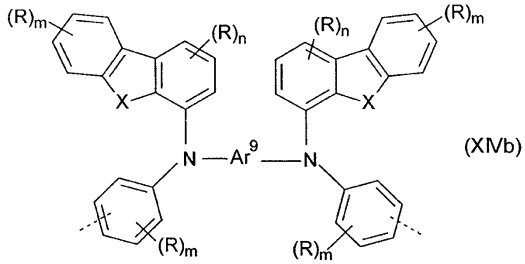
[0210] o 는 0, 1 또는 2 임].

[0211] 추가의 매우 특히 바람직한 구현예에서, 식 (XIIIa) 및 (XIVa) 의 구조 단위는 하기 식 (XIIIb) 및 (XIVb) 의

구조 단위로부터 선택된다:



[0212]

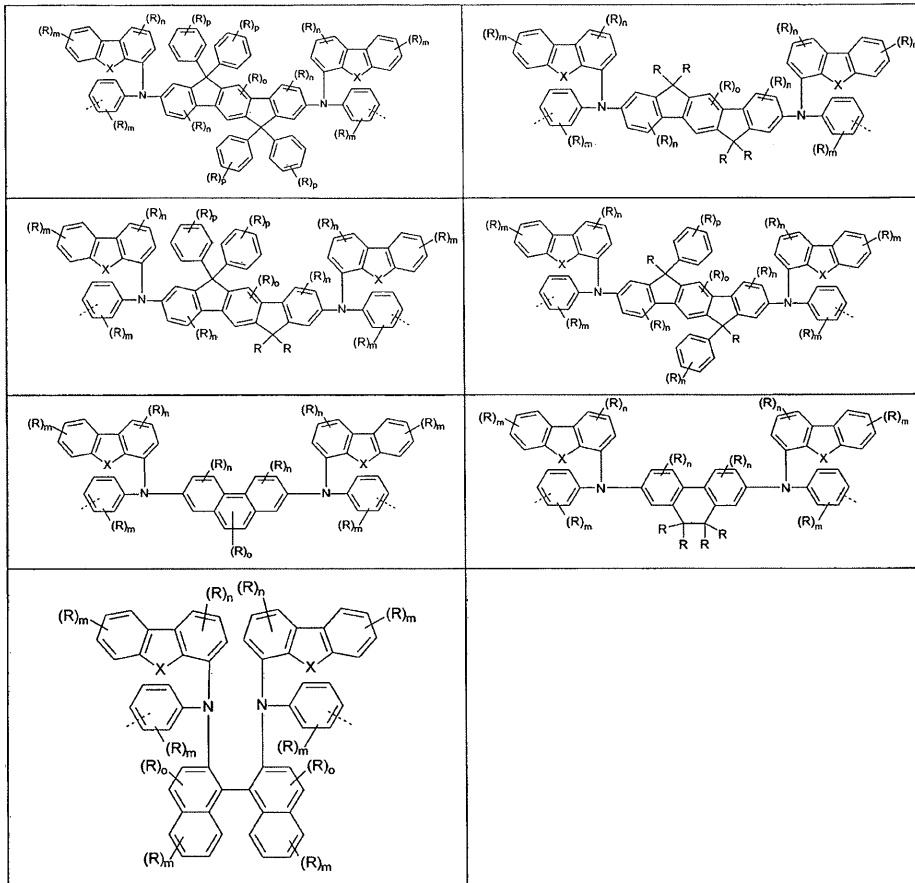


[0213]

[0214] [식 중, R, X, m, n 및 p 는 상기, 특히 식 (I), (Ia), (Ib), (VIIIa) 및/또는 (VIIIb) 에서 지시된 의미를 채용할 수 있음].

[0215] 바람직한 식 (XIIIb) 및 (XIVb) 의 구조 단위의 예가 하기 표에 나타나 있다:

[0216]



[0217]

[0218]

[식 중, R, X, m, n 및 p 는 상기, 특히 식 (I), (Ia), (Ib), (VIIIa) 및/또는 (VIIIb) 에서 지시된 의미를 채용할 수 있고,

[0219]

o 는 0, 1 또는 2 임].

[0220]

식 (IXa) 내지 (XIVa) 및 (IXb) 내지 (XIVb) 에서, 점선은 폴리머에서 인접한 구조 단위에 대한 결합을 나타낸다. 이들은 서로 독립적으로 동일 또는 상이하게 오르토-, 메타- 또는 파라-위치, 바람직하게는 동일하게 오르토-, 메타- 또는 파라-위치, 더 바람직하게는 메타- 또는 파라-위치, 가장 바람직하게는 파라-위치일 수 있다.

[0221]

본 발명의 추가의 대안적인 바람직한 구현예에 따라, 식 (I), (Ia), (Ib), (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIIIa), (VIIIb), (IX), (X), (XI), (XII), (XIII), (XIV), (XV), (XVI) 의 구조 단위 중 하나 이상 및/또는 이들 구조 단위의 하나의 바람직한 구현예는 가교 가능한 하나 이상의 기 Q 를 갖는다.

[0222]

본 발명에 따라, "가교 가능한 기 Q" 는 반응할 수 있고 불용성 결합을 형성할 수 있는 관능기이다. 반응은, 추가의 동일한 기 Q, 추가의 상이한 기 Q, 또는 동일한 폴리머 사슬 또는 또다른 폴리머 사슬의 임의의 기타 부분에서 실시될 수 있다. 가교 가능한 기는 상기 반응기이다. 가교 가능한 기의 반응 결과는 상응하는 가교된 화합물이다. 화학 반응은 또한 불용성 층이 결과로서 생성되는 층에서 실시될 수 있다. 가교는 통상 열, 또는 UV-, 마이크로파-, X-선- 또는 전자 방사선으로, 임의로는 개시제의 존재 하에 지지될 수 있다. "불용성" 은 본 발명의 맥락상 바람직하게는 동일한 유기 용매 중의 상응하는 미가교된 본 발명의 폴리머와 비교시 본 발명에 따른 폴리머가 가교 반응 후에, 따라서 가교 가능한 기의 반응 후에 적어도 팩터 (factor) 3, 바람직하게는 팩터 10 으로 저하된, 유기 용매 중의 실온에서의 용해성을 나타내는 것을 의미한다.

[0223]

본 발명의 맥락상, 하나 이상의 가교 가능한 기는, 하나의 구조 단위가 하나 이상의 가교 가능한 기를 갖는 것을 의미한다. 하나의 구조 단위는 바람직하게는 딱 하나의 가교 가능한 기를 갖는다.

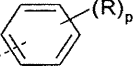
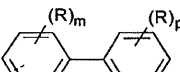
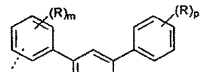
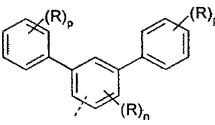
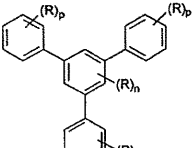
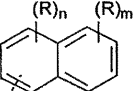
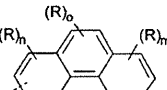
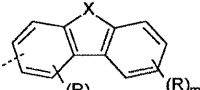
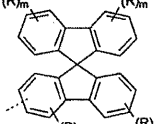
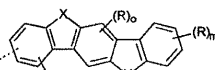
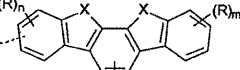
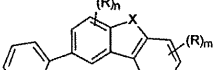
[0224]

식 (I) 의 구조 단위가 가교 가능한 기를 갖는 경우, 상기 기는 Ar¹, Ar² 또는 Ar³ 에 연결될 수 있다. 바람

직하게는, 가교 가능한 기는 1 가 연결된, 모노- 또는 폴리시클릭, 방향족 또는 헤테로방향족 Ar^3 에 연결된다.

[0225] 식 (VIIIa) 또는 (VIIIb) 의 구조 단위가 가교 가능한 기를 갖는 경우, 상기 기는 Ar^5 , Ar^6 , Ar^7 , Ar^8 또는 Ar^9 에 연결될 수 있다. 가교 가능한 기는 바람직하게는 Ar^5 또는 Ar^8 인, 1 가 연결된, 모노- 또는 폴리시클릭, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 중 하나에 연결된다.

[0226] 식 (I) 에서 바람직한 모노- 또는 폴리시클릭, 방향족 또는 헤테로방향족기 Ar^3 , 식 (Ia), (Ib), (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIIIa), (VIIIb), (IX), (X), (XI), (XII), (XIII), (XIV), (XV) 및/또는 (XVI) 에서 Ar^4 , 식 (VIIIa) 및/또는 (VIIIb) 에서 Ar^5 및 Ar^8 , 뿐만 아니라 상응하는 바람직한 구현에는 하기이다:

		
E1	E2	E3
		
E4	E5	E6
		
E7	E8	E9
		
E10	E11	E12

[0227] [식 중, 식 E1 내지 E12 중 R 은 식 (I) 에서 상기 지시된 의미를 채용할 수 있고, X 는 식 (Ia) 및/또는 (Ib) 에서 지시된 의미를 채용할 수 있고, 지수는 하기 의미를 가짐:

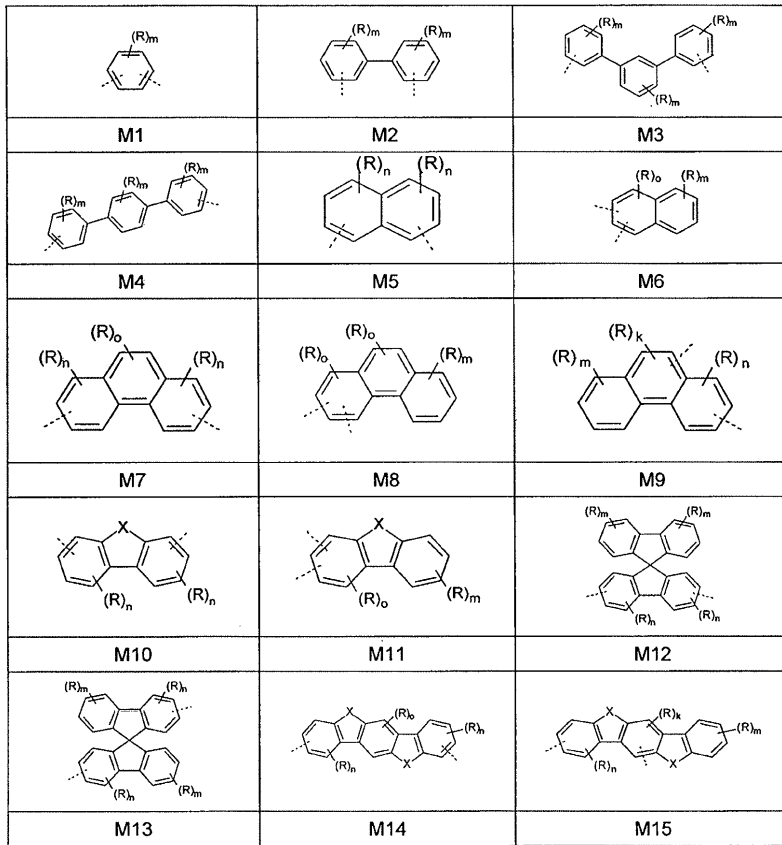
[0229] $m = 0, 1, 2, 3$ 또는 4;

[0230] $n = 0, 1, 2$ 또는 3;

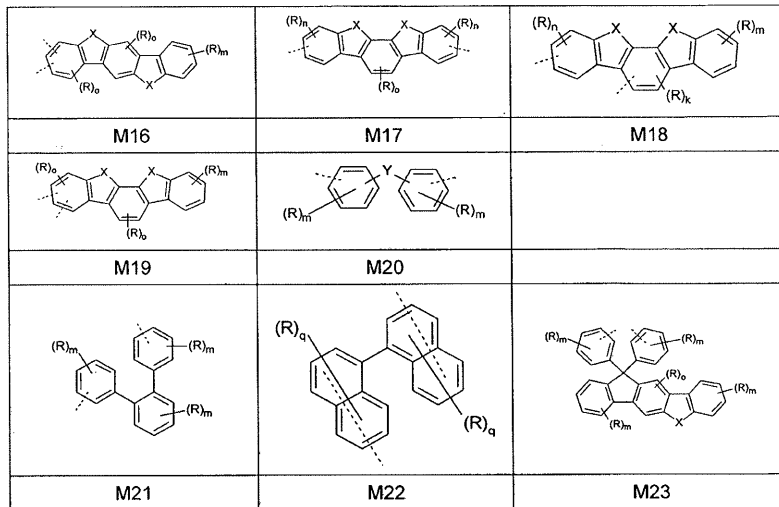
[0231] $o = 0, 1$ 또는 2; 및

[0232] $p = 0, 1, 2, 3, 4$ 또는 5].

[0233] 바람직한 것은 식 (I) 에서 모노- 또는 폴리시클릭, 방향족 또는 헤테로방향족기 Ar^1 및 Ar^2 , 식 (VIIIa) 및/또는 (VIIIb) 에서 Ar^6 , Ar^7 및 Ar^9 로서, 하기 식을 갖는다:



[0234]



[0235]

[0236]

[0237]

식 M1 내지 M23 에서 R 은 식 (I) 에서 지시된 의미를 채용할 수 있고, X 는 식 (Ia) 및/또는 (Ib) 에서 지시된 의미를 채용할 수 있다.

Y 는 CR₂, SiR₂, O, S, 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 직선형 또는 분지형 알킬기, 또는 2 내지 20 개의 C 원자를 갖는 알케닐 또는 알킬닐기 (이는 각 경우에 하나 이상의 라디칼 R¹ 에 의해 치환될 수 있고, 하나 이상의 비인접한 CH₂ 기는 Si(R¹)₂, C=O, C=S, C=NR¹, P(=O)(R¹), SO, SO₂, NR¹, O, S 또는 CONR¹ 에 의해 대체될 수 있음), 또는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각 경우에 하나 이상의 라디칼 R¹ 에 의해 치환될 수 있음), 또는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시기 (이는 하나 이상의 라디칼 R¹ 에 의해 치환될 수 있음), 또는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아르알킬 또는 헤테로아르알킬기 (이는 하나 이상의 라디칼 R¹ 에 의해 치환될 수 있음), 또는 10 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 디아릴아미노기, 디헤테로아릴아미노기 또는 아릴헤테로아릴아미노기 (이는 하나

이상의 라디칼 R¹에 의해 치환될 수 있음) 일 수 있고, R 및 R¹은 식 (I)에서 지시된 바와 동일한 의미를 채용할 수 있다.

[0238] 지수는 하기 의미를 갖는다:

[0239] k = 0 또는 1;

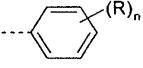
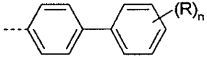
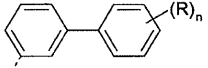
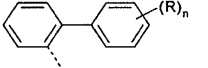
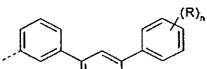
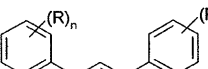
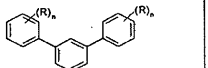
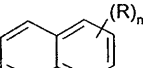
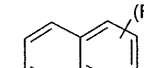
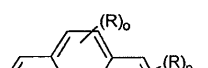
[0240] m = 0, 1, 2, 3 또는 4;

[0241] n = 0, 1, 2 또는 3;

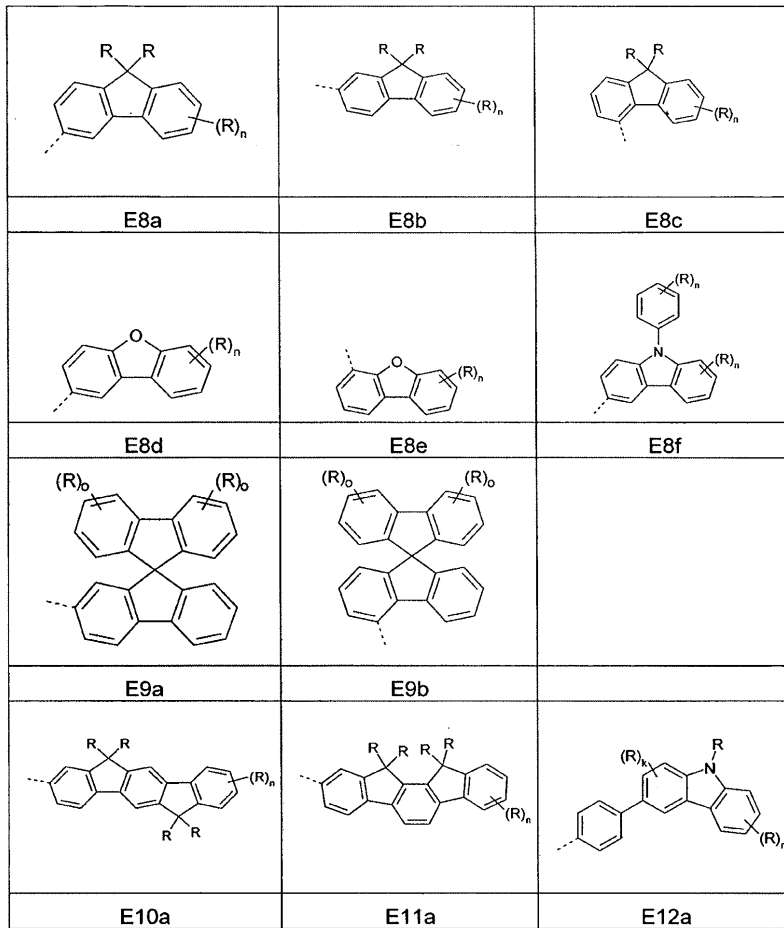
[0242] o = 0, 1 또는 2; 및

[0243] q = 0, 1, 2, 3, 4, 5 또는 6.

[0244] 특히 바람직한 것은 식 (I)에서 모노- 또는 폴리시클릭, 방향족 또는 헤테로방향족기 Ar³, 식 (Ia), (Ib), (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIIIa), (VIIIb), (IX), (X), (XI), (XII), (XIII), (XIV), (XV) 및/또는 (XVI)에서 Ar⁴; 식 (VIIIa) 및/또는 (VIIIb)에서 Ar⁵ 및 Ar⁸, 뿐만 아니라 상응하는 하기 식의 바람직한 구현예이다:

		
E1a		
		
E2a	E2b	E2c
		
E3a	E4a	E5a
		
E6a	E6b	E7a

[0245]



[0246]

식 E1a 내지 E12a 에서 R 은 식 (I) 에서 지시된 바와 동일한 의미를 채용할 수 있다.

[0247]

지수는 하기 의미를 갖는다:

[0248]

$o = 0$ 또는 1 ; 및

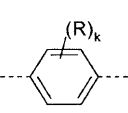
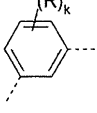
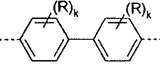
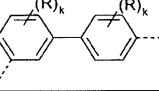
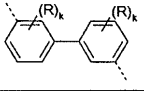
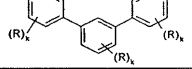
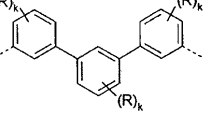
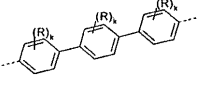
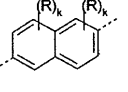
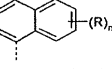
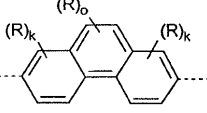
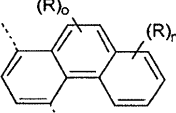
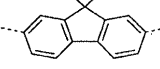
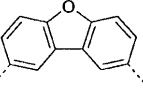
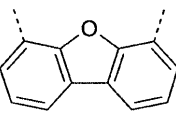
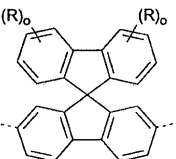
[0249]

$n = 0, 1, 2$ 또는 3 .

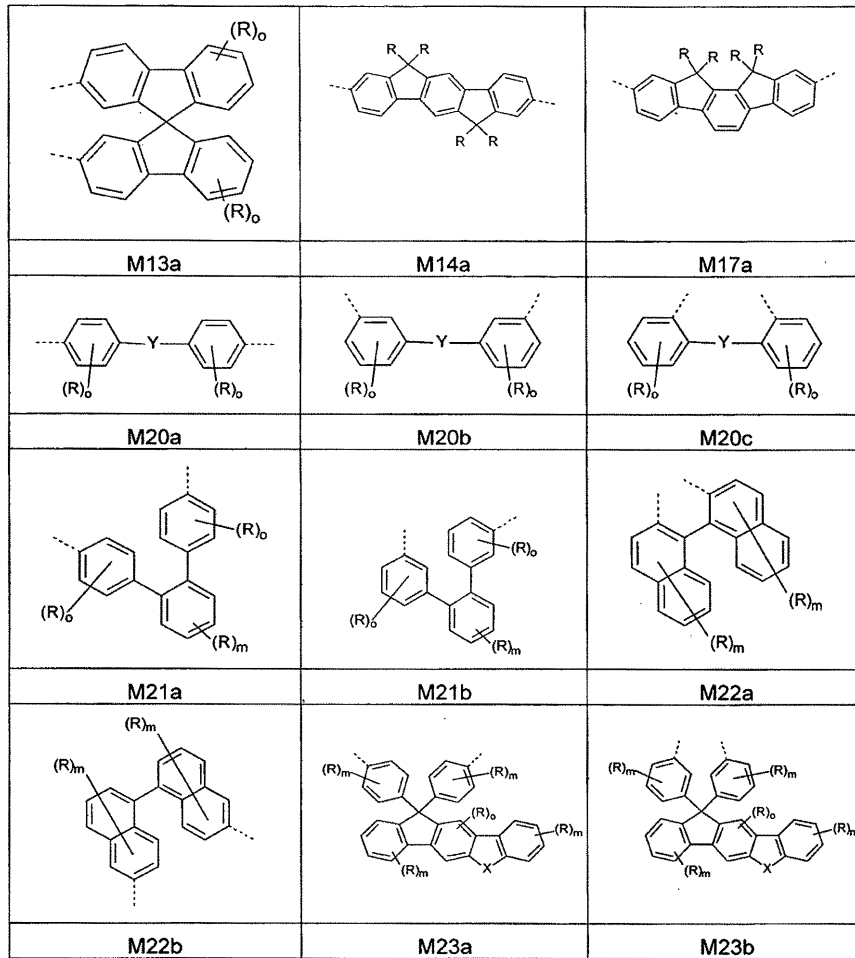
[0250]

[0251]

특히 바람직한 것은 식 (I) 에서 모노- 또는 폴리시클릭, 방향족 또는 헤테로방향족기 Ar^2 및 Ar^3 , 식 (IIa) 에서 Ar^5 , Ar^7 및 Ar^8 , 식 (IIb) 에서 Ar^4 , Ar^5 및 Ar^8 , 뿐만 아니라 식 (III) 에서 Ar^9 로서, 하기 식을 갖는다:

		
M1a	M1b	M2a
		
M2b	M2c	M3a
		
M3b		
		
M4a	M5a	M6a
		
M7a	M8a	M10a
		
M10b	M10c	M12a

[0252]



[0253]

[0254]

[0255]

식 M1a 내지 M23b 에서 R 은 식 (I) 에서 지시된 의미를 채용할 수 있고, X 는 식 (Ia) 및/또는 (Ib) 에서 지시된 의미를 채용할 수 있다.

Y 는 CR_2 , SiR_2 , O, S, 1 내지 10 개의 C 원자를 갖는 직선형 알킬기, 또는 2 내지 10 개의 C 원자를 갖는 알케닐 또는 알키닐기 (이는 각 경우에 하나 이상의 라디칼 R^1 에 의해 치환될 수 있고, 알킬, 알케닐 또는 알키닐기의 하나 이상의 비인접한 CH_2 기, CH-기 또는 C 원자는 $Si(R^1)_2$, C=O, $C=NR^1$, $P(=O)(R^1)$, NR^1 , O, $CONR^1$ 에 의해 대체될 수 있음), 또는 5 내지 30 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각 경우에 하나 이상의 라디칼 R^1 에 의해 치환될 수 있음), 또는 5 내지 30 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시기 (이는 하나 이상의 라디칼 R^1 에 의해 치환될 수 있음), 또는 5 내지 30 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아르알킬 또는 헤테로아르알킬기 (이는 하나 이상의 라디칼 R^1 에 의해 치환될 수 있음), 또는 10 내지 20 개의 방향족 고리 원자를 갖는 디아릴아미노기, 디헤테로아릴아미노기 또는 아릴헤테로아릴아미노기 (이는 하나 이상의 라디칼 R^1 에 의해 치환될 수 있음) 일 수 있고, R 및 R^1 은 식 (I) 에서 지시된 바와 동일한 의미를 채용할 수 있다.

[0256]

지수는 하기 의미를 갖는다:

[0257]

$k = 0$ 또는 1;

[0258]

$m = 0, 1, 2, 3$ 또는 4;

[0259]

$n = 0, 1, 2$ 또는 3;

[0260]

$o = 0, 1$ 또는 2.

[0261]

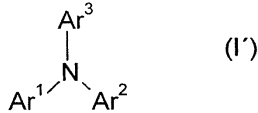
본 발명에 따른 조성물에서 폴리머의 농도는 전체 조성물을 기준으로 바람직하게는 40 내지 99 wt.%, 더 바람직

하계는 50 내지 98 wt.%, 가장 바람직하계는 70 내지 97 wt.% 범위이다.

[0262] 또다른 바람직한 구현예에서, 본 발명에 따른 정공-수송 또는/및 하나의 정공-주입 재료는 ≤ 5000 g/mol, 바람직하계는 ≤ 3000 g/mol, 더 바람직하계는 ≤ 2000 g/mol 의 분자량을 갖는 저분자 재료이다.

[0263] 바람직하계는, 저분자 정공-수송 또는/및 하나의 정공-주입 재료는 3 개의 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 을 갖는 트리아릴아민 화합물로서, 이때 Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 중 하나 이상은 2 개의 오르토 위치 중 하나 이상, 바람직하계는 하나에서 Ar^4 에 의해 치환되며, 이때 Ar^4 는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 모노- 또는 폴리시클릭, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 하나 이상의 라디칼 R 에 의해 치환될 수 있음) 이다.

[0264] 더 바람직하계는, 트리아릴아민 화합물은 하기 식 (I') 를 갖는다:

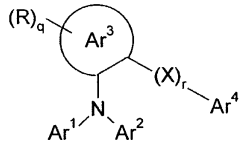


[0265] [식 중, 기호 및 지수는 식 (I) 에서와 동일한 의미를 채용할 수 있음].
 [0266]

[0267] 바람직한 구현예에서, 식 (I') 에 따른 Ar^3 은 Ar^4 에 의해 치환된, 식 (I') 에 나타나는 질소 원자에 관한 2 개의 오르토-위치 중 하나 이상, 바람직하계는 하나에 있으며, 이때 Ar^4 는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 모노- 또는 폴리시클릭, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 하나 이상의 라디칼 R 에 의해 치환될 수 있으며, 이때 R 은 상기 지시된 의미를 채용할 수 있음) 이다.

[0268] Ar^4 는 여기서 직접, 즉 단일 결합을 통해 Ar^3 에 연결될 수 있거나, 또는 대안적으로 연결기 X 를 통해 연결될 수 있다.

[0269] 식 (I) 의 화합물은 따라서 바람직하계는 하기 식 (Ia') 를 갖는다.

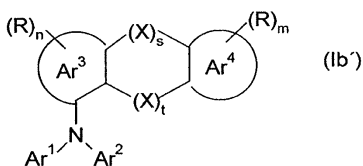


(Ia')

[0270] [식 중, Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 , Ar^4 및 R 은 상기 지시된 의미를 채용할 수 있고,
 [0271] $q = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ 또는 6, 바람직하계는 0, 1, 2, 3 또는 4,
 [0272] $X = CR_2, NR, SiR_2, O, S, C=O$ 또는 $P=O$, 바람직하계는 CR_2, NR, O 또는 S, 및
 [0273] $r = 0$ 또는 1, 바람직하계는 0].

[0274] 본 발명의 또다른 바람직한 구현예에서, 식 (I') 의 화합물은, Ar^3 이 2 개의 오르토 위치 중 하나에서 Ar^4 에 의해 치환되고, Ar^3 이 치환된 오르토 위치에 인접한 메타 위치에서 Ar^4 에 부가적으로 연결된 것을 특징으로 한다.

[0275] 식 (I') 의 화합물은 따라서 바람직하계는 하기 식 (Ib') 를 갖는다:



[0276]

[0278] [이때, Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 , Ar^4 및 R 은 상기 지시된 의미를 채용할 수 있고,

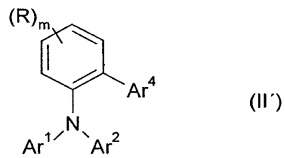
[0279] $m = 0, 1, 2, 3$ 또는 4,

[0280] $n = 0, 1, 2$ 또는 3,

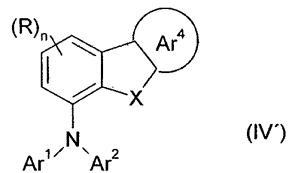
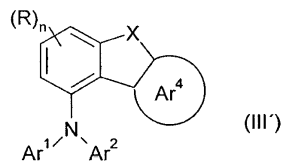
[0281] $X = CR_2, NR, SiR_2, O, S, C=O$ 또는 $P=O$, 바람직하게는 CR_2, NR, O 또는 S, 및

[0282] s 및 t 는 각각 0 또는 1 이며, 이때 합계 $(s + t) = 1$ 또는 2, 바람직하게는 1].

[0283] 제 1 더 바람직한 구현예에서, 식 (I') 의 화합물은 하기 식 (II'), (III') 및 (IV') 로부터 선택된다:



[0284]



[0285]

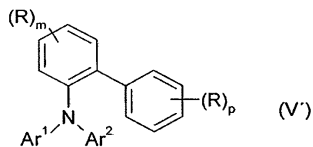
[0286] [식 중, Ar^1 , Ar^2 , Ar^4 및 R 은 상기 지시된 의미를 채용할 수 있고,

[0287] $m = 0, 1, 2, 3$ 또는 4,

[0288] $n = 0, 1, 2$ 또는 3, 및

[0289] $X = CR_2, NR, SiR_2, O, S, C=O$ 또는 $P=O$, 바람직하게는 CR_2, NR, O 또는 S].

[0290] 특히 바람직한 구현예에서, 식 (II') 의 화합물은 하기 식 (V') 로부터 선택된다:

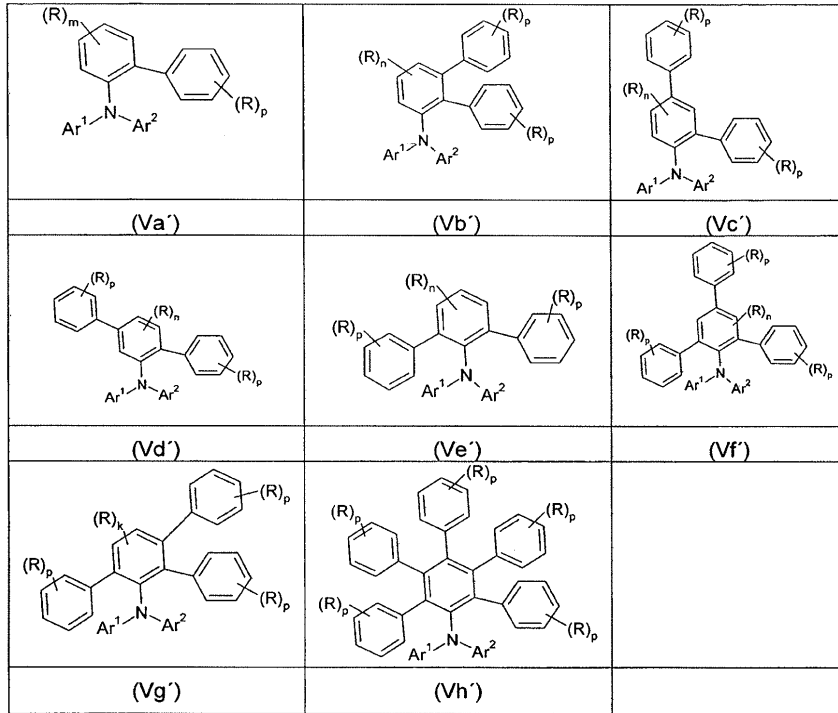


[0291]

[0292] [식 중, Ar^1 , Ar^2 , R 및 m 은 상기 지시된 의미를 채용할 수 있고,

[0293] $p = 0, 1, 2, 3, 4$ 또는 5].

[0294] 바람직한 식 (V') 의 화합물의 예가 하기 표에 나타나 있다:

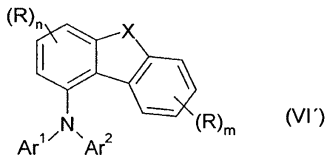


[0295]

[0296] [식 중, Ar¹, Ar², R, m, n 및 p 는 상기 지시된 의미를 채용할 수 있고,

[0297] k = 0, 1 또는 2].

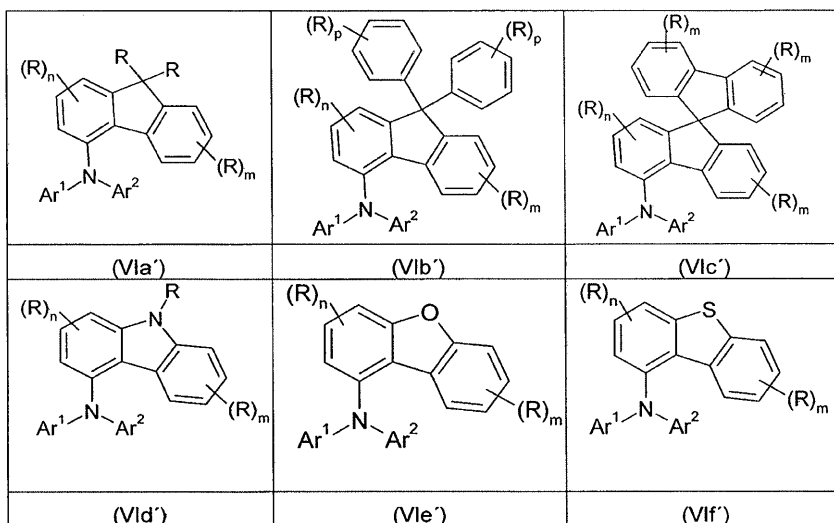
[0298] 추가의 특히 바람직한 구현예에서, 식 (III') 의 화합물은 하기 식 (VI') 로부터 선택된다:



[0299]

[0300] [식 중, Ar¹, Ar², R, m 및 n 은 상기 지시된 의미를 채용할 수 있음].

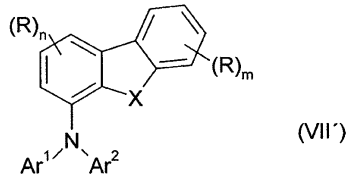
[0301] 바람직한 식 (VI') 의 화합물의 예가 하기 표에 나타나 있다:



[0302]

[0303] [식 중, Ar¹, Ar², R, m, n 및 p 는 상기 지시된 의미를 채용할 수 있음].

[0304] 추가의 특히 바람직한 구현예에서, 식 (IV') 의 화합물은 하기 식 (VII') 로부터 선택된다:



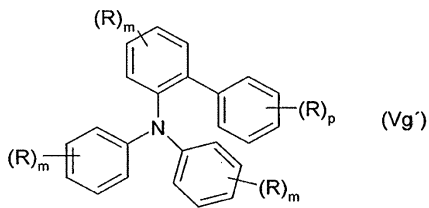
[0305] [식 중, Ar¹, Ar², R, m 및 n 은 상기 지시된 의미를 채용할 수 있음].

[0307] 바람직한 식 (VII') 의 화합물의 예가 하기 표에 나타나 있다:

(VIIa')	(VIIb')	(VIIc')
(VII d')	(VII e')	(VII f')

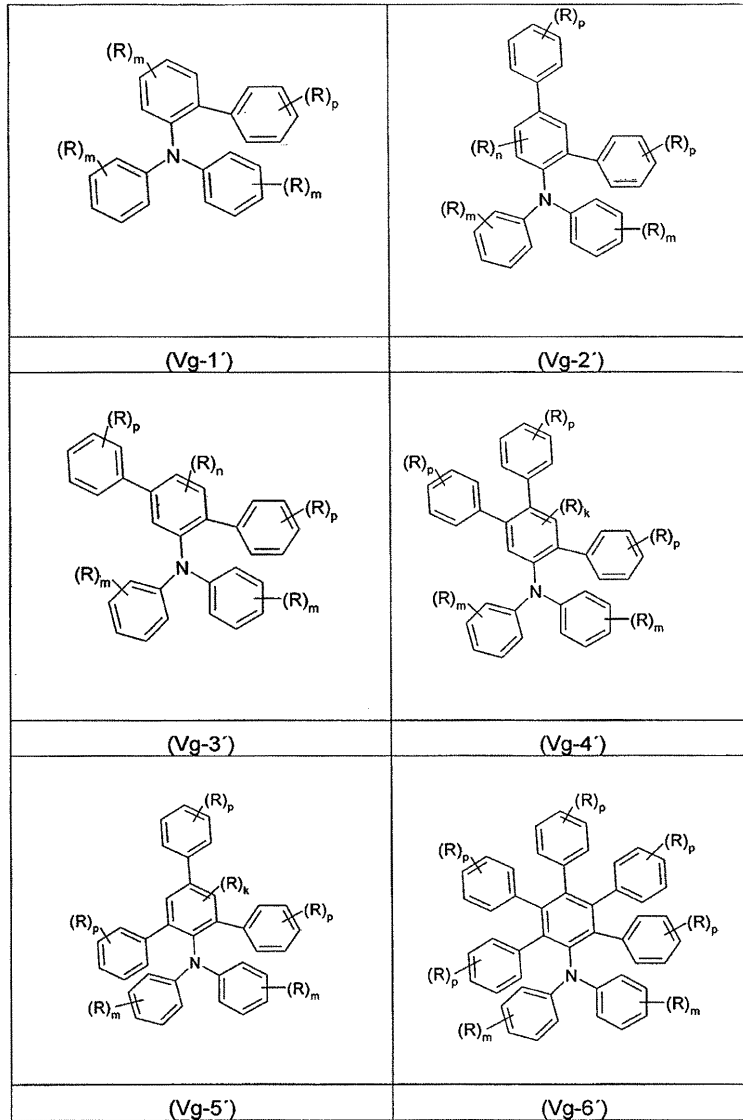
[0308] [식 중, Ar¹, Ar², R, m, n 및 p 는 상기 지시된 의미를 채용할 수 있음].

[0310] 매우 특히 바람직한 구현예에서, 식 (V') 의 화합물은 하기 식 (Vg') 로부터 선택된다:

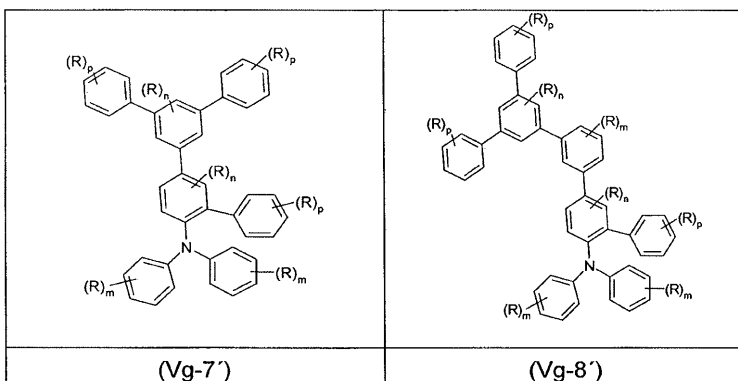


[0311] [식 중, R, m 및 p 는 상기 지시된 의미를 채용할 수 있음].

[0313] 바람직한 식 (Vg') 의 화합물의 예가 하기 표에 나타나 있다:



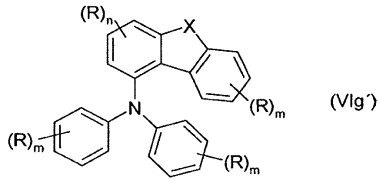
[0314]



[0315]

[0316] [식 중, R, k, m, n 및 p 는 상기 지시된 의미를 채용할 수 있음].

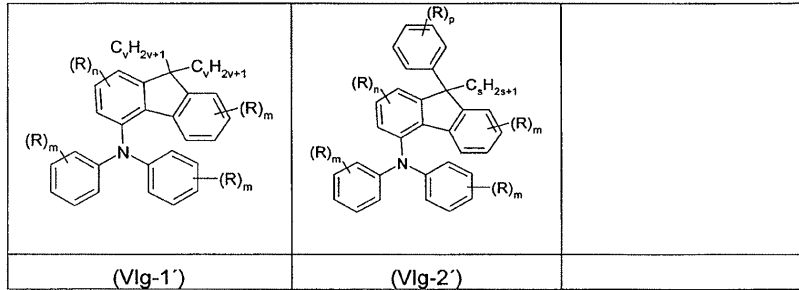
[0317] 추가의 매우 특히 바람직한 구현예에서, 식 (VI') 의 화합물은 하기 식 (VIg') 로부터 선택된다:



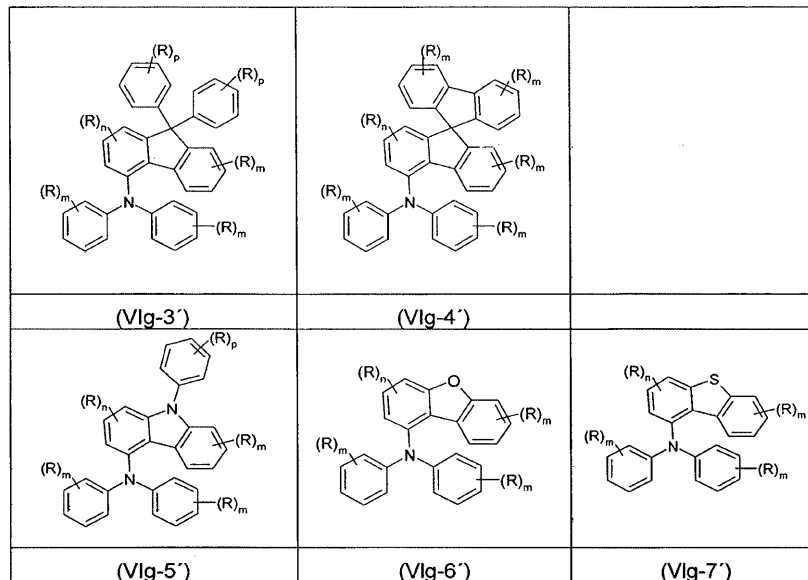
[0318]

[0319] [식 중, R, X, m 및 n 은 상기 지시된 의미를 채용할 수 있음].

[0320] 바람직한 식 (VIg') 의 화합물의 예가 하기 표에 나타나 있다:



[0321]

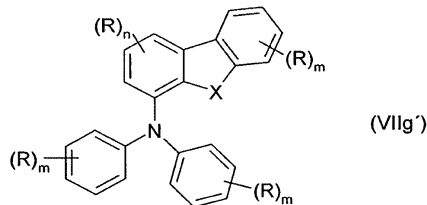


[0322]

[0323] [식 중, R, m, n 및 p 는 상기 지시된 의미를 채용할 수 있고,

[0324] v = 1 내지 20, 바람직하게는 1 내지 10].

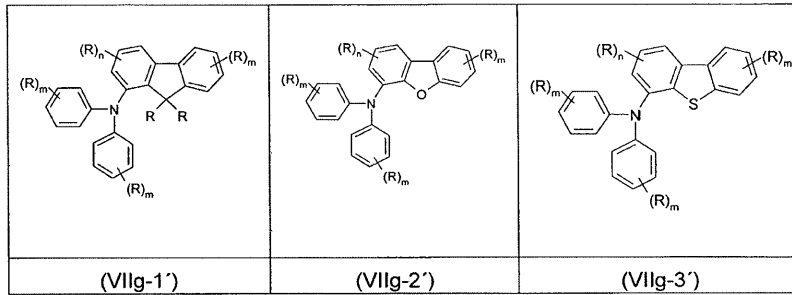
[0325] 추가의 매우 특히 바람직한 구현예에서, 식 (VII') 의 화합물은 하기 식 (VIIg') 의 화합물로부터 선택된다:



[0326]

[0327] [식 중, R, X, m 및 n 은 상기 지시된 의미를 채용할 수 있음].

[0328] 바람직한 식 (VIIg') 의 화합물의 예가 하기 표에 나타나 있다:



[0329] [식 중, R, m 및 n 은 상기 지시된 의미를 채용할 수 있음].

[0331] 본 발명에 따른 하나 이상의 저분자 정공-수송 또는/및 하나의 정공-주입 재료의 농도는 전체 조성물을 기준으로 바람직하게는 40 내지 99 wt.%, 더 바람직하게는 50 내지 98 wt.%, 가장 바람직하게는 85 내지 97 wt.% 범위이다.

[0332] 유리하게는, 본 발명에 따른 조성물에서 하나 이상의 정공-수송 또는/및 하나의 정공-주입 재료 대 하나 이상의 금속 착물의 중량비는 1000:1 내지 1:2, 바람직하게는 400:1 내지 1:1, 더 바람직하게는 100:1 내지 3:2, 가장 바람직하게는 30:1 내지 2:1 이다. 보다 높거나, 또는 보다 낮은 양의 금속 착물을 사용할 수 있지만, 본 발명에 따른 조성물로부터 수득한 층의 성능은 결과로서 감소될 수 있다.

[0333] 본 발명의 추가 목적은 하나 이상의 정공-수송 또는/및 하나의 정공-주입 재료, p-도펀트로서 하나 이상의 식 (MC-1) 의 금속 착물 및 하나 이상의 용매를 포함하는 제형이다.

[0334] 상기 성분 외에도, 본 발명에 따른 제형은 추가의 첨가제 및 가공 보조제를 포함할 수 있다. 이들은 그 중에서도 표면-활성 물질, 계면활성제, 윤활제 및 그리스, 전도성을 증가시키는 첨가제, 분산제, 소수성화제, 부착 촉진제, 유동 개선제, 소포제, 탈기제, 반응성 또는 미반응성일 수 있는 희석제, 충전제, 보조제, 가공 보조제, 염료, 안료, 안정화제, 감응제, 나노입자 및 저해제를 포함한다.

[0335] OLED 와 같은 바람직한 전자 또는 광전자 부품의 제조에서 요구되는바, 본 발명에 따른 조성물은 층 또는 다층 구조 (이때, 유기기능성 재료가 층에 존재함) 의 제조에 활용될 수 있다.

[0336] 본 발명의 조성물은 바람직하게는 기판 또는 기판에 적용되는 층 중 하나 상에 정공-수송 또는/및 하나의 정공-주입 재료 및 금속 착물을 포함하는 기능성 층의 형성에 활용될 수 있다.

[0337] 본 발명의 추가 목적은 하나 이상의 층이 본 발명에 따른 조성물의 증착으로부터 또는 본 발명에 따른 제형의 적용으로부터 수득되는, 전자 소자의 제조 방법이다.

[0338] 본 발명의 추가 목적은 하나 이상의 층이 본 발명의 조성물로부터 수득되는, 다층 구조를 갖는 전자 소자의 제조 방법이다.

[0339] 본 발명의 또다른 목적은 상기 전자 소자의 제조 방법에 의해 수득 가능한 전자 소자이다.

[0340] 전자 소자는 애노드, 캐소드 및 그 사이에 하나 이상의 기능성 층을 포함하는 소자를 의미한다.

[0341] 바람직한 구현예에서, 전자 소자는 하나 이상의 층이 정공-수송 층인, 본 발명에 따른 조성물을 포함하는 하나 이상의 층을 포함한다.

[0342] 추가의 바람직한 구현예에서, 전자 소자는 하나 이상의 층이 정공-주입 층인, 본 발명에 따른 조성물을 포함하는 하나 이상의 층을 포함한다.

[0343] 전자 소자는 바람직하게는 유기 전계발광 소자 (OLED), 폴리머성 전계발광 소자 (PLED), 유기 집적 회로 (O-IC), 유기 전계-효과 트랜지스터 (O-FET), 유기 박막 트랜지스터 (O-TFT), 유기, 발광 트랜지스터 (O-LET), 유기 태양 전지 (O-SC), 유기, 광학 검출기, 유기 광수용기, 유기 전계-퀵 소자 (O-FQD), 유기 전자 센서, 발광 전기화학 전지 (LEC) 또는 유기 레이저 다이오드 (O-레이저) 이다. 바람직한 것은 유기 전계발광 소자 (OLED) 이다.

[0344] 본 발명은 작업예를 참조함으로써 하기에 보다 상세히 설명되어 있지만, 이로써 제한되는 것은 아니다.

[0345] **작업예**

[0346] **파트 A: 금속 착물**

[0347] 하기 구조를 본 발명에 따른 조성물에서 도펀트로서 사용하였다.

금속 착물	구조	
D1		CAS 141364-06-9
D2		CAS 141364-07-0
D3		CAS 157442-60-9

[0348]

[0349] **파트 B: 유기 반도체**

[0350] 본 발명에 따른 조성물의 형성에 사용되는 유기 반도체 (OS) 는 이미 선행 기술에 기재되어 있고, 문헌 지시에 따라 제조된다. 이들이 하기 표에 나타나 있다:

	구조	하기에 따른 합성
OS1		WO2003/048225
OS2		WO2012034627

[0351]

[0352] **파트 C: 소자에**

[0353] 본 발명의 조성물은, 용매, 유기 반도체 및 금속 착물 (본 발명에 따름) 을 포함하는 제형을 제조함으로써 용액-기재 코팅 방법에서 사용될 수 있다. 용액-기재 코팅 방법에서 사용되는 본 발명의 조성물은 진공 방법으로부터 수득한 OLED 보다 훨씬 더 용이하게 제조되고, 동시에 여전히 양호한 특성을 나타내는 OLED 를 유도한다.

[0354] 용매-기재 OLED 의 제조는 이미 문헌, 예를 들어 WO 2004/037887 및 WO 2010/097155 에 기재되어 있다. 방법은 하기 기재된 조건으로 조정된다 (층 두께 변화, 재료).

[0355] 본 발명에 따른 조성물은 2 개의 상이한 층 순서로 사용될 수 있다:

[0356] 스택 A 는 하기와 같다:

- [0357] - 기판,
- [0358] - ITO (50 nm),
- [0359] - 정공 주입 층 (HIL) (100 nm),
- [0360] - 캐소드.

[0361] 스택 B 는 하기와 같다:

- [0362] - 기판,
- [0363] - ITO (50 nm),
- [0364] - HIL (20 nm),
- [0365] - 정공 수송 층 (HTL) (40 nm)
- [0366] - 발광층 (EML) (30 nm)
- [0367] - 전자 수송 층 (ETL) (20 nm),
- [0368] - 캐소드.

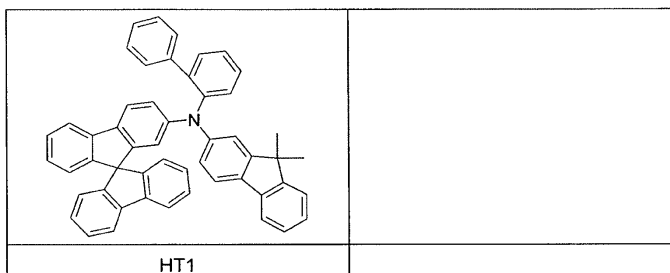
[0369] 기판은 구조화된 50 nm 두께 ITO (인듐 주석 옥사이드) 층으로 코팅된 유리 플레이틀렛(platelet) 으로 이루어진다. 이후, 기능성 층을 스택 A 및 B 의 구조에 따라 코팅된 기판 상에 적용한다.

[0370] 정공-주입 층의 제조를 위해, 하나의 유기 반도체, 하나의 금속 착물 및 하나의 용매를 포함하는 본 발명에 따른 제형을 제조한다. 용매는 2:1 비의 아니솔:자일렌의 혼합물로 이루어진다. 20 nm 내지 100 nm 의 필름 두께가 스핀 코팅에 의해 달성되어야 하는 경우, 상기 용액의 전형적인 고체 함량은 약 5-20 g/l 이다. 층을 불활성 기체 분위기, 상기 경우에 아르곤 중에서 스핀 코팅하고, 180℃ 또는 220℃ 에서 60 분 동안 가열 하였다.

[0371] 스택 B 에서 정공-수송 층을 진공 챔버에서 열적 증발에 의해 형성한다. 상기 경우에 사용되는 재료가 표 C1 에 나타나 있다.

[0372] 표 C1:

[0373] 정공-수송 재료 (진공 방법으로 처리) 의 구조 식



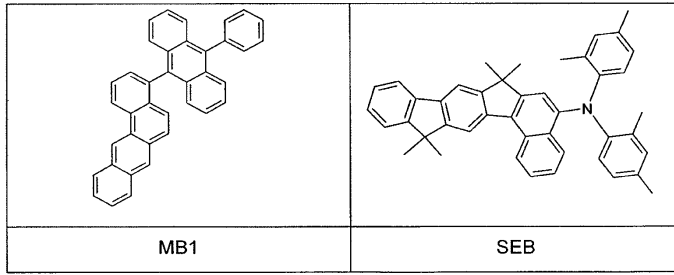
[0374]

[0375] 스택 B 에서 발광층을 진공 챔버에서 열적 증발에 의해 형성한다. 상기 경우에, 층은 하나 초과 의 재료로 이루어질 수 있으며, 이는 소정의 부피율로 공증발에 의해 증착된다. 상기 경우에 MB1:SEB (95%:5%) 와 같은 언급은, 재료 MB1 및 SEB 가 95%:5% 의 부피율로 층에 존재하는 것을 의미한다.

[0376] 상기 경우에 사용되는 재료가 표 C2 에 나타나 있다.

[0377] 표 C2:

[0378] 발광층에서 사용되는 재료의 구조 식

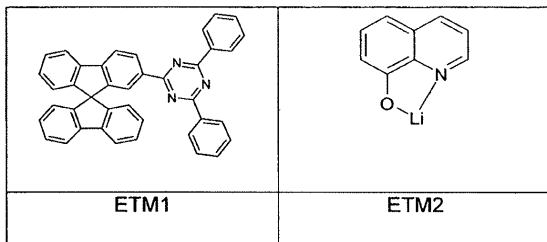


[0379]

[0380] 전자-수송 층을 위한 재료를 또한 진공 챔버에서 열적 증발시키고, 이는 표 C3 에 나타나 있다. 전자-수송 층은 2 개의 재료 ETM1 및 ETM2 로 이루어지며, 이는 50%:50% 의 부피율로 공증발에 의해 증착된다.

[0381] 표 C3:

[0382] 정공-차단 및/또는 전자-수송 층에서 사용되는 재료의 구조 식



[0383]

[0384] 나아가, 캐소드를 열적 증발에 의해 100 nm 두께 알루미늄 층의 증착에 의해 형성한다.

[0385] OLED 의 정확한 구조가 표 C4 에 나타나 있다.

[0386] 표 C4:

[0387] OLED 의 구조

실시예	스택	OS	금속 착물 (M)	HIL 중량비 (OS : M)	T [°C]	HTL 재료	EML 조성
C1	B	OS1	D1	85 : 15	180	HT1	MB1 95% SEB 5%
V1	A	OS1	-	-	180	-	-
C2	A	OS1	D1	70 : 30	180	-	-
C3	A	OS1	D2	70 : 30	180	-	-
C4	A	OS1	D3	70 : 30	180	-	-
V2	A	OS2	-	-	140	-	-
C5	A	OS2	D1	70 : 30	140	-	-
C6	A	OS2	D2	70 : 30	140	-	-
C7	A	OS2	D3	70 : 30	140	-	-

[0388]

[0389] OLED 를 표준 방법으로 특성화한다. 상기 목적을 위해, Lambertian 방사선 패턴을 추정하는, 전류-전압-휘도 특성 (IUL 특성), 전계발광 스펙트럼 및 스택 B 의 경우 동작 수명을 측정한다. 특정 밝기에서 동작 전압 (V) 및 외부 양자 효율 (%) 과 같은 데이터를 IUL 특성으로부터 측정한다. LD80@4000cd/m² 는 OLED 의 밝기가 4000 cd/m² 의 초기 밝기로부터 초기 강도의 80% 인 밝기 (즉, 3600 cd/m²) 로 떨어질 때까지의 수명에 상응한다.

[0390] 상이한 OLED 의 특성이 표 C5a 및 C5b 에 요약되어 있다. 실시예 V1 및 V2 는 층이 금속 착물을 포함하지 않는 비교예에 상응한다.

[0391] 표 C5a 는 스택 A 에 따른 정공-우세한 부품의 결과를 나타낸다. 상기 부품에서, 전공이 전류보다

우세한데, 이는 발광을 유도할 수 있는 전자와의 재조합이 일어나지 않는 이유이다.

[0392]

표 C5a:

실시예	1 mA/cm ² 에서의 전압 [V]
V1	5.5
C2	1.5
C3	1.3
C4	1.6
V2	6
C5	1.6
C6	1.2
C7	1.4

[0393]

[0394]

표 C5a 의 결과는, 본 발명에 따른 조성물로부터 수득한 부품의 동작 전압이 금속 착물을 포함하지 않는 비교 조성물로부터 수득한 부품의 동작 전압보다 상당히 낮다는 것을 보여준다. 따라서, 본 발명에 따른 조성물은 유리하게는 정공-주입 층의 제조에서 사용될 수 있으며, 이는 OLED 의 동작 전압의 감소를 유도한다.

[0395]

표 C5b

실시예	1000 cd/m ² 에서의 효율 % EQE	1000 cd/m ² 에서의 전압 [V]	4000 cd/m ² 에서의 LD80 [h]
C1	7.8	5.2	245

[0396]

[0397]

표 C5b 는 정공-주입 층의 제조를 위한 본 발명에 따른 조성물의 사용이 양호한 수명 및 효율을 갖는 OLED 를 유도한다는 것을 보여준다.