



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년12월04일

(11) 등록번호 10-1925157

(24) 등록일자 2018년11월28일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 65/00 (2006.01) *C08L 101/02* (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2013-7001889
- (22) 출원일자(국제) 2011년07월01일
 심사청구일자 2016년05월24일
- (85) 번역문제출일자 2013년01월24일
- (65) 공개번호 10-2013-0040229
- (43) 공개일자 2013년04월23일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2011/042865
- (87) 국제공개번호 WO 2012/003485
 국제공개일자 2012년01월05일
- (30) 우선권주장
 61/361,147 2010년07월02일 미국(US)
 61/448,579 2011년03월02일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
 JP2010098306 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
 낫산 가가쿠 가부시키가이샤
 일본국 도쿄도 죠오쿠 니혼바시 2쵸메 5반 1고
- (72) 발명자
 브라운, 크리스토퍼 티.
 미국 15206 펜실베니아주 피츠버그 테尼斯톤 애버뉴 331
코프라, 네튜
 미국 15238 펜실베니아주 피츠버그 월리엄 피트 웨이 2180 플렉스트로닉스, 인크.
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
 장수길

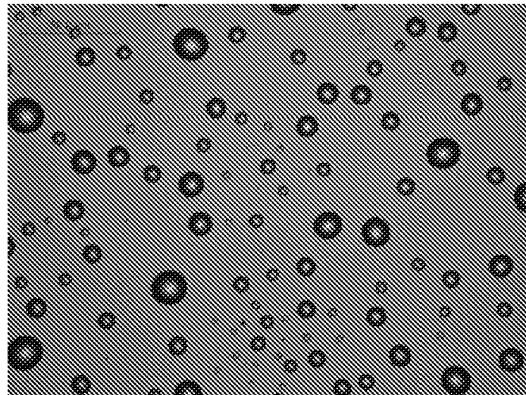
전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 김효욱

(54) 발명의 명칭 정공 수송 조성물 및 관련 소자 및 방법 (I)

(57) 요약

본 발명은 정공 수송 코어를 포함하는 1종 이상의 화합물을 포함하고, 여기서 코어는 제1 아릴아민 기에 공유 결합되고 또한 제1 아릴아민 기와 상이한 제2 아릴아민 기에 공유 결합되고, 화합물은 1개 이상의 저항성 기에 공유 결합되고, 저항성 기는 정공 수송 코어, 제1 아릴아민 기, 제2 아릴아민 기 또는 그의 조합에 공유 결합되고, 화합물의 분자량은 약 5,000 g/mol 이하인 조성물에 관한 것이다. 플루오렌 코어 화합물을 비롯한 아릴아민 화합물의 블렌딩된 혼합물은 정공 주입 층 상에 코팅될 때 우수한 필름 형성 및 안정성을 제공할 수 있다. OLED의 용액 공정은 특히 중요한 적용 분야이다.

대 표 도 - 도2

NAQ HIL (500x) 상의 초기 필름 형성

(72) 발명자

니텔, 크리스토퍼 알.

미국 15202-3033 펜실베니아주 피츠버그 홈 애버뉴
420 엔.

마타이, 매튜

미국 15146 펜실베니아주 몬로에빌 이글 리지 드라
이브 2016

세샤드리, 벤카타라마난

미국 15146 펜실베니아주 몬로에빌 도빌 코트 817

왕, 정

미국 15044 펜실베니아주 갑소니아 타이번 우즈 드
라이브 208

우드워스, 브라이언

미국 15203 펜실베니아주 체스윅 제인 스트리트
1912

명세서

청구범위

청구항 1

1종 이상의 제1 화합물 및 제1 화합물과 상이한 1종 이상의 제2 화합물을 포함하며,

여기서, 1종 이상의 제1 화합물은 플루오렌 코어인 정공 수송 코어를 포함하고, 정공 수송 코어는 제1 아릴아민 기에 공유 결합되고 또한 제2 아릴아민 기에 공유 결합되고, 코어는 4개 이상의 탄소 원자를 포함하는 2개 이상의 가용화 기에 추가로 공유 결합되고, 가용화 기는 저항성 기(intractability group)로 치환되며;

1종 이상의 제2 화합물은 플루오렌 코어인 정공 수송 코어를 포함하고, 정공 수송 코어는 제1 아릴아민 기에 공유 결합되고 또한 제2 아릴아민 기에 공유 결합되고, 제2 화합물은 제1 아릴아민 기, 제2 아릴아민 기 또는 둘 다에 결합될 수 있는 1개 이상의 저항성 기를 추가로 포함하며;

제1 및 제2 화합물의 분자량은 5,000 g/mol 이하인

조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 용매 시스템을 추가로 포함하여 잉크를 형성하는 조성물.

청구항 3

제1항의 조성물의 제1 및 제2 화합물의 반응에 의해 제조되는 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 조성물에 있어서 중합 반응을 활성화시키는, 제1 및 제2 화합물과 상이한 1종 이상의 제3 화합물을 추가로 포함하는 조성물.

청구항 5

정공 수송 코어를 포함하는 1종 이상의 화합물을 포함하고, 여기서 코어는 제1 아릴아민 기에 공유 결합되고 또한 제2 아릴아민 기에 공유 결합되고, 화합물은 1개 이상의 저항성 기에 공유 결합되고, 저항성 기는 정공 수송 코어에는 공유 결합되나 제1 아릴아민 기 또는 제2 아릴아민 기에는 공유 결합되지 않고, 화합물의 분자량은 5,000 g/mol 이하인 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, 화합물의 유리 전이 온도가 200°C 이하인 조성물.

청구항 7

1종 이상의 제1 화합물 및 제1 화합물과 상이한 1종 이상의 제2 화합물을 포함하며,

여기서, 1종 이상의 제1 화합물은 플루오렌 코어 또는 비페닐 코어인 정공 수송 코어를 포함하고, 정공 수송 코어는 제1 아릴아민 기에 공유 결합되고 또한 제2 아릴아민 기에 공유 결합되고, 코어는 4개 이상의 탄소 원자를 포함하는 2개 이상의 가용화 기에 추가로 공유 결합되고, 가용화 기는 저항성 기로 치환되며;

1종 이상의 제2 화합물은 플루오렌 코어 또는 비페닐 코어인 정공 수송 코어를 포함하고, 정공 수송 코어는 제1 아릴아민 기에 공유 결합되고 또한 제2 아릴아민 기에 공유 결합되고, 제2 화합물은 제1 아릴아민 기, 제2 아릴아민 기 또는 둘 다에 결합될 수 있는 1개 이상의 저항성 기를 추가로 포함하며;

제1 및 제2 화합물의 분자량은 5,000 g/mol 이하인

조성물.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

청구항 54

삭제

청구항 55

삭제

청구항 56

삭제

청구항 57

삭제

청구항 58

삭제

청구항 59

삭제

청구항 60

삭제

청구항 61

삭제

청구항 62

삭제

청구항 63

삭제

청구항 64

삭제

청구항 65

삭제

청구항 66

삭제

청구항 67

삭제

청구항 68

삭제

청구항 69

삭제

청구항 70

삭제

청구항 71

삭제

청구항 72

삭제

청구항 73

삭제

청구항 74

삭제

청구항 75

삭제

청구항 76

삭제

청구항 77

삭제

청구항 78

삭제

청구항 79

삭제

청구항 80

삭제

청구항 81

삭제

청구항 82

삭제

청구항 83

삭제

청구항 84

삭제

청구항 85

삭제

청구항 86

삭제

청구항 87

삭제

청구항 88

삭제

청구항 89

삭제

청구항 90

삭제

청구항 91

삭제

청구항 92

삭제

청구항 93

삭제

청구항 94

삭제

청구항 95

삭제

청구항 96

삭제

청구항 97

삭제

청구항 98

삭제

청구항 99

삭제

청구항 100

삭제

청구항 101

삭제

청구항 102

삭제

청구항 103

삭제

청구항 104

삭제

청구항 105

삭제

청구항 106

삭제

청구항 107

삭제

청구항 108

삭제

청구항 109

삭제

청구항 110

삭제

청구항 111

삭제

청구항 112

삭제

청구항 113

삭제

청구항 114

삭제

청구항 115

삭제

청구항 116

삭제

청구항 117

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 2010년 7월 2일에 출원된 미국 가출원 61/361,147, 및 또한 2011년 3월 2일에 출원된 미국 가출원 61/448,579에 대한 우선권을 주장하며, 이들 각각의 전문은 본원에 참고로 포함된다.

배경 기술

[0002]

소자에 사용되는 보다 우수한 물질을 비롯한 보다 우수한 유기 발광 소자 (OLED)를 제공하는 것에 대한 요구가 존재한다. 특히, 보다 우수한 OLED 소자 및 정공 수송 물질 (HTM)을 비롯한 물질이 요구된다. OLED 작동은 두 유형의 전하 운반체, 즉, 정공 및 전자의 주입, 수송 및 재조합을 기반으로 한다. OLED 소자가 이러한 두 유형의 운반체의 주입 및 수송을 제어하여, 발광 종이 위치하는 EML에서 재조합이 이루어질 수 있도록 하는 것이 중요하다. 이러한 종이 만나고 재조합되는 위치는 소자의 효율 및 수명을 나타낼 수 있다. 증기 공정 OLED 소자는 성능을 최적화시키는데 필요한 대로 전하 운반체 흐름을 효과적으로 제어하고 변경하기 위해 6-8개 층의 복잡한 소자 구조를 사용하는 다층 전략을 때때로 채택할 수 있다. 그러나, 용액 공정 소자에 있어서 주어진 층을 위한 용매가 앞서 적용된 층을 재-용해시킬 수 있으므로, 다층 구조를 형성하는 것이 보다 어려울 수 있다. 증기 접근법은 우수한 성능을 제공하고, 산업에서 일부 채택되고 있으나, 용액 공정이 유의하게 보다 많은 처리량 및 보다 낮은 비용의 가능성을 가지며, 그로 인해 우수한 상업적 가능성을 갖는다.

[0003]

특히, 물질이 여러 적용분야에 적합하게 될 수 있고 여러 물질, 예컨대 발광 층, 광활성 층 및 전극과 함께 가능하도록, 정공 주입 및 수송 층의 제어 특성, 예컨대 용해도, 열 안정성 및 전자 에너지 수준, 예컨대 HOMO 및 LUMO를 제어하는 우수한 플랫폼 시스템에 대한 요구가 존재한다. 특히, 우수한 용해도 및 저항성 (intractability) 특성이 중요하다. 특정 적용분야를 위한 시스템을 조성하고 요구되는 특성 균형을 제공하는 능력 역시 중요하다.

[0004]

부가적 기초 물질은, 예를 들어 (a) 문헌 [Charge carrier transporting molecular materials and their applications in devices, Shirota, et al., Chem. Rev., 2007, 107, 953 - 1010], (b) 문헌 [Organic electroluminescent diodes, Tang, et al., Appl. Phys. Lett. 1987, 57, 913 - 915]에서 찾아볼 수 있다.

발명의 내용

[0005]

발명의 개요

[0006]

본원에 기재되는 실시양태에는, 예를 들어 조성물, 소자, 조성물 및 소자의 제조 방법, 조성물 및 소자의 사용 방법, 및 키트가 포함된다. 조성물은 반응성 조성물, 잉크 조성물, 고체 또는 액체 조성물 및 가교결합, 올리고머화를 비롯한 반응 단계 또는 중합 단계 이후 형성되는 조성물일 수 있다.

[0007]

한 실시양태는, 1종 이상의 제1 화합물 및 제1 화합물과 상이한 1종 이상의 제2 화합물을 포함하고, 여기서 1종 이상의 제1 화합물은 플루오렌 코어인 정공수송 코어를 포함하고, 정공 수송 코어는 제1 아릴아민 기에 공유 결합되고 또한 제2 아릴아민 기에 공유 결합되고, 코어는 4개 이상의 탄소 원자를 포함하는 2개 이상의 가용화 기에 추가로 공유 결합되고, 가용화 기는 저항성 기로 임의로 치환되며; 1종 이상의 제2 화합물은 플루오렌 코어인 정공 수송 코어를 포함하고, 정공 수송 코어는 제1 아릴아민 기에 공유 결합되고 또한 제2 아릴아민 기에 공유 결합되고, 제2 화합물은 제1 아릴아민 기, 제2 아릴아민 기 또는 둘 다에 결합될 수 있는 1개 이상의 저항성 기를 추가로 포함하며; 여기서 제1 및 제2 화합물의 분자량은 약 5,000 g/mol 이하인 조성물을 제공한다.

[0008]

한 실시양태에서, 제1 및 제2 화합물의 상대량은 각각 약 99:1 내지 약 1:99 중량비이다. 한 실시양태에서, 제1 및 제2 화합물의 상대량은 각각 약 90:1 내지 약 10:90 중량비이다. 한 실시양태에서, 제1 및 제2 화합물의 상대량은 각각 약 20:80 내지 약 40:60 중량비이다. 한 실시양태에서, 제1 및 제2 화합물의 상대량은 각각 약 99:1 내지 약 80:20 중량비이다. 한 실시양태에서, 제1 및 제2 화합물의 상대량은 각각 약 40:60 내지 약 60:40 중량비이다. 한 실시양태에서, 제1 화합물의 분자량은 약 2,000 이하이고, 제2 화합물의 분자량은 약 2,000 이하이다. 한 실시양태에서, 제1 화합물의 분자량은 약 1,000 이하이고, 제2 화합물의 분자량은 약 1,000 이하이다.

[0009]

한 실시양태에서, 제1 화합물은 오직 2개의 아릴아민 기를 갖고, 제2 화합물도 오직 2개의 아릴아민 기를 갖는다. 한 실시양태에서, 제1 및 제2 화합물의 코어 플루오렌 기는 플루오렌 기의 2 및 7 위치에서 아릴아민에 결합되고, 코어 플루오렌 기는 9 위치에서 가용화 기에 결합된다. 한 실시양태에서, 제1 화합물에 있어서 2개의 가용화 기는 각각 8개 이상의 탄소 원자를 포함한다. 한 실시양태에서, 제2 화합물은 제1 아릴아민 기에 결합되는 1개 이상의 저항성 기, 및 제2 아릴아민 기에 결합되는 1개 이상의 저항성 기를 포함한다.

[0010]

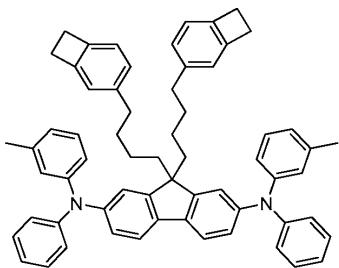
한 실시양태에서, 제2 화합물에 있어서 저항성 기는 비닐이다. 한 실시양태에서, 제2 화합물에 있어서 저항성 기는 폐닐 고리에 공유 결합되어 스티렌 단위를 형성하는 비닐이다. 한 실시양태에서, 제1 및 제2 화합물에 있어서 제1 및 제2 아릴아민 기는 동일한 기이다. 한 실시양태에서, 플루오렌 코어에 결합되는 2개의 가용화 기

는 동일한 기이다.

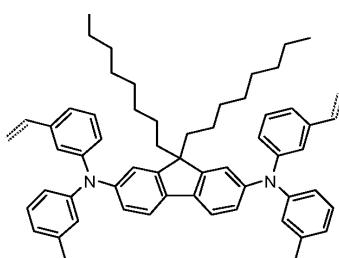
[0011] 한 실시양태에서, 아릴아민 기 중 1개 이상은 질소에 결합된 임의로 치환된 나프틸 기를 포함한다. 한 실시양태에서, 아릴아민 기 중 1개 이상은 임의로 치환된 나프틸 기 및 질소에 결합된 임의로 치환된 나프틸 기 둘 다를 포함한다. 한 실시양태에서, 제1 및 제2 화합물의 용해도는 5 중량% 이상이다. 한 실시양태에서, 저항성기는 중합성 기이다.

[0012] 한 실시양태에서, 제1 화합물에 있어서 가용화 기는 저항성 기로 치환되고, 제2 화합물에 있어서 코어는 4개 이상의 탄소 원자를 포함하는 2개 이상의 가용화 기를 추가로 포함한다. 한 실시양태에서, 제1 및 제2 화합물의 상대량은 각각 약 20:80 내지 약 40:60 중량비이다. 한 실시양태에서, 제1 및 제2 화합물의 상대량은 각각 약 25:75 내지 약 35:65 중량비이다. 한 실시양태에서, 제1 화합물에 있어서 저항성 기는 벤조시클로부탄이다. 한 실시양태에서, 제2 화합물에 있어서 코어는 8개 이상의 탄소 원자를 포함하는 2개 이상의 가용화 기를 추가로 포함한다. 한 실시양태에서, 제2 화합물에 있어서 가용화 기는 저항성 기를 포함하지 않는다. 한 실시양태에서, 제1 화합물 및 제2 화합물은 상이한 저항성 기를 포함한다.

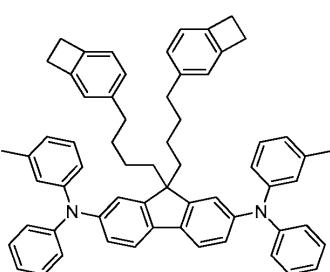
[0013] 한 실시양태에서, 제1 화합물은 하기 화학식으로 표시된다.



[0014] 한 실시양태에서, 제2 화합물은 하기 화학식으로 표시된다.



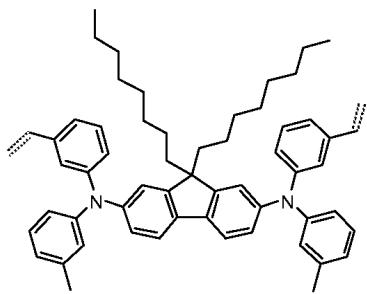
[0015] 한 실시양태에서, 제1 화합물은 하기 화학식으로 표시되고,



[0016]

[0019]

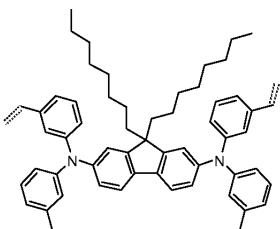
제2 화합물은 하기 화학식으로 표시된다.



[0020]

[0021]

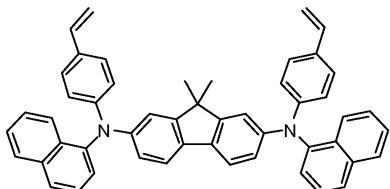
한 실시양태에서, 제1 화합물에 있어서 코어의 가용화 기는 저항성 기로 비치환된다. 한 실시양태에서, 제1 및 제2 화합물의 상대량은 각각 약 99:1 내지 약 80:20 중량비이다. 한 실시양태에서, 제1 및 제2 화합물의 상대량은 각각 약 95:5 내지 약 85:15 중량비이다. 한 실시양태에서, 제1 화합물에 있어서 저항성 기는 아릴아민기 중 1개 이상 상에 있고, 비닐이다. 한 실시양태에서, 제2 화합물에 있어서 코어는 C3, C2 또는 C1 기인 플루오렌에 결합된 기를 추가로 포함한다. 한 실시양태에서, 제2 화합물에 있어서 저항성 기는 제1 및 제2 아릴아민에 결합되고, 페닐에 결합되어 파라-스티렌을 형성하는 비닐이다. 한 실시양태에서, 제1 화합물은 코어에 결합된 저항성 기를 포함하지 않는다. 한 실시양태에서, 제1 화합물은 하기 화학식으로 표시된다.



[0022]

[0023]

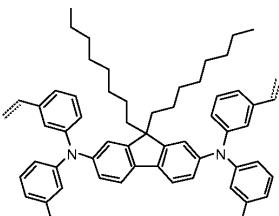
한 실시양태에서, 제2 화합물은 하기 화학식으로 표시된다.



[0024]

[0025]

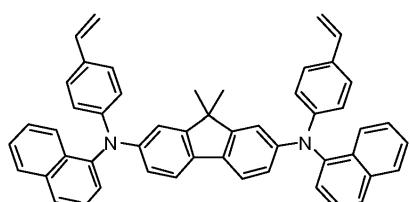
한 실시양태에서, 제1 화합물은 하기 화학식으로 표시되고,



[0026]

[0027]

제2 화합물은 하기 화학식으로 표시된다.



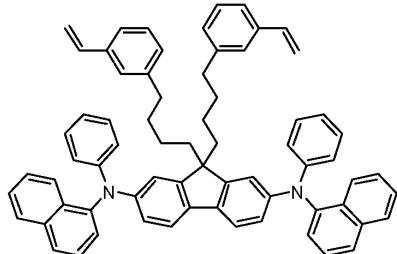
[0028]

[0029]

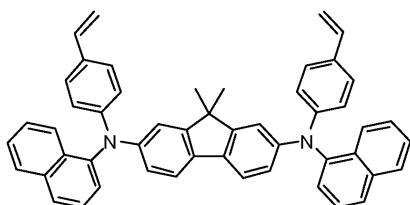
한 실시양태에서, 제1 화합물에 있어서 가용화 기는 저항성 기로 치환되고, 제2 화합물에 있어서 코어는 4개 이상의 탄소 원자를 포함하는 2개 이상의 가용화 기를 포함하지 않는다. 한 실시양태에서, 제1 및 제2 화합물의

상대량은 각각 약 80:20 내지 약 20:80 중량비이다. 한 실시양태에서, 제1 및 제2 화합물의 상대량 각각 약 60:40 내지 약 40:60 중량비이다. 한 실시양태에서, 제1 화합물에 있어서 저항성 기는 비닐이다. 한 실시양태에서, 제1 화합물에 있어서 저항성 기는 폐닐에 결합되어 스티렌 단위를 형성하는 비닐이다. 한 실시양태에서, 제2 화합물에 있어서 코어는 C3, C2 또는 C1 기인 플루오렌에 결합된 기를 추가로 포함한다. 한 실시양태에서, 제2 화합물에 있어서 저항성 기는 제1 및 제2 아릴아민에 결합되고, 폐닐에 결합되어 파라-스티렌을 형성하는 비닐이다.

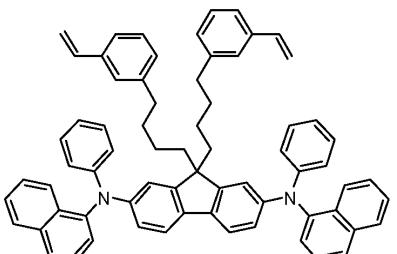
[0030] 한 실시양태에서, 제1 화합물은 하기 화학식으로 표시된다.



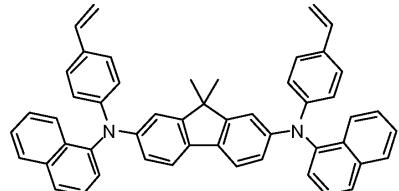
[0031] 한 실시양태에서, 제2 화합물은 하기 화학식으로 표시된다.



[0032] 한 실시양태에서, 제1 화합물은 하기 화학식으로 표시되고,



[0033] 제2 화합물은 하기 화학식으로 표시된다.



[0034] 한 실시양태에서, 조성물은 용매 시스템을 추가로 포함하여 잉크를 형성한다.

[0035] 한 실시양태에서, 조성물은 용매 시스템을 추가로 포함하여 잉크 형성하고, 여기서 잉크의 고체 함량은 약 0.5 내지 약 5 중량/중량% 총 고체이다. 한 실시양태에서, 조성물은 용매 시스템을 추가로 포함하여 잉크 형성하고, 용매 시스템은 용매로서 톨루엔, o-크실렌, 클로로벤즈, 또는 그의 혼합물을 포함한다. 한 실시양태에서, 저항성 기는 중합성 기이고, 중합성 기는 반응된다. 한 실시양태에서, 조성물은 본원에 기재되는 바와 같은 조성물의 제1 및 제2 화합물의 반응에 의해 제조된다. 한 실시양태에서, 조성물은 제1 및 제2 화합물과 상이한, 조성물에 있어서 중합 반응을 활성화시키는 1종 이상의 제3 화합물을 추가로 포함한다. 한 실시양태에서, 조성물은 제1 및 제2 화합물과 상이한, 파라-스티렌 단위를 포함하는 1종 이상의 제3 화합물을 추가로 포함한다. 한 실시양태에서, 조성물은 제1 및 제2 아릴아민 화합물과 상이한 1종 이상의 제3 아릴아민 화합물을 추가로 포함하고, 여기서 제3 아릴아민 화합물은 오직 1개의 가교결합 기를 갖는다. 한 실시양태에서, 조성물은

제1 및 제2 아릴아민 화합물과 상이한 1종 이상의 제3 아릴아민 화합물을 추가로 포함하고, 여기서 제3 아릴아민 화합물은 3개 이상의 가교결합 기를 갖는다. 한 실시양태에서, 조성물은 1종 이상의 제3 아릴아민 화합물을 추가로 포함하고, 여기서 제3 아릴아민 화합물은 제1 및 제2 화합물에 비해 낮은 LUMO 및 낮거나 유사한 HOMO를 갖는다.

[0040] 또 다른 실시양태는, 1종 이상의 제1 화합물 및 제1 화합물과 상이한 1종 이상의 제2 화합물을 포함하고, 여기서 1종 이상의 제1 화합물은 플루오렌 코어 또는 비페닐 코어인 정공 수송 코어를 포함하고, 정공 수송 코어는 제1 아릴아민 기에 공유 결합되고 또한 제2 아릴아민 기에 공유 결합되고, 코어는 4개 이상의 탄소 원자를 포함하는 2개 이상의 가용화 기에 추가로 공유 결합되고, 가용화 기는 저항성 기로 임의로 치환되며; 여기서 1종 이상의 제2 화합물은 플루오렌 코어 또는 비페닐 코어인 정공 수송 코어를 포함하고, 정공 수송 코어는 제1 아릴아민 기에 공유 결합되고 또한 제2 아릴아민 기에 공유 결합되고, 제2 화합물은 제1 아릴아민 기, 제2 아릴아민 기 또는 둘 다에 결합될 수 있는 1개 이상의 저항성 기를 추가로 포함하며; 여기서 제1 및 제2 화합물의 분자량은 약 5,000 g/mol 이하인 조성물을 제공한다.

[0041] 또 다른 실시양태는, 정공 수송 코어를 포함하는 1종 이상의 화합물을 포함하고, 여기서 코어는 제1 아릴아민 기에 공유 결합되고 또한 제2 아릴아민 기에 공유 결합되고, 화합물은 1개 이상의 저항성 기에 공유 결합되고, 저항성 기는 정공 수송 코어, 제1 아릴아민 기, 제2 아릴아민 기, 또는 그의 조합에 공유 결합되고, 화합물의 분자량은 약 5,000 g/mol 이하인 조성물을 제공한다.

[0042] 한 실시양태에서, 화합물은 3개 이상의 저항성 기를 포함하고, 1개 이상의 저항성 기는 정공 수송 코어에 공유 결합되고, 1개 이상의 저항성 기는 제1 아릴아민 기에 공유 결합되고, 1개 이상의 저항성 기는 제2 아릴아민 기에 공유 결합된다. 한 실시양태에서, 저항성 기는 정공 수송 코어에 공유 결합되나, 제1 아릴아민 기 또는 제2 아릴아민 기에는 공유 결합되지 않는다. 한 실시양태에서, 저항성 기는 제1 아릴아민 기, 제2 아릴아민 기 또는 둘 다에 공유 결합되나, 정공 수송 코어에는 공유 결합되지 않는다.

[0043] 한 실시양태에서, 화합물은 1개의 저항성 기를 포함한다. 한 실시양태에서, 화합물은 2개의 저항성 기를 포함한다. 한 실시양태에서, 화합물은 3개 이상의 저항성 기를 포함한다. 한 실시양태에서, 화합물의 분자량은 약 2,000 이하이다. 한 실시양태에서, 화합물의 분자량은 약 400 내지 약 2,000이다. 한 실시양태에서, 화합물의 분자량은 약 2,000 내지 약 5,000이다.

[0044] 한 실시양태에서, 정공 수송 코어는 2개 이상의 아릴 또는 헤테로아릴 고리를 포함한다. 한 실시양태에서, 정공 수송 코어는 3개 이상의 아릴 또는 헤�테로아릴 고리를 포함한다. 한 실시양태에서, 정공 수송 코어는 카르보시클리 고리만을 포함한다. 한 실시양태에서, 정공 수송 코어는 1개 이상의 스피로 모이어티를 포함한다. 한 실시양태에서, 정공 수송 코어는 1개 이상의 티오펜 모이어티를 포함한다. 한 실시양태에서, 정공 수송 코어는 2개 이상의 티오펜 모이어티를 포함한다. 한 실시양태에서, 정공 수송 코어는 1개 이상의 벤조디티오펜 모이어티를 포함한다. 한 실시양태에서, 정공 수송 코어는 1개 이상의 질소를 포함하는 1개 이상의 헤�테로아릴 모이어티를 포함한다. 한 실시양태에서, 정공 수송 코어는 2개 이상의 질소를 포함하는 1개 이상의 헤�테로아릴 모이어티를 포함한다. 한 실시양태에서, 정공 수송 코어는 1개 이상의 피페라진 코어를 포함한다. 한 실시양태에서, 정공 수송 코어는 1개 이상의 피롤 고리를 포함한다. 한 실시양태에서, 정공 수송 코어는 2개 이상의 피롤 고리를 포함한다. 한 실시양태에서, 정공 수송 코어는 1개 이상의 실룰 고리를 포함한다. 한 실시양태에서, 정공 수송 코어는 2개 이상의 실룰 고리를 포함한다. 한 실시양태에서, 정공 수송 코어는 3개 이상의 융합된 고리를 포함한다. 한 실시양태에서, 정공 수송 코어는 1개 이상의 가용화 기로 관능화된다. 한 실시양태에서, 정공 수송 코어는 2개 이상의 가용화 기로 관능화된다. 한 실시양태에서, 정공 수송 코어는 4개 이상의 탄소 원자를 갖는 1개 이상의 가용화 기로 관능화된다. 한 실시양태에서, 정공 수송 코어는 알킬렌 기로서 4개 이상의 탄소 원자를 포함하는 1개 이상의 가용화 기로 관능화된다. 한 실시양태에서, 제1 및 제2 아릴아민 기는 동일한 아릴아민 기이다. 한 실시양태에서, 각각의 제1 및 제2 아릴아민 기는 독립적으로 $-N(R_1)(R_2)$ (여기서, R1 및 R2는 동일하거나 상이할 수 있는 임의로 치환된 아릴 또는 헤�테로아릴 기임)로 표시된다.

[0045] 한 실시양태에서, 각각의 제1 및 제2 아릴아민 기는 독립적으로 $-N(R_1)(R_2)$ (여기서, R1 및 R2 중 하나 이상은 임의로 치환된 페닐 기임)로 표시된다. 한 실시양태에서, 각각의 제1 및 제2 아릴아민 기는 독립적으로 $-N(R_1)(R_2)$ (여기서, R1 및 R2 중 하나 이상은 임의로 치환된 비페닐 기임)로 표시된다. 한 실시양태에서, 각각의 제1 및 제2 아릴아민 기는 독립적으로 $-N(R_1)(R_2)$ (여기서, R1 및 R2 중 하나 이상은 임의로 치환된 카르바졸 기임)로 표시된다. 한 실시양태에서, 각각의 제1 및 제2 아릴아민 기는 독립적으로 $-N(R_1)(R_2)$ (여기서,

-N(R1)(R2)는 임의로 치환된 카르바졸 기를 형성함)로 표시된다. 한 실시양태에서, 각각의 제1 및 제2 아릴아민 기는 독립적으로 -N(R1)(R2) (여기서, R1 및 R2 중 하나 이상은 임의로 치환된 나프틸 기임)로 표시된다. 한 실시양태에서, 각각의 제1 및 제2 아릴아민 기는 독립적으로 -N(R1)(R2) (여기서, R1 및 R2 중 하나 이상은 임의로 치환된 티에노벤젠 기)로 표시된다. 한 실시양태에서, 각각의 제1 및 제2 아릴아민 기는 독립적으로 -N(R1)(R2) (여기서, R1 및 R2 중 하나 이상은 임의로 치환된 플루오렌 기임)로 표시된다. 한 실시양태에서, 각각의 제1 및 제2 아릴아민 기는 독립적으로 -N(R1)(R2) (여기서, R1 및 R2 중 하나 이상은 2개 이상의 융합된 방향족 고리를 포함하는 임의로 치환된 기임)로 표시된다.

[0046] 한 실시양태에서, 저항성 기는 가교결합 기를 포함한다. 한 실시양태에서, 저항성 기는 비-가교결합 기를 포함한다. 한 실시양태에서, 저항성 기는 1개 이상의 에틸렌계 불포화 모이어티를 포함한다. 한 실시양태에서, 저항성 기는 비닐 기를 포함한다. 한 실시양태에서, 저항성 기는 벤조시클로부탄 기를 포함한다. 한 실시양태에서, 저항성 기는 인데닐 기를 포함한다. 한 실시양태에서, 저항성 기는 4급 암모늄 기를 포함한다. 한 실시양태에서, 저항성 기는 테트라아릴보레이트 음이온을 포함하는 4급 암모늄 기를 포함한다. 한 실시양태에서, 저항성 기는 웬타플루오로페닐보레이트 음이온을 포함하는 4급 암모늄 기를 포함한다.

[0047] 한 실시양태에서, 화합물의 유리 전이 온도는 약 200°C 이하이다. 한 실시양태에서, 화합물은 제1 화합물이고, 조성물은 제1 화합물과 상이한, 조성물에 있어서 중합 반응을 활성화시키는 1종 이상의 부가적 제2 화합물을 추가로 포함한다.

[0048] 한 실시양태에서, 화합물은 제1 화합물이고, 조성물은 제1 화합물과 상이한, 파라-스티렌 단위를 포함하는 1종 이상의 부가적 제2 화합물을 추가로 포함한다. 한 실시양태에서, 화합물은 제1 화합물이고, 조성물은 제1 아릴아민 화합물과 상이한 1종 이상의 부가적 제2 아릴아민 화합물을 추가로 포함하고, 여기서 제2 아릴아민 화합물은 오직 1개의 가교결합 기를 갖는다. 한 실시양태에서, 화합물은 제1 화합물이고, 조성물은 제1 아릴아민 화합물과 상이한 1종 이상의 제2 아릴아민 화합물을 추가로 포함하고, 여기서 제2 아릴아민 화합물은 3개 이상의 가교결합 기를 갖는다. 한 실시양태에서, 화합물은 제1 화합물이고, 조성물은 1종 이상의 제2 아릴아민 화합물을 추가로 포함하고, 여기서 제2 아릴아민 화합물은 제1 및 화합물에 비해 낮은 LUMO 및 낮거나 유사한 HOMO를 갖는다. 또 다른 실시양태는 정공 주입 층을 포함하는 기판을 제공하는 단계, 저항성 기를 포함하는 1종 이상의 정공 수송 물질을 포함하는 1종 이상의 잉크로 기판을 코팅하여 코팅된 기판을 형성하는 단계, 코팅된 기판을 가열하는 단계를 포함하는 방법을 제공한다.

[0049] 한 실시양태에서, 잉크를 기판 상에 코팅하기 전에 잉크를 예비-가교결합시킨다. 한 실시양태에서, 잉크를 기판 상에 코팅하기 전에 잉크를 열 예비-가교결합시켜 젤을 형성한다. 한 실시양태에서, 잉크를 기판 상에 코팅하기 전에 잉크를 150°C 이상에서 열 예비-가교결합시켜 젤을 형성한다. 한 실시양태에서, 잉크를 기판 상에 코팅하기 전에 잉크를 UV 광 예비-가교결합시킨다. 한 실시양태에서, 코팅된 기판을 가열하기 전에 코팅된 기판을 UV 광 처리하여 예비-가교결합을 유도한다. 한 실시양태에서, 코팅된 기판을 200°C 이상으로 가열한다. 한 실시양태에서, 코팅된 기판을 250°C 이상으로 가열한다.

[0050] 한 실시양태에서, 가열 후 코팅된 기판은, 광학 현미경 상에서 정공 주입 층으로 코팅된 기판의 상부에 코팅된 균일하고 결함이 없는 연속적인 필름을 나타낸다. 한 실시양태에서, 가열 후 코팅된 기판은, 광학 현미경 상에서 비-수성 정공 주입 층으로 코팅된 기판의 상부에 코팅된 균일하고 결함이 없는 연속적인 필름을 나타낸다. 한 실시양태에서, 가열 후 코팅된 기판은 톨루엔 용매 세척에 안정하여, 1분 동안 기판 상에 톨루엔을 스피닝하고 이어서 100°C에서 5분 동안 건조시킨 후 초기 두께의 90% 이상을 유지한다. 한 실시양태에서, 가열한 후 코팅된 기판이 톨루엔 용매 세척에 안정하여, 1분 동안 기판 상에 톨루엔을 스피닝하고 이어서 100°C에서 5분 동안 건조시킨 후 초기 두께의 95% 이상을 유지한다. 한 실시양태에서, 가교결합 전 코팅된 기판의 코팅은 200°C 이하의 Tg를 나타낸다. 한 실시양태에서, 가교결합 전 코팅된 기판의 코팅은 150°C 이하의 Tg를 나타낸다.

[0051] 한 실시양태에서, 정공 주입 층은 수성 정공 주입 층이다. 한 실시양태에서, 정공 주입 층은 비-수성 정공 주입 층이다. 한 실시양태에서, 정공 주입 층은 중합체를 포함한다. 한 실시양태에서, 정공 주입 층은 공액 중합체를 포함한다. 한 실시양태에서, 정공 주입 층은 폴리티오펜을 포함한다. 한 실시양태에서, 정공 주입 층은 1개 이상의 알콕시 치환기를 포함하는 폴리티오펜을 포함한다. 한 실시양태에서, 정공 주입 층은 술폰화 폴리티오펜을 포함한다. 한 실시양태에서, 정공 주입 층은 중합체성 아릴아민을 포함한다. 한 실시양태에서, 정공 주입 층은 위치규칙적 폴리티오펜을 포함한다. 한 실시양태에서, 정공 주입 층은 물에 가용성인 공액 중합체를 포함한다. 한 실시양태에서, 정공 주입 층은 유기 용매에 가용성인 공액 중합체를 포함한다.

- [0052] 한 실시양태에서, 상기 방법은 또한 코팅된 기판 상에 방출 층을 코팅하는 단계를 추가로 포함한다.
- [0053] 한 실시양태에서, 잉크는 저항성 기를 포함하는 2종 이상의 정공 수송 물질을 포함한다. 한 실시양태에서, 잉크는 각각 상이한 저항성 기를 포함하는 2종 이상의 정공 수송 물질을 포함한다.
- [0054] 한 실시양태에서, 잉크는 본원에 기재된 임의의 정공 수송 화합물에 따른 조성물을 포함한다. 한 실시양태에서, 잉크는 본원에 기재된 2종 이상의 정공 수송 화합물을 포함하는 조성물을 포함한다.
- [0055] 한 실시양태에서, 화합물은 제1 화합물이고, 조성물은 제1 화합물과 상이한, 조성물에 있어서 중합 반응을 활성화시키는 1종 이상의 부가적 제2 화합물을 추가로 포함한다. 한 실시양태에서, 화합물은 제1 화합물이고, 조성물은 제1 화합물과 상이한, 파라-스티렌 단위를 포함하는 1종 이상의 부가적 제2 화합물을 추가로 포함한다. 한 실시양태에서, 화합물은 제1 화합물이고, 조성물은 제1 아릴아민 화합물과 상이한 1종 이상의 부가적 제2 아릴아민 화합물을 추가로 포함하고, 여기서 제2 아릴아민 화합물은 오직 1개의 가교결합 기를 갖는다. 한 실시양태에서, 화합물은 제1 화합물이고, 조성물은 제1 아릴아민 화합물과 상이한 1종 이상의 제2 아릴아민 화합물을 추가로 포함하고, 여기서 제2 아릴아민 화합물은 3개 이상의 가교결합 기를 갖는다. 한 실시양태에서, 화합물은 제1 화합물이고, 조성물은 1종 이상의 제2 아릴아민 화합물을 추가로 포함하고, 여기서 제2 아릴아민 화합물은 제1 및 화합물에 비해 낮은 LUMO 및 낮거나 유사한 HOMO를 갖는다.
- [0056] 한 실시양태에서, 저항성 기는 중합성 기이다.
- [0057] 하나 이상의 실시양태에 있어서 장점은 고품질 필름으로 코팅하기가 비교적 어려운 HIL 층을 비롯한 여러 HIL 층에 대해 고품질 HTL 필름을 제공하는 것이다.
- [0058] 하나 이상의 실시양태에 있어서 장점은 여러 HIL 층에 대해 안정한 HTL 필름을 제공하는 것이다.
- [0059] 하나 이상의 실시양태에 있어서 부가적 장점은 우수한 수명 및 효율을 갖는 OLED 소자를 제공하는 것이다.
- [0060] 하나 이상의 실시양태에 있어서 부가적 장점은 정공 수송 층의 상부에 코팅된 용액 EML 층에 있어서 보다 우수한 필름 형성을 가능하게 하는 것이다.

도면의 간단한 설명

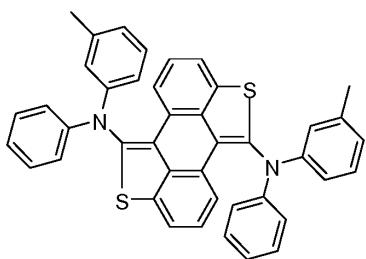
- [0061] 도 1은 플렉스코어 (Plexcore)® OC HIL (수성) 500X 배율의 상부 상의 이미지에 대한 한 실시양태를 예시한다.
- 도 2는 비-수성 HIL (500x) 상의 초기 필름 형성에 대한 한 실시양태를 예시한다.
- 도 3은 200°C에서 필름 어닐링한 PLX-D (500x)의 가교-결합 반응에 의한 예비-중합체에 대한 실시양태를 예시한다.
- 도 4는 UV-개질된 잉크 (500x)에 대한 한 실시양태를 예시한다.
- 도 5는 변형된 가교결합 공정 (500x)에 대한 부가적 실시양태를 예시한다.
- 도 6은 200°C에서 필름 어닐링한 PLX-C (500x)에 대한 부가적 실시양태를 예시한다.
- 도 7은 200°C에서 필름 어닐링한 PLX-B (500x)에 있어서의 부가적 실시양태를 예시한다.
- 도 8은 여러 실시양태에 있어서 HTL 블렌딩 비율에 따른 상대적 수명을 예시한다.
- 도 9는 여러 잉크 제제에 있어서 HTL에 따른 상대적 수명을 예시한다.
- 도 10은 합성 전략의 도식을 예시한다.
- 도 11은 OLED 소자에 대한 실시양태를 예시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0062] 도입
- [0063] 본원에 인용된 모든 참고문헌은 그 전문이 참고로 도입된다.
- [0064] 본원과 동일한 날, 2011년 7월 1일에 발명의 명칭이 "HOLE TRANSPORT COMPOSITIONS AND RELATED DEVICES AND METHODS (II)"인 미국 특허 출원 일련 번호 __ (양수인: 플렉스트로닉스 (Plextronics))가 출원되었으며, 이는 그 전문이 본원에 참고로 도입된다.

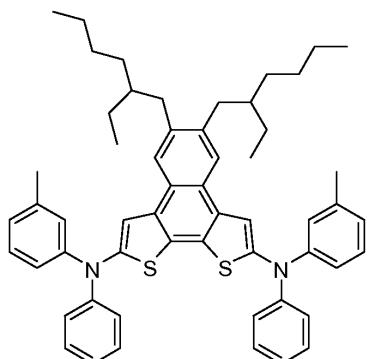
- [0065] OLED를 비롯한 유기 전자 소자, 및 또한 정공 주입 층 및 정공 수송 층을 비롯한 유기 전자 소자를 만드는 물질이, 예를 들어 플렉스트로닉스, 잉크.에 양도된 하기 특히 공개공보에 기재되어 있다: WO 2006/036,755; WO 2006/086,480; WO 2008/073,149; WO 2009/126,918; WO 2009/111675; WO 2009/111339; WO 2010/051,259; WO 2010/059,240; WO 2010/059,646; 및 WO 2010/062,558. OLED 소자는, 예를 들어 PLED, SMOLED, PHOLED, WOLED 등을 비롯한 다양한 하부 범주를 포함할 수 있다.
- [0066] OLED 소자, 물질 및 방법은 또한, 예를 들어 (1) 문헌 [Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials (Ed. H. Yerrin), 2008, Wiley-VCH], (2) 문헌 [Organic Light Emitting Devices: Synthesis, Properties, and Applications (Eds. Mullen, Scherf), 2006], (3) 문헌 [Organic Light Emitting Methods and Devices, (Li and Meng), 2007, CRC]에 기재되어 있다.
- [0067] 전계발광 소자는, 예를 들어 문헌 [Friend et al., "Electroluminescence in Conjugated Polymers," Nature, 397, 121-128, January 14, 1999]에 기재되어 있다. 정공 주입 및 수송은, 예를 들어 문헌 [Shen et al., "How to Make Ohmic Contact to Organic Semiconductors," ChemPhysChem, 2004, 5, 16-25]에 기재되어 있다. OLED 소자는, 예를 들어 문헌 [Forrest, "The Path to Ubiquitous and Low-Cost Organic Electronic Appliances on Plastic," Nature, 428, April 29, 2004, 911-918]에 기재되어 있다.
- [0068] 화합물 및 정공 수송을 제공하는 화합물 내 단위는 당업계에 공지되어 있다. 예를 들어 미국 특허 번호 5,034,296; 5,055,366; 5,149,609; 5,589,320; 5,759,709; 5,895,692; 및 7,125,633, 및 또한 미국 특허 공개 번호 2005/0184287 및 2008/0286566을 참고한다. 정공 수송 물질, 형태, 및 소자 (아릴아민 화합물 포함)는 또한 문헌 ["Charge Carrier Transporting Molecular Materials and their applications in devices," Shirota et al., Chem. Rev., 2007, 107, 953-1010]에 광범위하게 기재되어 있다.
- [0069] 파트 I
- [0070] 다양한 코어, 아릴아민, 및 저항성 기를 갖는 단일 정공 수송 화합물의 상세한 설명
- [0071] 개별 정공 수송 물질 또는 화합물이 기재된다. 부가적으로, 둘 이상의 정공 수송 물질의 혼합물 또한 기재된다.
- [0072] 정공 수송 물질 및 화합물은 당업계에 공지되어 있다. 이는 파이-전자 시스템을 통상적으로 포함한다. 정공 수송 물질의 중요한 예는 화합물의 아릴아민 세트이다.
- [0073] 한 실시양태는, 예를 들어 정공 수송 코어를 포함하는 1종 이상의 화합물을 포함하고, 여기서 코어는 제1 아릴 아민 기에 공유 결합되고 또한 제2 아릴아민 기에 공유 결합되고, 화합물은 1개 이상의 저항성 기에 공유 결합되고, 저항성 기는 정공 수송 코어, 제1 아릴아민 기, 제2 아릴아민 기, 또는 그의 조합에 공유 결합되고, 화합물의 분자량은 약 5,000 g/mol 이하인 조성물을 제공한다.
- [0074] 정공 수송 코어, 아릴아민, 및 저항성 기는 아래에 더 기재된다.
- [0075] 정공 수송 코어
- [0076] 정공 수송 코어는 적어도 제1 및 제2 아릴아민 기에 연결되는 2가, 3가, 또는 보다 높은 원자가의 기일 수 있다. 이러한 화합물 배열은 또한 A1-C-A2 (여기서, A1은 제1 아릴아민 기를 나타내고, A2는 제2 아릴아민 기를 나타내고, C는 정공 수송 코어를 나타냄)로 표시될 수 있다. 1개 이상의 저항성 기는 A1, C 및/또는 A2 중 하나 이상에 결합될 수 있다. 부가적으로, 화합물은 정공 수송 코어 또는 코어 외부의 아릴아민 기에 연결된 기에 부가적 아릴아민 기를 포함할 수 있다.
- [0077] 다양한 아릴 또는 헤테로아릴 기가 정공 수송 코어가 사용될 수 있다. 임의로 치환될 수 있는 아릴 및 헤테로 아릴 기의 예는, 당업계에 공지되어 있고, 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 페닐렌, 테트라센, 피렌, 벤즈 피렌, 크리센, 트리페닐렌, 아세나프텐, 플루오렌 및 그로부터 유도되는 것이 포함된다. 헤테로아릴의 예에는 푸란, 벤조푸란, 티오펜, 벤조티오펜, 피롤, 피라졸, 트리아졸, 이미다졸, 옥사디아졸, 옥사졸, 티아졸, 테트라 졸, 인돌, 카바졸, 피롤로이미다졸, 피롤로피라졸, 피롤로피롤, 티에노피롤, 티에노티오펜, 푸로피롤, 푸로푸란, 티에노푸란, 벤조이족사졸, 벤조이소티아졸, 벤조이미다졸, 피리딘, 피라진, 피리다진, 피리미딘, 트리아진, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 신놀린, 퀴녹살린, 페난트리딘, 벤조이미다졸, 페리미딘, 퀴나졸린, 퀴나졸리논, 아줄렌 및 그로부터 유도되는 것이 포함된다. 아릴 또는 헤�테로아릴 기는 융합된 고리 시스템을 포함할 수 있다.

- [0078] 아릴 및 헤테로아릴 기는 다양한 치환기 및/또는 가용화 기로 임의로 치환될 수 있다. 예는 (독립적으로) H, F, 알킬, 아릴, 알콕시, 아릴옥시, 플루오로알킬, 플루오로아릴, 플루오로알콕시, 플루오로아릴옥시, 및 또한 본원에 기재된 저항성 기일 수 있다. 이웃하는 고리 상의 치환기는 함께 융합되어 고리를 형성할 수 있다.
- [0079] 한 실시양태에서, 예를 들어 정공 수송 코어는 2개 이상의 아릴 또는 헤테로아릴 고리를 포함한다. 한 실시양태에서, 정공 수송 코어는 3개 이상의 아릴 또는 헤테로아릴 고리를 포함한다. 한 실시양태에서, 정공 수송 코어는 오직 카르보시클릭 고리만을 포함한다. 한 실시양태에서, 정공 수송 코어는 1개 이상의 스피로 모이어티를 포함한다. 정공 수송 화합물 내 스피로 모이어티는, 예를 들어 미국 특허 공개 번호 2004/0106004 (리(Li))에 기재되어 있다.
- [0080] 정공 수송 코어는 탄소 및 수소 원자를 모두 포함할 수 있다. 대안적으로, 정공 수송 코어는 헤테로원자, 예컨대 O, S, N, P, Si, Se, Te 등을 포함할 수 있다. 한 실시양태에서, 정공 수송 코어는 1개 이상의 티오펜 모이어티를 포함한다. 한 실시양태에서, 정공 수송 코어는 2개 이상의 티오펜 모이어티를 포함한다. 한 실시양태에서, 정공 수송 코어는 1개 이상의 벤조디티오펜 모이어티를 포함한다. 한 실시양태에서, 정공 수송 코어는 아래 추가적으로 기재되는 바와 같이 O 및 S 헤테로원자 둘 다를 포함한다.
- [0081] 한 실시양태에서, 정공 수송 코어는 1개 이상의 질소를 포함하는 1개 이상의 헤테로아릴 모이어티를 포함한다. 한 실시양태에서, 정공 수송 코어는 2개 이상의 질소를 포함하는 1개 이상의 헤테로아릴 모이어티를 포함한다. 한 실시양태에서, 정공 수송 코어는 1개 이상의 피페라진 모이어티를 포함한다. 한 실시양태에서, 정공 수송 코어는 1개 이상의 피롤 고리를 포함한다. 한 실시양태에서, 정공 수송 코어는 2개 이상의 피롤 고리를 포함한다.
- [0082] 한 실시양태에서, 정공 수송 코어는 1개 이상의 실룰 고리를 포함한다. 한 실시양태에서, 정공 수송 코어는 2개 이상의 실룰 고리를 포함한다.
- [0083] 정공 수송 코어는 융합된 고리를 포함할 수 있다. 한 실시양태에서, 정공 수송 코어는 2개 이상, 또는 3개 이상, 또는 4개 이상의 융합된 고리를 포함한다. 한 실시양태에서, 정공 수송 코어는 5개 이상의 융합된 고리를 포함한다.
- [0084] 1개 이상의 치환기는 정공 수송 코어에 공유 결합되어 용해도를 증가시킬 수 있다. 이러한 가용화 기의 통상적인 예는 임의로 치환된 알킬 또는 헤테로알킬 모이어티 (알킬 기, 2가 상황에 스페이서로서 사용된다면 이는 또한 알킬렌으로 지칭될 수 있음; 예를 들어, 프로필은 프로필렌 스페이서일 수 있음)이다. 예를 들어, C4 내지 C30, 또는 C4 내지 C20, 또는 C4 내지 C12 가용화 기를 사용할 수 있다. 헤테로원자에는, 예를 들어 산소, 질소 및 황이 포함된다. 당업자는 용해도에 대한 치환기의 영향을 조사할 수 있다. 한 실시양태에서, 정공 수송 코어는 1개 이상의 가용화 기로 관능화 된다. 한 실시양태에서, 정공 수송 코어는 2개 이상의 가용화 기로 관능화 된다. 한 실시양태에서, 정공 수송 코어는 4개 이상의 탄소 원자를 갖는 1개 이상의 가용화 기로 관능화 된다. 한 실시양태에서, 정공 수송 코어는 알킬렌 기로서 4개 이상의 탄소 원자를 갖는 1개 이상의 가용화 기로 관능화 된다. 다른 가용화 기는 본원의 구조에서 나타난다.
- [0085] 다양한 정공 수송 코어는 표 1 (하기) 및 실시예에 제시되는 하부구조의 조합에 기반한 화합물을 비롯하여 본 개시내용에 걸쳐 제시된다. 황을 포함하는 정공 수송 코어 기의 특정 예는 아래에 제시되고 (대표적 아릴아민 기와 함께, 그러나 제시된 것 이외에는 저항성 기는 제시되지 않음), 2개의 아릴아민 기에 공유 결합된 정공 수송 코어를 제시한다:



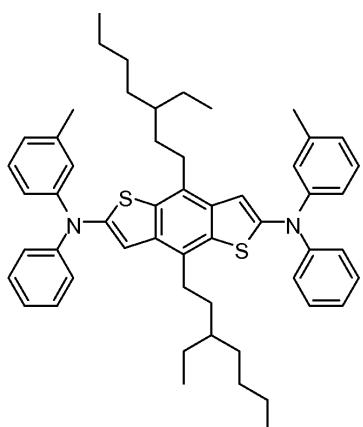
[0086]

[0087] 화합물/코어 A-1 (저항성 기는 제시되지 않음)



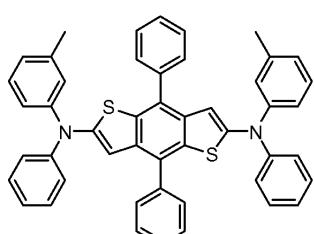
[0088]

[0089] 화합물/코어 B-1 (저항성 기는 제시되지 않음). 코어 상의 분지형 알킬 가용화 기는, 예를 들어 알킬 기를 비롯한 C4-C20의 임의로 치환된 기를 포함하여 다양할 수 있다.



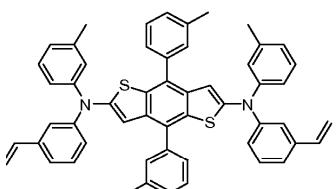
[0090]

[0091] 화합물/코어 C-1 (저항성 기는 제시되지 않음). 코어 상의 분지형 알킬 가용화 기는, 예를 들어 알킬 기를 비롯한 C4-C20의 임의로 치환된 기를 포함하여 다양할 수 있다.



[0092]

[0093] 화합물/코어 D-1 (저항성 기는 제시되지 않음).



[0094]

[0095] 화합물/코어 E-1 (여기서, 2개의 저항성 기가 제시됨).

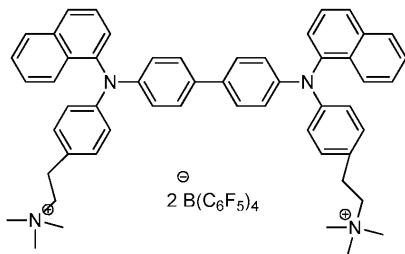
[0096] 제1 및 제2 아릴아민 기

[0097] 아릴아민 기는 당업계에 일반적으로 공지되어 있다. 예를 들어, 미국 특허 공개 번호 2011/0017988 야수카와 (Yasukawa) 등 및 본원에 인용된 다른 참고문헌을 참고한다. 아릴아민 기는 정공 수송 코어에 결합된 질소 상에 1 원자가를 가질 것이다. 질소 상의 다른 2 원자는 아릴 기에 결합된다. 이는 N(R1)(R2)(R3) (여기서,

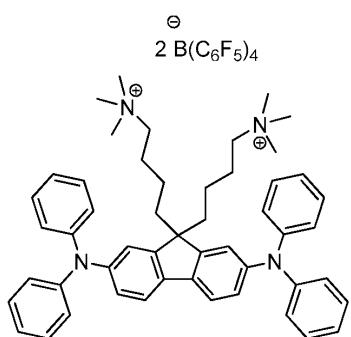
R1-R3은 서로 독립적으로, 동일하거나 상이할 수 있는 아릴 기임)로 표시될 수 있다. 아릴 기는 헤테로원자 부재의 기이거나, 1개 이상의 헤�테로원자를 포함하는 헤�테로아릴 기일 수 있다. 다양한 아릴아민 기가 표 1을 비롯한 본 개시내용에 걸쳐 제시된다.

- [0098] 한 실시양태에서, 제1 및 제2 아릴아민 기는 동일한 아릴아민 기이다. 한 실시양태에서, 제1 및 제2 아릴아민 기는 상이한 아릴아민 기이다.
- [0099] 한 실시양태에서, 각각의 제1 및 제2 아릴아민 기는 독립적으로 -N(R1)(R2) (여기서, R1 및 R2는 동일하거나 상이할 수 있는 임의로 치환된 아릴 또는 헤�테로아릴 기임)로 표시된다.
- [0100] 한 실시양태에서, 각각의 제1 및 제2 아릴아민 기는 독립적으로 -N(R1)(R2) (여기서, R1 및 R2 중 하나 이상은 임의로 치환된 페닐 기임)로 표시된다 (나머지 아릴아민 상의 원자가는 정공 수송 코어에 연결됨).
- [0101] 한 실시양태에서, 각각의 제1 및 제2 아릴아민 기는 독립적으로 -N(R1)(R2) (여기서, R1 및 R2 중 하나 이상은 임의로 치환된 비페닐 기)로 표시된다.
- [0102] 한 실시양태에서, 각각의 제1 및 제2 아릴아민 기는 독립적으로 -N(R1)(R2) (여기서, R1 및 R2 중 하나 이상은 임의로 치환된 카르바졸 기임)로 표시된다.
- [0103] 한 실시양태에서, 각각의 제1 및 제2 아릴아민 기는 독립적으로 -N(R1)(R2) (여기서, -N(R1)(R2)는 임의로 치환된 카르바졸 기를 형성함)로 표시된다.
- [0104] 한 실시양태에서, 각각의 제1 및 제2 아릴아민 기는 독립적으로 -N(R1)(R2) (여기서, R1 및 R2 중 하나 이상은 임의로 치환된 나프틸 기임)로 표시된다.
- [0105] 한 실시양태에서, 각각의 제1 및 제2 아릴아민 기는 독립적으로 -N(R1)(R2) (여기서, R1 및 R2 중 하나 이상은 임의로 치환된 티에노벤젠 기임)로 표시된다.
- [0106] 한 실시양태에서, 각각의 제1 및 제2 아릴아민 기는 독립적으로 -N(R1)(R2) (여기서, R1 및 R2 중 하나 이상은 임의로 치환된 플루오렌 기임)로 표시된다.
- [0107] 한 실시양태에서, 각각의 제1 및 제2 아릴아민 기는 독립적으로 -N(R1)(R2) (여기서, R1 및 R2 중 하나 이상은 2개 이상의 융합된 방향족 고리를 포함하는 임의로 치환된 기임)로 표시된다.
- [0108] 저항성, 중합성 및 가교결합 기
- [0109] 정공 수송 물질의 저항성은 당업계에 공지되어 있다. 예를 들어, 미국 특허 공개 번호 2009/0256117; 2010/0273007; 및 2010/0292399를 참고한다. 저항성 기는 물질이 충분히 화학물질 및 용매 내성이도록 함으로써 용액 공정을 가능하게 한다.
- [0110] 한 실시양태에서, 저항성 기는 중합성 또는 가교결합 기를 포함한다. 가교결합 기는 분자 사이의 공유 결합 및 분자량 증가를 가능하게 하여 저항성, 화학물질 내성 및 용매 내성 물질을 제공한다. 한 실시양태에서, 저항성 기는 비-가교결합 기를 포함한다. 비-가교결합 기는 양이온 및 음이온을 포함한 염 기일 수 있다. 보레이트를 비롯한 유기 음이온을 사용할 수 있다. 암모늄 양이온을 사용할 수 있다.
- [0111] 한 실시양태에서, 저항성 기는 스페이서를 통해 나머지 분자에 연결될 수 있다. 스페이서의 예에는 본원에 기재된 알킬렌 기를 비롯한 가용화 기가 포함된다. 한 실시양태에서, 저항성 기는 비닐 기이나, 비-방향족 기에 연결되거나 스티렌 형태에서와 같이 오직 단일 방향족 기에만 연결된다. 한 실시양태에서, 저항성 기는 보다 큰 비국소 구조, 예컨대 융합된 방향족 고리 시스템으로부터 분리된다. 이는 일부 경우 안정성을 개선시킬 수 있다. 한 실시양태에서, 스티렌 기는 비-공액 스페이서, 예컨대 알킬렌 모이어티를 통해 정공 수송 코어에 연결될 수 있다.
- [0112] 한 실시양태에서, 저항성 기는 1개 이상의 에틸렌계 불포화 모이어티를 포함한다. 한 실시양태에서, 저항성 기는 비닐 기를 포함한다. 한 실시양태에서, 비닐 기는 산소 원자에 연결되거나 (비닐렌옥시 기), 또 다른 실시양태에서 지방족 또는 방향족 기 (예, 프로페닐; 다른 예에는 아크릴로일, 또는 메타크릴로일이 포함됨)의 일부인 탄소 원자에 연결된다. 한 실시양태에서, 저항성 기는 벤조시클로부탄 기를 포함한다. 한 실시양태에서, 저항성 기는 인덴 기 (또는 인데닐, 예를 들어 표 1의 저항성 기 4)를 포함한다.
- [0113] 한 실시양태에서, 비-가교결합 기에 있어서 저항성 기는 4급 암모늄 기를 포함한다. 한 실시양태에서, 저항성 기는 테트라아릴보레이트 음이온을 포함하는 4급 암모늄 기를 포함한다. 한 실시양태에서, 저항성 기는 웬타플

루오로페닐보레이트 음이온을 포함하는 4급 암모늄 기를 포함한다. 스페이서 기를 사용하여 4급 암모늄 기와 아릴아민 기 사이의 연결을 제공할 수 있다. 중합성 기가 아닌 저항성 기를 갖는 화합물에 대한 여러 특정 실시양태는 화합물 PLX-IG1 및 PLX-IG2를 포함한다:



PLX-IG1



PLX-IG2

[0115] 저항성 기의 배열

코어 및 아릴아민 기와 관련하여 분자 내에서 저항성 기를 배열하는데 3가지 이상의 배열이 존재하고, 각각에 있어서 대표적 실시양태를 본원에 기재한다.

[0116] 한 제1 실시양태에서, 예를 들어 화합물은 3개 이상의 저항성 기를 포함하고, 1개 이상의 저항성 기는 정공 수송 코어에 공유 결합되고, 1개 이상의 저항성 기는 제1 아릴아민 기에 공유 결합되고, 1개 이상의 저항성 기는 제2 아릴아민 기에 공유 결합된다.

[0117] 한 제2 실시양태에서, 예를 들어 저항성 기는, 또는 저항성 기들은, 정공 수송 코어에 공유 결합되나, 제1 아릴아민 기 또는 제2 아릴아민 기에는 공유 결합되지 않는다.

[0118] 한 제3 실시양태에서, 예를 들어 저항성 기는, 또는 저항성 기들은, 제1 아릴아민 기, 제2 아릴아민 기 또는 둘 다에 공유 결합되나, 정공 수송 코어에는 공유 결합되지 않는다.

[0119] 저항성 기의 개수

한 실시양태에서, 화합물은 1개의 저항성 기를 포함한다. 한 실시양태에서, 화합물은 2개 이상의 저항성 기를 포함한다. 다른 실시양태에서, 화합물은 3, 4, 5 또는 6개 또는 그 초과의 저항성 기를 포함한다.

[0120] 특정한 상한이 존재하지는 않으나 저항성 기의 개수는 12개 이하, 또는 10개 이하, 또는 8개 이하, 또는 6개 이하일 수 있다.

[0121] 분자량

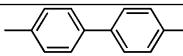
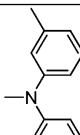
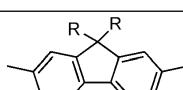
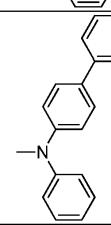
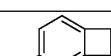
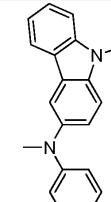
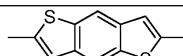
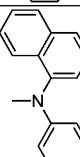
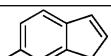
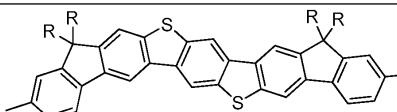
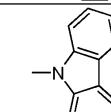
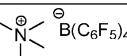
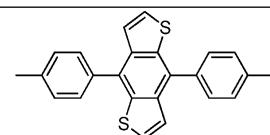
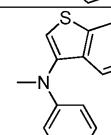
부가적으로, 정공 수송 화합물에 대한 분자량 (g/mol)은 한 적용분야에 대해 적합화될 수 있다. 분자량은, 예를 들어 약 5,000 g/mol 이하, 또는 약 4,000 g/mol 이하, 또는 약 3,000 g/mol 이하, 또는 약 2,000 g/mol 이하, 또는 약 1,000 g/mol 이하일 수 있다. 한 실시양태에서, 화합물의 분자량은 약 400 g/mol 내지 약 5,000 g/mol , 또는 약 400 g/mol 내지 약 2,000 g/mol 이다. 한 실시양태에서, 화합물의 분자량은 약 2,000 g/mol 내지 약 5,000 g/mol 이다. 분자량은, 예를 들어 약 250 g/mol 초과, 또는 약 400 g/mol 초과일 수 있다.

[0122] HTL 코어, 아릴아민 및 저항성 기의 예를 나타낸 표

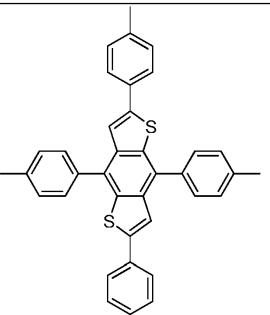
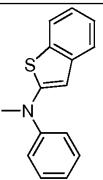
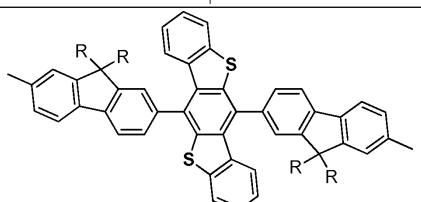
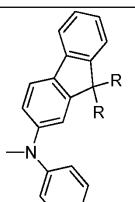
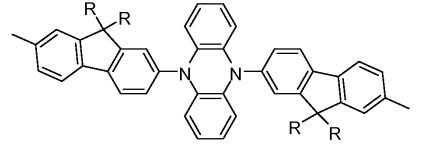
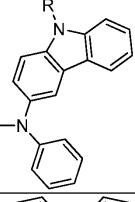
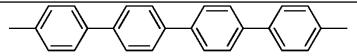
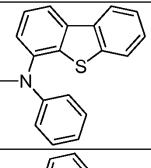
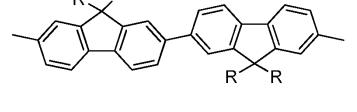
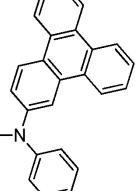
[0127]

하기 표 1은 정공 수송 코어 기, 아릴아민 기 (제1 또는 제2 아릴아민 기), 및 저항성 기의 특정 예를 제공한다. 이는 합성에 의해 실행가능한 임의의 조합으로 배열될 수 있다. 표 1에 제시되는 HTL 코어 기에 있어서 땅글링 (dangling) 결합은 질소 원자에서 아릴아민 기를 위한 결합 부위를 나타낸다. 표 1에 제시된 R 또는 R' 기는, 서로 독립적으로, 예를 들어 C1-C20 기, 또는 C4-C20 기를 비롯한 본원에 기재된 바와 같은 치환기 또는 가용화 기일 수 있다. R 또는 R' 기는 포화 또는 불포화, 선형, 시클릭, 분지형일 수 있고, 당업계에 공지된 관능기로 임의로 치환될 수 있다.

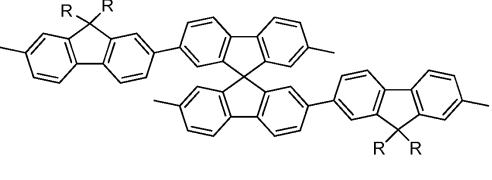
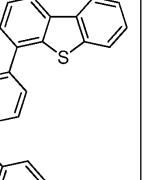
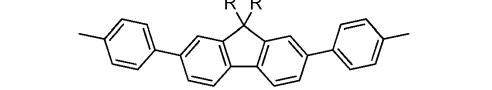
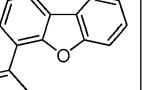
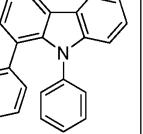
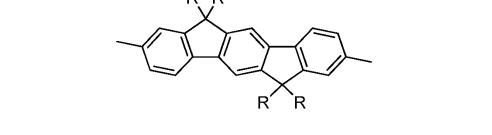
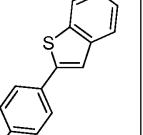
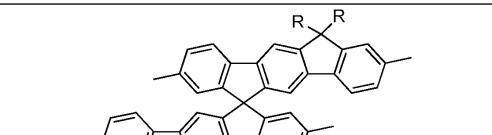
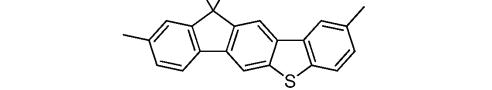
표 1

	HTL 코어 기	아릴아민 기	저항성 기 (IG)
1			
2			
3			
4			
5			
6			

[0128]

7			
8			
9			
10			
11			

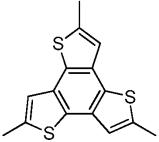
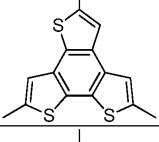
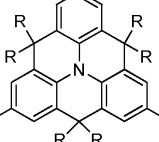
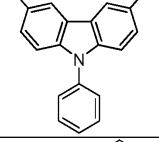
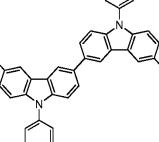
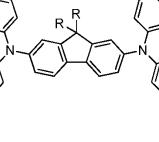
[0129]

12			
13			
14			
15			
16			
17			

[0130]

18			
19			
20			
21			
22			
23			
24			
25			

[0131]

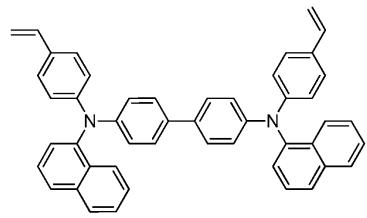
26			
27			
28			
29			
30			
31			

[0132]

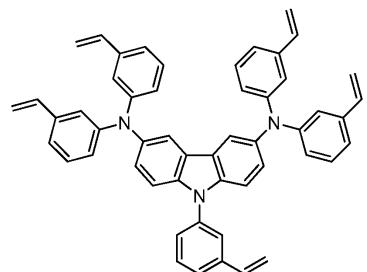
부가적 특정 화합물

[0134]

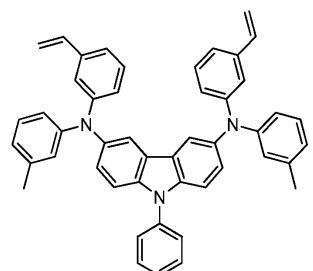
부가적 특정 정공 수송 화합물이 아래 제시된다 (C_6H_{13} 기가 아래에서 대표로서 제시되며, 이는, 예를 들어 임의의 R 기, 예컨대 선형 또는 분지형 또는 시클릭을 포함한 C4 내지 C20 알킬 기일 수 있음):



NPB

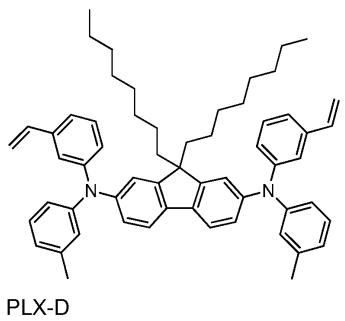


PLX-E

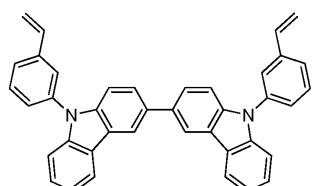


PLX-F

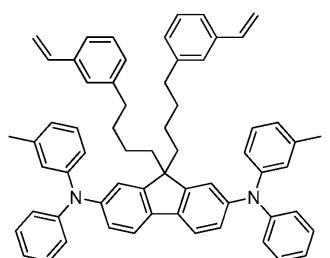
[0135]



PLX-D

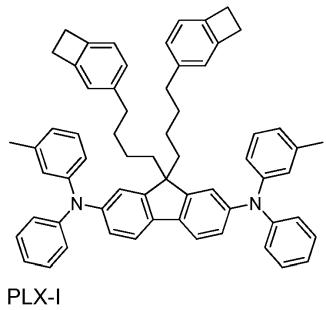


PLX-G

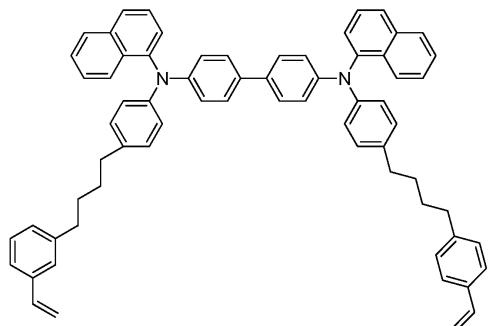


PLX-H

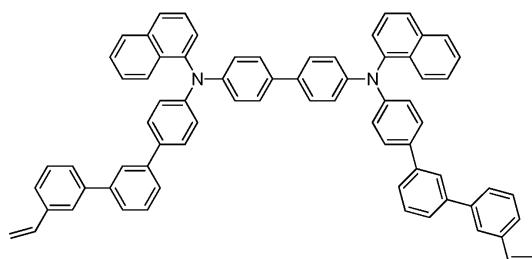
[0136]



PLX-I

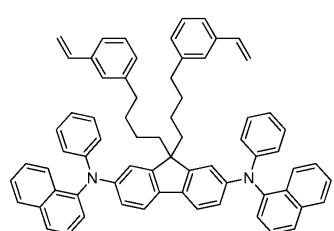
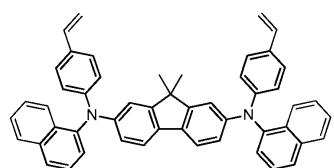
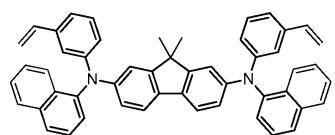
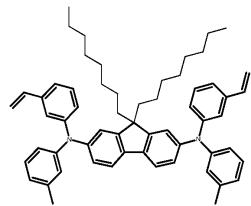


PLX-AA

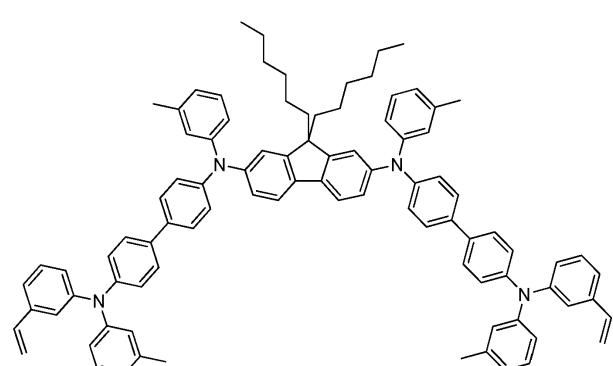
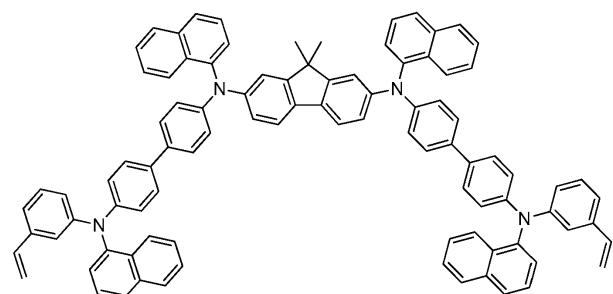
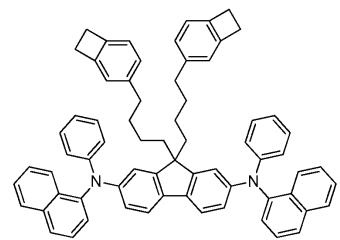


PLX-BB

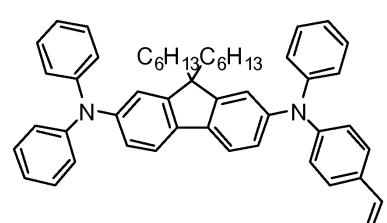
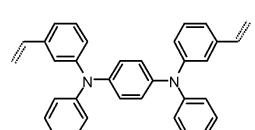
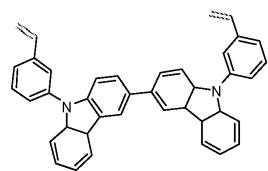
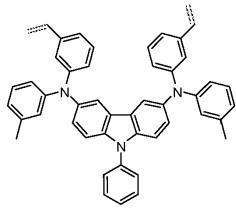
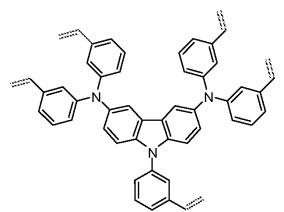
[0137]



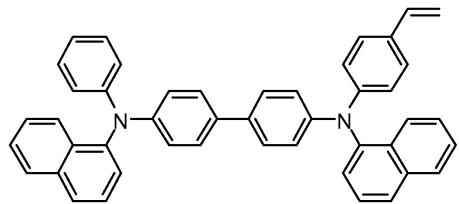
[0138]



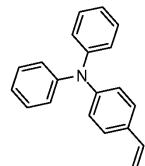
[0139]



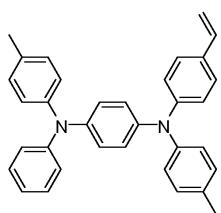
[0140]



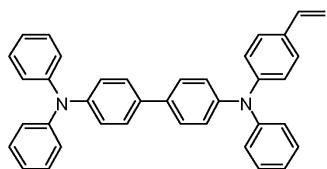
PLX-WW



PLX-VV

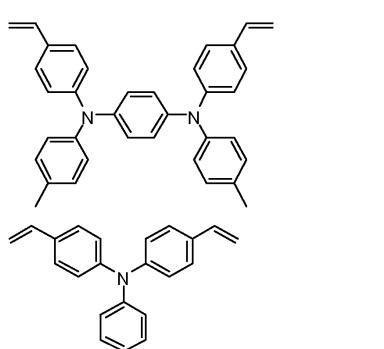
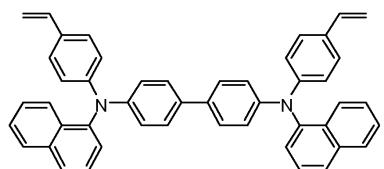
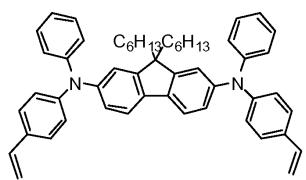
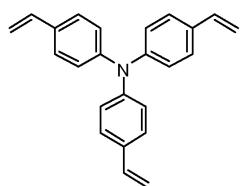
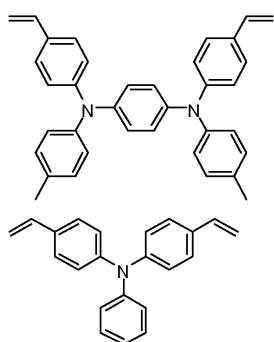


PLX-UU

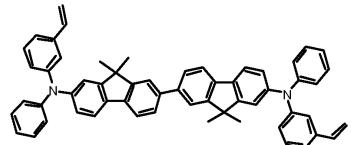
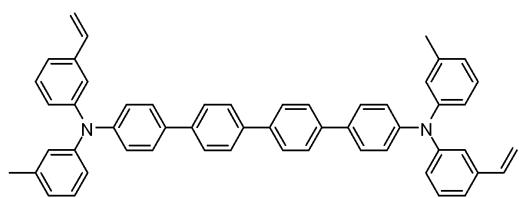
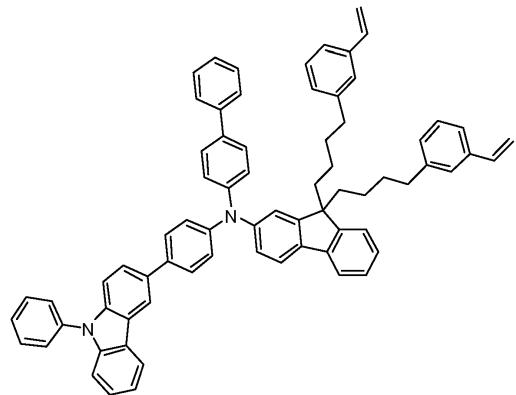
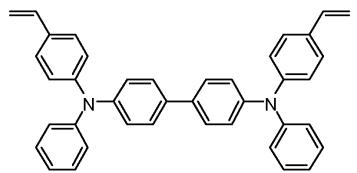


PLX-TT

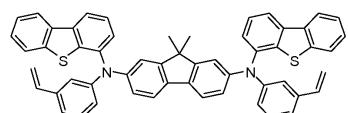
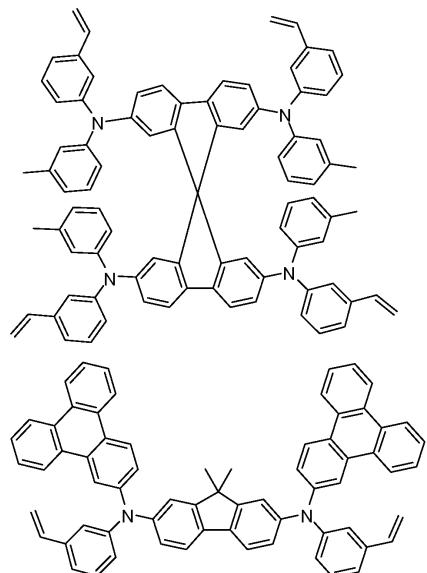
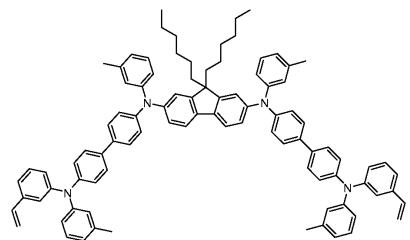
[0141]



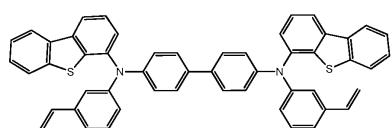
[0142]



[0143]



[0144]



[0145]

파트 II

정공 수송 화합물의 혼합물

파트 II에서, 2종 이상의 정공 수송 화합물을 포함하는 조성물을 제조할 수 있다. 파트 I에서 기재된 바와 같은 화합물은 2원 혼합물을 비롯한 혼합물에서 사용하기 위해 선택될 수 있다. 그러나, 특히, 이러한 혼합물에서의 화합물에 있어서 예를 들어 코어는, 예를 들어 플루오렌, 페닐 또는 비페닐 모이어티를 포함할 수 있다. 특히, 플루오렌 코어가 혼합물에 있어서 중요하다. 혼합물의 신중한 제제화는 비-수성 HIL 층을 비롯한 HIL 층의 우수한 코팅을 제공할 수 있다.

예를 들어, 한 실시양태는 1종 이상의 제1 화합물 및 제1 화합물과 상이한 1종 이상의 제2 화합물을 포함하고, 여기서 1종 이상의 제1 화합물은 플루오렌 코어인 정공 수송 코어를 포함하고, 정공 수송 코어는 제1 아릴아민 기에 공유 결합되고 또한 제2 아릴아민 기에 공유 결합되고, 코어는 4개 이상의 탄소 원자를 포함하는 2개 이상의 가용화 기에 추가로 공유 결합되고, 가용화 기는 저항성 기로 임의로 치환되며; 1종 이상의 제2 화합물은 플루오렌 코어인 정공 수송 코어를 포함하고, 정공 수송 코어는 제1 아릴아민 기에 공유 결합되고 또한 제2 아릴아민 기에 공유 결합되고, 제2 화합물은 제1 아릴아민 기, 제2 아릴아민 기 또는 둘 다에 결합될 수 있는 1개

이상의 저항성 기를 추가로 포함하며; 제1 및 제2 화합물의 분자량은 약 5,000 g/mol 이하인 조성물을 제공한다.

[0150] 제1 및 제2 화합물의 상대적 질량 비

제1 및 제2 화합물의 상대적 질량 비는 특정 적용분야에 적합하게 할 수 있다. 예를 들어, 한 실시양태에서, 제1 및 제2 화합물의 상대량은 각각 약 99:1 내지 약 1:99 중량비이다. 또 다른 실시양태에서, 제1 및 제2 화합물의 상대량은 각각 약 90:10 내지 약 10:90 중량비이다. 또 다른 실시양태에서, 제1 및 제2 화합물의 상대량은 각각 약 80:20 내지 약 20:80 중량비이다. 또 다른 실시양태에서, 제1 및 제2 화합물의 상대량은 각각 약 70:30 내지 약 30:70 중량비이다. 또 다른 실시양태에서, 제1 및 제2 화합물의 상대량은 각각 약 60:40 내지 약 40:60 중량비이다.

[0152] 한 실시양태에서, 제1 및 제2 화합물의 상대량은 각각 약 20:80 내지 약 40:60 중량비이다.

[0153] 한 실시양태에서, 제1 및 제2 화합물의 상대량은 각각 약 99:1 내지 약 80:20 중량비이다.

[0154] 한 실시양태에서, 제1 및 제2 화합물의 상대량은 각각 약 40:60 내지 약 60:40 중량비이다.

[0155] 한 실시양태에서, 제1 및 제2 화합물의 상대량은 각각 약 80:20 내지 약 60:40 중량비이다.

[0156] 제1 및 제2 아릴아민 기의 대칭

한 실시양태에서, 제1 화합물에 있어서 제1 및 제2 아릴아민 기는 동일한 기이다. 한 실시양태에서, 제2 화합물에 있어서 제1 및 제2 아릴아민 기는 동일한 기이다. 한 실시양태에서, 제1 및 제2 아릴아민 기는 제1 및 제2 화합물에 있어서 상이하다.

[0158] 분자량

혼합물에 사용되는 정공 수송 화합물의 분자량 (g/mol)은 특정 적용분야에 적합하게 할 수 있고, 각각의 화합물에 대해 독립적으로 선택될 수 있다. 예를 들어, 한 실시양태에서, 제1 화합물의 분자량은 약 5,000 이하이고, 제2 화합물의 분자량은 약 5,000 이하이다. 또 다른 실시양태에서, 제1 화합물의 분자량은 약 3,000 이하이고, 제2 화합물의 분자량은 약 3,000 이하이다. 한 실시양태에서, 제1 화합물의 분자량은 약 2,000 이하이고, 제2 화합물의 분자량은 약 2,000 이하이다. 한 실시양태에서, 제1 화합물의 분자량은 약 1,000 이하이고, 제2 화합물의 분자량은 약 1,000 이하이다. 제1 및 제2 화합물의 분자량은, 예를 들어 약 100 이상, 또는 약 200 이상, 또는 약 300 이상, 또는 약 400 이상, 또는 약 500 이상일 수 있다.

[0160] 아릴아민 기의 개수

혼합물에서, 정공 수송 화합물은 제1 및 제2 아릴아민 기를 포함할 수 있다. 한 실시양태에서, 제1 화합물은 오직 2개의 아릴아민 기를 갖고, 제2 화합물은 오직 2개의 아릴아민 기를 갖는다. 또 다른 실시양태에서, 제1 또는 제2 화합물은 3, 4, 5 또는 심지어 6개 이상의 아릴아민 기를 갖는다. 제1 및 제2 아릴아민 기를 연결하는 코어는 제3, 제4, 제5 및 제6 또는 그 초과의 아릴아민 기를 포함할 수 있다.

[0162] 코어 플루오렌 상의 결합 부위

정공 수송 코어는 플루오렌 모이어티를 기반으로 할 수 있고, 플루오렌 치환기에 있어서 넘버링법은 당업계에 공지되어 있다. 한 실시양태에서, 제1 및 제2 화합물의 코어 플루오렌 기는 플루오렌 기의 2 및 7 위치에서 아릴아민에 결합되고, 코어 플루오렌 기는 9 위치에서 치환기 또는 가용화 기에 결합된다.

한 실시양태에서, 플루오렌 코어에 결합되는 2개의 치환기 또는 가용화 기는 동일한 기이다. 한 실시양태에서, 플루오렌 코어에 결합되는 2개의 치환기 또는 가용화 기는 상이한 기이다. 2개 이상의 치환기 또는 가용화 기는 서로 독립적으로 선택될 수 있다. 이는 예를 들어 C4 내지 C20 기일 수 있다.

[0165] 치환기 또는 가용화 기의 길이 - 제1 화합물

치환기 또는 가용화 기의 길이는 특정 적용분야에 적합하게 할 수 있다. 예를 들어, 제1 화합물에 있어서 2개의 치환기 또는 가용화 기는 4개 이상의 탄소 원자, 5개 이상의 탄소 원자, 또는 6개 이상의 탄소 원자, 또는 7개 이상의 탄소 원자, 또는 8개 이상의 탄소 원자를 포함할 수 있다. 치환기 또는 가용화 기는, 예를 들어 직쇄, 분지형 기, 또는 시클릭 기를 비롯한 C4-C20 기일 수 있다. 예에는 임의로 치환된 알킬 기가 포함된다. 이중 또는 삼중 결합을 포함하는 불포화 기가 존재할 수 있다.

[0167] 아릴아민 상의 저항성 기의 분포 - 제2 화합물

[0168] 한 실시양태에서, 제2 화합물은 제1 아릴아민 기에 결합되는 1개 이상의 저항성 기, 및 제2 아릴아민 기에 결합되는 1개 이상의 저항성 기를 포함한다.

[0169] 저항성 기의 유형

[0170] 한 실시양태에서, 저항성기는 가교결합 중합성기이다. 또 다른 실시양태에서, 저항성기는 에틸렌계 불포화기이다. 이는, 파라 또는 메타 치환된, 페닐에 결합되어 스티렌 단위를 생성하는 비닐을 비롯한 비닐일 수 있다.

[0171] 저항성 기의 유형 - 제2 화합물

[0172] 한 실시양태에서, 제2 화합물에 있어서 저항성기는 비닐이다. 한 실시양태에서, 제2 화합물에 있어서 저항성기는 페닐 고리에 공유 결합되어 스티렌 단위를 형성하는 비닐이다.

[0173] 아릴아민에 결합된 기의 유형

[0174] 한 실시양태에서, 아릴아민 기 중 1개 이상은 질소에 결합된 임의로 치환된 나프틸 기를 포함한다. 하나 이상의 실시양태에서, 아릴아민 기 중 1개 이상은 임의로 치환된 나프틸 기 및 질소에 결합된 임의로 치환된 페닐 기 둘 다를 포함한다.

[0175] 제1 및 제2 화합물의 용해도

[0176] 한 실시양태에서, 제1 화합물의 용해도는, 25°C에서 툴루엔 또는 다른 적합한 용매 중에 정공 수송 물질을 용해시켜 측정시, 0.1 mg/mL 이상, 또는 0.9 mg/mL 이상, 또는 2 mg/mL 이상일 수 있다.

[0177] 한 실시양태에서, 제1 화합물의 용해도는 25°C에서 툴루엔 또는 다른 적합한 용매 중에 정공 수송 물질을 용해시켜 측정시, 0.1 mg/mL 이상, 또는 0.9 mg/mL 이상, 또는 2 mg/mL 이상일 수 있다.

[0178] PLX-A를 포함한 실시양태 (실시예)

[0179] 한 실시양태에서, 제1 화합물에 있어서 가용화기는 저항성기로 치환되고, 제2 화합물에 있어서 코어는 4개 이상의 탄소 원자를 포함하는 2개 이상의 가용화기를 추가로 포함한다.

[0180] 한 실시양태에서, 제1 및 제2 화합물의 상대량은 각각 약 20:80 내지 약 40:60 중량비이다.

[0181] 한 실시양태에서, 제1 및 제2 화합물의 상대량은 각각 약 25:75 내지 약 35:65 중량비이다.

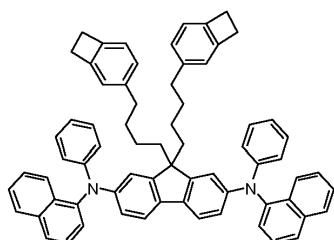
[0182] 한 실시양태에서, 제1 화합물의 저항성기는 벤조시클로부탄이다.

[0183] 한 실시양태에서, 제2 화합물에 있어서 코어는 8개 이상의 탄소 원자를 포함하는 2개 이상의 가용화기를 추가로 포함한다.

[0184] 한 실시양태에서, 제2 화합물에 있어서 가용화기는 저항성기를 포함하지 않는다.

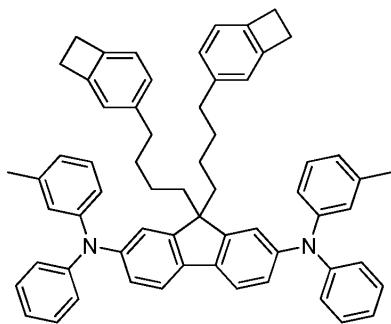
[0185] 한 실시양태에서, 제1 화합물 및 제2 화합물은 상이한 저항성기를 포함한다.

[0186] 한 실시양태에서, 제1 화합물을 하기 화학식으로 표시된다.



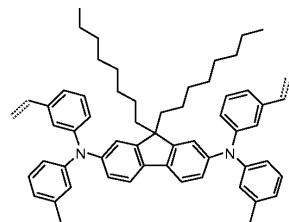
[0187]

[0188] 한 실시양태에서, 제1 화합물은 하기 화학식으로 표시된다.



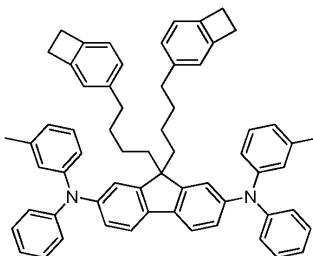
[0189]

[0190] 한 실시양태에서, 제2 화합물은 하기 화학식으로 표시된다.



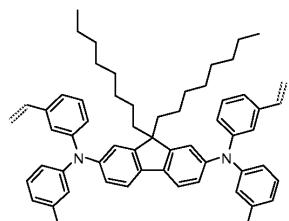
[0191]

[0192] 한 실시양태에서, 제1 화합물은 하기 화학식으로 표시되고,



[0193]

[0194] 제2 화합물은 하기 화학식으로 표시된다.



[0195]

[0196] 잉크 B를 포함한 실시양태 (실시예)

[0197] 한 실시양태에서, 제1 화합물에 있어서 코어의 가용화 기는 저항성 기로 비치환된다.

[0198] 한 실시양태에서, 제1 및 제2 화합물의 상대량은 각각 약 99:1 내지 약 80:20 중량비이다. 한 실시양태에서, 제1 및 제2 화합물의 상대량은 각각 약 95:5 내지 약 85:15 중량비이다.

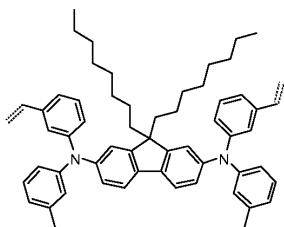
[0199] 한 실시양태에서, 제1 화합물에 있어서 저항성 기는 아릴아민 기 중 1개 이상 상에 있고, 비닐이다.

[0200] 한 실시양태에서, 제2 화합물에 있어서 코어는 C3, C2 또는 C1 기인 플루오렌에 결합된 기를 추가로 포함한다.

[0201] 한 실시양태에서, 제2 화합물에 있어서 저항성 기는 제1 및 제2 아릴아민에 결합되고, 페닐에 결합되어 파라-스티렌을 형성하는 비닐이다.

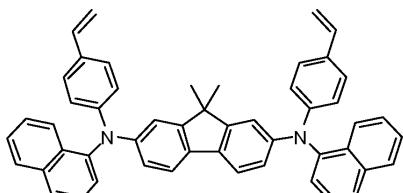
[0202] 한 실시양태에서, 제1 화합물은 코어에 결합된 저항성 기를 포함하지 않는다.

[0203] 한 실시양태에서, 제1 화합물은 하기 화학식으로 표시된다.



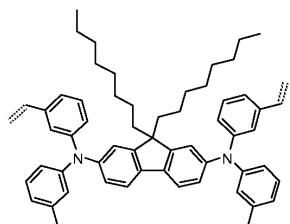
[0204]

[0205] 한 실시양태에서, 제2 화합물은 하기 화학식으로 표시된다.



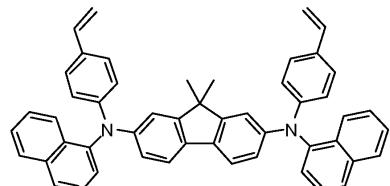
[0206]

[0207] 한 실시양태에서, 제1 화합물은 하기 화학식으로 표시되고,



[0208]

[0209] 제2 화합물은 하기 화학식으로 표시된다.



[0210]

[0211] 잉크 C를 포함한 실시양태 (실시예)

[0212] 한 실시양태에서, 제1 화합물에 있어서 가용화 기는 저항성 기로 치환되고, 제2 화합물에 있어서 코어는 4개 이상의 탄소 원자를 포함하는 2개 이상의 가용화 기를 포함하지 않는다.

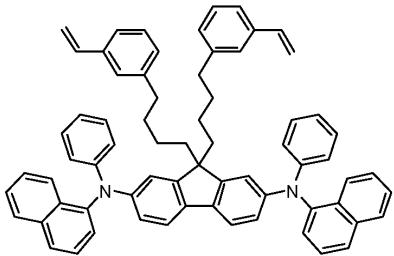
[0213] 한 실시양태에서, 제1 및 제2 화합물의 상대량은 각각 약 80:20 내지 약 20:80 중량비이다. 한 실시양태에서, 제1 및 제2 화합물의 상대량은 각각 약 60:40 내지 약 40:60 중량비이다.

[0214] 한 실시양태에서, 제1 화합물에 있어서 저항성 기는 비닐이다. 한 실시양태에서, 제1 화합물에 있어서 저항성 기는 페닐에 결합되어 스티렌 단위를 형성하는 비닐이다.

[0215] 한 실시양태에서, 제2 화합물에 있어서 코어는 C3, C2 또는 C1 기인 플루오렌에 결합된 기를 추가로 포함한다.

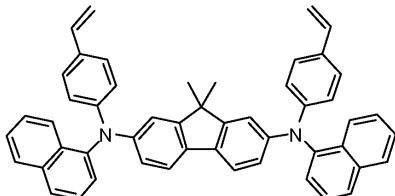
[0216] 한 실시양태에서, 제2 화합물에 있어서 저항성 기는 제1 및 제2 아릴아민에 결합되고, 페닐에 결합되어 파라-스티렌을 형성하는 비닐이다.

[0217] 한 실시양태에서, 제1 화합물은 하기 화학식으로 표시된다.



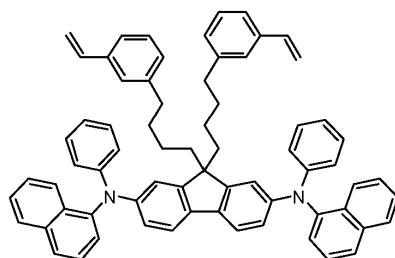
[0218]

[0219] 한 실시양태에서, 제2 화합물은 하기 화학식으로 표시된다.



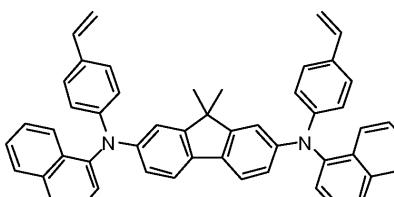
[0220]

[0221] 한 실시양태에서, 제1 화합물은 하기 화학식으로 표시되고,



[0222]

[0223] 제2 화합물은 하기 화학식으로 표시된다.



[0224]

[0225] 중합 활성화제

[0226] 파트 I 및 II의 화합물을 기반으로 하는 정공 수송 제제는 부가적 구성성분, 예컨대 중합 활성화제를 사용하여 적합하게 할 수 있다.

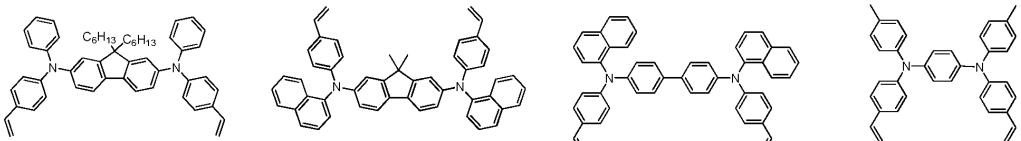
[0227] 한 실시양태에서, 파트 I의 화합물은 제1 화합물이고, 조성물은 제1 화합물과 상이한, 조성물에 있어서 중합 반응을 활성화시키는 1종 이상의 부가적 제2 화합물을 추가로 포함한다.

[0228] 한 실시양태에서, 파트 I의 화합물은 제1 화합물이고, 조성물은 제1 화합물과 상이한, 파라-스티렌 단위를 포함하는 1종 이상의 부가적 제2 화합물을 추가로 포함한다.

[0229] 한 실시양태에서, 파트 I의 화합물은 제1 화합물이고, 조성물은 제1 아릴아민 화합물과 상이한, 1종 이상의 부가적 제2 아릴아민 화합물을 추가로 포함하고, 여기서 제2 아릴아민 화합물은 오직 1개의 가교결합기를 갖는다.

[0230] 한 실시양태에서, 파트 I의 화합물은 제1 화합물이고, 조성물은 제1 아릴아민 화합물과 상이한, 1종 이상의 제2 아릴아민 화합물을 추가로 포함하고, 여기서 제2 아릴아민 화합물은 3개 이상의 가교결합기를 갖는다.

- [0231] 한 실시양태에서, 파트 I의 화합물은 제1 화합물이고, 조성물은 1종 이상의 제2 아릴아민 화합물을 추가로 포함하고, 제2 아릴아민 화합물은 제1 및 화합물에 비해 낮은 LUMO 및 낮거나 유사한 HOMO를 갖는다.
- [0232] 예를 들어, 2원 블렌드에 있어서의 한 실시양태에서, 조성물은 제1 및 제2 화합물과 상이한, 조성물에 있어서 중합 반응을 활성화시키는 1종 이상의 제3 화합물을 추가로 포함한다.
- [0233] 2원 블렌드에 있어서의 한 실시양태에서, 예를 들어 조성물은 제1 및 제2 화합물을 포함한, 파라-스티렌 단위를 포함하는 1종 이상의 제3 화합물을 추가로 포함한다.
- [0234] 스티렌 모이어티 상의 파라 위치에서 비닐 기를 갖는 활성화제 또는 화합물의 예를 하기 나타낸다.

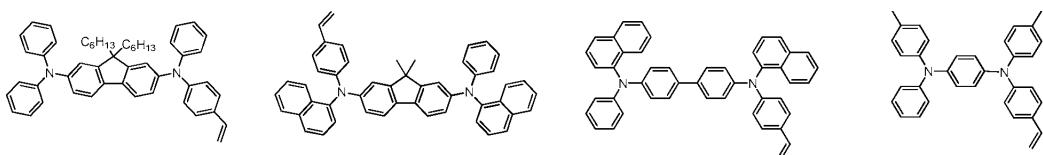


- [0235]
- [0236] 활성화제는 정공 수송 화합물을 기준으로, 예를 들어 20 중량% 이하, 또는 10 중량% 이하, 또는 5 중량% 이하의 양으로 사용할 수 있다.

[0237] 1개의 가교결합 기

- [0238] 또 다른 제제화 전략에서, 파트 I 및 II의 화합물을 기반으로 하는 제제에 있어서 가교결합도는 파라미터, 예컨대 필름 수축률을 제어하는데 도움이 되도록 적합하게 할 수 있다. 예를 들어, 한 실시양태에서, 조성물은 제1 및 제2 아릴아민 화합물과 상이한, 1종 이상의 제3 아릴아민 화합물을 추가로 포함하고, 여기서 제3 아릴아민 화합물은 오직 1개의 가교결합 기를 갖는다. 가교결합 모이어티는 스티렌에 대해 파라 위치의 비닐 기일 수 있다.

[0239] 예에는 다음이 포함된다.

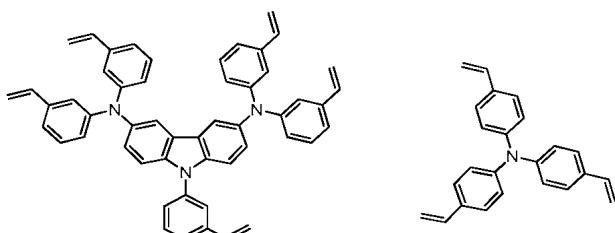


[0240]

- [0241] (다시 말하지만, 헥실 기는 대표일 뿐이며; 이는 예를 들어 임의의 R C4 내지 C20 기일 수 있음).

[0242] 3개 이상의 가교결합 기

- [0243] 또 다른 제제화 전략에서, 파트 I 및 II에서의 화합물을 기반으로 하는 제제의 가교결합도는 용매 내성의 증가를 비롯하여 용매 내성을 제어하기 위해 또한 적합하게 할 수 있다. 예를 들어, 한 실시양태에서, 조성물은 제1 및 제2 아릴아민 화합물과 상이한 1종 이상의 제3 아릴아민 화합물을 추가로 포함하고, 여기서 제3 아릴아민 화합물은 3개 이상의 가교결합 기, 또는 4개 이상의 가교결합 기, 또는 5개 이상의 가교결합 기를 갖는다. 가교결합 기는, 예를 들어 스티렌 단위의 비닐 기일 수 있다. 예에는 다음이 포함된다.



[0244]

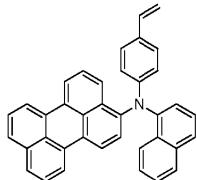
- [0245] 분자 단위 당 가교결합도를 적합시켜 목적하는 결과를 제공할 수 있다.

[0246] 안정화제

- [0247] 한 실시양태에서, 조성물은 1종 이상의 제3 아릴아민 화합물을 추가로 포함하고, 여기서 제3 아릴아민 화합물은 제1 및 제2 화합물에 비해 낮은 LUMO 및 낮거나 유사한 HOMO를 갖는다. 이러한 모이어티의 포함은 방사총으로

부터 정공 수송 층으로 누출된 모든 전자를 켄칭시키데 도움을 줄 수 있고, 따라서 전류로 인한 임의의 분해로부터 HTL을 안정화시킨다.

[0248] 안정화제의 예는 다음과 같다.



[0249]

[0250] 중합체의 배제

[0251] 조성물에는 가교결합전에 중합체 물질이 부재하거나 실질적으로 부재할 수 있다. 예를 들어, 조성물에는 문자량이 5,000 g/mol 이상인 물질이 부재 또는 실질적으로 부재할 수 있거나, 문자량이 10,000 g/mol 초과인 물질이 부재할 수 있다. 가교결합 전에 조성물은 보다 낮은 문자량, 예컨대 5,000 g/mol 미만, 또는 2,000 g/mol 미만, 또는 1,000 g/mol 미만의 문자량을 갖는 물질만을 포함할 수 있다. 중합체의 양은, 예를 들어 1 중량% 미만, 0.1 중량% 미만, 이하 0.01 중량% 미만일 수 있다.

[0252] 물질의 순도

[0253] 본원에 기재된 화합물 및 물질은 우수한 소자 성능을 가지기 위해서 일반적으로 가능한 최대로 정제되어야 한다. 예를 들어 불순물, 예컨대 금속 (예, Pd, Sn) 또는 할로겐 (예, Cl, Br)을 100 ppm 미만, 또는 80 ppm 미만, 또는 60 ppm 미만, 또는 40 ppm 미만, 또는 20 ppm 미만으로 감소시켜야 한다.

[0254] 정공 수송 화합물의 합성

[0255] 당업자는 코어 모이어티, 아릴아민 모이어티 및 저항성 기 또는 기들을 함께 연결하기 위해 유기 화학 반응을 이용할 수 있다. 합성은, 예를 들어 문헌 [March's Advanced Organic Chemistry, 6th Ed., Wiley, 2007], 및 또한 본원에 인용된 참고문헌에 기재되어 있다. 예를 들어, 정공 수송 화합물의 합성 계획은 도 10에 제시된다. HTL 합성에 있어서 주요 반응의 예에는 아미노화, 탈할로겐화, 탈보호 및 비티히 (Wittig) 반응이 포함된다. 부가적 합성 방법은 실시예에 제시된다.

[0256] 본원에 기재된 정공 수송 제제, 혼합물 및 화합물은 잉크, 필름, 및 소자로 추가 가공될 수 있다.

[0257] 파트 III

[0258] 잉크, 필름 및 소자의 제조 방법

[0259] 잉크 및 용매 시스템

[0260] 본원에 기재된 조성물은 고체로 사용되거나 잉크로서 액체 형태로 제제화될 수 있다. 따라서, 한 실시양태에서, 조성물은 잉크를 형성하기 위해 용매 시스템을 추가로 포함한다. 용매 시스템은 공지되어 있다. 예를 들어, WO 2010/093592 (천 (Cheon) 등)를 참고한다.

[0261] 잉크의 고체 함량은 특정 적용분야에 있어서 적합하게 할 수 있다. 한 실시양태에서, 조성물은 잉크를 형성하도록 용매 시스템을 추가로 포함하고, 여기서 잉크의 고체 함량은 용매의 0.1 w/w% 이상, 또는 용매의 0.3 w/w% 이상, 또는 용매의 1 w/w% 이상이다.

[0262] 용매 시스템은 1종의 용매, 2종의 용매 또는 3종 이상의 용매를 포함할 수 있다 (예, 용매 블렌드를 사용할 수 있음). 유기 용매를 사용할 수 있다. 한 실시양태에서, 용매 시스템은 용매로서 톨루エン을 포함한다.

[0263] 용매에는 중화 및 산화된 형태의 방향족 탄화수소가 포함될 수 있다. 중화 및 산화된 형태의 용매, 예컨대 테트라히드로푸란, 클로로포름, 또는 방향족 탄화수소를 사용할 수 있다. 부가적 용매에는 테트라히드로푸란, 클로로포름, 알킬화 벤젠, 할로겐화 벤젠, NMP, DMF, DMAc, DMSO, 메틸 에틸 케톤, 시클로헥사논, 클로로포름, 디클로로메탄, 아세톤, THF, 디옥산, 에틸 아세테이트, 에틸 벤조에이트, 에틸렌 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트, 또는 그의 조합이 포함된다.

[0264] 환경규제 준수를 위해, 1종 이상의 비할로겐화 용매를 선택할 수 있다. 할로겐화 용매는 실질적으로 또는 전적

으로 배제할 수 있다 (예, 총 용매 담체 부피 기준으로 10% 미만, 5% 미만, 1% 미만, 0.1% 미만으로 사용됨). 이러한 부가적 요소의 청량시, 예를 들어 문헌 [Cheremisoff, N.P., Industrial Solvents Handbook, 2nd Ed. (Marcel Dekker, New York, 2003)]; 문헌 [Ash, M, Handbook of Solvents, 2nd Ed. (Syapse Information Resources, 2003)]; 문헌 [Wypych, G., Handbook of Solvents (Chemical) (Noyes Publications, 2000)]; 문헌 [Hansen, C.M., Durkee, J. and Kontogeorgis, G, Hanson Solubility Parameters: A User's Handbook (Taylor and Francis, 2007)] (상기 모든 문헌의 전문이 참고로 포함됨)을 참고하는 것이 도움이 될 수 있다.

[0265] 고려되는 용매에는 에테르 (C_1-C_{10} 알킬 쇄로 임의로 치환됨), 예컨대 아니솔, 에톡시벤젠, 디메톡시 벤젠 및 글리콜 에테르, 예컨대: 에틸렌 글리콜 디에테르, 예컨대 1,2-디메톡시 에탄, 1,2-디에톡시 에탄, 1,2-디부톡시 에탄; 디에틸렌 글리콜 디에테르, 예컨대 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 디에틸 에테르; 프로필렌 글리콜 디에테르, 예컨대 프로필렌 글리콜 디메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 디에틸 에테르, 프로필렌 글리콜 디부틸 에테르; 디프로필렌 글리콜 디에테르, 예컨대 디프로필렌 글리콜 디메틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 디에틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 디부틸 에테르; 또한, 상기 언급된 에틸렌 글리콜 및 프로필렌 글리콜 에테르의 보다 고급의 유사체 (트리- 및 테트라-)가 포함될 수 있다.

[0266] 또 다른 용매, 예컨대 에틸렌 글리콜 모노에테르 아세테이트 및 프로필렌 글리콜 모노에테르 아세테이트를 고려 할 수 있고, 여기서 에테르는, 예를 들어 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, n-부틸, sec-부틸, tert-부틸, 시클로헥실로부터 선택될 수 있다. 또한, 상기 리스트의 보다 고급의 글리콜 에테르 유사체, 예컨대 디-, 트리- 및 테트라-. 예에는, 비제한적으로, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트, 2-에톡시에틸 아세테이트, 2-부톡시에틸 아세테이트가 포함된다.

[0267] 또 다른 가능한 용매에는 지방족 및 방향족 케톤, 예컨대 아세토닐 아세톤, 메틸 이소부틸 케톤, 메틸 이소부테닐 케톤, 2-헥사논, 2-펜타논, 아세토페논, 에틸 폐닐 케톤, 시클로헥사논, 시클로펜타논이 포함된다.

[0268] 부가적인 가능한 용매에는 N,N-디메틸 포름아미드, N,N-디메틸 아세트아미드, N-메틸 피롤리돈, 디메틸 술폭시드, 테트라메틸렌 술폭시드, 아세토니트릴, 벤조니트릴, 에틸렌 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트 등이 포함된다.

[0269] 다른 예에는 시클릭 에테르, 예컨대 테트라히드로피란 (THP)이 포함된다. 용매는 용매의 중합이 회피될 수 있도록 사용될 수 있다. 또 다른 예는 메톡시프로피오니트릴이다.

[0270] 잉크 특징, 예컨대 기판 습윤성, 용매 제거의 용이성, 점도, 표면 장력, 및 토출성을 개선시키기 위해 여러 비율로 1종 이상의 용매를 사용할 수 있다.

[0271] 대안적으로, 1종 초과의 용매, 예를 들어 제1 용매 및 제2 용매를 선택하는 것이 유용할 수 있다. 한 예에서, 용질은 제2 용매에서보다 제1 용매에서 높은 용해도를 가질 수 있다. 정공 수송 화합물은 또한 제1 용매에서보다 제2 용매에서 높은 용해도를 가질 수 있다. 용매는, 건조 단계에서 제2 용매보다 빠른 속도로 제1 용매가 제거될 수 있도록 선택할 수 있다.

[0272] 조성물의 반응되고 건조된 형태

[0273] 또한 본원에서는 조성물이 기재되며, 여기서 반응성 조성물은 부분 반응되거나 완전 반응된다. 예를 들어, 한 실시양태에서, 저항성 기는 중합성 기이고, 중합성 기가 반응된다. 한 실시양태에서, 조성물은 본원에 기재된 조성물의 제1 및 제2 화합물의 저항성 기의 반응으로 제조된다.

[0274] 조성물은 당업계에 공지된 방법으로 필름으로 전환될 수 있다. 따라서, 한 실시양태에서 저항성 기는 중합성 기이고, 중합성 기가 반응되고, 조성물은 박막의 형태이다.

[0275] 필름의 형성 방법

[0276] 코팅된 기판을 형성할 수 있다. 필름의 하나 이상의 층을 이미 존재하는 필름 또는 기판에 첨가할 수 있다. 예를 들어, 또 다른 실시양태는 정공 주입 층을 포함하는 기판을 제공하는 단계, 저항성 기를 포함하는 1종 이상의 정공 수송 물질을 포함하는 1종 이상의 잉크로 기판을 코팅하여 코팅된 기판을 형성하는 단계, 코팅된 기판을 가열하는 단계를 포함하는 방법을 제공한다. 정공 수송 물질은 본원에 기재된 1종 이상의 조성물을 포함 할 수 있다.

[0277] 한 실시양태에서, 잉크를 기판 상에 코팅하기 전에 잉크를 예비-가교결합시킨다. 한 실시양태에서, 잉크를 기

판 상에 잉크를 코팅하기 전에 잉크를 열 예비-가교결합시킨다. 한 실시양태에서, 잉크를 기판 상에 코팅하기 전에 잉크를 열 예비-가교결합시켜 젤을 형성한다. 한 실시양태에서, 잉크를 기판 상에 코팅하기 전에 잉크를 150°C 이상에서 열 예비-가교결합시켜 젤을 형성한다. 한 실시양태에서, 잉크를 기판 상에 코팅하기 전에 잉크를 UV 광 예비-가교결합시킨다.

- [0278] 한 실시양태에서, 코팅된 기판을 가열하기 전에 예비-가교결합을 유도하기 위해 코팅된 기판을 UV 광으로 처리한다.
- [0279] 한 실시양태에서, 코팅된 기판을 200°C 이상으로 가열한다. 한 실시양태에서, 코팅된 기판을 250°C 이상으로 가열한다.
- [0280] 필름의 품질은 광학 현미경으로 검사하여, 필름 결함, 응집물 및 비드의 형성, 필름의 디웨팅 (dewetting) 및 편慝을 확인할 수 있다.
- [0281] 한 실시양태에서 (비교예임), 가열 후 코팅된 기판은, 상부 정공 수송 층 필름이 디웨팅되는 하부 필름의 부분이 중간에 배치된 상부 층 상에 형성된 비드를 갖는 필름을 나타낸다 (광학 현미경에서).
- [0282] 한 실시양태에서, 가열 후 코팅된 기판은 하부에 놓인 정공 주입 층 상에 잘 부합되고 습윤되는, 결함이 없고, 평활하고 연속적인 필름을 나타낸다 (광학 현미경에서).
- [0283] 필름은 낮은 배율 및 높은 배율 모두에서 평가하여, 크고 작은 규모의 결함 모두의 존재를 격리하고 전체적으로 평활한 연속적인 코팅을 보장할 수 있다.
- [0284] 필름 형성은 드롭 코팅, 스판 코팅, 잉크젯 인쇄, 슬롯 다이 코팅, 노즐 인쇄, 스크린 인쇄 등을 비롯한 당업계에 공지된 방법으로 수행할 수 있다.
- [0285] 필름 특징규명
- [0286] 한 실시양태에서, 가열 후 코팅된 기판은 톨루엔 용매 세척에 안정하여 세척 전 초기 두께의 90% 이상을 유지한다. 한 실시양태에서, 가열 후 코팅된 기판은 톨루엔 용매 세척에 안정하여 세척 전 초기 두께의 95% 이상을 유지한다.
- [0287] 한 실시양태에서, 가열 후 코팅된 기판은 5-10분 동안의 톨루엔 침지에 안정하여 세척 전 초기 두께의 90% 이상을 유지하고, 초기 두께의 110% 초과의 두께의 증가를 보이지 않는다.
- [0288] 한 실시양태에서, 가열 후 코팅된 기판은 5-10분 동안의 톨루엔 침지에 안정하여 세척 전 초기 두께의 95% 이상을 유지하고, 초기 두께의 105% 초과의 두께의 증가를 보이지 않는다.
- [0289] 필름 품질 (평활도)은 원자력 현미경으로 평가할 수 있고, 필름은 5 nm 이하의 rms 조도를 나타낼 수 있다. AFM 현미경 사진은 나노규모에서의 우수한 필름 품질을 보장하는 것을 도울 수 있고, 또한 필름 형태 및 소자 성능에 대한 그의 효과를 이해하는 것을 돋는다.
- [0290] 기판에 침적된 필름 상에서, 다른 측정을 수행할 수 있으며, 예컨대 AC2를 사용하여 필름의 HOMO 에너지를 측정 할 수 있다. 흡수율 측정 (UV-VIS)을 수행하여 정공 수송 물질의 밴드갭을 계산할 수 있다. HOMO로부터 밴드갭을 차감해 LUMO를 추정할 수 있다. 또한 광발광 측정을 정공 수송 필름 상에 수행하여 그의 방출 특성을 연구할 수 있다.
- [0291] 한 실시양태에서, 코팅된 기판의 코팅은 200°C 미만, 또는 150°C 미만의 Tg를 나타낸다.
- [0292] 기판 및 정공 주입 층
- [0293] OLED 제작을 위한 용액 공정은 당업계에 공지되어 있다. 직교 용해도 원리를 이용할 수 있다. 특히, 정공 수송 화합물 및 제제를 정공 주입 층 (HIL) 물질 또는 필름 상부에 적용할 수 있다. 정공 주입 층은 물 또는 유기 용매에 가용성인 물질일 수 있다. 용액 공정은, 용액, 분산액, 애밀전 또는 다른 형태를 비롯한 액체 매질로부터의 물질 침착을 제공할 수 있다.
- [0294] 한 실시양태에서, 정공 주입 층은 수성 정공 주입 층이다. 예를 들어, HIL 층 물질은 물에 가용성일 수 있다.
- [0295] 한 실시양태에서, 정공 주입 층은 비-수성 정공 주입 층이다. 예를 들어, HIL 층 물질은 유기 용매에 가용성일 수 있다.
- [0296] 한 실시양태에서, 정공 주입 층은 중합체를 포함한다. 한 실시양태에서, 정공 주입 층은 공액 중합체를 포함한

다. 한 실시양태에서, 정공 주입 층은 폴리티오펜을 포함한다. 한 실시양태에서, 정공 주입 층은 1개 이상의 알콕시 치환기를 포함하는 폴리티오펜을 포함한다. 한 실시양태에서, 정공 주입 층은 술플화 폴리티오펜을 포함한다. 한 실시양태에서, 정공 주입 층은 중합체성 아릴아민을 포함한다. 한 실시양태에서, 정공 주입 층은 위치규칙적 폴리티오펜을 포함한다. 한 실시양태에서, 정공 주입 층은 물에 가용성인 공액 중합체를 포함한다. 한 실시양태에서, 정공 주입 층은 유기 용매에 가용성인 공액 중합체를 포함한다.

[0297] 예를 들어, 정공 주입 층은 하기 미국 특허 공개공보 (양수인: 플렉스트로닉스): 2006/0078761; 2008/0248313; 2009/0256117; 2009/0230361; 2010/0108954; 20100292399; 2010/0072462; 2010/0109000; 2011/0147725에 기재되어 있다 (상기 모든 문헌의 전문은 본원에 참고로 포함됨).

[0298] 수성 정공 주입 층의 예는 2008/0248313 (세샤드리 (Seshadri) 등)에 기재되어 있다.

[0299] 비-수성 정공 주입 층의 예는 2006/0078761 및 2009/0256117 (세샤드리 등)에 기재되어 있다. 예를 들어, HIL은 폴리(3,4-디알콕시티오펜)을 비롯한 3,4-이치환된 폴리티오펜을 기반으로 할 수 있다.

[0300] OLED 소자는 또한 방출 층 및 OLED 소자 분야에 공지된 다른 층으로 제작된다. 한 실시양태에서, 상기 방법은 코팅된 기판 상에 방출 층을 코팅하는 단계를 추가로 포함한다.

[0301] 한 실시양태에서, 잉크는 저항성 기를 포함하는 2종 이상의 정공 수송 물질을 포함한다. 한 실시양태에서, 잉크는 각각 상이한 저항성 기를 포함하는 2종 이상의 정공 수송 물질을 포함한다. 2개의 상이한 저항성 기를 필름 형성 동안 함께 기능하도록 적합하게 할 수 있다. 예를 들어, 보다 낮은 온도에서 반응시킬 수 있고, 보다 높은 온도에서 반응시킬 수도 있다. 일반적으로, 모든 또는 가능한 한 많은 저항성 기가 반응되도록 노력한다.

[0302] 소자 제작 및 특징규명

[0303] 소자는 당업계에 공지된 방법으로 제작할 수 있고, 당업계에 공지된 방법으로 특징규명할 수 있다.

[0304] 도 11에 예시된 바와 같이, 유기 발광 다이오드는, 예를 들어 다음과 같은 일련의 층을 포함할 수 있다.

[0305] - ITO: 투명 애노드, 통상적으로

[0306] - HIL: 전하 주입을 촉진시키기 위한 정공 주입 층

[0307] - HTL: 전하를 전달하는 정공 수송 층

[0308] - EML: 광이 방출되는 방사 층

[0309] - HBL: 전하 누출을 방지하기 위한 정공 차단 층

[0310] - ETL: 전하 주입을 촉진시키기 위한 전자 수송 층

[0311] - 캐소드

[0312] 층은, 가요성 또는 강성, 또는 유기 또는 무기 기판을 비롯한 기판으로 지지될 수 있다.

[0313] 층 및 소자의 부가적 예, 및 관련된 제조, 시험 및 사용 방법은, 예를 들어 미국 특허 공개 번호 2005/0184287; 2006/0032528; 2008/0286566; 2009/0159877; 2010/0187500; 2010/0187510; 2010/0207109; 2010/0213446; 2010/0244665; WO 07076146; WO 07079103; WO 07120143; WO 07145979; WO 08024378; WO 08024379; WO 08024380; WO 08106210; WO 08150872; WO 08150943; WO 09018009; WO 09052085; WO 09055532; WO 09067419; WO 09097377; WO 09140570에서 확인할 수 있다.

[0314] 적용분야

[0315] OLED는, 예를 들어 디스플레이 또는 조명 적용분야에 사용할 수 있다. 다른 적용분야는, 예를 들어 (1) 문헌 [Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials (Ed. H. Yerrin), 2008, Wiley-VCH], (2) 문헌 [Organic Light Emitting Devices: Synthesis, Properties, and Applications (Eds. Mullen, Scherf), 2006], (3) 문헌 [Organic Light Emitting Methods and Devices, (Li and Meng), 2007, CRC]에 기재되어 있다. 또한 OLED, OPV, OFET, 및 다른 적용분야에 있어서 문헌 [Shirota et al., Chem. Rev., 2007, 107, 953-1010]을 참고한다.

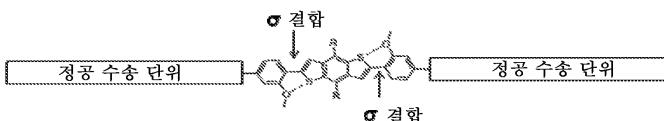
[0316] 미국 가출원 61/361,147로부터의 실시양태

[0317] 2010년 7월 2일 출원된 우선권 미국 가출원 61/361,147 (양수인: 플렉스트로닉스)에 보다 상세히 기재된, 정공

수송 물질을 포함하는 실시양태가 또한 본원에 또한 제공되고, 상기 우선권 가출원은 본원의 모든 목적 상 그 전문이 참고로 포함된다.

[0318]

예를 들어, 한 실시양태는, 분자량이 약 5,000 이하인 1종 이상의 정공 수송 화합물을 포함하고, 여기서 상기 화합물은 1개 이상의 황 원자 및 1개 이상의 산소 원자를 포함하며, 황 및 산소 원자는 황-산소 분자내 상호작용이 존재하도록 화합물 내에 위치하는 것인 조성물을 제공한다. 한 실시양태에서, 화합물은 1개 이상, 또는 2개 이상, 또는 4개 이상의 가교결합 기를 추가로 포함한다. 한 실시양태에서, 화합물은 1개 이상의 가교결합 기를 추가로 포함하고, 화합물은 가교결합된다. 한 실시양태에서, 화합물은 비닐, 퍼플루오로시클로부탄, 옥세탄, 실란, 또는 벤조시클로부텐 기인 1개 이상의 가교결합 기를 추가로 포함한다. 한 실시양태에서, 화합물은 에틸렌계 불포화를 포함하는 1개 이상의 가교결합 기를 추가로 포함한다. 한 실시양태에서, 화합물은 비닐인 1개 이상의 가교결합 기를 포함한다. 한 실시양태에서, 화합물은 스페이서 기를 이용하여 화합물에 임의로 연결되는 에틸렌계 불포화를 포함하는 1개 이상의 가교결합 기를 추가로 포함한다. 한 실시양태에서, 화합물은 스페이서 기를 이용하여 화합물에 임의로 연결되는 에틸렌계 불포화를 포함하는 1개 이상의 가교결합 기를 추가로 포함하며, 여기서 스페이서 기는 $-(\text{CH}_2)_n-$ 이고, n은 0-6이다. 한 실시양태에서, 화합물은 스페이서 기를 이용하여 화합물에 연결되는 에틸렌계 불포화를 포함하는 1개 이상의 가교결합 기를 추가로 포함하고, 여기서 스페이서 기는 $-(\text{CH}_2)_n-$ 이고, n은 1-6이다. 한 실시양태에서, 화합물은 1개 이상, 또는 2개 이상, 또는 4개 이상의 아릴아민 기를 포함한다. 한 실시양태에서, 화합물은 1개 이상의 아릴아민 기를 포함하고, 여기서 아릴아민 기는 카르바졸 기를 포함한다. 한 실시양태에서, 화합물은 1개 이상의 아릴아민 기를 포함하고, 여기서 아릴아민기는 3급 아릴아민이다. 한 실시양태에서, 화합물은 1개 이상, 또는 2개 이상의 티오펜 기를 포함한다. 한 실시양태에서, 화합물은 1개 이상의 벤조디티오펜 기를 포함한다. 한 실시양태에서, 화합물은 1개 이상의 벤조[1,2-b:4,5-b']디티오펜 기를 포함한다. 한 실시양태에서, 화합물은 2개 이상의 황 원자, 2개 이상의 산소 원자, 및 2개 이상의 황-산소 상호작용을 포함한다. 한 실시양태에서, 화합물은 임의로 치환된 아릴 고리로 4 및 8 위치에서 치환된 1개 이상의 벤조디티오펜 기를 포함한다. 한 실시양태에서, 화합물은 산소-함유 치환기를 포함하는 임의로 치환된 아릴 고리로 4 및 8 위치에서 치환된 1개 이상의 벤조디티오펜 기를 포함한다. 한 실시양태에서, 화합물은 B1-A-B2로 표시되고, 여기서 B1 및 B2는 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있다. 한 실시양태에서, 화합물은 B1-A-B2로 표시되고, 여기서 B1 및 B2는 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, A는 1개 이상의 벤조디티오펜 기를 포함하고, B1 및 B2는 각각 1개 이상의 아릴아민 기를 포함한다. 한 실시양태에서, 화합물은 B1-A-B2로 표시되고, 여기서 B1 및 B2는 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, A는 1개 이상의 벤조디티오펜 기를 포함하고, B1 및 B2는 각각 2개 이상의 아릴아민 기를 포함한다. 한 실시양태에서, 화합물은 B1-A-B2로 표시되고, 여기서 B1 및 B2는 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, A는 1개 이상의 벤조디티오펜 기를 포함하고, B1 및 B2는 각각 2개 이상의 아릴아민 기를 포함하고, B1 및 B2는 벤조디티오펜 기의 2 및 6 위치에서 벤조디티오펜 기에 연결된다. 한 실시양태에서, 화합물은 하기 화학식으로 표시된다.



[0319]

[0320]

한 실시양태에서, 황 및 산소는 3개의 탄소 원자에 의해 연결된다. 한 실시양태에서, 황 및 산소는 1개 이상의 시그마 결합을 포함한 3개 이상의 탄소 원자를 포함하는 연결 모이어티에 의해 연결된다. 한 실시양태에서, 화합물은 12개 이상, 또는 15개 이상의 벤젠 고리를 포함한다. 한 실시양태에서, 화합물은 12개 이상의 벤젠 고리, 2개 이상의 티오펜 고리 및 2개 이상의 질소 원자를 포함한다. 한 실시양태에서, 화합물은 15개 이상의 벤젠 고리, 2개 이상의 티오펜 고리 및 4개 이상의 질소 원자를 포함한다. 한 실시양태에서, 화합물은 유기 용매, 예컨대 툴루엔에 가용성이다. 한 실시양태에서, 화합물은 $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이상, 또는 $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이상, 또는 $7.64 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이상의 이동도를 보이거나, 화합물은 유기 용매에 가용성이고, 화합물은 $7.64 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이상의 이동도를 보인다. 한 실시양태에서, 황-산소 상호작용은 x-선 회절로 검출할 수 있다. 한 실시양태에서, 황-산소 상호작용은 NMR 방법으로 검출할 수 있다. 한 실시양태에서, 조성물은 1종 이상의 부가적인 상이한 정공 수송 화합물을 추가로 포함한다. 한 실시양태에서, 화합물의 분자량은 약 2,000 이하이다. 한 실시양태에서, 화합물의 분자량은 약 800 내지 약 2,000이다. 한 실시양태에서, 화합물은 약 -5.2 eV 내지 약 -5.7 eV의 이온화 전위를 갖는다. 한 실시양태에서, 화합물은 가교결합된 1개 이상의 가교결합 기를 포함하고, 조성물은 툴루엔에 대한 95% 용매 세척 내성을 나타낸다. 한 실시양태에서, 화합물은 각각의 단위가 2개의 아릴아민 기

를 포함하는 정공 수송 단위의 2 및 6 위치에 연결된 벤조디티오펜 코어를 포함하고, 여기서, 각각의 정공 수송 단위는 1개 이상의 가교결합 기로 추가로 관능화된다. 한 실시양태에서, 화합물은 각각의 단위가 1개의 아릴아민 기를 포함하는 정공 수송 단위의 2 및 6 위치에 연결된 벤조디티오펜 코어를 포함하고, 여기서, 벤조디티오펜은 4 및 8 위치에서 1개 이상의 가교결합 기로 관능화된다. 한 실시양태에서, 화합물은 가교결합된 1개 이상의 가교결합 기, 4개 이상의 아릴아민 기, 1개 이상의 벤조디티오펜 기를 포함하고, 분자량은 가교결합 전에 약 2,000 이하이고, 가교결합 전에 유기 용매에 가용성이고, 가교결합 후에 $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이상의 정공 이동도를 갖는다.

[0321] 또 다른 실시양태는, 1개 이상의 제1 티오펜 고리 모이어티 및 또한 1개 이상의 제1 벤젠 고리 모이어티를 포함하는 1종 이상의 화합물을 포함하고, 여기서 제1 티오펜 고리 모이어티는 티오펜 고리의 2 또는 5 위치에서 제1 벤젠 고리 모이어티에 공유 결합되어 제1 벤젠 고리 모이어티에 있어서의 티오펜 치환기를 형성하고, 제1 벤젠 고리 모이어티는 제1 벤젠 고리 모이어티의 티오펜 고리 치환기에 대해 오르토인 1개 이상의 산소 원자를 포함하고, 또한 제1 벤젠 고리 모이어티는 1개 이상의 아릴아민 기에 연결된 것인 조성물을 제공한다.

[0322] 또 다른 실시양태는, 분자량이 약 5,000 이하인 1종 이상의 아릴아민 정공 수송 화합물을 포함하고, 여기서 화합물은 티오펜 고리의 일부인 1개 이상의 황 원자 및 1개 이상의 산소 원자를 포함하고, 황 및 산소 원자는 황-산소 문자내 상호작용이 존재하도록 화합물 내에 위치하고, 화합물은 1개 이상의 가교결합 기를 추가로 포함하는 것인 조성물을 제공한다.

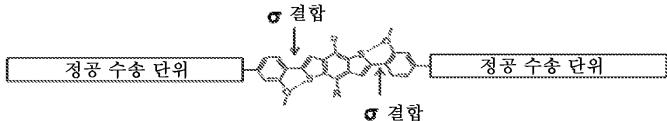
[0323] 또 다른 실시양태는, 1개 이상의 제1 티오펜 고리 모이어티를 포함하고, 또한 1개 이상의 제1 벤젠 고리 모이어티를 포함하는 1개 이상의 아릴아민 화합물을 포함하고, 여기서 제1 티오펜 고리 모이어티는 티오펜 고리의 2 또는 5 위치에서 제1 벤젠 고리 모이어티에 공유 결합되어 제1 벤젠 고리 모이어티에 있어서의 티오펜 치환기를 형성하고, 제1 벤젠 고리 모이어티는 제1 벤젠 고리 모이어티의 티오펜 고리 치환기에 대해 오르토인 1개 이상의 산소 원자를 포함하고, 또한 제1 벤젠 고리 모이어티는 1개 이상의 아릴아민 기에 연결되고, 화합물은 1개 이상의 가교결합 기를 추가로 포함하는 것인 조성물을 제공한다.

[0324] 또 다른 실시양태는, 분자량이 약 5,000 이하인 1종 이상의 정공 수송 화합물을 포함하는 조성물을 가교결합하여 제조되고, 여기서 화합물은 1개 이상의 황 원자 및 1개 이상의 산소 원자를 포함하고, 황 및 산소 원자는 황-산소 문자내 상호작용이 존재하도록 화합물 내에 위치하고, 화합물은 1개 이상의 가교결합 기를 추가로 포함하는 것인 조성물을 제공한다.

[0325] 또 다른 실시양태는, 1개 이상의 애노드, 1개 이상의 캐소드, 1개 이상의 광 방출 층, 1개 이상의 정공 수송 층을 포함하고, 여기서 정공 수송 층은 분자량이 약 5,000 이하인 1종 이상의 정공 수송 화합물을 포함하는 조성물을 가교결합하여 제조되는 조성물을 포함하고, 화합물은 1개 이상의 황 원자 및 1개 이상의 산소 원자를 포함하고, 황 및 산소 원자는 황-산소 문자내 상호작용이 존재하도록 화합물 내에 위치하고, 화합물은 1개 이상의 가교결합 기를 추가로 포함하는 것인 소자를 제공한다.

[0326] 또 다른 실시양태는, 분자량이 약 5,000 이하인 1종 이상의 정공 수송 화합물을 포함하는 조성물을 가교결합하여 제조되는 코팅 조성물을 포함하고, 여기서 화합물은 1개 이상의 황 원자 및 1개 이상의 산소 원자를 포함하고, 황 및 산소 원자는 황-산소 문자내 상호작용이 존재하도록 화합물 내에 위치하고, 화합물은 1개 이상의 가교결합 기를 추가로 포함하는 것인 코팅된 기판을 제공한다. 또 다른 실시양태는, 1종 이상의 용매, 분자량이 약 5,000 이하인 1종 이상의 정공 수송 화합물을 포함하고, 여기서 화합물은 1개 이상의 황 원자 및 1개 이상의 산소 원자를 포함하고, 황 및 산소 원자는 황-산소 문자내 상호작용이 존재하도록 화합물 내에 위치하고, 화합물은 1개 이상의 가교결합 기를 추가로 포함하는 것인 1종 이상의 조성을 제공한다. 또 다른 실시양태는, 1종 이상의 용매, 및 분자량이 약 5,000 이하인 1종 이상의 정공 수송 화합물을 포함하는 1종 이상의 잉크 조성을 제공하는 단계 (여기서 화합물은 1개 이상의 황 원자 및 1개 이상의 산소 원자를 포함하고, 황 및 산소 원자는 황-산소 문자내 상호작용이 존재하도록 화합물 내에 위치하고, 화합물은 1개 이상의 가교결합 기를 추가로 포함함), 기판 상에 조성을 코팅하는 단계, 1종 이상의 용매를 제거하는 단계, 가교결합시켜 코팅된 기판을 제공하는 단계를 포함하는 방법을 제공한다.

[0327] 또 다른 실시양태는 하기 화학식 I로 표시되는 1개 이상의 모이어티를 포함하는 조성물을 제공하고,



[0328]

[0329] 여기서 정공 수송 단위는 1개 이상의 가교결합 기를 추가로 포함한다. 한 실시양태에서, 화학식 I로 표시되는 모이어티의 가교결합된 형태를 포함하는 조성물이 제공된다.

[0330]

또 다른 실시양태는 분자량이 약 5,000 이하인 1종 이상의 정공 수송 화합물을 포함하고, 여기서 화합물은 2개 이상의 벤조디티오펜 모이어티, 및 벤조디티오펜 모이어티에 연결된 2개 이상의 플루오렌 모이어티를 포함하고, 화합물은 2개 이상의 황 원자 및 2개 이상의 산소 원자를 포함하고, 황 및 산소 원자는 황-산소 분자내 상호작용이 존재하도록 화합물 내에 위치하는 것인 조성물을 제공한다.

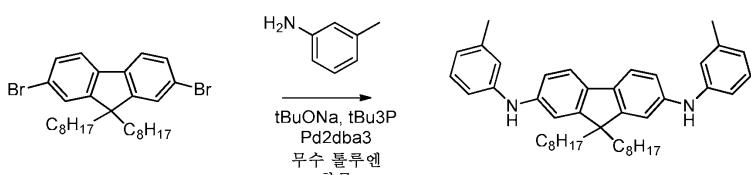
[0331] 이러한 화합물의 제조 방법 또한 우선권 가출원에 기재되어 있다.

실시예

[0333] 부가적 실시양태가 하기 실시예에 제공된다.

[0334] 실시예 1: PLX-D의 합성

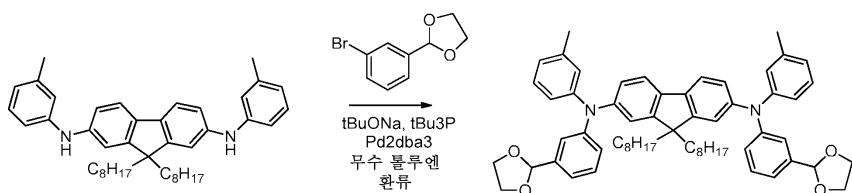
[0335] 9,9-디옥틸-N₂,N₇-디-m-톨릴-9H-플루오렌-2,7-디아민 (1)의 합성



[0336]

[0337] 질소하에서, 오븐에서 건조시킨 3구 등근 바닥 플라스크에 용매 디스펜서로부터 수득한 600 mL 무수 톨루엔, 50.0 g 9,9-디옥틸-2,7-디브로모플루오렌 및 23.7 mL m-톨루이딘을 첨가했다. 반응 혼합물을 30분 동안 강한 질소 흐름으로 탈기시킨 후, 43.81 g 나트륨 tert-부톡시드, 3.34 g 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) (Pd_2dba_3) 및 30 mL 무수 톨루엔 중 2.22 g 트리-tert-부틸 포스핀을 첨가했다. 반응 혼합물을 가열 환류했다. 3시간 후, 가열을 중단하고, 반응을 실온으로 냉각시켰다. 반응 혼합물을 셀라이트/실리카 젤 플러그를 통과시켜 여과했다. 생성물 (51.9 g)을, 제1 칼럼의 경우 헥산, 헥산 중 1% 그 후 3% 에틸 아세테이트를 사용하고, 제2 칼럼의 경우 동일한 용리액을 사용하여 플래시 크로마토그래피로 정제했다. 구조는 NMR로 확인했다.

[0338] 2의 합성



[0339]

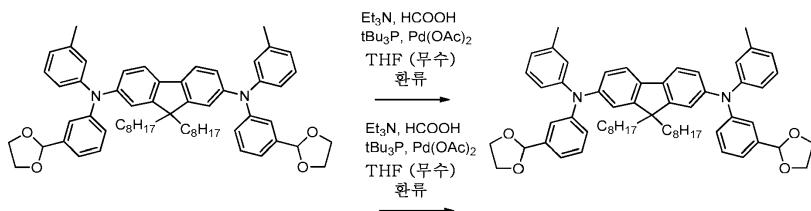
[0340] N₂,N₇-비스(3-(1,3-디옥솔란-2-일)페닐)-9,9-디옥틸-N₂,N₇-디-m-톨릴-9H-플루오렌-2,7-디아민 (2)의 합성

[0341]

질소하에서, 오븐에서 건조시킨 3구 등근 바닥 플라스크에 용매 디스펜서로부터 수득한 1000 mL 무수 톨루엔, 51.0 g 9,9-디옥틸-N₂,N₇-디-m-톨릴-9H-플루오렌-2,7-디아민 및 38.3 mL 2-(3-브로모페닐)-1,3-디옥솔란을 첨가했다. 반응 혼합물을 30분 동안 강한 질소 흐름으로 탈기시킨 후, 24.31 g 나트륨 tert-부톡시드, 3.09 g 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) (Pd_2dba_3) 및 40 mL 무수 톨루엔 중 2.05 g 트리-tert-부틸 포스핀을 첨가했다. 반응 혼합물을 가열 환류했다. 2시간 후, 가열을 중단하고, 반응을 실온으로 냉각시켰다. 반응 혼합물을 셀라이트/실리카 젤 플러그를 통과시켜 여과했다. 생성물 (61.7 g)을, 제1 칼럼의 경우 헥산 및 헥산 중 5% 에틸 아세테이트를 사용하고, 제2 칼럼의 경우 동일한 용리액을 사용하여 플래시 크로마토그래피로 정제했다.

구조는 NMR로 확인했다.

[0342] 3의 합성



[0343]

[0344] N2,N7-비스(3-(1,3-디옥솔란-2-일)페닐)-9,9-디옥틸-N2,N7-디-m-톨릴-9H-플루오렌-2,7-디아민의 탈할로겐화

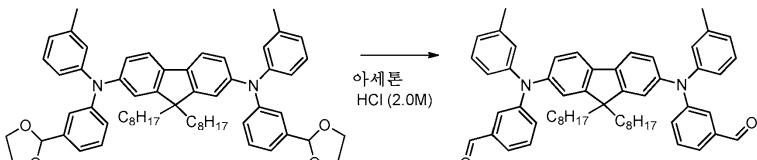
[0345] 질소하에서, 깨끗하고 건조한 등근 바닥 플라스크에 60.0 g N2,N7-비스(3-(1,3-디옥솔란-2-일)페닐)-9,9-디옥틸-N2,N7-디-m-톨릴-9H-플루오렌-2,7-디아민, 1000 mL 무수 THF, 92.79 mL 트리에틸아민 및 25.12 mL 포름산을 첨가했다. 반응 혼합물을 30분 동안 강한 질소 흐름으로 탈기시킨 후, 1.49 g 팔라듐 (II) 아세테이트 및 30 mL 톨루엔 중 2.02 g 트리-tert-부틸 포스핀을 첨가했다. 반응을 4시간 동안 가열 환류한 후, 열을 제거하고 반응을 실온으로 냉각시켰다. 반응 혼합물을 셀라이트/실리카 겔 플러그를 통과시켜 여과했고, 용매를 증발로 제거했다. 조 생성물을 진공하에서 건조시키고, 추가 정제없이 제2 탈할로겐화 반응을 수행했다.

[0346]

[0346] 질소하에서, 깨끗하고 건조한 등근 바닥 플라스크에 60.0 g N2,N7-비스(3-(1,3-디옥솔란-2-일)페닐)-9,9-디옥틸-N2,N7-디-m-톨릴-9H-플루오렌-2,7-디아민, 1000 mL 무수 THF, 92.79 mL 트리에틸아민 및 25.12 mL 포름산을 첨가했다. 반응 혼합물을 30분 동안 강한 질소 흐름으로 탈기시킨 후, 1.49 g 팔라듐 (II) 아세테이트 및 30 mL 톨루엔 중 2.02 g 트리-tert-부틸 포스핀을 첨가했다. 반응을 4시간 동안 가열 환류한 후, 열을 제거하고 반응을 실온으로 냉각시켰다. 반응 혼합물을 셀라이트/실리카 겔 플러그를 통과시켜 여과했다. 생성물 (34.0 g)을, 헥산, 헥산 중 10% 및 15% 에틸 아세테이트를 사용하여 플래시 크로마토그래피로 정제했다. 구조는 NMR로 확인했다.

[0347]

4의 합성



[0348]

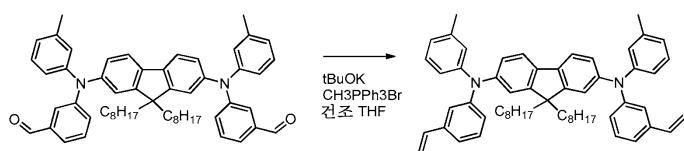
[0349] 3,3'-(9,9-디옥틸-9H-플루오렌-2,7-디일)비스(m-톨릴아잔디일)디벤즈알데히드의 합성

[0350]

[0350] 3구 등근 바닥 플라스크에, 34.0 g N2,N7-비스(3-(1,3-디옥솔란-2-일)페닐)-9,9-디옥틸-N2,N7-디-m-톨릴-9H-플루오렌-2,7-디아민 및 1000 mL 아세톤을 첨가했다. 189.5 mL 2 M 염산 용액을 첨가 깔때기를 통해 반응 혼합물에 천천히 첨가했다. 반응을 TLC로 모니터링했다. TLC로 반응이 완결된 것이 나타난 후, 용매를 증발로 제거했다. 1000 mL 에틸 아세테이트를 첨가하고, 반응 혼합물을 DI 수를 사용하여 추출했다 (3 x 750 mL). 합한 유기 층을 황산마그네슘 상에서 건조시켰다. 여과 후, 용매를 증발로 제거했다. 생성물 (27.8 g)을 수득하고, 이를 추가 정제없이 다음 반응에 사용했다. 구조는 NMR로 확인했다.

[0351]

5 (PLX-D)의 합성



[0352]

[0353] 9,9-디옥틸-N2,N7-디-m-톨릴-N2,N7-비스(3-비닐페닐)-9H-플루오렌-2,7-디아민의 합성

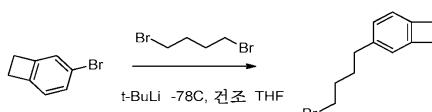
[0354]

[0354] 질소하에서, 오븐에서 건조시킨 3구 등근 바닥 플라스크에 500 mL 무수 THF, 11.95 g 칼륨 tert-부톡시드 및 36.82 g 메틸트리페닐포스포늄 브로마이드를 첨가했다. 혼합물을 30분 동안 교반했다. 500 mL 무수 THF 중 27.8 g 3,3'-(9,9-디옥틸-9H-플루오렌-2,7-디일)비스(m-톨릴아잔디일)디벤즈알데히드를 첨가 깔때기를 통해

30분에 걸쳐 반응 혼합물을 적가했다. 반응을 2시간 동안 교반한 후, 반응 용액을 셀라이트/실리카 젤 플러그를 통과시켜 여과하고, 용매를 증발로 제거했다. 생성물을 먼저 100% 헥산을 사용하고, 그 후 헥산 중 1% 에틸 아세테이트를 사용하여 플래시 크로마토그래피로 정제했다. 구조는 NMR로 확인했다. 최소량의 HPLC 아세톤 중에 칼럼 순수 고체를 용해시킨 후, HPLC 메탄올 중에서 침전시켜 추가적 정제를 수행하여 최종 생성물 (9.79 g)을 수득했다. 구조는 NMR로 확인했다.

[0355] 실시예 2: PLX-I의 합성

[0356] 6의 합성



[0357]

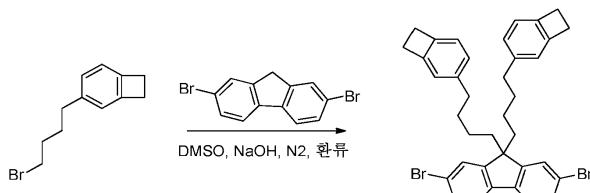
[0358] 3-(4-브로모부틸)비시클로[4.2.0]옥타-1(6),2,4-트리엔의 합성

[0359]

질소하에서, 첨가 깔때기 및 온도계가 장착된 오븐에서 건조시킨 3구 등근 바닥 플라스크에 500 mL 무수 THF 및 25.0 g 4-브로모벤조시클로부탄을 첨가했다. 반응 혼합물을 그 후 아세톤/드라이아이스 조 내에서 -73°C로 냉각시켰다. 161 mL tert-부틸리튬 (2 M)을 첨가를 통해 반응에 적가했고, 그 동안 온도를 -65°C 미만으로 유지했다. tert-부틸 리튬을 첨가한 후, 드라이아이스/아세톤 조를 제거하고 반응을 -20°C까지 가온시키고, 그 후 드라이아이스/아세톤 조 내에서 -73°C까지 냉각시켰다. 65.7 mL 1,4-디브로모부탄을 주사기를 통해 적가하여, 반응 온도가 -65°C 미만으로 유지되도록 했다. 반응을 밤새 실온으로 천천히 가온시켰다. 이소프로판을 (25 mL)을 첨가하여 반응을 켄칭시키고, 용매를 회전 증발로 제거했다. 에틸 아세테이트 (500 mL)를 첨가한 후, DI 수 (1000 mL x 2) 및 염수 (200 mL x 5)로 추출했다. 합한 유기 층을 무수 황산마그네슘 상에서 건조시키고, 용매를 증발로 제거했다. 과량의 출발 물질, 1,4-디브로모부탄을 90°C에서 전공 증류로 제거했다. 셀라이트/실리카 젤 플러그를 통과시켜 여과하여 24.1 g NMR 및 GC-MS 순수 생성물을 수득했다.

[0360]

7의 합성



[0361]

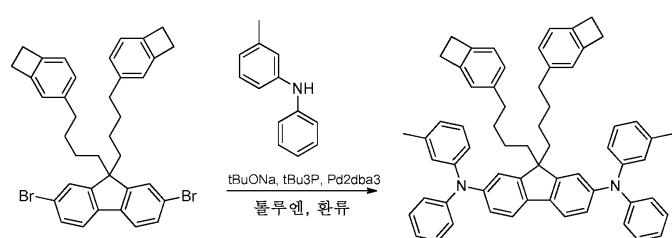
[0362] 9-(4-(비시클로[4.2.0]옥타-1(6),2,4-트리엔-3-일)부틸)-9-(4-(비시클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트리엔-3-일)부틸)-2,7-디브로모-9H-플루오렌의 합성

[0363]

질소하에서, 오븐에서 건조시킨 3구 등근 바닥 플라스크에 25.97 g의 2,7-디브로모플루오렌, 32.06 g 수산화나트륨, 1.33 g KI 및 300 mL 무수 DMSO를 첨가했다. 46 g 3-(4-브로모부틸)비시클로[4.2.0]옥타-1(6),2,4-트리엔 300 mL 무수 DMSO를 캐뉼러를 통해 첨가했다. 반응을 80°C로 가열했다. 4시간 후, DI 수 (10 mL)를 첨가하여 반응을 켄칭시켰다. 과량의 염을 여과로 제거했다. 500 mL 에틸 아세테이트를 첨가하고, DI 수 (3 x 300 mL) 및 염수 (3 x 300 mL)로 추출했다. 합한 유기 층을 무수 황산마그네슘 상에서 건조시켰다. 황산마그네슘을 여과로 제거하고 용매를 회전 증발로 제거했다. 생성물 (43 g)을, 헥산을 사용하여 플래시 크로마토그래피로 정제했다. 구조는 NMR로 확인했다.

[0364]

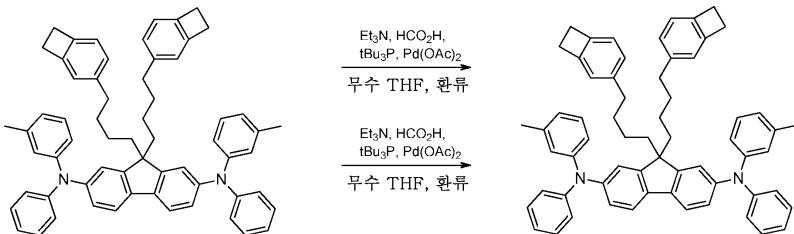
8 (PLX-I)의 합성



[0365]

[0366] 9-(4-(비시클로[4.2.0]옥타-1(6),2,4-트리엔-3-일)부틸)-9-(4-(비시클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트리엔-3-일)부틸)-N₂,N₇-디페닐-N₂,N₇-디-m-톨릴-9H-플루오렌-2,7-디아민의 합성

[0367] 질소하에서, 오븐에서 건조시킨 3구 등근 바닥 플라스크에 600 mL 무수 툴루엔, 14.3 g 9-(4-(비시클로[4.2.0]옥타-1(6),2,4-트리엔-3-일)부틸)-9-(4-(비시클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트리엔-3-일)부틸)-2,7-디브로모-9H-플루오렌 및 9.2 mL 3-메틸디페닐아민을 첨가했다. 반응 혼합물을 30분 동안 강한 질소 흐름으로 탈기시킨 후, 6.44 g 나트륨 tert-부록시드, 0.82 g 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) (Pd_2dba_3) 및 15 mL 툴루엔 중 0.54 g 트리-tert-부틸 포스핀을 첨가했다. 반응 혼합물을 가열 환류했다. 3시간 후, 가열을 중단하고, 반응을 실온으로 냉각시켰다. 반응 혼합물을 셀라이트/실리카 겔 플러그를 통과시켜 여과했다. 생성물 (13.1 g)을, 헥산, 헥산 중 1% 그 후 5% 에틸 아세테이트 용액을 사용하여 플래시 크로마토그래피로 정제했다. 구조는 NMR로 확인했다.



[0368]

[0369] 9-(4-(비시클로[4.2.0]옥타-1(6),2,4-트리엔-3-일)부틸)-9-(4-(비시클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트리엔-3-일)부틸)-N₂,N₇-디페닐-N₂,N₇-디-m-톨릴-9H-플루오렌-2,7-디아민의 탈할로겐화

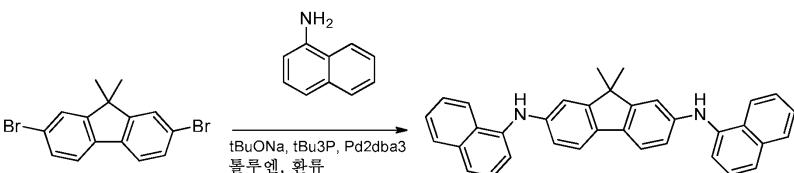
[0370] 질소하에서, 깨끗하고 건조한 등근 바닥 플라스크에 13.1 g 9-(4-(비시클로[4.2.0]옥타-1(6),2,4-트리엔-3-일)부틸)-9-(4-(비시클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트리엔-3-일)부틸)-N₂,N₇-디페닐-N₂,N₇-디-m-톨릴-9H-플루오렌-2,7-디아민, 500 mL 무수 THF, 21.6 mL 트리에틸아민 및 5.8 mL 포름산을 첨가했다. 반응 혼합물을 30분 동안 강한 질소 흐름으로 탈기시킨 후, 0.35 g 팔라듐 (II) 아세테이트 및 15 mL 툴루엔 중 0.47 g 트리-tert-부틸 포스핀을 반응 혼합물에 첨가했다. 반응을 4시간 동안 가열 환류한 후, 열을 제거하고 반응을 실온으로 냉각시켰다. 반응 혼합물을 셀라이트/실리카 겔 플러그를 통과시켜 여과하고, 용매를 증발기로 제거했다. 조 생성물을 추가적 정제없이 두번재 탈할로겐화시켰다.

[0371] 질소하에서, 깨끗하고 건조한 등근 바닥 플라스크에 13.1 g 9-(4-(비시클로[4.2.0]옥타-1(6),2,4-트리엔-3-일)부틸)-9-(4-(비시클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트리엔-3-일)부틸)-N₂,N₇-디페닐-N₂,N₇-디-m-톨릴-9H-플루오렌-2,7-디아민, 500 mL 무수 THF, 21.6 mL 트리에틸아민 및 5.8 mL 포름산을 첨가했다. 반응 혼합물을 30분 동안 강한 질소 흐름으로 탈기시킨 후, 0.35 g 팔라듐 (II) 아세테이트 및 15 mL 툴루엔 중 0.47 g 트리-tert-부틸 포스핀을 반응 혼합물에 첨가했다. 반응을 4시간 동안 가열 환류한 후, 열을 제거하고 반응을 실온으로 냉각시켰다. 반응 혼합물을 셀라이트/실리카 겔 플러그를 통과시켜 여과하고, 용매를 증발기로 제거했다. 생성물을 먼저 헥산을 사용하고, 그 후 헥산 중 1% 에틸 아세테이트를 사용하여 플래시 크로마토그래피로 정제했다. 구조는 NMR로 확인했다. 최소량의 HPLC 아세톤 중에 칼럼 순수 고체를 용해시킨 후, HPLC 메탄올 안으로 침전시켜 추가적 정제를 수행하여 최종 생성물 (12.38 g)을 수득했다. 구조는 NMR로 확인했다.

[0372]

실시예 3: PLX-C의 합성

[0373] 9의 합성



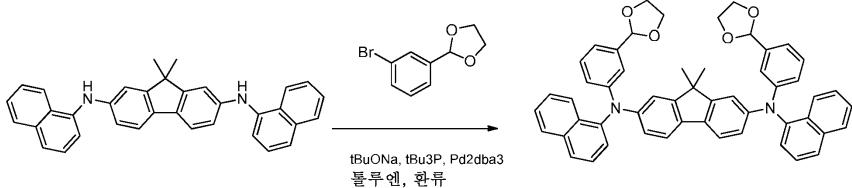
[0374]

[0375] 9,9-디메틸-N₂,N₇-디(나프탈렌-1-일)-9H-플루오렌-2,7-디아민의 합성

[0376] 질소하에서, 오븐에서 건조시킨 3구 등근 바닥 플라스크에 용매 디스펜서로부터 수득한 1000 mL 무수 툴루엔, 50.05 g 2,7-디브로모-9,9-디메틸-9H-플루오렌, 48.89 g 나프탈렌-1-아민을 첨가했다. 반응 혼합물을 30분 동

안 강한 질소 흐름으로 탈기시킨 후, 41.02 g 나트륨 tert-부톡시드, 5.21 g 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) (Pd_2dba_3) 및 15 mL 틀루엔 중 3.52 g 트리-tert-부틸 포스핀을 첨가했다. 반응 혼합물을 가열 환류했다. 3시간 후, 가열을 중단하고, 반응을 실온으로 냉각시켰다. 반응 혼합물을 셀라이트/실리카 겔 플러그를 통과시켜 여과했다. 조 생성물을 먼저, 초기에 헥산, 및 헥산 중 2.5% 그 후 5% 에틸 아세테이트를 사용하여 플래시 크로마토그래피로 정제했다. 최종 순수한 생성물을 승화시켜 정제했다. 구조는 NMR로 확인했다.

[0377] 10의 합성

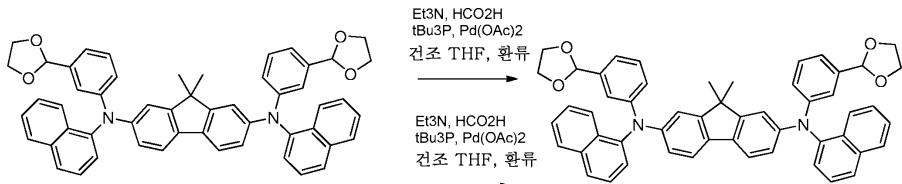


[0378]

[0379] N₂,N₇-비스(3-(1,3-디옥솔란-2-일)페닐)-9,9-디메틸-N₂,N₇-디(나프탈렌-1-일)-9H-플루오レン-2,7-디아민의 합성

[0380] 질소하에서, 오븐에서 건조시킨 3구 등근 바닥 플라스크에 500 mL 무수 디옥산, 5.8 g 9,9-디메틸-N₂,N₇-디(나프탈렌-1-일)-9H-플루오렌-2,7-디아민, 5.9 mL의 2-(브로모페닐)-1,3-디옥솔란을 첨가했다. 반응 혼합물을 30분 동안 강한 질소 흐름으로 탈기시킨 후, 3.25 g 나트륨 tert-부톡시드, 0.45 g 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) (Pd_2dba_3) 및 10 mL 틀루엔 중 0.30 g 트리-tert-부틸 포스핀을 첨가했다. 반응 혼합물을 가열 환류했다. 4시간 후, 가열을 중단하고, 반응을 실온으로 냉각시켰다. 반응 혼합물을 셀라이트/실리카 겔 플러그를 통과시켜 여과했다. 생성물 (4.1 g)을 초기에 헥산, 및 헥산 중 10% 그 후 30% 에틸 아세테이트를 사용하여 플래시 크로마토그래피로 정제했다.

[0381] 11의 합성



[0382]

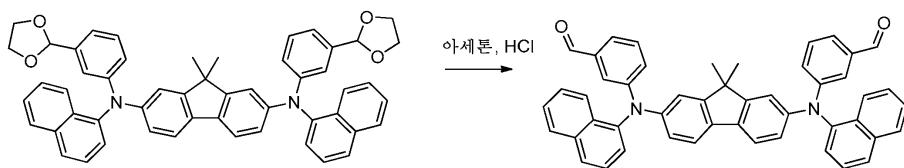
[0383] N₂,N₇-비스(3-(1,3-디옥솔란-2-일)페닐)-9,9-디메틸-N₂,N₇-디(나프탈렌-1-일)-9H-플루오렌-2,7-디아민의 탈할로겐화

[0384] 질소하에서, 깨끗하고 건조한 등근 바닥 플라스크에 8.0 g N₂,N₇-비스(3-(1,3-디옥솔란-2-일)페닐)-9,9-디메틸-N₂,N₇-디(나프탈렌-1-일)-9H-플루오렌-2,7-디아민, 500 mL 무수 THF, 14.43 mL 트리에틸아민 및 3.91 mL 포름산을 첨가했다. 반응 혼합물을 30분 동안 강한 질소 흐름으로 탈기시킨 후, 0.232 g 팔라듐 (II) 아세테이트 및 5 mL 틀루엔 중 0.314 g 트리-tert-부틸 포스핀을 첨가했다. 반응을 밤새 가열 환류한 후, 열을 제거하고 반응을 실온으로 냉각시켰다. 반응 혼합물을 셀라이트/실리카 겔 플러그를 통과시켜 여과하고, 용매를 증발기로 제거했다. 조 생성물을 추가 정제없이 두번째 탈할로겐화시켰다.

[0385] 질소하에서, 깨끗하고 건조한 등근 바닥 플라스크에 8.0 g N₂,N₇-비스(3-(1,3-디옥솔란-2-일)페닐)-9,9-디메틸-N₂,N₇-디(나프탈렌-1-일)-9H-플루오렌-2,7-디아민, 500 mL 무수 THF, 14.43 mL 트리에틸아민 및 3.91 mL 포름산을 첨가했다. 반응 혼합물을 30분 동안 강한 질소 흐름으로 탈기시킨 후, 0.232 g 팔라듐 (II) 아세테이트 및 5 mL 틀루엔 중 0.314 g 트리-tert-부틸 포스핀을 첨가했다. 반응을 밤새 가열 환류한 후, 열을 제거하고 반응을 실온으로 냉각시켰다. 반응 혼합물을 셀라이트/실리카 겔 플러그를 통과시켜 여과하고, 용매를 증발기로 제거했다. 조 생성물을 추가 정제없이 두번째 탈할로겐화시켰다.

[0386]

12의 합성



[0387]

[0388]

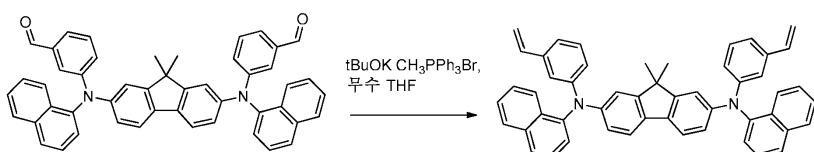
3,3'-(9,9-디메틸-9H-플루오렌-2,7-디일)비스(나프탈렌-1-일아잔디일)디벤즈알데히드의 합성

[0389]

3구 등근 바닥 플라스크에, 100 mL 아세톤 중 8.0 g N₂,N₇-비스(3-(1,3-디옥솔란-2-일)페닐)-9,9-디메틸-N₂,N₇-디(나프탈렌-1-일)-9H-플루오렌-2,7-디아민을 첨가했다. 41.1 mL 2 M 염산 용액을 첨가 깔때기를 통해 반응 혼합물에 천천히 첨가했다. TLC로 반응이 완결된 것이 나타난 후, 용매를 증발로 제거했다. 200 mL 에틸 아세테이트를 첨가하고, 반응 혼합물을 DI 수를 사용하여 추출했다 (4 x 200 mL). 유기 층을 황산나트륨 상에서 건조시켰다. 여과 후, 용매를 증발로 제거했다. 진공하에서 건조시킨 후 생성물 (6.9 g)을 수득하고, 추가 정제없이 다음 단계에 사용했다. 구조는 NMR로 확인했다.

[0390]

13 (PLX-C)의 합성



[0391]

[0392]

9,9-디메틸-N₂,N₇-디(나프탈렌-1-일)-N₂,N₇-비스(3-비닐페닐)-9H-플루오렌-2,7-디아민의 합성

[0393]

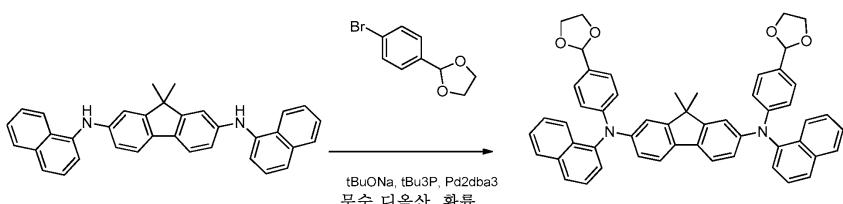
질소하에서, 오븐에서 건조시킨 3구 등근 바닥 플라스크에 500 mL 무수 THF, 3.51 g 칼륨 tert-부톡시드 및 10.80 g 메틸트리페닐포스포늄 브로마이드를 첨가했다. 혼합물을 10분 동안 교반했다. 250 mL 무수 THF 중 6.9 g 3,3'-(9,9-디메틸-9H-플루오렌-2,7-디일)비스(나프탈렌-1-일아잔디일)디벤즈알데히드를 30분에 걸쳐 반응 혼합물에 첨가 깔때기를 통해 첨가했다. 반응 용액을 셀라이트/실리카 젤 플러그를 통과시켜 여과하고, 용매를 회전 증발로 제거했다. 생성물을, 먼저 헥산, 및 헥산 중 1% 그 후 2% 에틸 아세테이트를 사용하여 플레이시 크로마토그래피로 정제했다. 구조는 NMR로 확인했다. 최소량의 HPLC 아세톤 중에 칼럼 순수 고체를 용해시킨 후, HPLC 메탄을 안으로 침전시켜 추가적 정제를 수행하여 최종 생성물 (1.57 g)을 수득했다. 구조는 NMR로 확인했다.

[0394]

실시예 4: PLX-B의 합성

[0395]

14의 합성



[0396]

[0397]

N₂,N₇-비스(4-(1,3-디옥솔란-2-일)페닐)-9,9-디메틸-N₂,N₇-디(나프탈렌-1-일)-9H-플루오렌-2,7-디아민의 합성

[0398]

질소하에서, 오븐에서 건조시킨 3구 등근 바닥 플라스크에 700 mL 무수 디옥산, 5.0 g 9,9-디메틸-N₂,N₇-디(나프탈렌-1-일)-9H-플루오렌-2,7-디아민 및 4.8 mL의 2-(4-브로모페닐)1,3-디옥솔란을 첨가했다. 반응 혼합물을 30분 동안 강한 질소 흐름으로 탈기시킨 후, 3.05 g 나트륨 tert-부톡시드, 0.38 g 트리스(디벤질리텐아세톤)디팔라듐(0) (Pd_2dba_3) 및 10 mL 톨루엔 중 0.26 g 트리-tert-부틸 포스핀을 첨가했다. 반응 혼합물을 가열 환류했다. 4시간 후, 가열을 중단하고, 반응을 실온으로 냉각시켰다. 반응 혼합물을 셀라이트/실리카 젤 플러그를 통과시켜 여과했다. 헥산, 및 헥산 중 5% 그 후 30% 이하의 에틸 아세테이트를 사용하여 플레이시 크로마토그래피로 정제하여 TLC 플레이트 상 3개의 스팟으로 생성물 (3.0 g)을 수득했다. NMR은 이것이 생성물 및 탈보호된

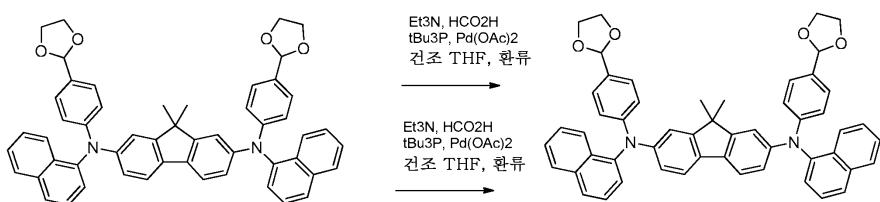
알데히드 부산물임을 제시하였다. 하기 재-보호된 반응을 수행했다.

[0399]

질소하에서, 딘-스타크(Dean-Stark)가 장착된 오븐에서 건조시킨 3구 등근 바닥 플라스크에 250 mL 툴루엔, 3.0 g 칼럼 정제 생성물, 4.6 mL의 에틸렌 글리콜 및 0.150 g의 p-톨루엔솔폰산 1수화물을 첨가했다. 반응 혼합물을 환류시킨 후, 딘 스타크 트랩을 낮 동안에 걸쳐 최대한 배수시키고, 밤새 완전히 채워 두었다. TLC 플레이트 상에 오직 1개의 스팟이 나타난 후, 가열을 중단하고, 반응을 실온으로 냉각시켰다. 반응 혼합물을 DI 수 (4 x 200 mL)로 추출하고, 합한 수성 층을 메틸 tert-부틸 에테르 (2 x 200 mL)로 추출했다. 합한 유기 층을 황산나트륨 상에서 건조시켰다. 황산나트륨을 여과로 제거하고, 용매를 증발로 제거했다. 조 생성물을 20 mL 아세톤 중에 용해시키고, 500 mL MeOH 안으로 침전시켰다. 여과하여 고체를 수득하고 진공하에서 건조시켜 2.42 g 생성물을 수득했다. 구조는 NMR로 확인했다.

[0400]

15의 합성



[0401]

[0402]

9 N₂,N₇-비스(4-(1,3-디옥솔란-2-일)페닐)-9,9-디메틸-N₂,N₇-디(나프탈렌-1-일)-9H-플루오렌-2,7-디아민의 탈 할로겐화

[0403]

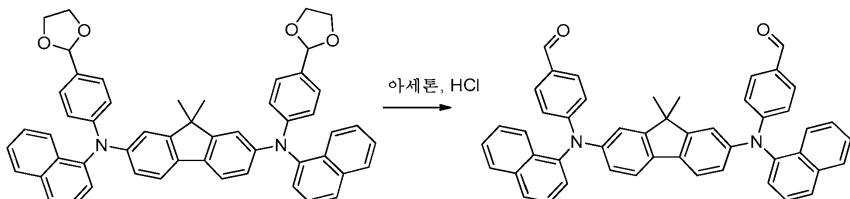
질소하에서, 깨끗하고 건조한 등근 바닥 플라스크에 2.4 g N₂,N₇-비스(4-(1,3-디옥솔란-2-일)페닐)-9,9-디메틸-N₂,N₇-디(나프탈렌-1-일)-9H-플루오렌-2,7-디아민, 250 mL 무수 THF, 4.36 mL 트리에틸아민 및 1.18 mL 포름산을 첨가했다. 반응 혼합물을 30분 동안 강한 질소 흐름으로 탈기시킨 후, 0.07 g 팔라듐 (II) 아세테이트 및 5 mL 툴루엔 중 0.095 g 트리-tert-부틸 포스핀을 첨가했다. 반응을 밤새 가열 환류한 후, 열을 제거하고 반응을 실온으로 냉각시켰다. 반응 혼합물을 셀라이트/실리카 젤 플러그를 통과시켜 여과하고, 용매를 증발기로 제거했다. 조 생성물을 추가 정제없이 두번째 탈할로겐화시켰다.

[0404]

질소하에서, 깨끗하고 건조한 등근 바닥 플라스크에 2.4 g N₂,N₇-비스(4-(1,3-디옥솔란-2-일)페닐)-9,9-디메틸-N₂,N₇-디(나프탈렌-1-일)-9H-플루오렌-2,7-디아민, 250 mL 무수 THF, 4.36 mL 트리에틸아민 및 1.18 mL 포름산을 첨가했다. 반응 혼합물을 30분 동안 강한 질소 흐름으로 탈기시킨 후, 0.07 g 팔라듐 (II) 아세테이트 및 5 mL 툴루엔 중 0.095 g 트리-tert-부틸 포스핀을 첨가했다. 반응을 밤새 가열 환류한 후, 열을 제거하고 반응을 실온으로 냉각시켰다. 반응 혼합물을 셀라이트/실리카 젤 플러그를 통과시켜 여과하고, 용매를 증발기로 제거했다. 조 생성물을 추가 정제없이 다음 탈보호 반응에 사용했다.

[0405]

16의 합성



[0406]

[0407]

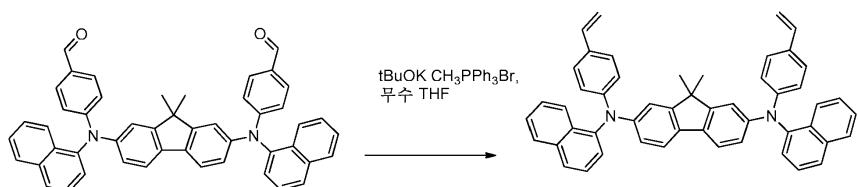
4,4'-((9,9-디메틸-9H-플루오렌-2,7-디일)비스(나프탈렌-1-일아잔디일))디벤즈알데히드의 합성

[0408]

3구	등근	바닥	플라스크에	2.42	g
N ₂ ,N ₇ -비스(4-(1,3-디옥솔란-2-일)페닐)-9,9-디메틸-N ₂ ,N ₇ -디(나프탈렌-1-일)-9H-플루오렌-2,7-디아민	250 mL				
아세톤	2 M	염산 용액	첨가		
20 mL			갈때기		
반응			반응		
완결			혼합물		
나타난			천천히		
후			첨가		
용매			했다.		
증발					
제거					
생성물	(1.7 g)				
핵산	및				
핵산	중				
5%	및				
15%	이하의				
에틸	아세테이트				
사용하여					
플래시					
크로마					
토그래피					
정제					
했다.					
구조는	NMR	로	확인	했다.	

[0409]

17 (PLX-B)의 합성



[0410]

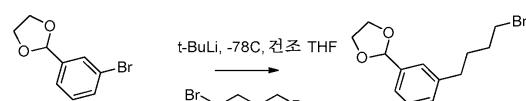
9,9-디메틸-N2,N7-디(나프탈렌-1-일)-N2,N7-비스(4-비닐페닐)-9H-플루오렌-2,7-디아민의 합성

[0411]

질소하에서, 오븐에서 건조시킨 3구 등근 바닥 플라스크에 175 mL 무수 THF, 0.91 g 칼륨 tert-부톡시드 및 2.78 g 메틸트리페닐포스포늄 브로마이드를 첨가했다. 혼합물을 10분 동안 교반했다. 125 mL 무수 THF 중 1.7 g 4,4'-(*(9,9-디메틸-9H-플루오렌-2,7-디일)*비스(나프탈렌-1-일아잔디일))디벤즈알데히드를 30분에 걸쳐 반응 혼합물에 첨가 깔때기를 통해 적가했다. 반응 용액을 셀라이트/실리카 젤 플러그를 통과시켜 여과하고, 용매를 회전 증발로 제거했다. 생성물 (0.95 g)을 100% 헥산 및 그 후 헥산 중 1% 에틸 아세테이트를 사용하여 플래시 크로마토그래피로 정제했다. 구조는 NMR로 확인했다.

[0412]

실시예 5:



[0413]

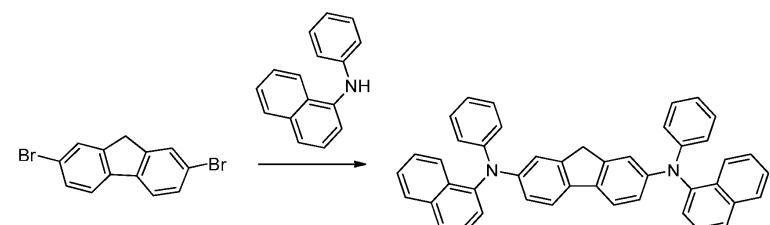
2-(3-(4-브로모부틸)페닐)-1,3-디옥솔란의 합성

[0414]

500 mL 첨가 깔때기, 저온 온도계 및 자석 교반 막대가 장착된 깨끗하고 건조한 2000 mL 등근 바닥 플라스크에 질소하에서 무수 테트라히드로포란 (800.0 mL)을 끓겨 넣었다. 2-(3-브로모페닐)-1,3-디옥솔란 (33.0 mL, 0.2183 mol)을 상기 플라스크에 주사기로 첨가했다. 반응 용기를 -65°C 미만의 온도가 달성될 때까지 드라이아이스/아세톤 조에 두었다. 그 후, 반응 혼합물을, 이 온도에서 교반 장치의 무결성을 확인하기 위해 550 rpm의 교반 속도에서 45분 동안 교반했다. tert-부틸리튬 용액 (257.0 mL, 0.4690 mol)을 캐뉼러를 사용해 첨가 깔때기로 끓긴 후, 온도가 절대로 -65°C 를 초과하여 상승되지 않도록 하면서 반응에 적가했다. 첨가 후, 반응을 30분 동안 교반했다. 그 후, 용기를 드라이아이스/아세톤 조로부터 제거하고, -20°C 의 온도로 가온시켰다. 그 후, -65°C 미만의 온도가 달성될 때까지 다시 용기를 드라이아이스/아세톤 조에 두었다. 1,4-디브로모부탄 (103.5 mL, 0.8740 mol)을 반응에 주사기를 통해 적가하여 현 온도를 유지했다. 첨가한 후, 이 온도에서 반응을 30분 동안 교반했다. 반응을 이후 12시간에 걸쳐 실온으로 천천히 가온시켰다. 가온시킨 후, 주사기를 통해 이소프로판올 (20.0 mL)을 첨가하여 반응을 켄칭시켰다.

[0415]

켄칭시킨 후, 70°C 의 최대 온도를 이용하여 회전 증발로 용매를 제거했다. 메틸 tert-부틸 에테르 (700.0 mL)를 첨가하고, 용액을 탈이온 수로 세척했다 (200.0 mL x 8). 유기 분획을 수집하고, 무수 황산나트륨 상에서 건조시켰다. 그 후, 셀라이트 층 상에서 진공 여과로 고체를 제거했다. 70°C 의 최대 온도를 이용하여 회전 증발로 용매를 제거했다. 그 후, 조 생성물을 4시간 동안 100°C 에서 진공 증류로 정제하여 대부분의 1,4-디브로모부탄을 제거했다. 용리액으로서 3% 에틸 아세테이트/97% 헥산을 사용하여 실리카 젤 상에서 자동 플래시 칼럼 크로마토그래피로 추가 정제를 수행했다. 이로써 NMR 및 GC-MS로 확인된 순수한 생성물을 수득했다.



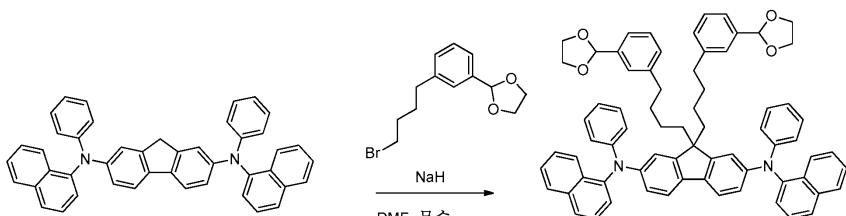
[0416]

N2,N7-디(나프탈렌-1-일)-N2,N7-디페닐-9H-플루오렌-2,7-디아민의 합성

[0417]

2-리터 3구 등근 바닥 플라스크에 무수 톨루엔 (1000 mL)을 캐뉼러를 이용해 첨가했다. 2,7-디브로모플루오렌

(50.0 g)을 상기 플라스크에 첨가한 후, 모두 용해될 때까지 교반했다. 그 후, N-페닐-1-나프탈아민 (81.14 g)을 첨가했다. 반응 용기를 30분 동안 강한 질소 흐름으로 퍼징한 후, 깔때기로 나트륨 tert-부톡시드 (44.5 g)를 첨가했다. 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) (5.65 g)을 반응에 첨가했다. 무수 톨루엔 (20 mL) 중 트리-tert-부틸 포스핀 (3.75 g)을 주사기를 통해 첨가했다. 반응을 2시간 동안 가열 환류하고, 반응 완결을 박층 크로마토그래피로 확인했다. 용기를 열로부터 제거하고, 실온으로 냉각시켰다. 반응 용액을 셀라이트/실리카 젤 플러그를 통과시켜 여과한 후, 용매를 회전 증발로 제거했다. 조 물질을 플래시 크로마토그래피로 먼저 정제한 후, 승화시켜 NMR 순수 생성물을 수득했다.

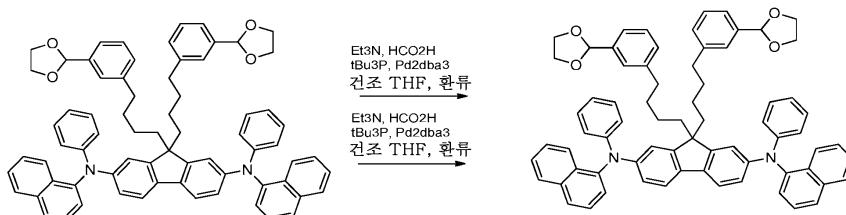


[0421]

[0422] 9,9-비스(4-(3-(1,3-디옥솔란-2-일)페닐)부틸)-N2,N7-디(나프탈렌-1-일)-N2,N7-디페닐-9H-플루오렌-2,7-디아민의 합성

[0423]

자석 교반 막대, 고온 온도계 및 첨가 깔때기가 장착된 1-리터 3구 등근 바닥 플라스크를 불활성 대기 글러브박스 안에 넣었다. 이 플라스크에 수소화나트륨 (0.63 g)을 채우고, 고무 격막으로 밀봉했다. 무수 N,N-디메틸 포름아미드 (DMF) (125 mL) 중 N2,N7-디(나프탈렌-1-일)-N2,N7-디페닐-9H-플루오렌-2,7-디아민 (5.00 g)의 용액을 불활성 대기 중에서 제조했다. 이 시점에서, 모든 장치를 불활성 대기 글러브박스로부터 제거했다. 미네랄 오일 베블러를 반응 플라스크에 부착했다. 그 후, 반응 용기를 냉수 조에 넣었다. N2,N7-디(나프탈렌-1-일)-N2,N7-디페닐-9H-플루오렌-2,7-디아민/무수 DMF 용액을 그 후 주사기를 통해 반응에 천천히 적가했다. 반응을 30분 동안 수조 내에서 교반했다. 그 후, 용기를 조로부터 제거하고 부가적 30분 동안 실온에서 교반했다. 무수 DMF (15 mL) 중 2-(3-(4-브로모부틸)페닐)-1,3-디옥솔란 (5.71 g)의 용액을 그 후 제조하고 주사기를 통해 반응에 적가했다. 반응을 1시간 동안 실온에서 교반한 후, 부가적 1시간 동안 80°C의 오일 조에 두었다. 반응 완결을 박층 크로마토그래피로 확인하고 열로부터 제거했다. 약간 얼은 DI 수 (400 mL)에 강하게 교반하면서 일부분씩 천천히 첨가하여 반응을 켄칭시켰다. 에틸 아세테이트 (100 mL)를 그 후 상기 플라스크에 첨가하고, 15분 동안 교반했다. 상기 혼합물을 2-리터 분리 깔때기 안으로 봇고, 또 다른 분량의 에틸 아세테이트 (100 mL)를 첨가했다. 수성 상을 에틸 아세테이트 (350 mL)로 다시 추출하고, 모든 유기 분획을 조합하고, DI 수 (3 x 350 mL)로 세척했다. 생성된 유기 분획을 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 고체를 중력 여과로 제거했다. 실리카 젤을 생성된 건조 용액에 첨가하고, 용매를 회전 증발로 제거하여 실리카에 흡착된 조 물질을 남겼다. 플래시 크로마토그래피를 용매 시스템으로서 에틸 아세테이트/헥산을 사용하여 수행했다. 최소량의 아세톤으로부터 저온의 메탄올 (2 x 950 mL) 안으로 침전시켜 추가 정제하여 NMR 순수 생성물을 수득했다.



[0424]

[0425] 9,9-비스(4-(3-(1,3-디옥솔란-2-일)페닐)부틸)-N2,N7-디(나프탈렌-1-일)-N2,N7-디페닐-9H-플루오렌-2,7-디아민의 첫번째 탈할로겐화

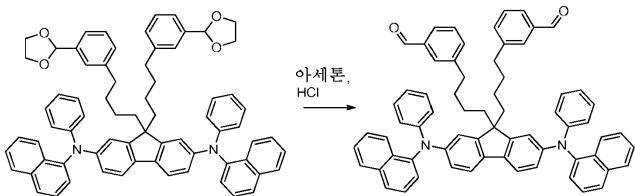
[0426]

1-리터 3구 등근 바닥 플라스크에 9,9-비스(4-(3-(1,3-디옥솔란-2-일)페닐)부틸)-N2,N7-디(나프탈렌-1-일)-N2,N7-디페닐-9H-플루오렌-2,7-디아민 (12.3 g)을 채웠다. 무수 테트라하이드로푸란 (THF) (500 mL)을 그 후 상기 플라스크에 첨가했다. 트리에틸아민 (17.0 mL) 및 포름산 (4.6 mL)을 그 후 주사기를 통해 반응에 첨가했다. 반응 용기를 30분 동안 강한 질소 흐름으로 퍼징했다. 팔라듐 (II) 아세테이트 (0.27 g)를 반응에 첨가했다. 무수 톨루엔 (10 mL) 중 트리-tert-부틸 포스핀 (0.36 g)을 그 후 주사기를 통해 첨가하고 반응을 가열 환류했다. 2시간 후, 반응을 열로부터 제거하고 실온으로 냉각시켰다. 반응 용액을 셀라이트 및 실리카

겔 플러그를 통과시켜 여과했다. 용매를 회전 증발로 제거했다.

[0427] 9,9-비스(4-(3-(1,3-디옥솔란-2-일)페닐)부틸)-N2,N7-디(나프탈렌-1-일)-N2,N7-디페닐-9H-플루오レン-2,7-디아민의 두번째 탈할로겐화

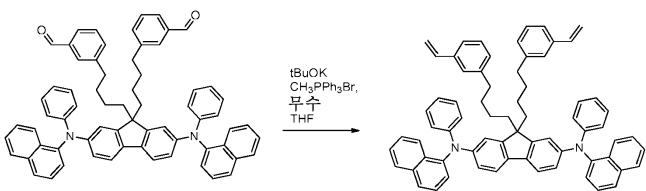
[0428] 1-리터 3구 등근 바닥 플라스크에 9,9-비스(4-(3-(1,3-디옥솔란-2-일)페닐)부틸)-N2,N7-디(나프탈렌-1-일)-N2,N7-디페닐-9H-플루오렌-2,7-디아민 (12.3 g)을 채웠다. 무수 테트라히드로푸란 (THF) (500 mL)을 그 후 상기 플라스크에 첨가했다. 트리에틸아민 (17.0 mL) 및 포름산 (4.6 mL)을 그 후 주사기를 통해 반응에 첨가했다. 반응 용기를 30분 동안 강한 질소 흐름으로 펴징했다. 팔라듐 (II) 아세테이트 (0.27 g)를 반응에 첨가했다. 무수 톨루엔 (10 mL) 중 트리-tert-부틸 포스핀 (0.36 g)을 그 후 주사기를 통해 첨가하고 반응을 가열 환류했다. 2시간 후, 반응을 열로부터 제거하고 실온으로 냉각시켰다. 반응 용액을 셀라이트 및 실리카겔 플러그를 통과시켜 여과했다. 용매를 회전 증발로 제거했다.



[0429]

[0430] 3,3'-(2,7-비스(나프탈렌-1-일(페닐)아미노)-9H-플루오렌-9,9-디일)비스(부탄-4,1-디일))디벤즈알데히드의 합성

[0431] 자석 교반 막대 및 첨가 깔때기가 장착된 1-리터 3구 등근 바닥 플라스크에 아세톤 (500 mL) 중 9,9-비스(4-(3-(1,3-디옥솔란-2-일)페닐)부틸)-N2,N7-디(나프탈렌-1-일)-N2,N7-디페닐-9H-플루오렌-2,7-디아민 (12.3 g)의 용액에 옮겨 넣었다. 염산 용액 (61.0 mL, 2.0 M)을 주사기를 통해 반응 플라스크 꼭대기에 있는 첨가 깔때기에 옮겨 넣었다. 산 용액을 강하게 교반하면서 반응에 적가했다. 산 첨가 후 부가적 30분 동안 반응을 교반했다. 반응 완결을 박층 크로마토그래피로 확인하고, 용매를 회전 증발로 제거했다. 에틸 아세테이트 (750 mL)를 생성된 혼합물을 첨가하고, 상기 용액을 DI 수 (5 x 200 mL)로 세척했다. 유기 분획을 수집하고 무수 황산마그네슘 상에서 건조시켰다. 고체를 중력 여과로 제거했다. 실리카겔을 용액에 첨가하고, 용매를 회전 증발로 제거하여 실리카에 흡착된 조 물질을 남겼다. 조 생성물을, 용리액으로서 에틸 아세테이트/헥산을 사용하여 플래시 칼럼 크로마토그래피로 먼저 정제했다. 생성된 물질을 최소량의 아세톤 중에 용해시키고, 저온의 메탄을 (3 x 750 mL) 안으로 침전시켰다. 진공 여과로 수집한 고체를 건조시키고 NMR로 순수한 생성물을 확인했다.



[0432]

[0433] N2,N7-디(나프탈렌-1-일)-N2,N7-디페닐-9,9-비스(4-(3-비닐페닐)부틸)-9H-플루오렌-2,7-디아민의 합성

[0434] 질소하에서 1-리터 3구 등근 바닥 플라스크에 무수 THF (400 mL), 나트륨 tert-부톡시드 (2.69 g), 메틸트리페닐포스포늄 브로마이드 (8.28 g)를 첨가했다. 반응 혼합물을 10분 동안 교반했다. 그 후, 무수 THF (15 mL) 중 3,3'-(2,7-비스(나프탈렌-1-일(페닐)아미노)-9H-플루오렌-9,9-디일)비스(부탄-4,1-디일))디벤즈알데히드 (7.12 g)를 첨가 깔때기를 통해 적가했다. 30분 후, 반응 혼합물을 셀라이트/실리카 겔 플러그를 통과시켜 여과했다. 용매를 증발로 제거했다. 플래시 크로마토그래피 (헥산 중 1-3% 에틸 아세테이트)로 정제하여 6.8 g NMR 순수 생성물을 수득했다. 생성물을 HPLC 등급 아세톤 중에 용해시키고, MeOH 안으로 침전시켜 최종 생성물 (6.32 g)을 수득했다.

[0435]

실시예 6: 잉크 제제

[0436] 잉크를 실험실 셀 소자 제작에 사용되는 톨루엔, 클로로벤젠 및 o-크실렌을 비롯한 일련의 유기 용매를 사용하여 제제화했다. 용매 중에 존재하는 임의의 잔여 산소를 제거하기 위해 무수 용매를 밤새 아르곤으로 펴징하고, 펴징한 용매를 그 후 HTL 잉크의 제제화에 사용했다. 모든 잉크는 질소 환경하 글러브 박스 내에서 제제화하고, 임의 유형의 광-분해 및 광-산화를 방지하기 위해 호박색 바이알 안에 저장하고 광에 대한 노출을

완전히 회피시켰다.

[0437] PLX-A로 지칭되는 잉크를 제제화하기 위해, HTL 물질 PLX-D 및 PLX-I를 70: 30 중량비로 블렌딩하고 1 중량/중량% 총 고체 함량으로 톨루엔 중에 용해시켰다. 두 분자를 칭량하고 바이알 내에서 혼합하고, 페징한 용매를 이후 첨가했다. 잉크 중에 물질을 용해시키기 위해 가열은 요구되지 않았다.

[0438] 잉크 B (하기)를 제제화하기 위해, 물질 PLX-D 및 PLX-B를 90:10 중량비로 블렌딩하고, 1 중량/중량% 총 고체 함량으로 톨루엔 중에 용해시켰다.

[0439] 잉크 C (하기)를 제제화하기 위해, 물질 PLX-L 및 PLX-B를 50:50 중량비로 블렌딩하고, 1 중량/중량% 총 고체 함량으로 톨루엔 중에 용해시켰다.

[0440] 실시예 7: 필름 형성

[0441] PLX-N으로 지칭되는 잉크를 PLX-D로부터 용액 중 열 중합으로 제조했다. 농축된 단량체 용액을 산소-부재 아르곤으로 페징한 톨루엔 중 30 중량% 총 고체으로 만들었다. 단량체 용액 및 교반 막대를 세척한 압력 반응기 안에 넣었다. 질소 글러브박스 내 150-155°C에서 모래조 안에서 반응을 가열했다. 반응을 13시간 동안 가열했고, 그 동안 젤이 형성되었다. 반응을 냉각시키고, 1% 총 고체으로 희석시키고 80°C로 다시 가열하여 모든 고체를 용해시켰다. 이 용액을 그 후 1 μm 유리 필터를 통과시켜 여과하여 0.32% 총 고체 잉크를 제공했다.

[0442] 상기 언급된 잉크, 예컨대 PLX-A의 필름 특성을 연구하기 위해, 잉크를 0.45 μm PTFE 필터를 사용하여 예비-여과한 후, 기판 위에 분배하고 정공 주입 층의 상부 상에 코팅했다.

[0443] 필름 연구

[0444] PLX-A의 HOMO는 -5.28 eV이고, 톨루엔 세척 후 약 100% 필름이 유지된다.

[0445] 잉크 B의 HOMO는 -5.36 eV이고, 톨루엔 세척 후 약 100% 필름이 유지된다.

[0446] 잉크 C의 HOMO는 -5.38 eV이고, 톨루엔 세척 후 약 100% 필름이 유지된다.

[0447] HTL 특징규명 (PLX-A)

파라미터	단위	값/평가
HOMO (AC2로부터)	eV	5.28
LUMO (계산)	eV	2.04
밴드갭 (흡수 스펙트럼으로부터)	eV	3.24
필름 용매 톨루엔에 내성	% 두께 변화	약 0 (약 100%의 필름이 유지됨)
첨도	cP	25°C에서 0.67 cP

[0448]

[0449] 실시예 8: 광학 현미경 검사 및 필름 품질

[0450] PLX-A에 있어서 500X의 광학 현미경 검사 이미지는 우수한 필름 품질 (도 1)을 나타내고, AFM으로부터의 근 평균 계곱 조도는 0.24 nm이었다.

[0451] 대조적으로, 소분자 HTL 물질 PLX-A를 NQ (NQ는 비-수성임) 기반 HIL의 상부 상에 어닐링할 때, 필름의 비딩 업 (beading up)이 관찰되었다 (도 2).

[0452] 이론에 제한되지 않으며, 문제는 Tg 및 보다 낮은 분자량에 좌우될 수 있다.

[0453] 실시예 9: 예비중합

[0454] Tg를 상쇄하고 응집물/비드 형성의 속도를 감소시키기 위해 예비중합 반응을 수행함으로써 물질의 분자량이 증가되었다. 예비중합은 3가지 접근법을 통해 수행했다:

[0455] 1) 열 예비 가교결합

[0456] HTL, PLX-D를 보다 높은 농도 (30 중량/중량%)로 산소-부재 아르곤으로 페징한 톨루엔 중에 용해시킨 후, 젤이 형성될 때까지 글러브 박스 안에 넣은 모래조 내 압력 반응기 안에서 150-155°C로 가열했다. 이러한 젤을 톨루

엔 중에 재용해시켜 표적 농도를 달성했다. 문자량이 증가할 수록 비딩 업 문제는 도 3의 현미경 사진에 제시된 바와 같이 성공적으로 해결되었다.

[0457] 2) 잉크 상의 UV 예비가교결합

HTL 화합물 W (상기 구조)를 산소 부재 톨루엔 중에 용해시켜 잉크를 제제화했다. HTL 잉크가 제조된 후, 잉크를 부분적 가교결합을 위해 UV 광에 노출시켰다. UV 노출 후, 잉크는 중점되고 이를 다시 표적 잉크 농도로 희석시켜 요구되는 필름 두께를 달성했다. 그 후, 잉크를 200°C에서 스피닝하고 어닐링했다. 500x에서의 광학 현미경 검사 영상은 우수한 필름 품질 (도 4)을 나타냈다. 동일한 실험을 또한 화합물 W 및 PLX-D의 블렌드에 실시하여 유사한 결과를 얻었다.

[0459] 3) 필름 상의 UV 예비가교결합

HTL PLX-D를 산소 부재 톤루엔 중에 용해시켜 잉크를 제제화했다. HTL 잉크를 HIL 상에 스피닝한 후, 필름을 UV 하에서 그 후 열 (200°C) 어닐링 하에서 어닐링했다. 500x에서의 광학 현미경 검사 영상은 우수한 필름 품질을 나타냈다 (도 5).

[0461] 실시예 10: 메타 대 파라, PLX-B 대 PLX-C

반응 속도, 즉 가교결합 속도와 비교하여 결정화 속도 (분자가 응집되는 친화도) 및 형태에 대한 영향을 조사하기 위해 필름 연구를 PLX-C 및 PLX-B를 사용하여 수행했다. 메타 대 파라 치환의 영향을 조사했다. PLX-C (파라)는 PLX-B (메타) 만큼 우수하게 수행되지 않았다 (각각 도 6 및 7 참고). 상이한 치환은 매우 상이한 필름 형성을 제공했다.

[0463] 실시예 11: 수명 시험

PLX-D 및 PLX-I의 혼합물을 포함하는 조성물을 제조했다. 수명 시험에 대한 영향을 측정하기 위해 두 구성성분의 중량비를 변화시켰다 (도 8 참고). PHOLED 소자에서 HTL 잉크 제제의 스크리닝을 기준으로 현 제제를 선택했고, 여러 블렌드의 상대적 수명 성능은 표 2 및 도 9에 나타내었다. (가속화 LT80 시험: 소자가 그의 회도 값의 80%로 열화되는데 요구되는 시간). 이러한 규모에서 기준 HTL은 0.7에서였다. 이러한 연구에서 70:30 비율이 소자에 있어서 최상의 수명을 제공했다.

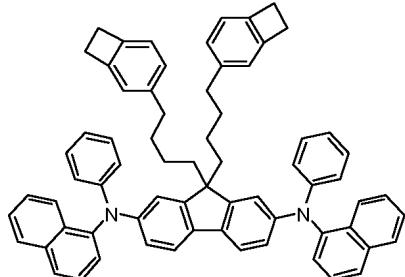
표 2

잉크*	어닐링 T (°C)	필름 형성
잉크 A	250	AQ
잉크 B	200	AQ/NQ
잉크 C	200	AQ/NQ

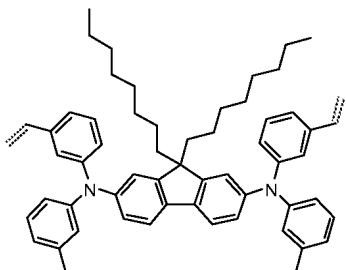
* 구조는 아래 추가로 기재됨

[0465]

[0466] 표 2에서, 잉크 A는 다음을 포함한다.



30 중량%



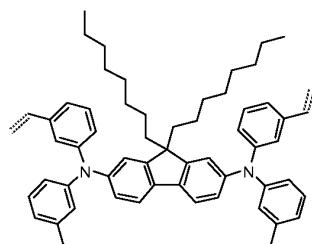
70 중량%

[0467]

[0468]

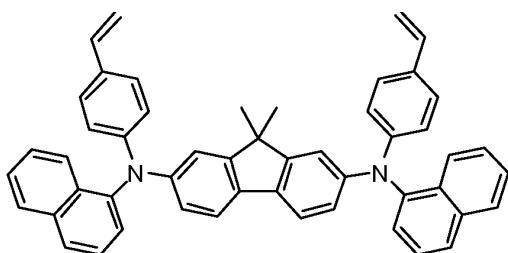
[0469]

잉크 B는 다음을 포함한다.



[0470]

90 중량%

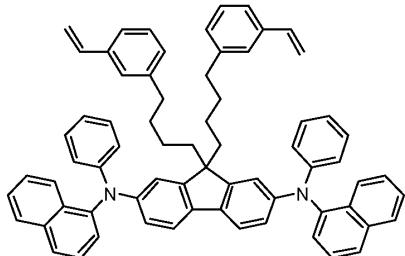


[0471]

10 중량%

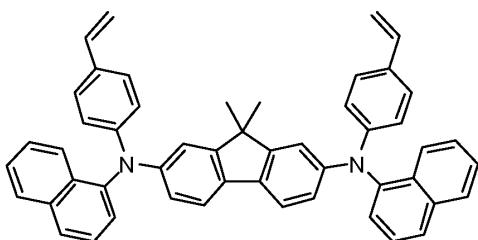
[0472]

잉크 C는 다음을 포함한다.



[0473]

50 중량%



[0474]

50 중량%

실시예 12: TLC로 측정되는 안정성 시험

[0476]

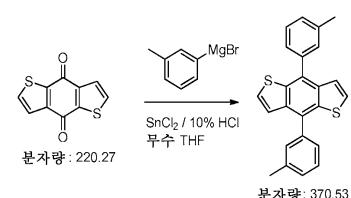
화합물 PLX-D 및 PLX-I의 상대적 안정성은 TLC 측정으로 측정했다. 고체 샘플을 글라브박스 내에서 호박색 바이알 안에 6주 (화합물 PLX-D) 및 7주 (PLX-I) 동안 저장했다. TLC 단일 스팟은 변질되지 않은 생성물만 있음을 나타냈다. 다수의 스팟이 있다면, 이는 변질이 일어났음을 나타낸다. 화합물 PLX-D는 2개의 스팟을 나타냈다 (보다 낮은 안정성). 화합물 PLX-I는 1개의 스팟을 나타냈다 (보다 높은 안정성).

[0477]

부가적 합성:

[0478]

실시예 13: 코어의 합성



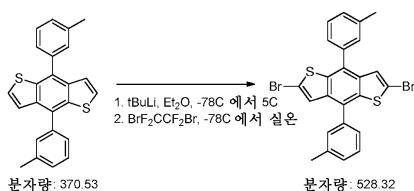
[0479]

4,8-디-m-톨릴벤조[1,2-b:4,5-b']디티오펜의 합성

[0481]

환류 응축기, 자석 교반 막대 및 어댑터가 있는 온도계가 장착된 깨끗하고 건조한 2000 mL 등근 바닥 플라스크를 준비하고, 펴징한 후 4,8-디히드로벤조[1,2-b:4,5-b']디티오펜-4,8-디온 (7.34 g, 0.0333 mol)을 채웠다. 무수 테트라하이드로푸란 (900.0 mL)을 그 후 캐뉼러를 이용해 상기 플라스크에 첨가하고, 교반을 개시했다. 열을 반응 용기에 적용하여 상기 물질을 용해시켰다. 반응 용기를 수조에 넣고, m-톨릴마그네슘 브로마이드 용액 (100 mL, 0.1000 mol)을 캐뉼러를 통해 첨가했다. 첨가 후, 용기를 수조로부터 제거하고 1시간 동안 가열 환류했다. 그 후 반응을 열로부터 제거하고 실온으로 냉각시키고, m-톨릴마그네슘 브로마이드 용액 (100 mL, 0.1000 mol)을 캐뉼러를 통해 첨가하고 반응을 다시 1시간 동안 가열 환류했다. 반응의 진행을 GC-MS로 모니터링하였고, 출발 물질이 존재하지 않았다. 반응을 후속하여 열로부터 제거하고 밤새 실온으로 냉각시켰다. 염산 (160.0 mL, 10%)/주석 (II) 클로라이드 (30.05 g, 0.1333 mol) 용액을 그 후 제조하고 주사기를 통해 반응에 첨가했다. 반응 용기를 1시간 동안 다시 가열 환류한 후, 열로부터 제거하고 실온으로 냉각시켰다. 용매를 회전 증발로 제거했다. 에틸 아세테이트 (500.0 mL) 및 조 혼합물이 거의 용해되었다. 부피를 DI H₂O (500 mL)로 1회 세척하고, 고체를 함유하는 유기 층을 수집했다. 고체를 진공 여과로 제거하고, 수집하고 고온의 메탄올 중에서 세척했다. 여과물을 무수 황산마그네슘 상에서 건조시키고, 여과하고 회전 증발로 용매를 제거했

다. 나머지 조 물질에 아세톤 (25.0 mL) 및 메탄올 (500.0 mL)을 첨가하고, 연화처리 중에 1시간 동안 가열 환류했다. 용액 중 생성된 고체를 진공-여과하고 수집했다. 정제 동안 수집된 모든 고체는 NMR 분광법으로 순수함을 확인했다.



[0482]

2,6-디브로모-4,8-디-*m*-톨릴벤조[1,2-*b*:4,5-*b'*]디티오펜의 합성

[0484]

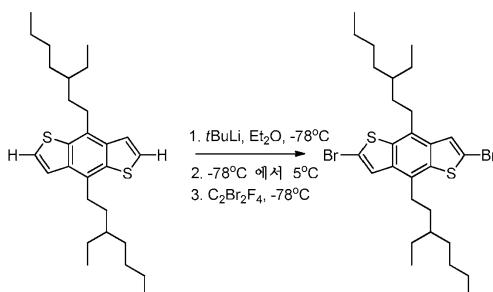
첨가 칼때기, 자석 교반 막대 및 어댑터가 있는 저온 온도계가 장착된 1000 mL 등근 바닥 플라스크에 4,8-디-*m*-톨릴벤조[1,2-*b*:4,5-*b'*]디티오펜 (TH-1-180, 4.50 g, 0.0121 mol)을 채웠다. 무수 테트라히드로푸란 (300.0 mL)을 그 후 캐뉼러를 통해 상기 플라스크에 교반하면서 첨가했다. 이러한 출발 물질의 용해도가 테트라히드로푸란 중에서 매우 불량함을 인지하는 것이 중요하다. 모든 4,8-디-*m*-톨릴벤조[1,2-*b*:4,5-*b'*]디티오펜이 용해될 때까지 강하게 교반하면서 열선총으로 반응 용기를 가열했다. -70°C 미만의 온도가 달성될 때까지 드라이아이스/아세톤 조에 반응을 두었다. tert-부틸리튬 용액 (19.5 mL, 0.0330 mol)을 주사기로 첨가 칼때기에 옮겨 넣고, 반응에 적가했다. -68°C를 초과하여 가온되지 않도록 온도를 모니터링했다. 첨가 후, 반응을 이 온도에서 30분 동안 교반했다. 반응을 드라이아이스/아세톤 조로부터 제거하고, 5°C 초과의 온도로 가온시켰다. -70°C 미만의 온도에 도달할 때까지 반응을 다시 드라이아이스/아세톤 조에 두었다.

[0485]

디브로모테트라플루오로에탄 (12.6 g, 0.0486 mol)을 주사기를 통해 반응에 적가하고, 30분 동안 교반했다. 반응 용기를 드라이아이스/아세톤 조로부터 제거하고, 주말에 걸쳐 실온으로 천천히 가온시켰다. TLC를 사용하여 반응 완결을 확인했다. 그 후, 주사기를 통해 DI H₂O (20.0 mL)를 첨가하여 반응을 켄칭시켰다. 용매를 회전 증발로 제거했다. 생성된 조 물질을 고온의 클로로포름 (500.0 mL) 중에 용해시키고, DI H₂O (1 x 300.0 mL)로 세척했다. 유기 분획을 수집하고 무수 황산마그네슘 상에서 건조시켰다. 고체를 여과로 제거하고 용매는 회전 증발로 제거했다. 1:1 메탄올/DI H₂O (300.0 mL)의 용액을 조 생성물에 첨가하고, 연화처리 중에 45분 동안 가열 환류했다. 플라스크를 냉각시키고, 고체를 진공 여과했다. 메탄올 (250.0 mL)을 조 고체에 첨가하고, 다시 연화처리 중에 1시간 동안 강하게 교반하면서 가열 환류했다. 고체를 고온 메탄올 용액으로부터 진공 여과하고, 진공하에서 건조시켰다. 이로써 GC-MS 및 NMR로 확인된 순수한 생성물이 생성됐다.

[0486]

실시예 14 - 코어의 합성



[0487]

2,6-디브로모-4,8-비스(3-에틸헵틸)벤조[1,2-b:4,5-b']디티오펜의 합성

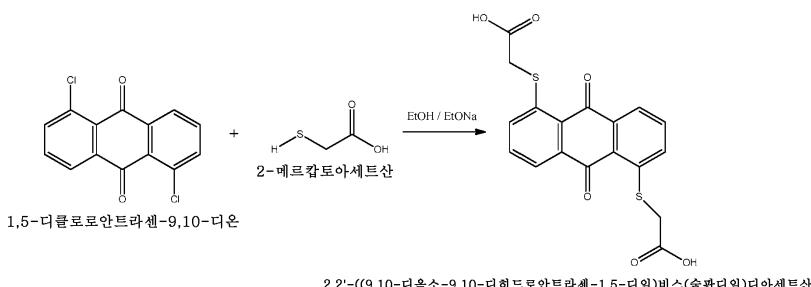
[0489]

건조한 3구 플라스크를 질소로 풀러싱하고, 4,8-비스(3-에틸헵틸)벤조[1,2-b:4,5-b']디티오펜 (30.7 g, 0.0693 mol) 및 디에틸 에테르 (Et_2O) (700 mL, 0.1 M)를 캐뉼러를 통해 채웠다. 반응 플라스크를 -78°C 로 냉각시키고, 헥산 (144 mL, 0.187 mol) 중 tert-부틸리튬의 1.3 M 용액을 탈산소화시킨 주사기를 통해 적가했다. -78°C 에서 30분 동안 교반한 후, 용액을 5°C 까지 가온시키고 교반을 5분 동안 계속하고, 이 시점에서 반응 혼합물을 다시 -78°C 로 냉각시켰다. 디브로모테트라플루오로에탄 (33 mL, 0.277 mol)을 반응 플라스크에 적가하고 -78°C 에서 1시간 동안 교반을 계속했다. 냉각 조를 제거하고 반응 혼합물을 주위 온도로 가온시켰다. 반응이 완결되면, 시원한 DI 수 (20 mL)를 천천히 반응 플라스크에 첨가했다. 그 후, 반응 혼합물을 시원한 DI 수에 봇고, 메틸 tert-부틸 에테르로 3회 추출했다. 합한 유기 층을 물로 2회 세척하고, 무수 황산마그

네슘 ($MgSO_4$) 상에서 건조시켰다. 생성물을 여과한 후, 용매를 회전 증발로 제거했다. 조 생성물을 테트라하드로프uran 중에 용해시키고 저온의 메탄을 안으로 침전시켰다. 침전물을 여과하여 얻어 순수한 생성물을 수득했다. 메탄올/테트라하드로프uran 여과물을 농축시켜 생성물의 부가적 양을 회수할 수 있다.

[0490]

실시예 15: 코어 합성



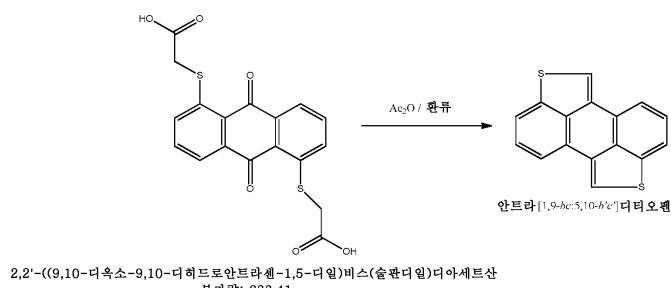
[0491]

[0492]

2,2'-((9,10-디옥소-9,10-디하이드로안트라센-1,5-디일)비스(술판디일)디아세트산의 합성

[0493]

무수 에탄올 (2000.0 mL)을, 환류 응축기, 기계적 교반기 및 어댑터가 있는 온도계가 장착된 5000 mL 3구 등근 바닥 플라스크에 첨가했다. 나트륨 (24 g, 1.0439 mol)을 천천히 작은 조각으로 1.5 내지 2시간에 걸쳐 첨가했다. 그 후, 1,5-디클로로안트라센-9,10-디온 (45.6 g, 0.1646 mol), 2-메르캅토아세트산 (25.6 mL, 0.3668 mol), 이산화망가니즈 (8 g, 0.0920 mol) 및 15-크라운-5 (0.8 g, 0.0036 mol)을 반응에 첨가했다. 혼합물을 질소하 70°C에서 10시간 동안 가열했다. 실온으로 냉각시킨 후, 교반하면서 DI H_2O (1500 mL)를 혼탁액에 첨가했다. 생성된 용액을 여과하고, 2.0 N HCl을 여과물에 첨가하여 황색 침전물을 생성했다. 황색 고체를 원심분리하여 수집하고, DI H_2O 로 3회 세척한 후, 오븐 안에서 건조시켜 54 g의 생성물 (84% 수율)을 수득했다.



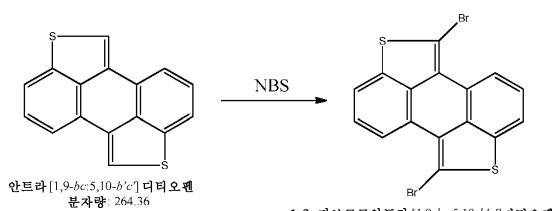
[0494]

[0495]

안트라[1,9-bc:5,10-b'c']디티오펜의 합성

[0496]

미세하게 분쇄한 2,2'-((9,10-디옥소-9,10-디하이드로안트라센-1,5-디일)비스(술판디일))디아세트산 (120 g, 0.3090 mol)을, 환류 응축기가 장착된 3000 mL 3구 등근 바닥 플라스크 내 건조 아세트산 무수물 (1800 mL)에 천천히 첨가했다. 발생하는 기체의 미세한 스트림이 완전히 멈출때까지 질소하에서 4시간 동안 반응을 환류시켰다. 반응을 실온으로 냉각시켜 흑색의 조 생성물을 수득했다. 흑색의 조 생성물을 단리하고 진공하에서 승화시켜 순수한 생성물 57.7 g (71% 수율)을 수득했다.



[0497]

[0498]

1,6-디브로모안트라[1,9-bc:5,10-b'c']디티오펜의 합성

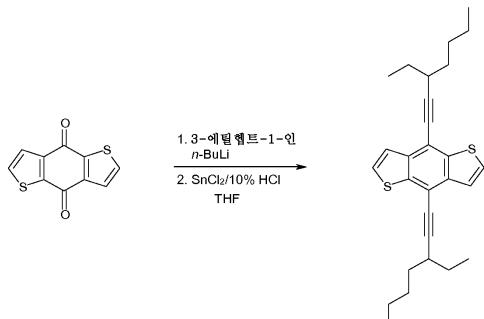
[0499]

안트라[1,9-bc:5,10-b'c']디티오펜 (18 g, 0.0681 mol)을 2000 mL 3구 등근 바닥 플라스크 내 무수 DMF (1125 mL)에 첨가했다. 모든 출발 물질이 완전히 용해될 때까지 혼탁액을 질소 흐름 하에서 140°C로 가열했다. 용액을 대략 60°C까지 냉각시켰다. 무수 DMF (191 mL) 중 N-브로모숙신이미드 (30.3 g, 0.1702 mol)를 반응 플라

스크에 천천히 첨가했다. 생성물이 바로 침전되어 나왔다. 혼합물을 강하게 교반하면서 대략 80°C로 1시간 동안 가열했다. 냉각시킨 후, 침전물을 여과하고, 아세톤으로 세척하고, 건조시켜 27.44 g의 생성물 (95% 수율)을 수득했다.

[0500]

실시예 16: 코어 합성

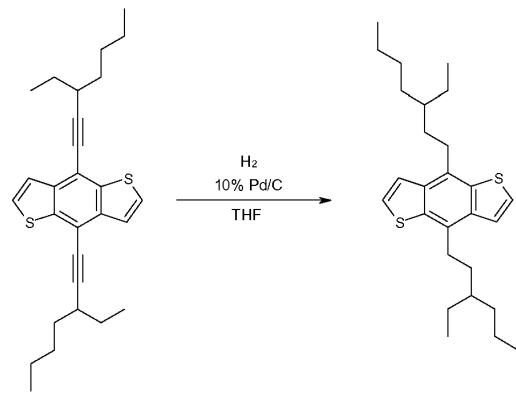


[0501]

[0502] 4,8-비스(3-에틸헵트-1-이닐)티에노[2,3-f]벤조티오펜의 합성

[0503]

환류 응축기가 부착된 건조한 500-mL 3구 플라스크를 N₂로 플러싱하고, 탈산소화시킨 주사기를 통해 3-에틸헵트-1-인 (10.5 g, 0.084 mol) 및 THF (200 mL, 0.4 M)를 채웠다. 반응 플라스크를 0°C로 냉각시키고, 헥산 (32.2 mL, 0.080 mol) 중 *n*-부틸리튬의 2.5 M 용액을 탈산소화시킨 주사기를 통해 적가했다. 0°C에서 30분 동안 교반한 후, 용액을 주위 온도로 가온시키고, 벤조[1,2-b:4,5-b']디티오펜-4,8-디온 (4.43 g, 0.02 mol)을 일부분씩 첨가했다. 반응을 주위 온도에서 3일 동안 교반했다. 반응이 완결되면, 시원한 DI 수 (3 mL)를 반응 플라스크에 천천히 첨가했다. 10% HCl (10 mL) 중에 용해한 SnCl₂ (3 g)의 용액을 반응에 첨가하고, 교반하고, 1시간 동안 환류 온도로 증가시킨 후, 주위 온도로 반응을 냉각시켰다. 반응을 10 mL의 10% HCl과 함께 200 mL의 시원한 물에 붓고 헥산 (300 mL)으로 3회 추출했다. 합한 유기 층을 무수 황산마그네슘 (MgSO₄) 상에서 건조시켰다. 생성물을 여과한 후, 용매를 회전 증발로 제거했다. 생성물을 헥산/클로로포름 (구배)을 사용하여 실리카 겔 상에서 칼럼 크로마토그래피로 정제하여 무색 오일 (3.0 g, 35%)을 수득했다.



[0504]

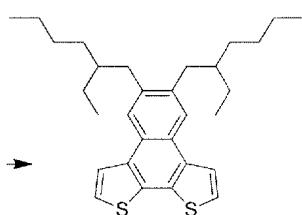
[0505] 4,8-비스(3-에틸헵틸)티에노[2,3-f]벤조티오펜의 합성

[0506]

건조한 250 mL 1-구 플라스크를 N₂로 플러싱하고 이에 4,8-비스(3-에틸헵트-1-이닐)티에노[2,3-f]벤조티오펜 (3.04 g, 0.007 mol), Pd/C 습식 지지체 (0.82 g, 10%) 및 THF (15 mL, 0.5 M)를 채웠다. 플라스크를 비우고 수소로 다시 채웠다. 플라스크를 수소 대기하에 두고 TLC로 모니터링했다. 반응이 완결된 후, 혼합물을 셀라이트를 통과시켜 여과하고, 용매를 회전 증발로 제거했다.

[0507]

실시예 17: 코어 합성



[0508]

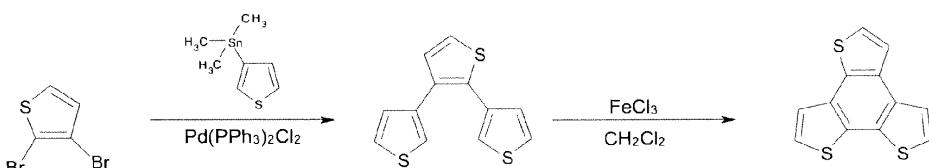
이러한 화학물의 합성을 미국 특허 공개 번호 2011/0028644 (양수인: 플렉스트로닉스, 이크.)에 기재되어 있다.

[0510]

실시예 18: 코어 합성

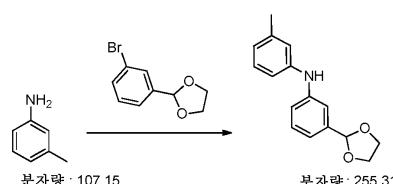
[05] 11

중앙 폐널 고리에 융합된 3개의 티오펜을 포함하는 하기 모이어티를 코어로서 사용하여 아릴아민 정공 수송 화학물을 제조할 수 있다. 합성 전략은 미국 특허 출원 2011/0028644에 기재되어 있다.



[0512]

실시예 19: 아릴아미, 알정화 기 협성



[0514]

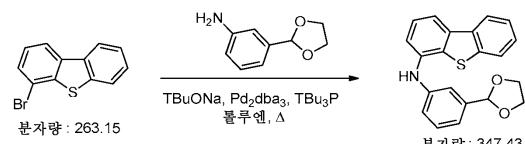
N-(3-(1,3-디옥솔란-2-일)페닐)-3-메틸아닐린의 합성

[0516]

환류 응축기 및 자석 교반 막대 질소가 장착된 깨끗하고 건조한 500 mL 둥근 바닥 플라스크를 페징하고 무수 툴루엔 (250.0 mL)을 캐뉼러를 이용해 첨가하고, m-톨루이딘 (5.1 mL, 0.0467 mol)을 반응 플라스크에 주사기를 통해 첨가했다. 다음, 2-(3-브로모페닐)-1,3-디옥솔란 (7.8 mL, 0.0513 mol)을 주사기로 첨가했다. 반응 용액을 30분 동안 강한 질소 흐름으로 페징했다. 나트륨 tert-부톡시드 (6.73 g, 0.0701 mol) 및 Pd₂dba₃ (0.85 g, 0.0009 mol)을 그 후 수동으로 첨가하고, 이어 툴루엔 (~8 mL) 중 트리-tert-부틸포스핀 (0.57 g, 0.0028 mol)을 주사기를 통해 첨가했다. 용기를 대략 4시간 동안 가열 환류했다. 그 후, 반응을 실온으로 냉각시키고 셀라이트 및 실리카 젤 패드를 통과시켜 여과했다. 용매를 회전 증발로 제거했다. 조물질을 10% 에틸 아세테이트/헥산 용액 (20.0 mL) 중에 부분적으로 용해시키고 플래시 칼럼 크로마토그래피로 정제하여 거의 순수한 생성물을 제공했다. 5% 에틸 아세테이트/헥산을 용리액으로 사용하는 자동 칼럼 크로마토그래피 시스템을 이용하여 추가 정제를 수행했다. 이로써 NMR로 확인된 순수한 생성물이 제공되었다.

[0517]

실시예 20: 아릴아민, 안정화 기 합성



[0518]

N-(3-(1,3-디옥솔란-2-일)페닐)디벤조[b,d]디티오페-4-아민의 합성

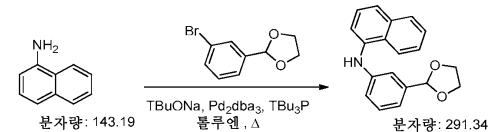
[0520]

환류 응축기, 자석 교반 막대 및 어댑터가 있는 온도계가 장착된 깨끗하고 건조한 1000 mL 등근 바닥 플라스크를 준비하고 질소로 페징했다. 무수 톨루엔 (500.0 mL) 중 4-브로모디벤조[b,d]티오펜 (RS-1-170, 10.7 g, 0.0407 mol)의 용액을 그 후 제조하고 반응 플라스크에 캐뉼러를 통해 옮겨 넣었다. 3-아미노벤즈알데히드에

틸렌 아세탈 (8.1 g, 0.0488 mol)을 주사기로 첨가했다. 반응 용액을 20분 동안 강한 질소 흐름으로 펴징했다. 나트륨 tert-부톡시드 (5.86 g, 0.0610 mol) 및 Pd_2dba_3 (1.10 g, 0.0012 mol)을 그 후 수동으로 첨가하고, 이어 톨루엔 (~10 mL) 중 트리-tert-부틸포스핀 (0.65 g, 0.0032 mol)을 주사기로 첨가했다. 용기를 대략 2시간 동안 가열 환류했다. 그 후, 반응을 실온으로 냉각시키고, 셀라이트 및 실리카 겔 패드를 통과시켜 여과했다. 용매를 회전 증발로 제거했다. 에틸 아세테이트/헥산의 구배 용리 시스템을 사용하는 플래시 칼럼 크로마토그래피로 정제한 2:1 헥산/에틸 아세테이트 용액 중에 조 물질을 용해시켰다. 이로써 NMR로 확인된 순수한 생성물이 제공되었다.

[0521]

실시예 21: 아릴아민, 안정화 기 합성



[0522]

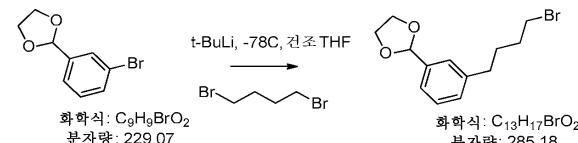
N-(3-(1,3-디옥솔란-2-일)페닐)나프탈렌-1-아민의 합성

[0524]

환류 응축기, 자석 교반 막대 및 어댑터가 있는 온도계가 장착된 깨끗하고 건조한 500 mL 등근 바닥 플라스크를 준비하고 질소로 펴징했다. 무수 톨루エン (250.0 mL)을 캐뉼러를 이용해 상기 플라스크로 옮겨 넣었다. 2-(3-브로모페닐)-1,3-디옥솔란 (6.0 mL, 0.0397 mol)을 주사기로 첨가하고, 이어 1-나프틸아민 (5.08 g, 0.0355 mol)을 수동으로 첨가했다. 반응 용액을 30분 동안 강한 질소 흐름으로 펴징했다. 나트륨 tert-부톡시드 (5.60 g, 0.0583 mol) 및 Pd_2dba_3 (0.65 g, 0.0007 mol)을 그 후 수동으로 첨가하고, 이어 톨루엔 (~10 mL) 중 트리-tert-부틸포스핀 (1.30 g, 0.0064 mol)을 주사기로 첨가했다. 용기를 대략 5시간 동안 가열 환류했다. 그 후, 반응을 실온으로 냉각시키고, 셀라이트 및 실리카 겔 패드를 통과시켜 여과하고 아세톤 및 클로로포름으로 철저히 세척했다. 용매를 회전 증발로 제거했다. 조 물질을, 용리액으로 에틸 아세테이트/헥산을 사용하는 플래시 칼럼 크로마토그래피로 정제했다. 이로써 NMR 분광법으로 확인된 순수한 생성물이 제공되었다.

[0525]

실시예 22: 중간체



[0526]

2-(3-(4-브로모부틸)페닐)-1,3-디옥솔란의 합성

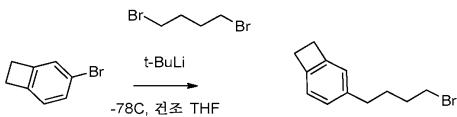
[0528]

500 mL 첨가 깔때기, 저온 온도계 및 자석 교반 막대가 장착된 깨끗하고 건조한 2000 mL 등근 바닥 플라스크에 질소하에서 무수 테트라히드로푸란 (800.0 mL)을 옮겨 넣었다. 2-(3-브로모페닐)-1,3-디옥솔란 (33.0 mL, 0.2183 mol)을 상기 플라스크에 주사기로 첨가했다. -65°C 미만의 온도가 달성될 때까지 반응 용기를 드라이아이스/아세톤 조에 두었다. 그 후, 이 온도에서 교반 장치의 무결성을 확인하기 위해 550 rpm의 교반 속도에서 45분 동안 반응 혼합물을 교반했다. tert-부틸리튬 용액 (257.0 mL, 0.4690 mol)을 캐뉼러를 이용해 첨가 깔때기로 옮긴 후, 온도가 절대로 -65°C 를 초과하여 상승되지 않도록 하면서 반응에 적가했다. 첨가 후, 반응을 30분 동안 교반했다. 그 후, 용기를 드라이아이스/아세톤 조로부터 제거하고, -20°C 의 온도로 가온시켰다. 그 후, -65°C 미만의 온도가 달성될 때까지 다시 용기를 드라이아이스/아세톤 조에 두었다. 1,4-디브로모부탄 (103.5 mL, 0.8740 mol)을 반응에 주사기를 통해 적가하여 현 온도를 유지했다. 첨가한 후, 이 온도에서 반응을 30분 동안 교반했다. 반응을 이후 12시간에 걸쳐 실온으로 천천히 가온시켰다. 가온시킨 후, 주사기를 통해 이소프로판을 (20.0 mL)을 첨가하여 반응을 켄칭시켰다.

[0529]

켄칭시킨 후, 70°C 의 최대 온도를 이용하여 회전 증발로 용매를 제거했다. 메틸 tert-부틸 에테르 (700.0 mL)를 첨가하고, 용액을 탈이온 수로 세척했다 (200.0 mL x 8). 유기 분획을 수집하고, 무수 황산나트륨 상에서 건조시켰다. 그 후, 셀라이트 층 상에서 진공 여과로 고체를 제거했다. 70°C 의 최대 온도를 이용하여 회전 증발로 용매를 제거했다. 그 후, 조 생성물을 4시간 동안 100°C에서 진공 증류로 정제하여 대부분의 1,4-디브로모부탄을 제거했다. 용리액으로서 3% 에틸 아세테이트/97% 헥산을 사용하여 실리카 겔 상에서 자동 플래시 칼럼 크로마토그래피로 추가 정제를 수행했다. 이로써 NMR 및 GC-MS로 확인된 순수한 생성물이 제공되었다.

[0530] 실시예 23: 중간체-2



[0531]

[0532] 3-(4-브로모부틸)비시클로[4.2.0]옥타-1(6),2,4-트리엔의 합성

250 mL 첨가 깔때기, 저온 온도계 및 자석 교반 막대가 장착된 깨끗하고 건조한 1000 mL 둥근 바닥 플라스크에 질소하에서 무수 테트라히드로푸란 (500.0 mL)을 옮겨 넣었다. 4-브로모벤조시클로부탄 (25.0 g, 0.1370 mol)을 상기 플라스크에 주사기로 첨가했다. -70°C 미만의 온도를 달성할 때까지 반응 용기를 드라이아이스/아세톤 조에 두었다. 그 후, 이 온도에서 교반 장치의 무결성을 확인하기 위해 550 rpm의 교반 속도에서 45분 동안 반응 혼합물을 교반했다. tert-부틸리튬 용액 (161 mL, 0.2730 mol)을 캐뉼러를 이용해 첨가 깔때기로 옮긴 후, 온도가 절대로 -65°C를 초과하여 상승되지 않도록 하면서 반응에 적가했다. 첨가 후, 반응을 30분 동안 교반했다. 그 후, 용기를 드라이아이스/아세톤 조로부터 제거하고, -20°C의 온도로 가온시켰다. 그 후, -70°C 미만의 온도가 달성될 때까지 다시 용기를 드라이아이스/아세톤 조에 두었다. 1,4-디브로모부탄 (64.7 mL, 0.5460 mol)을 반응에 주사기를 통해 적가하여 현 온도를 유지했다. 첨가한 후, 이 온도에서 반응을 30분 동안 교반했다. 반응을 이후 12시간에 걸쳐 실온으로 천천히 가온시켰다. 반응 완결을 GC-MS로 확인했다. 가온시킨 후, 주사기를 통해 이소프로판올 (25.0 mL)을 첨가하여 반응을 켄칭시켰다.

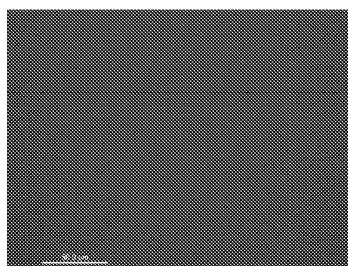
켄칭시킨 후, 회전 증발로 용매를 제거했다. 에틸 아세테이트 (500 mL)를 첨가하고, 용액을 DI 수/염수 (1000 mL x 2, 200 mL x 5)로 세척했다. 유기 분획을 수집하고, 무수 황산나트륨 상에서 건조시켰다. 그 후, 고체를 중력 여과로 제거하고, 용매를 회전 증발로 제거했다. 그 후, 조 생성물을 4시간 동안 90°C의 온도에서 진공 증류로 정제하여 과량의 1,4-디브로모부탄을 제거했다. 이로써 NMR 및 GC-MS로 확인된 순수한 생성물이 제공되었다.

[0535] 비교 실시예 A

[0536] HTL에서 비드 유사 구조의 형성을 방지하기 위한 시도로, 유사한 가교 결합 관능기를 갖는 중합체를 HTL 제제에서 블렌더로 사용하여 전체 분자량을 증가시키고 그로 인해 또한 소분자 사이의 스페이서로서 역할하도록 했다. 그러나, 이러한 필름은 톨루エン 세척시 5-20% 사이의 필름 손실을 나타냈다.

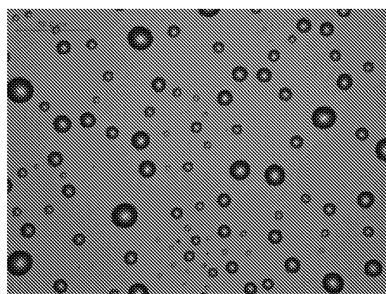
도면

도면1



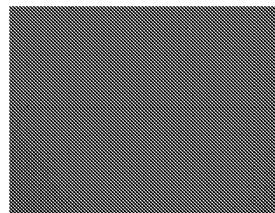
플렉스코어® OC HIL 500X 배율의 상부 상의 이미지

도면2



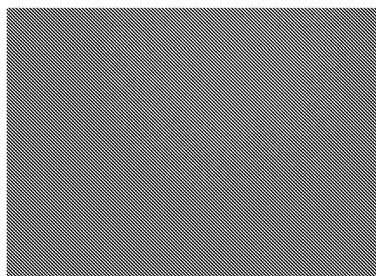
NAQ HIL (500x) 상의 초기 필름 형성

도면3



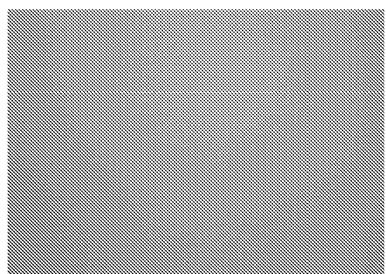
PLX-D (500x)의 가교-결합 반응에 의한 예비-증합체, 필름 어닐링 200°C

도면4



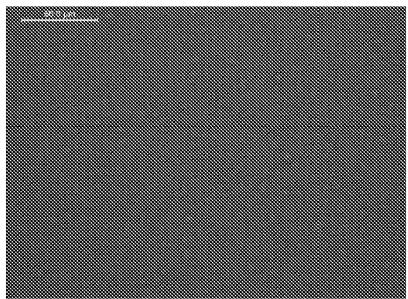
UV-개질된 잉크 (500x)

도면5



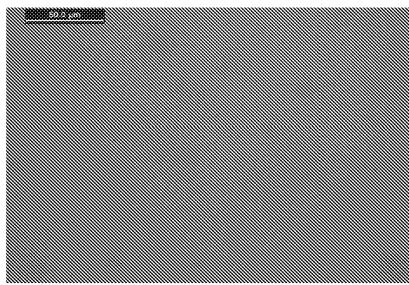
변형된 공정 (500x)

도면6



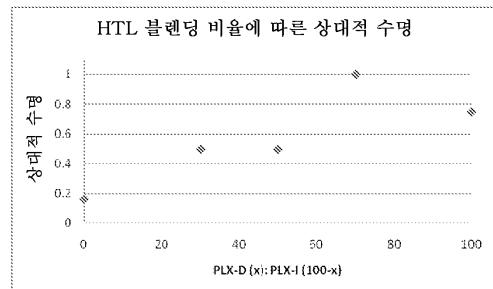
PLX-C (500X), 200°C에서 필름 어닐링함 (도 7과 비교하여 스팟이 보임)

도면7



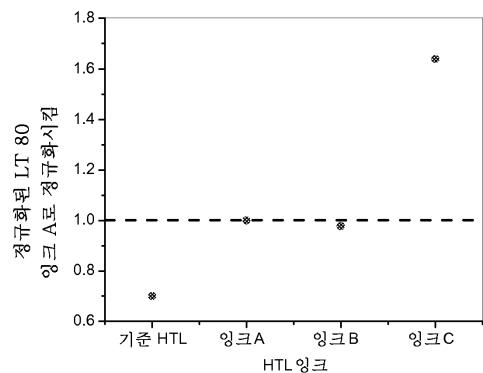
PLX-B (500x), 200°C에서 필름 어닐링함 (도 6과 비교하여 스팟이 보이지 않음)

도면8



도면9

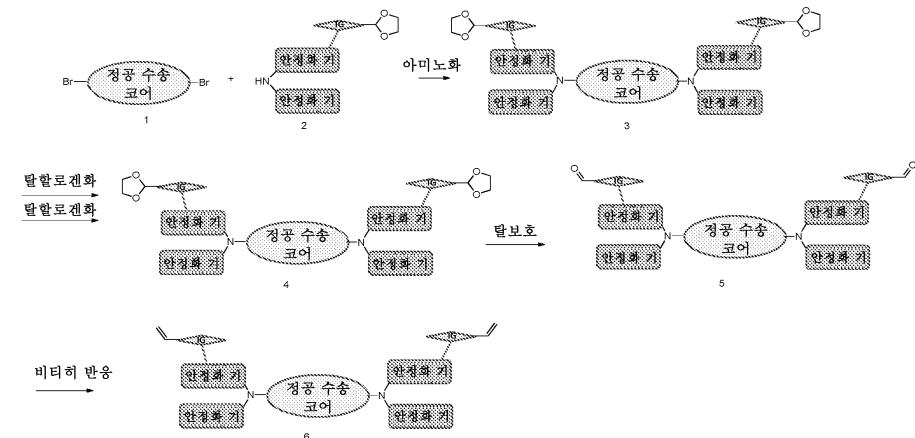
표 2에 따른 차트 (실시예 11)



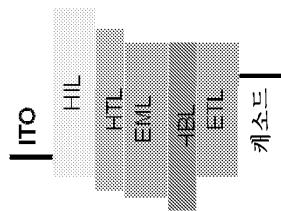
수명 시험

도면10

합성 전략의 계획



도면11



여기서:

- ITO: 투명 애노드, 통상적으로
- HIL: 전하 주입을 촉진시키기 위한 정공 주입 층
- HTL: 전하를 전달하는 정공 수송 층
- EML: 광이 방출되는 방사 층
- HBL: 전하 누출을 방지하기 위한 정공 차단 층
- ETL: 전하 주입을 촉진시키기 위한 전자 수송 층
- 캐소드