



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0006838
(43) 공개일자 2022년01월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 11/06 (2022.01)
H01L 51/005 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0084748
(22) 출원일자 2020년07월09일
심사청구일자 2020년07월09일

(71) 출원인
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
(72) 발명자
김은경
서울특별시 용산구 독서당로 70, 1804
김진보
서울특별시 마포구 만리재로 45-1
김동환
서울특별시 영등포구 신풍로 77
(74) 대리인
특허법인 플러스

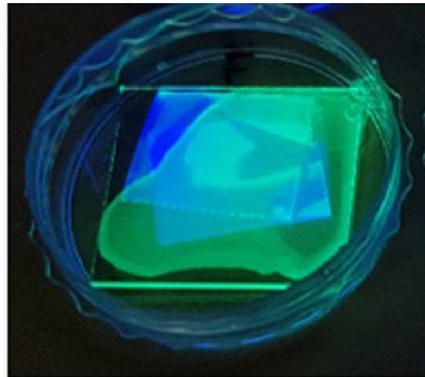
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 강유전 형광 자기조립 화합물 및 이를 포함하는 유기 전자 소자

(57) 요약

본 발명은 강유전 형광 자기조립 화합물 및 이를 포함하는 유기 전자 소자에 관한 것으로, 본 발명의 유기 전자 소자는 특정한 골격 및 작용기를 도입한 강유전 형광 자기조립 화합물을 포함함으로써 우수한 발광 특성, 강유전성 및 압전성을 가진다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C09K 2211/1007 (2013.01)

C09K 2211/1018 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2019111917
과제번호	2018M3D1A105891813
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	원천기술개발사업
연구과제명	[통합이지바로] (1세부)인공 공감각 유기 일렉트로닉스 소재 디스커버리 (1

단계)(3/3)

기여율	1/2
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2020.01.16 ~ 2021.01.15

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711108252
과제번호	2016K1A1A2912753
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	글로벌연구실
연구과제명	[통합이지바로] 저에너지 구동 전자 소자용 프로그램 가능한 공액 소재 (2

단계)(2/4)

기여율	1/2
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

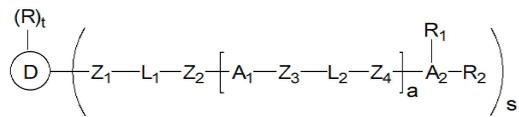
자기조립이 가능한 작용기가 도입된 강유전 형광 자기조립 화합물.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 강유전 형광 자기조립 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 것인, 강유전 형광 자기조립 화합물:

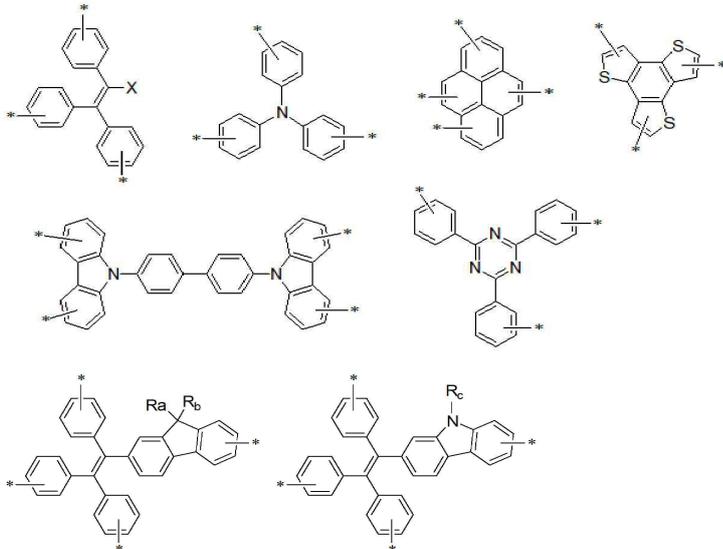
[화학식 1]

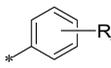


화학식 1에서,

R은 할로겐, CHO 또는 (C1-C30)알콕시이며;

D는 중심골격으로 하기 구조에서 선택되며;



X는 할로겐,  이며;

R_a, R_b 및 R_c는 서로 독립적으로 (C1-C30)알킬이며;

Z₁ 내지 Z₄는 서로 독립적으로 단일결합, -O-, -CO-, -OCO-, -COO-, -NH-, -CONH-, -NHCO- 또는 C2-C30알케닐렌이며;

L₁ 및 L₂는 서로 독립적으로 단일결합, C1-C30알킬렌, C2-C30알케닐렌 또는 C6-C30아릴렌이며;

A₁은 C1-C30알킬렌, C6-C30아릴렌, C1-C30알킬로 치환된 C6-C30아릴렌 또는 C3-C30헤테로아릴렌이며;

A₂ 및 A₁₁은 서로 독립적으로 3개의 C1-C30알킬라디칼, 3개의 C6-C30아릴라디칼, C1-C30알킬로 치환된 3개의 C6-

C30아릴라디칼 또는 3가의 C3-C30헤테로아릴라디칼이며;

a는 0 또는 2의 정수이며;

R₁, R₂ 및 R₅는 서로 독립적으로 수소, 할로겐, C1-C30알콕시 또는 $*-Z_{11}-L_{11}-Z_{12}-\overset{R_{11}}{A_{11}}-R_{12}$ 또는 $*-A_{12}-N-A_{13}-R_{13}$
 $\begin{array}{c} A_{14} \\ | \\ R_{14} \end{array}$ 이며;

Z₁₁ 및 Z₁₂는 서로 독립적으로 단일결합, -O-, -OC(O)-, -COO-, -NH-, -CONH-, -NHCO- 또는 C2-C20알케닐렌이며;

L₁₁은 단일결합, C1-C30알킬렌, C2-C30알케닐렌 또는 C6-C30아릴렌이며;

A₁₂ 내지 A₁₄는 서로 독립적으로 C1-C30알킬렌, C6-C30아릴렌, C1-C30알킬로 치환된 C6-C30아릴렌 또는 C3-C30헤테로아릴렌이며;

R₁₁ 내지 R₁₄는 서로 독립적으로 수소, 할로겐, C1-C30알콕시, CHO, OH 또는 NHCOOH이며;

s는 1 내지 4의 정수이며;

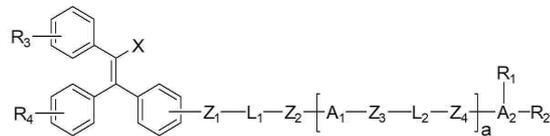
t는 0 내지 3의 정수이며; s+t ≤ 상기 중심골격 D가 가질 수 있는 치환기의 자리 수를 나타내는 정수를 만족한다.

청구항 3

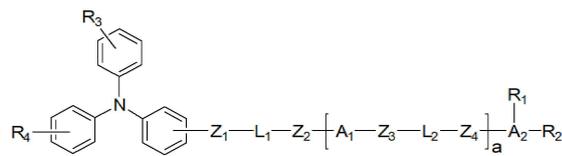
제 2항에 있어서,

상기 화학식 1은 하기 화학식 2 내지 9로 표시되는 강유전 형광 자기조립 화합물:

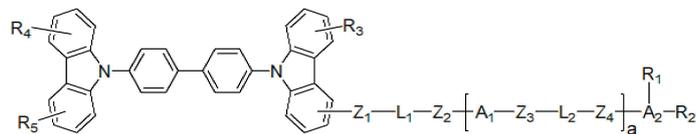
[화학식 2]



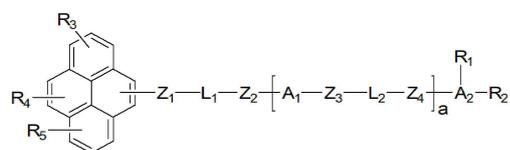
[화학식 3]



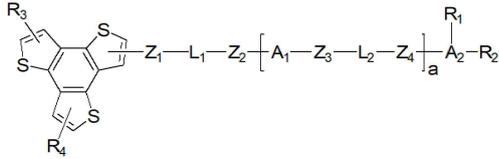
[화학식 4]



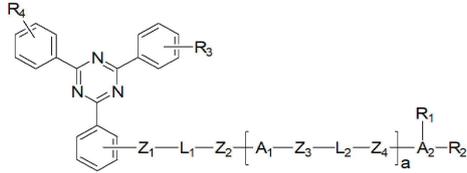
[화학식 5]



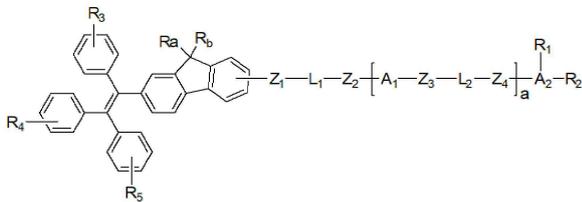
[화학식 6]



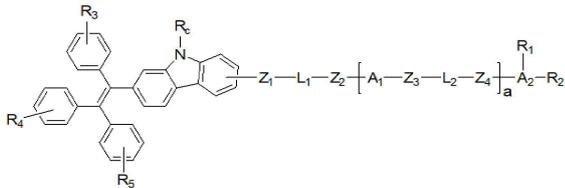
[화학식 7]



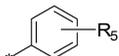
[화학식 8]



[화학식 9]



상기 화학식 2 내지 9에서,

X는 할로젠,  이며;

Z₁ 내지 Z₄는 서로 독립적으로 단일결합, -O-, -CO-, -OCO-, -COO-, -NH-, -CONH-, -NHCO- 또는 C₂-C₃₀알케닐렌 이며;

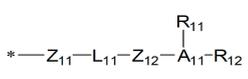
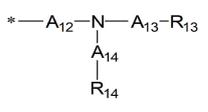
L₁ 및 L₂는 서로 독립적으로 단일결합, C₁-C₃₀알킬렌, C₂-C₃₀알케닐렌 또는 C₆-C₃₀아릴렌이며;

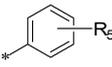
A₁은 C₁-C₃₀알킬렌, C₆-C₃₀아릴렌, C₁-C₃₀알킬로 치환된 C₆-C₃₀아릴렌 또는 C₃-C₃₀헤테로아릴렌이며;

A₂ 및 A₁₁은 서로 독립적으로 3개의 C₁-C₃₀알킬라디칼, 3개의 C₆-C₃₀아릴라디칼, C₁-C₃₀알킬로 치환된 3개의 C₆-C₃₀아릴라디칼 또는 3개의 C₃-C₃₀헤테로아릴라디칼이며;

a는 0 또는 2의 정수이며;

R_a, R_b 및 R_c는 서로 독립적으로 (C₁-C₃₀)알킬이며;

R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, C₁-C₃₀알콕시 또는  또는  이며;

상기 화학식 1에서, X는 할로젠 또는 이며;

Z₁ 및 Z₃은 서로 독립적으로 단일결합, -O-, -CO-, -OCO-, -NH- 또는 -CONH-이며;

Z₂ 및 Z₄는 서로 독립적으로 단일결합, -O- 또는 C2-C6알케닐렌이며;

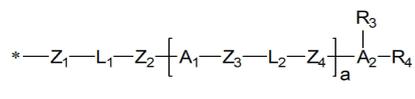
L₁ 및 L₂는 서로 독립적으로 단일결합, C1-C10알킬렌, C2-C10알케닐렌 또는 C6-C12아릴렌이며;

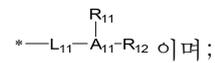
A₁은 C1-C5알킬렌, C6-C12아릴렌, C1-C20알킬로 치환된 C6-C12아릴렌 또는 C3-C12헤테로아릴렌이며;

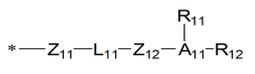
A₂는 3개의 C1-C5알킬라디칼, 3개의 C6-C12아릴라디칼, C1-C12알킬로 치환된 3개의 C6-C12아릴라디칼 또는 3개의 C3-C12헤테로아릴라디칼이며;

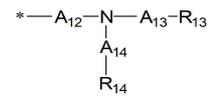
a는 0 또는 1의 정수이며;

R_a, R_b 및 R_c는 서로 독립적으로 (C1-C20)알킬이며;

R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, C1-C20알콕시,  또는

이며;

R₃ 내지 R₅는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, C4-C25알콕시 또는  또는

이며;

Z₁₁는 단일결합, -O-, -OCO-, -NH- 또는 -CONH-이며;

Z₁₂는 단일결합, -O- 또는 C2-C6알케닐렌이며;

L₁₁은 단일결합, C1-C10알킬렌, C2-C10알케닐렌 또는 C6-C12아릴렌이며;

A₁₁은 3개의 C1-C10알킬라디칼, 3개의 C6-C12아릴라디칼, C1-C10알킬로 치환된 3개의 C6-C12아릴라디칼 또는 3개의 C3-C12헤테로아릴라디칼이며;

A₁₂ 내지 A₁₄는 서로 독립적으로 C1-C10알킬렌, C6-C12아릴렌 또는 C3-C12헤테로아릴렌이며;

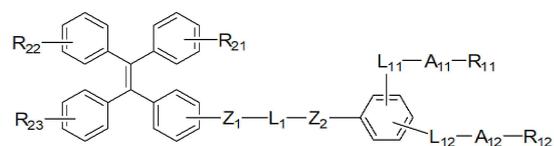
R₁₁ 내지 R₁₄는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, C4-C25알콕시, CHO 또는 NHCOOH인 강유전 형광 자기조립 화합물.

청구항 6

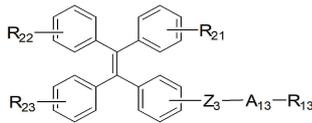
제 3항에 있어서,

상기 화학식 2는 하기 화학식 11 또는 하기 화학식 12로 표시되는 강유전 형광 자기조립 화합물:

[화학식 11]



[화학식 12]



상기 화학식 11 및 12에서,

Z₁ 내지 Z₃은 서로 독립적으로 단일결합, -O-, -OCO-, -COO-, -NH-, -CONH-, -NHCO-, C₂-C₃₀알케닐렌 또는 C₆-C₃₀아릴렌이며;

L₁ 및 L₁₁ 내지 L₁₂는 서로 독립적으로 단일결합, C₁-C₃₀알킬렌, C₂-C₃₀알케닐렌 또는 C₆-C₃₀아릴렌이며;

A₁₁ 내지 A₁₃은 서로 독립적으로 C₁-C₃₀알킬렌, C₆-C₃₀아릴렌 또는 C₃-C₃₀헤테로아릴렌이며;

R₁₁ 내지 R₁₃은 서로 독립적으로 수소, 할로겐, C₁-C₃₀알콕시 또는 NHCOOH이며;

R₂₁ 내지 R₂₃은 서로 독립적으로 수소, 할로겐, C₁-C₃₀알콕시, 또는 이다.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 화학식 11 및 12에서, Z₁은 단일결합이며; Z₂는 C₂-C₂₀알케닐렌이며; Z₃은 서로 독립적으로 단일결합, -O-, -NH-, -CONH- 또는 C₆-C₂₀아릴렌이며;

L₁은 단일결합 또는 C₆-C₂₀아릴렌이며;

L₁₁ 내지 L₁₂는 서로 독립적으로 C₂-C₂₀알케닐렌이며;

A₁₁ 내지 A₁₂는 서로 독립적으로 C₆-C₂₀아릴렌이며;

A₁₃은 C₁-C₂₀알킬렌, C₆-C₂₀아릴렌 또는 C₃-C₂₃헤테로아릴렌이며;

R₁₁ 내지 R₁₃은 서로 독립적으로 수소, C₄-C₃₀알콕시 또는 NHCOOH이며;

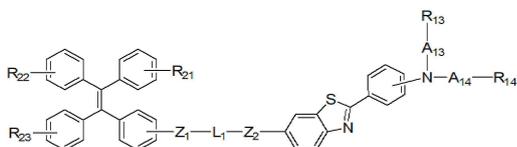
R₂₁ 내지 R₂₃은 서로 독립적으로 수소, C₁-C₂₀알콕시, 또는 인 강유전 형광 자기조립 화합물.

청구항 8

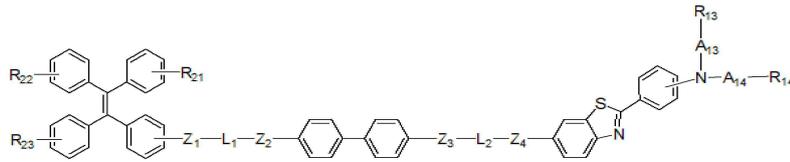
제 3항에 있어서,

상기 화학식 2는 하기 화학식 13 또는 하기 화학식 14로 표시되는 강유전 형광 자기조립 화합물:

[화학식 13]



[화학식 14]



상기 화학식 13 및 14에서,

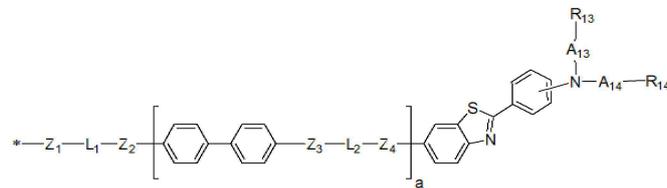
Z₁ 내지 Z₄는 서로 독립적으로 단일결합, -O-, -OCO-, -COO-, -NH-, -CONH-, -NHC(=O)- 또는 C₂-C₃₀알케닐렌이며;

L₁ 및 L₂는 서로 독립적으로 단일결합, C₁-C₃₀알킬렌, C₂-C₃₀알케닐렌 또는 C₆-C₃₀아릴렌이며;

A₁₃ 및 A₁₄는 서로 독립적으로 C₆-C₃₀아릴렌이며;

R₁₃ 및 R₁₄는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, C₁-C₃₀알콕시, CHO 또는 NHCOOH이며;

R₂₁ 내지 R₂₃은 서로 독립적으로 수소, 할로젠, C₁-C₃₀알콕시 또는



이며, a는 0 또는 1의 정수이다.

청구항 9

제 8항에 있어서,

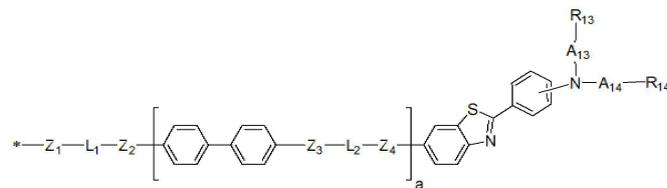
상기 화학식 13 또는 14에 있어서, Z₁ 내지 Z₄는 서로 독립적으로 단일결합, -O- 또는 -OCO-이며;

L₁ 및 L₂는 서로 독립적으로 단일결합 또는 C₂-C₂₀알케닐렌이며;

A₁₃ 및 A₁₄는 서로 독립적으로 C₆-C₁₂아릴렌이며;

R₁₃ 및 R₁₄는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, CHO 또는 NHCOOH이며;

R₂₁ 내지 R₂₃은 서로 독립적으로 수소, C₁-C₂₀알콕시 또는



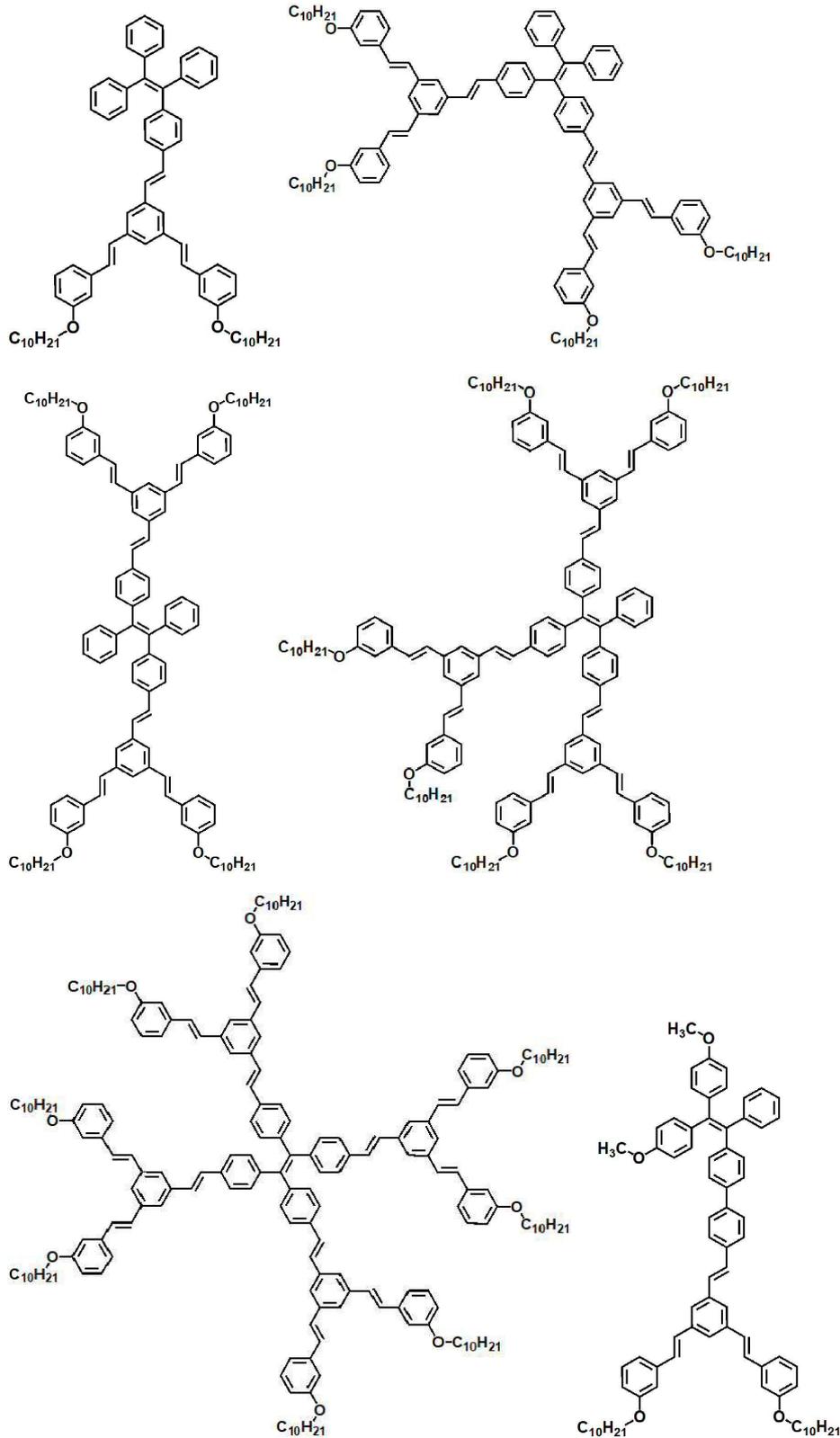
이며, a는 0 또는 1의 정수인 강유전 형광 자기조립

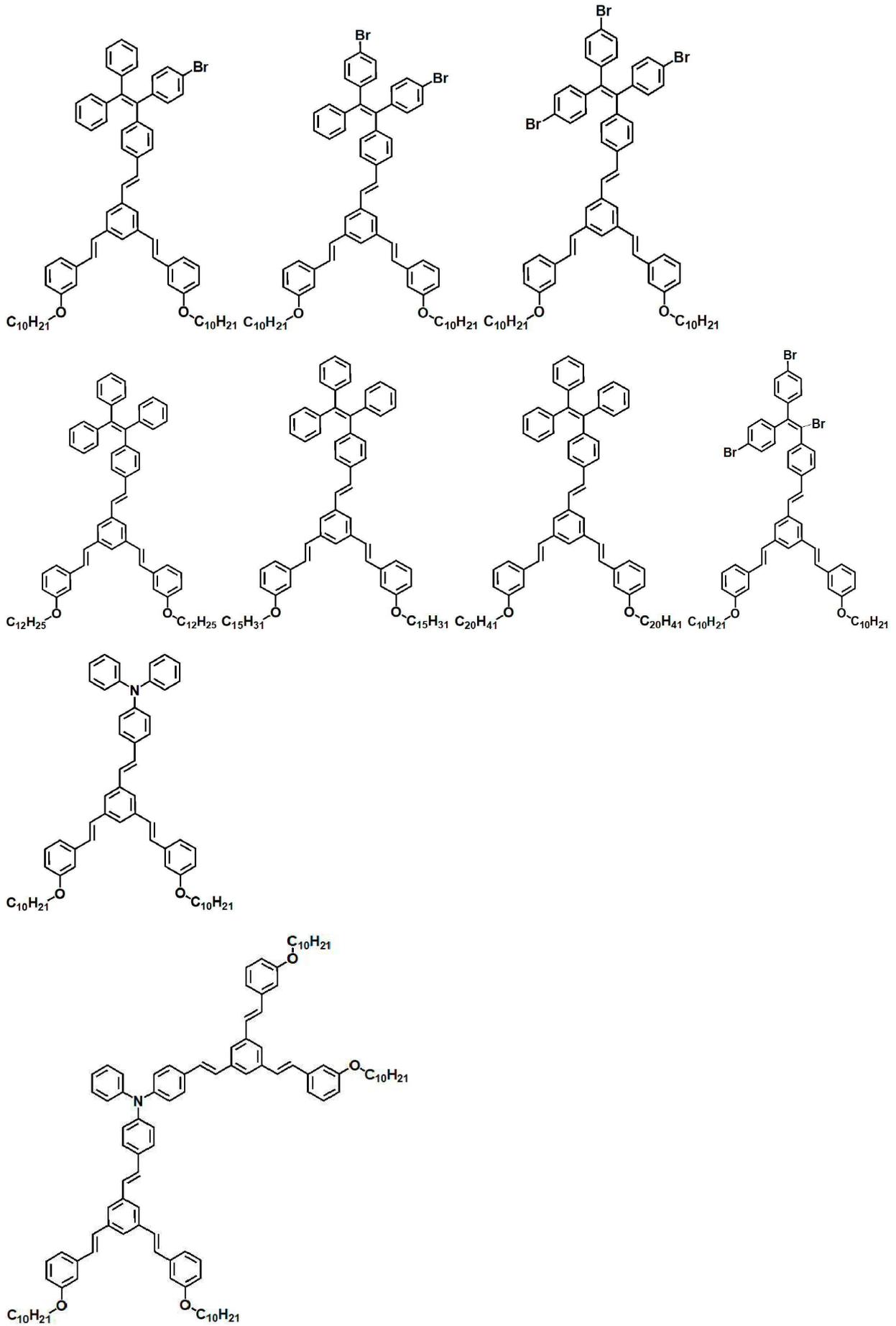
화합물.

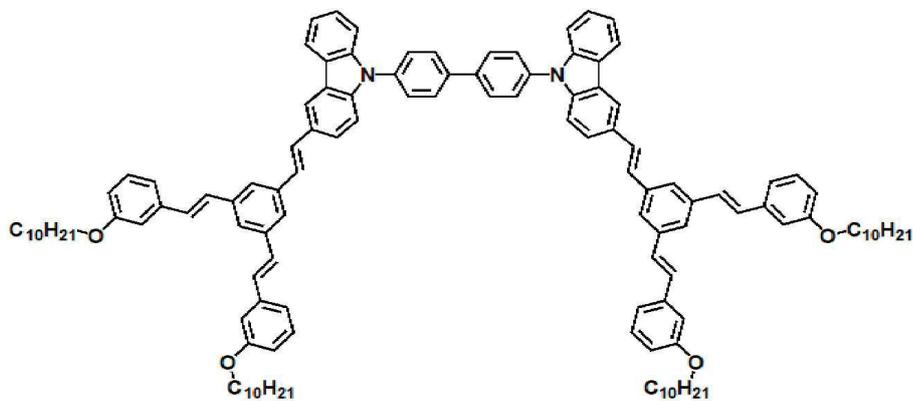
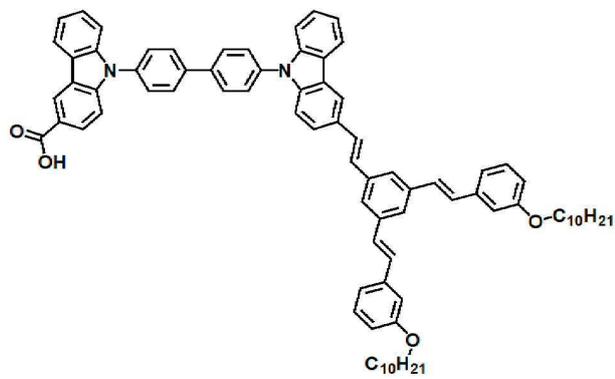
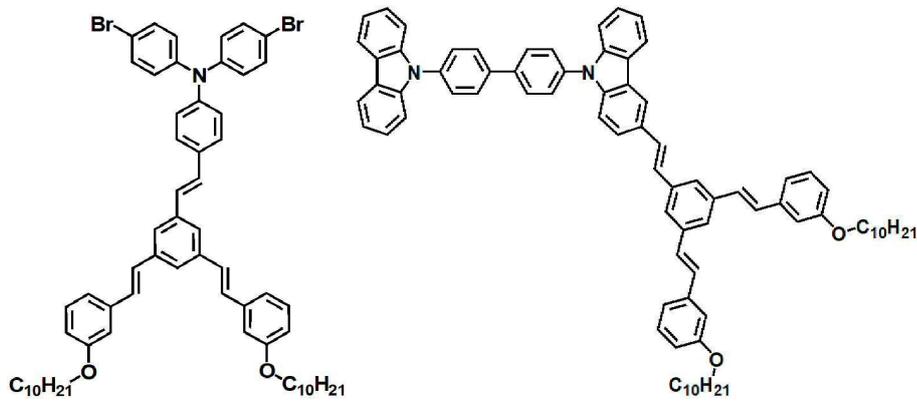
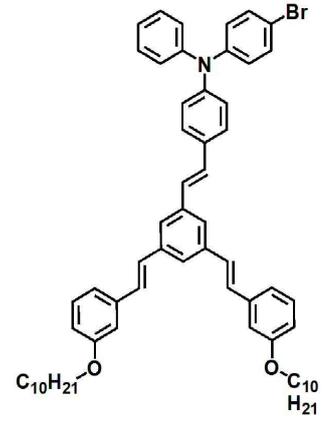
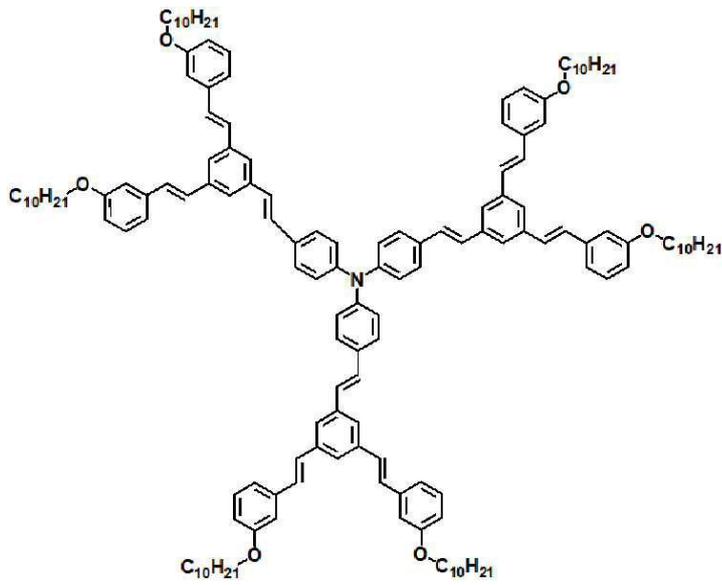
청구항 10

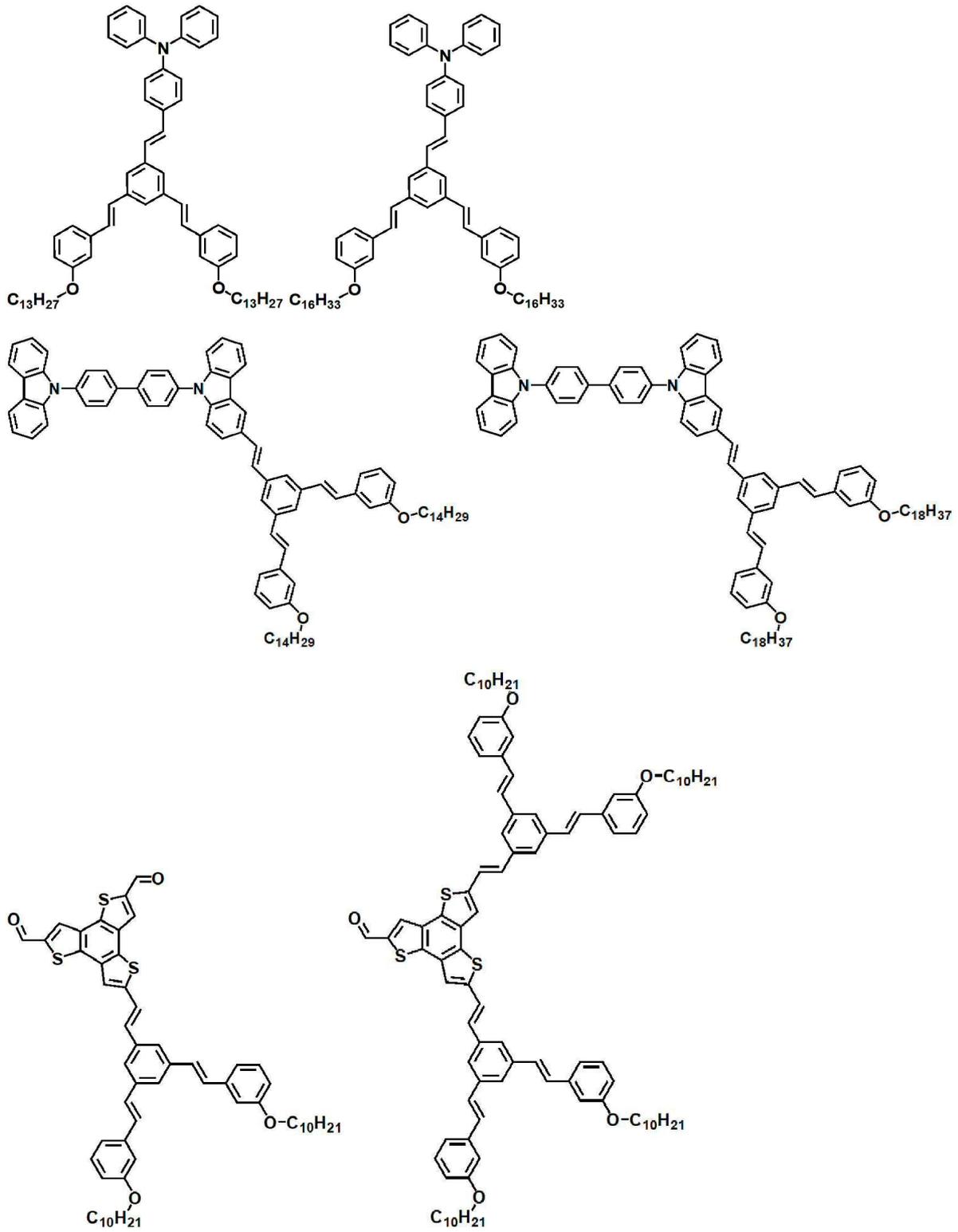
제 2항에 있어서,

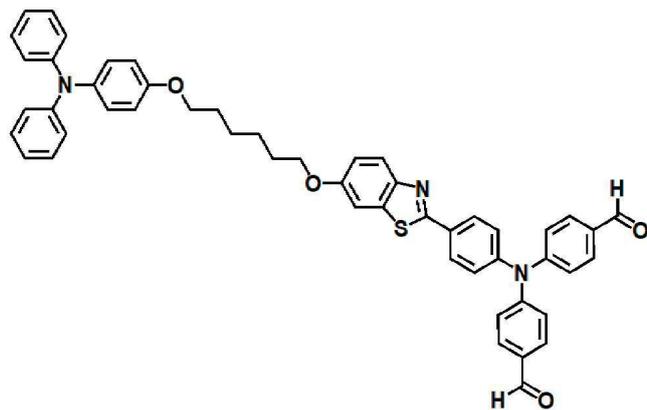
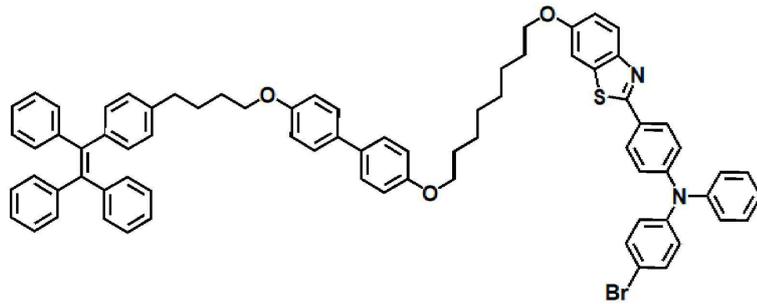
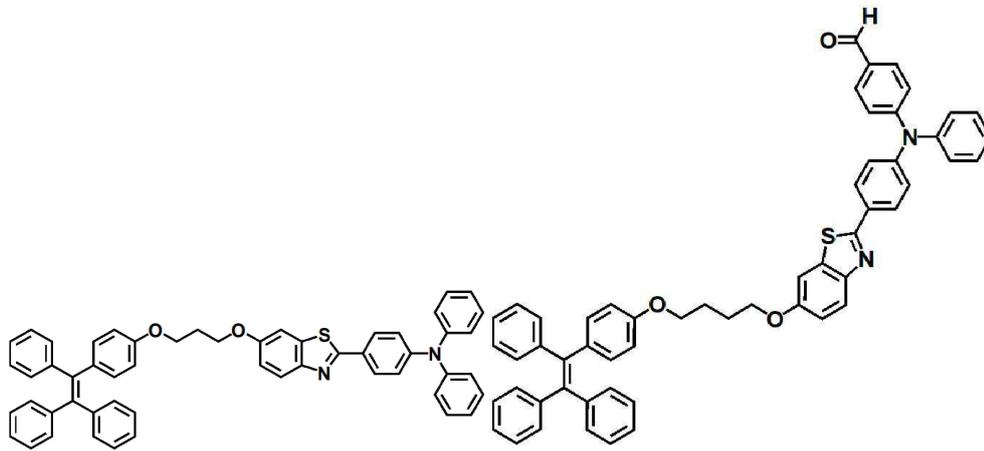
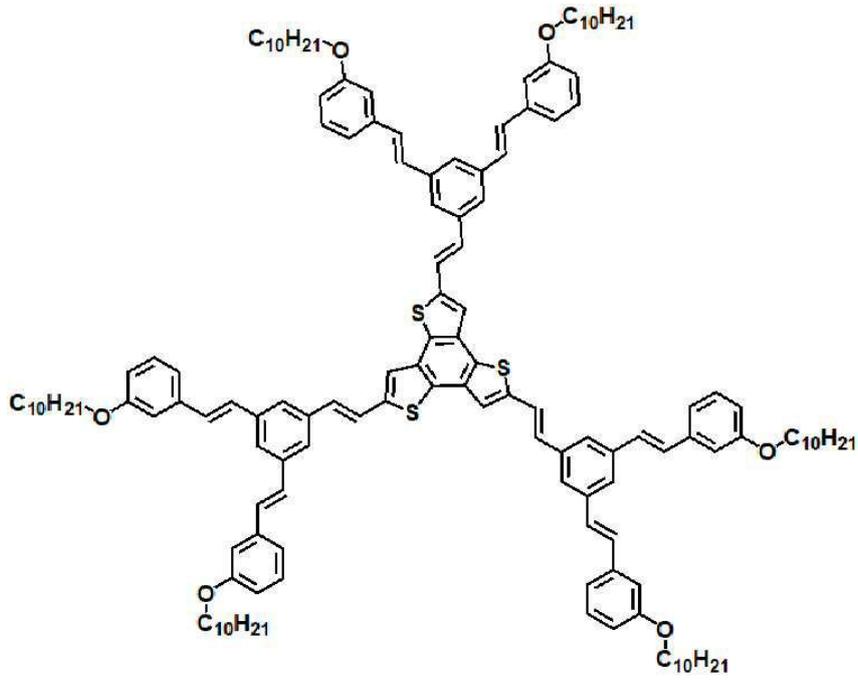
상기 강유전 형광 자기조립 화합물은 하기 화합물에서 선택되는 강유전 형광 자기조립 화합물.

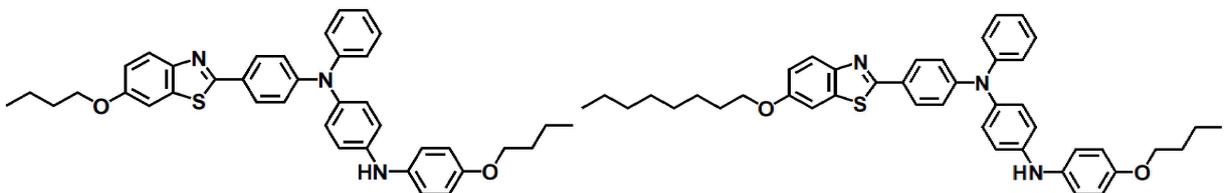
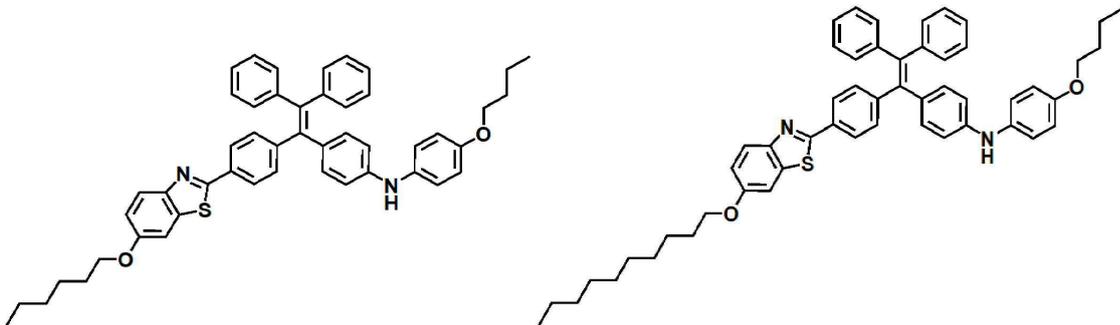
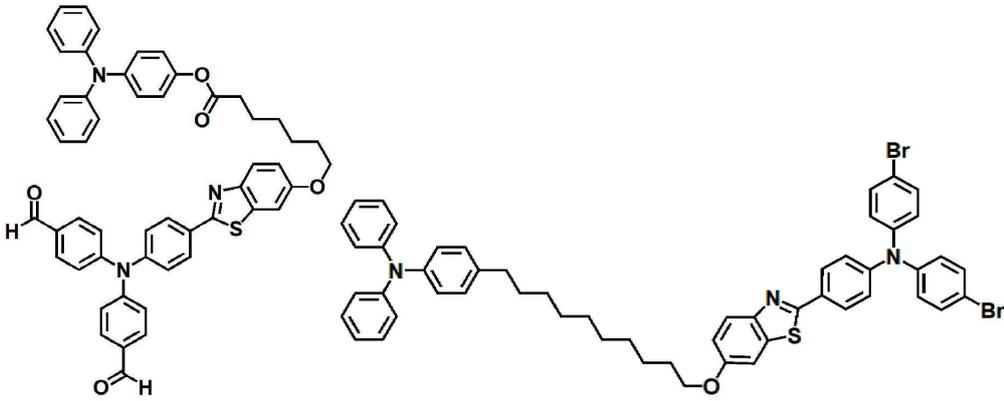
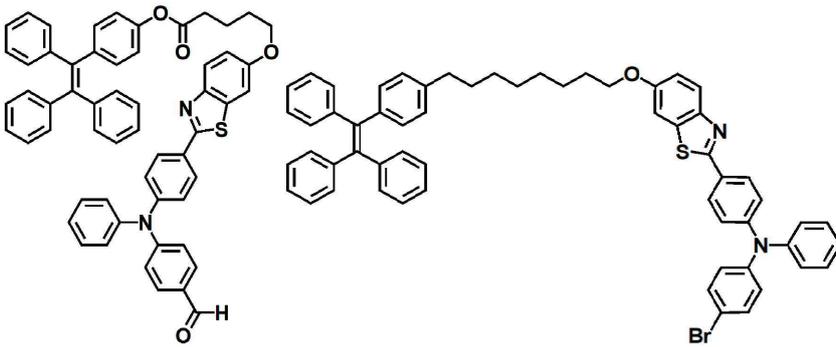
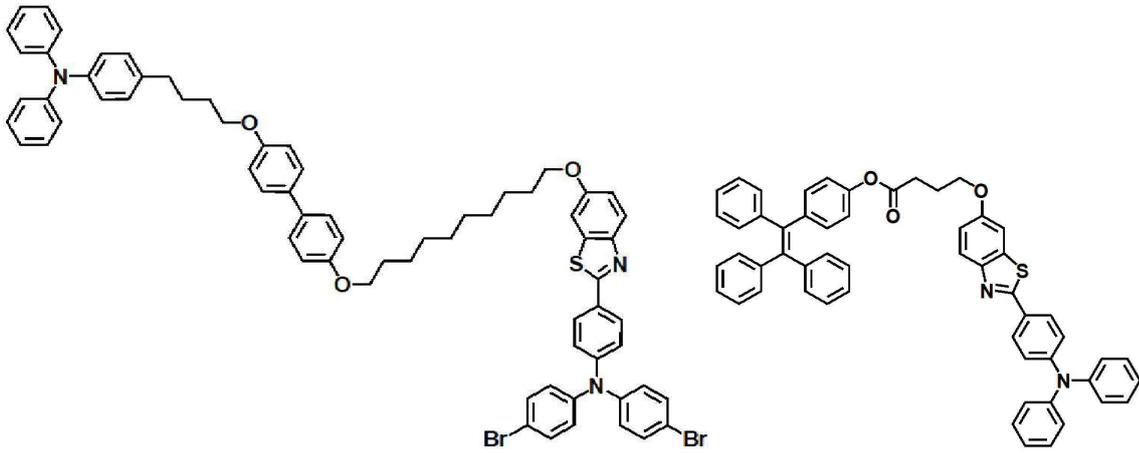


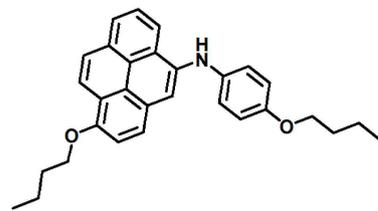
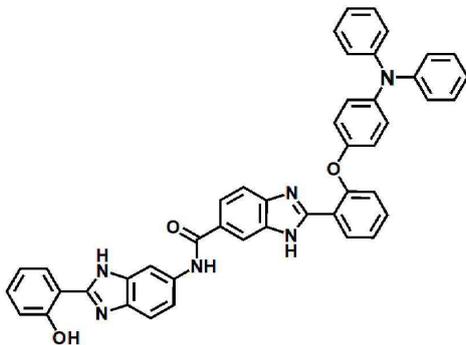
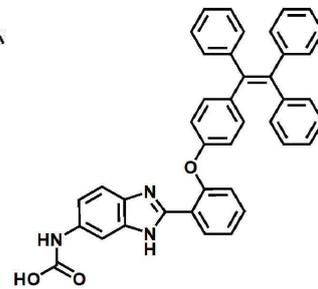
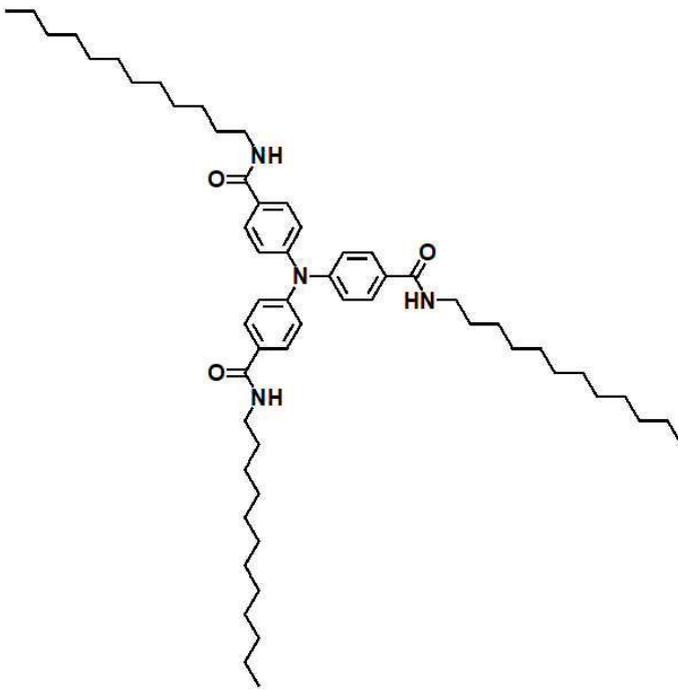
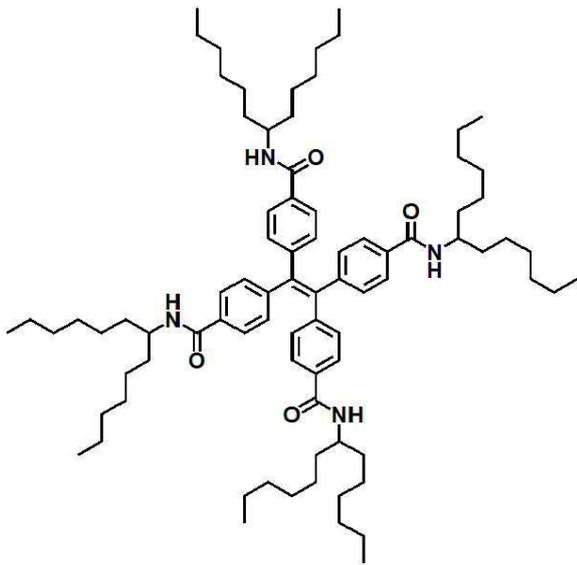


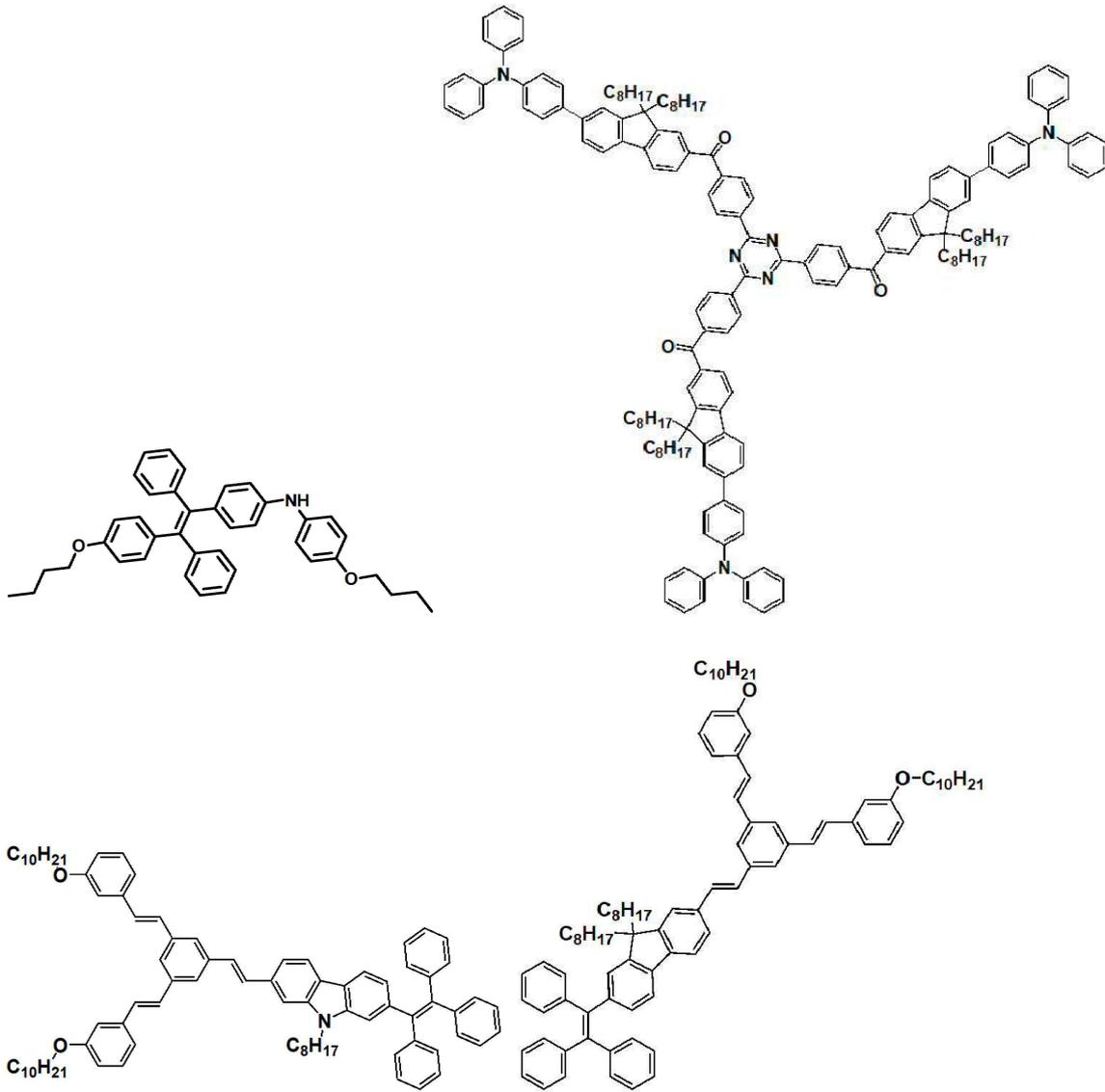












청구항 11

제 1항 내지 제 10항에서 선택되는 어느 한 항의 강유전 형광 자기조립 화합물을 포함하는 유기 전자 소자.

청구항 12

제 11항에 있어서,

상기 유기 전자 소자는 유기 발광 소자, 유기 태양 전지, 유기 박막트랜지스터, 유기 전계 발광 소자, 유기 센서 또는 캐패시터인 유기 전자 소자.

청구항 13

제 11항에 있어서,

상기 강유전 형광 자기조립 화합물은 상기 유기 전자 소자의 유기물층에 포함되는, 유기 전자 소자.

청구항 14

제 11항의 유기 전자 소자를 포함하는 전자 장치.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 강유전 형광 자기조립 화합물 및 이를 포함하는 유기 전자 소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 발광 특성이 우수하고, 강유전성을 가지는 강유전 형광 자기조립 화합물, 이를 포함하는 유기 전자 소자 및 본 발명의 유기 전자 소자를 포함하는 전자 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 통상 강유전성은 절연체나 유전체에서 외부 전기장 없이 자발적으로 분극을 가지는 현상을 의미한다. 이러한 강유전성을 가지는 강유전체로 주로 금속 산화물이 많이 활용되고 있으며, BaTiO₃가 가장 대표적인 물질에 해당된다.

[0003] 강유전체는 외부 전기장에 따른 분극값의 변화가 이력곡선 형태를 띤다. 즉, 외부 전기장이 증가함에 따라 외부 전기장과 같은 분역이 증가하여 분극값이 증가한다. 일정 전기장 이상에서는 분극값이 포화되고, 이후 전기장을 감소시키면 분극값이 0이 되지 않고, 일정한 분극값을 가진다. 분극값이 0이 되려면 전기장을 추가로 감소시켜야 한다.

[0004] 외부 전기장의 방향을 바꾸면 분극의 방향이 바뀌는 성질을 가지는 강유전체는 여러 가지 용도로 응용할 수 있다. 강유전체는 압력을 가하면 전기가 발생하는 압전효과를 나타내므로 압전 섬유, 필름 스피커, 라이터나 가스 레인지의 착화기 등 일상생활에도 사용되고 있다. 특히 큰 전기용량을 가지면서도 크기가 작아 전자회로에 많이 사용되며, 일례로 다층 세라믹 축전기(multilayer ceramic capacitor, MLCC)는 유전체인 세라믹과 도체층을 교대로 쌓은 전자회로를 채용한다.

[0005] 또한 최근에는 강유전체를 기억장치에 응용하기 위한 연구도 많이 진행되고 있다. 기존의 반도체 기반의 DRAM(dynamic random access memory)에서는 보통의 유전체를 이용하였으나, FeRAM(ferroelectric RAM)은 DRAM에 보통의 유전체 대신 강유전체를 넣은 것으로 전원이 꺼지더라도 기억이 사라지지 않게 된다.

[0006] 한편 형광이란 에너지를 흡수한 물질이 들뜬 전자상태에서 더 낮은 에너지의 전자상태로 전이할 때, 방출하는 빛 또는 방출 현상을 말한다. 형광은 높은 감도로 인하여 여러 과학 분야에서 물질의 검출과 분석 목적으로 널리 이용된다. 근래에는 여러 가지 다양한 형광체의 개발과 함께, 특히 생명과학 분야에서 시료의 형광 이미지를 얻을 수 있는 형광 현미경법이 활용되고 있다.

[0007] 그러나 기존의 형광 물질은 발광성은 나타내나, 강유전성이나 압전성이 부족하여 공감각 특성을 가질 수 없다는 한계가 있다. 이러한 한계를 극복하기 위하여 형광 물질과 강유전체를 혼합하여 사용하는 기술이 개발된 바 있으나, 형광 물질과 강유전성 물질이 균일하게 분산되지 않거나, 강유전성 및 압전성이 충분히 나타나지 않는 문제점이 있다.

[0008] 또한 강유전성을 증가시키기위해 자기 조립하는 강유전체에 대한 연구가 진행되고 있으나, 이 경우 켈칭 효과에 의하여 형광 특성이 저하된다는 문제점이 있다.

[0009] 따라서, 강유전성과 형광 특성을 동시에 가지는 소재의 개발이 요구된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 대한민국공개특허공보 제2019-0132130호(2019.11.27)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명은 특정한 골격 및 치환기를 도입하여 향상된 발광성, 강유전성 및 압전성을 가지는 강유전 형광 자기조립 화합물을 제공한다.

[0012] 본 발명은 향상된 발광 특성, 강유전성 및 압전성을 동시에 가지는 유기 전자 소자를 제공한다.

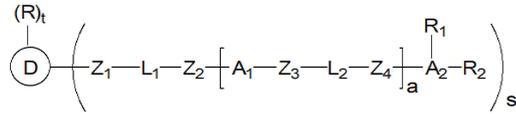
과제의 해결 수단

[0013] 본 발명은 다양한 유기 전자 소자에 유용하게 사용가능하며, 우수한 발광성, 강유전성 및 압전성을 가지는 강유전 형광 자기조립 화합물을 제공하는 것이다.

[0014] 본 발명의 강유전 형광 자기조립 화합물은 자기조립이 가능한 작용기가 도입된 강유전 형광 자기조립 화합물을 제공한다.

[0015] 바람직하게 본 발명의 강유전 형광 자기조립 화합물은 하기 화학식 1로 표시된다.

[0016] [화학식 1]

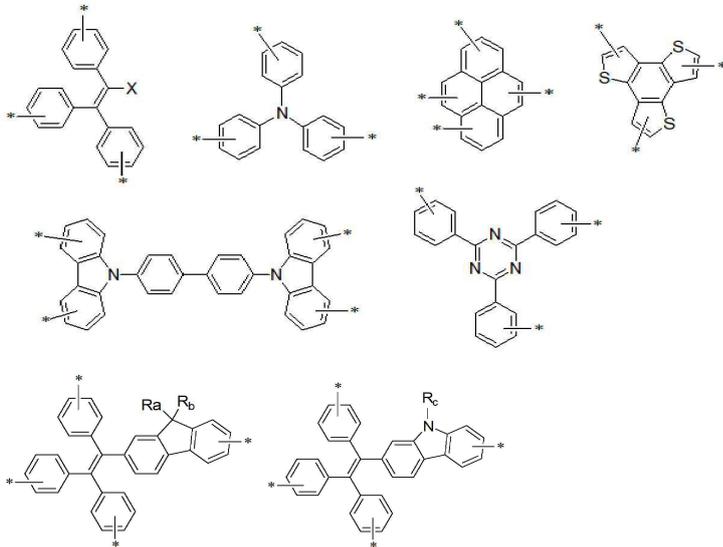


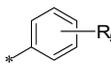
[0017]

[0018] (화학식 1에서,

[0019] R은 할로겐, CHO 또는 (C1-C30)알콕시이며;

[0020] D는 중심골격으로 하기 구조에서 선택되며;



[0022] X는 할로겐 또는  이며;

[0023] R_a, R_b 및 R_c는 서로 독립적으로 (C1-C30)알킬이며;

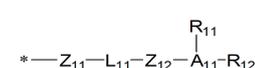
[0024] Z₁ 내지 Z₄는 서로 독립적으로 단일결합, -O-, -CO-, -OCO-, -COO-, -NH-, -CONH-, -NHC(=O)- 또는 C2-C30알케닐렌이며;

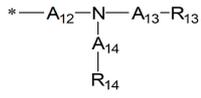
[0025] L₁ 및 L₂는 서로 독립적으로 단일결합, C1-C30알킬렌, C2-C30알케닐렌 또는 C6-C30아릴렌이며;

[0026] A₁은 서로 독립적으로 C1-C30알킬렌, C6-C30아릴렌, C1-C30알킬로 치환된 C6-C30아릴렌 또는 C3-C30헤테로아릴렌이며;

[0027] A₂ 및 A₁₁은 서로 독립적으로 3개의 C1-C30알킬라디칼, 3개의 C6-C30아릴라디칼, C1-C30알킬로 치환된 3개의 C6-C30아릴라디칼 또는 3개의 C3-C30헤테로아릴라디칼이며;

[0028] a는 0 또는 2의 정수이며;

[0029] R₁, R₂ 및 R₃는 서로 독립적으로 수소, 할로겐, C1-C30알콕시 또는  또는



이며;

[0030] Z_{11} 및 Z_{12} 는 서로 독립적으로 단일결합, $-O-$, $-OCO-$, $-COO-$, $-NH-$, $-CONH-$, $-NHCO-$ 또는 C2-C20알케닐렌이며;

[0031] L_{11} 은 단일결합, C1-C30알킬렌, C2-C30알케닐렌 또는 C6-C30아릴렌이며;

[0032] A_{12} 내지 A_{14} 는 서로 독립적으로 C1-C30알킬렌, C6-C30아릴렌, C1-C30알킬로 치환된 C6-C30아릴렌 또는 C3-C30헤테로아릴렌이며;

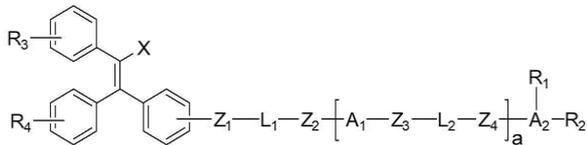
[0033] R_{11} 내지 R_{14} 는 서로 독립적으로 수소, 할로겐, C1-C30알콕시, CHO, OH 또는 $NHCOOH$ 이며;

[0034] s 는 1 내지 4의 정수이며;

[0035] t 는 0 내지 3의 정수이며; $s+t \leq$ 상기 중심골격 D가 가질 수 있는 치환기의 자리 수를 나타내는 정수를 만족한다.)

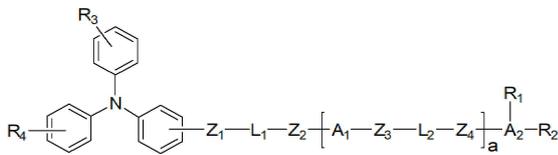
[0036] 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 화학식 1은 하기 화학식 2 내지 9로 표시될 수 있다.

[0037] [화학식 2]



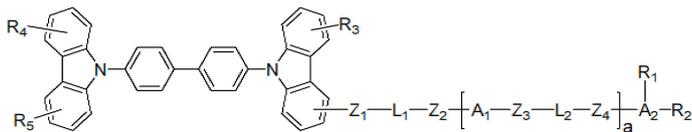
[0038]

[0039] [화학식 3]



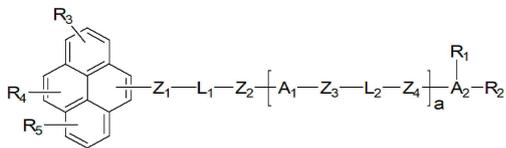
[0040]

[0041] [화학식 4]



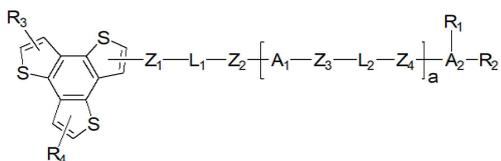
[0042]

[0043] [화학식 5]



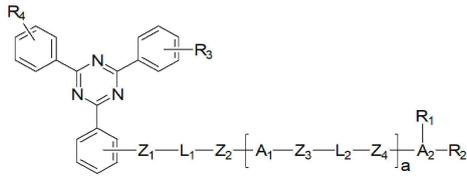
[0044]

[0045] [화학식 6]



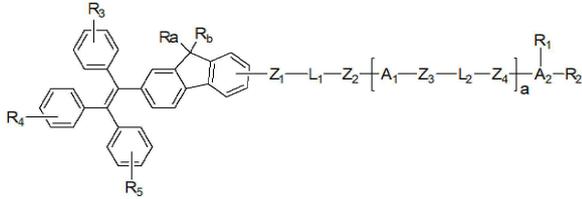
[0046]

[0047] [화학식 7]



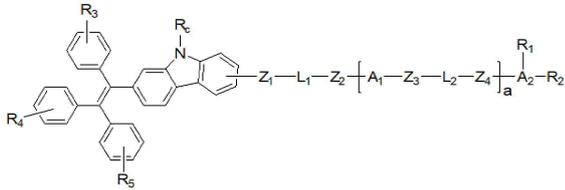
[0048]

[0049] [화학식 8]



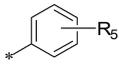
[0050]

[0051] [화학식 9]



[0052]

[0053] (상기 화학식 2 내지 9에서,

[0054] X는 할로젠,  이며;

[0055] Z₁ 내지 Z₄는 서로 독립적으로 단일결합, -O-, -CO-, -OCO-, -COO-, -NH-, -CONH-, -NHCO- 또는 C2-C30알케닐렌이며;

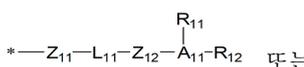
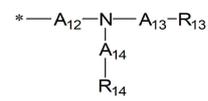
[0056] L₁ 및 L₂는 서로 독립적으로 단일결합, C1-C30알킬렌, C2-C30알케닐렌 또는 C6-C30아릴렌이며;

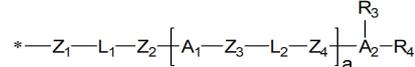
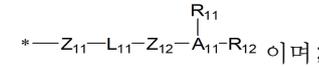
[0057] A₁은 C1-C30알킬렌, C6-C30아릴렌, C1-C30알킬로 치환된 C6-C30아릴렌 또는 C3-C30헤테로아릴렌이며;

[0058] A₂ 및 A₁₁은 서로 독립적으로 3가의 C1-C30알킬라디칼, 3가의 C6-C30아릴라디칼, C1-C30알킬로 치환된 3가의 C6-C30아릴라디칼 또는 3가의 C3-C30헤테로아릴라디칼이며;

[0059] a는 0 또는 2의 정수이며;

[0060] R_a, R_b 및 R_c는 서로 독립적으로 (C1-C30)알킬이며;

[0061] R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, C1-C30알콕시 또는  또는  이며;

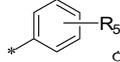
[0062] R₃ 내지 R₅는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, CHO, C1-C30알콕시,  또는  이며;

[0063] Z₁₁ 및 Z₁₂는 서로 독립적으로 단일결합, -O-, -OCO-, -COO-, -NH-, -CONH-, -NHCO- 또는 C2-C20알케닐렌이며;

[0064] L₁₁은 단일결합, C1-C30알킬렌, C2-C30알케닐렌 또는 C6-C30아릴렌이며;

[0065] A₁₂ 내지 A₁₄는 서로 독립적으로 C1-C30알킬렌, C6-C30아릴렌 또는 C3-C30헤테로아릴렌이며;

[0066] R₁₁ 내지 R₁₄는 서로 독립적으로 수소, 할로겐, C1-C30알콕시, CHO, OH 또는 NHC(=O)OH이다.)

[0067] 보다 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 2 내지 9에서 X는 할로겐 또는, 이며;

[0068] Z₁ 내지 Z₄는 서로 독립적으로 단일결합, -O-, -CO-, -OCO-, -NH-, -CONH- 또는 C2-C6알케닐렌이며;

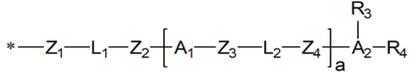
[0069] L₁ 및 L₂는 서로 독립적으로 단일결합, C1-C10알킬렌, C2-C10알케닐렌 또는 C6-C12아릴렌이며;

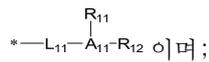
[0070] A₁은 C1-C20알킬렌, C6-C20아릴렌, C1-C20알킬로 치환된 C6-C20아릴렌 또는 C3-C20헤테로아릴렌이며;

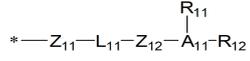
[0071] A₂ 및 A₁₁은 서로 독립적으로 3가의 C1-C20알킬라디칼, 3가의 C6-C20아릴라디칼, C1-C20알킬로 치환된 3가의 C6-C20아릴라디칼 또는 3가의 C3-C20헤테로아릴라디칼이며;

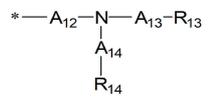
[0072] a는 0 또는 1의 정수이며;

[0073] R_a, R_b 및 R_c는 서로 독립적으로 (C1-C20)알킬이며;

[0074] R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 수소, 할로겐, C1-C30알콕시,  또는

이며;

[0075] R₃ 내지 R₅는 서로 독립적으로 수소, 할로겐, CHO, C1-C30알콕시 또는  또는

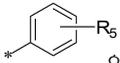
이며;

[0076] Z₁₁ 및 Z₁₂는 서로 독립적으로 단일결합, -O-, -OCO-, -NH-, -CONH- 또는 C2-C6알케닐렌이며;

[0077] L₁₁은 단일결합, C1-C10알킬렌, C2-C10알케닐렌 또는 C6-C12아릴렌이며;

[0078] A₁₂ 내지 A₁₄는 서로 독립적으로 C1-C20알킬렌, C6-C20아릴렌 또는 C3-C20헤테로아릴렌이며;

[0079] R₁₁ 내지 R₁₄는 서로 독립적으로 수소, 할로겐, C4-C25알콕시, CHO 또는 NHC(=O)OH일 수 있다.

[0080] 보다 좋기로는 본 발명의 일 실시예에 따른 화학식 2 내지 9에서 X는 할로겐, 또는 이며;

[0081] Z₁ 및 Z₃은 서로 독립적으로 단일결합, -O-, -CO-, -OCO-, -NH- 또는 -CONH-이며;

[0082] Z₂ 및 Z₄는 서로 독립적으로 단일결합, -O- 또는 C2-C6알케닐렌이며;

[0083] L₁ 및 L₂는 서로 독립적으로 단일결합, C1-C10알킬렌, C2-C10알케닐렌 또는 C6-C12아릴렌이며;

[0084] A₁은 C1-C6알킬렌, C6-C12아릴렌, C1-C10알킬로 치환된 C6-C20아릴렌 또는 C3-C12헤테로아릴렌이며;

[0085] A₂는 3가의 C1-C5알킬라디칼, 3가의 C6-C12아릴라디칼, C1-C12알킬로 치환된 3가의 C6-C12아릴라디칼 또는 3가의 C3-C12헤테로아릴라디칼이며;

[0086] a는 0 또는 1의 정수이며;

[0087] R_a, R_b 및 R_c는 서로 독립적으로 (C1-C20)알킬이며;

[0088] R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, C1-C20알콕시,
$$*—Z_1—L_1—Z_2—\left[A_1—Z_3—L_2—Z_4 \right]_a—A_2—R_4$$
 또는
$$*—L_{11}—A_{11}—R_{12}$$
 이며;

[0089] R₃ 내지 R₅는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, CHO, C4-C25알콕시 또는
$$*—Z_{11}—L_{11}—Z_{12}—A_{11}—R_{12}$$
 또는
$$*—A_{12}—N—A_{13}—R_{13}$$

$$\begin{array}{c} A_{14} \\ | \\ R_{14} \end{array}$$
 이며;

[0090] Z₁₁는 단일결합, -O-, -OCO-, -NH- 또는 -CONH-이며;

[0091] Z₁₂는 단일결합, -O- 또는 C2-C6알케닐렌이며;

[0092] L₁₁은 단일결합, C1-C10알킬렌, C2-C10알케닐렌 또는 C6-C12아릴렌이며;

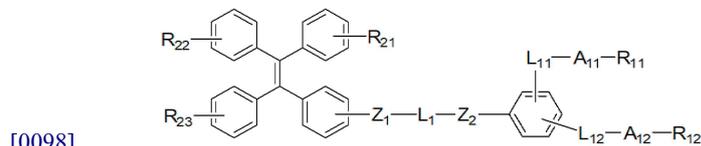
[0093] A₁₁은 3개의 C1-C10알킬라디칼, 3개의 C6-C12아릴라디칼, C1-C10알킬로 치환된 3개의 C6-C12아릴라디칼 또는 3개의 C3-C12헤테로아릴라디칼이며;

[0094] A₁₂ 내지 A₁₄는 서로 독립적으로 C1-C10알킬렌, C6-C12아릴렌 또는 C3-C12헤테로아릴렌이며;

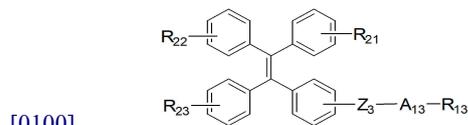
[0095] R₁₁ 내지 R₁₄는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, C4-C25알콕시, CHO 또는 NHCOOH일 수 있다.

[0096] 보다 우수한 광학적 특성을 가지기위한 측면에서 본 발명의 일 실시예에 따른 화학식 2는 하기 화학식 11 또는 화학식 12로 표시될 수 있다.

[0097] [화학식 11]



[0099] [화학식 12]



[0101] (상기 화학식 11 및 12에서,

[0102] Z₁ 내지 Z₃은 서로 독립적으로 단일결합, -O-, -OCO-, -COO-, -NH-, -CONH-, -NHC-, C2-C30알케닐렌 또는 C6-C30아릴렌이며;

[0103] L₁ 및 L₁₁ 내지 L₁₂는 서로 독립적으로 단일결합, C1-C30알킬렌, C2-C30알케닐렌 또는 C6-C30아릴렌이며;

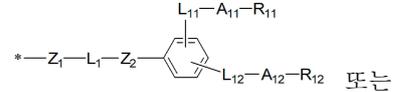
[0104] A₁₁ 내지 A₁₃은 서로 독립적으로 C1-C30알킬렌, C6-C30아릴렌 또는 C3-C30헤테로아릴렌이며;

[0105] R₁₁ 내지 R₁₃은 서로 독립적으로 수소, 할로젠, C1-C30알콕시 또는 NHCOOH이며;

[0106] R₂₁ 내지 R₂₃은 서로 독립적으로 수소, 할로젠, C1-C30알콕시,
$$*—Z_1—L_1—Z_2—\text{Benzene Ring}—L_{12}—A_{12}—R_{12}$$
 또는
$$*—Z_3—A_{13}—R_{13}$$

이다.)

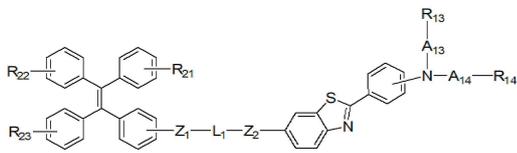
[0107] 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 화학식 11 및 12에서 Z₁은 단일결합이며; Z₂는 C2-C20알케닐렌이며; Z₃은 서로 독립적으로 단일결합, -O-, -NH-, -CONH- 또는 C6-C20아릴렌이며; L₁은 단일결합 또는 C6-C20아릴렌이며; L₁₁ 내지 L₁₂는 서로 독립적으로 C2-C20알케닐렌이며; A₁₁ 내지 A₁₃은 서로 독립적으로 C6-C20아릴렌이며; A₁₃은 C1-C20알킬렌, C6-C20아릴렌 또는 C3-C230헤테로아릴렌이며; R₁₁ 내지 R₁₃은 서로 독립적으로 수소, C4-C30알



콕시 또는 NHCOOH이며; R₂₁ 내지 R₂₃은 서로 독립적으로 수소, C1-C20알콕시, *-Z₃-A₁₃-R₁₃ 일 수 있다.

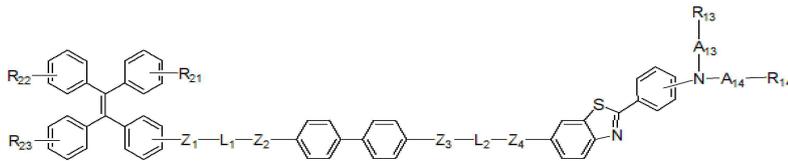
[0108] 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 화학식 2의 강유전 형광 자기조립 화합물은 하기 화학식 13 또는 하기 화학식 14로 표시될 수 있다.

[0109] [화학식 13]



[0110]

[0111] [화학식 14]



[0112]

[0113] (상기 화학식 13 및 14에서,

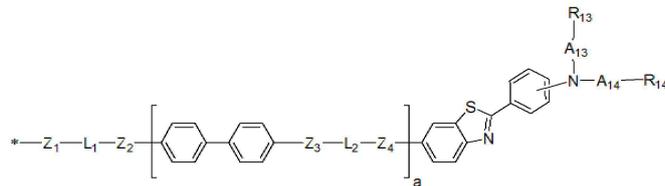
[0114] Z₁ 내지 Z₄는 서로 독립적으로 단일결합, -O-, -OCO-, -COO-, -NH-, -CONH-, -NHC=O 또는 C2-C30알케닐렌이며;

[0115] L₁ 및 L₂는 서로 독립적으로 단일결합, C1-C30알킬렌, C2-C30알케닐렌 또는 C6-C30아릴렌이며;

[0116] A₁₃ 및 A₁₄는 서로 독립적으로 C6-C30아릴렌이며;

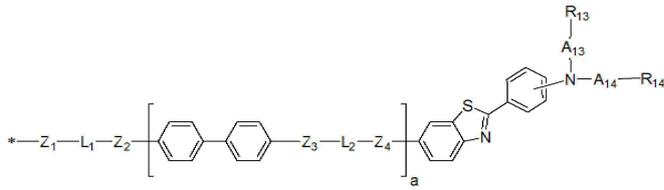
[0117] R₁₃ 및 R₁₄는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, C1-C30알콕시, CHO 또는 NHCOOH이며;

[0118] R₂₁ 내지 R₂₃은 서로 독립적으로 수소, 할로젠, C1-C30알콕시 또는



이며, a는 0 또는 1의 정수이다.)

[0119] 보다 우수한 광학특성을 갖기 위한 측면에서 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 화학식 13 및 화학식 14에서 Z₁ 내지 Z₄는 서로 독립적으로 단일결합, -O- 또는 -OCO-이며; L₁ 및 L₂는 서로 독립적으로 단일결합 또는 C2-C20알케닐렌이며; A₁₃ 및 A₁₄는 서로 독립적으로 C6-C12아릴렌이며; R₁₃ 및 R₁₄는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, CHO 또는 NHCOOH이며; R₂₁ 내지 R₂₃은 서로 독립적으로 수소, C1-C30알콕시 또는

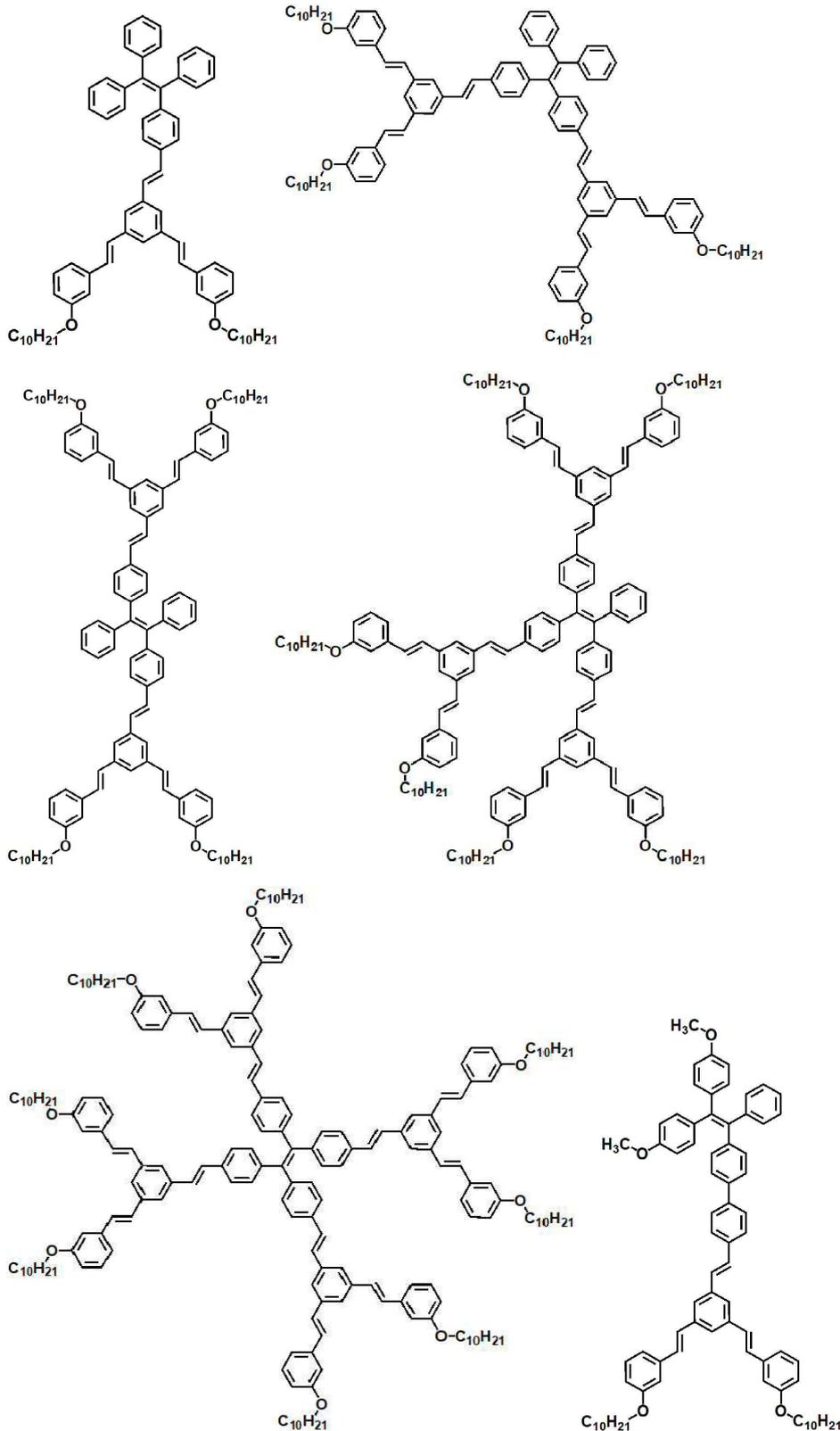


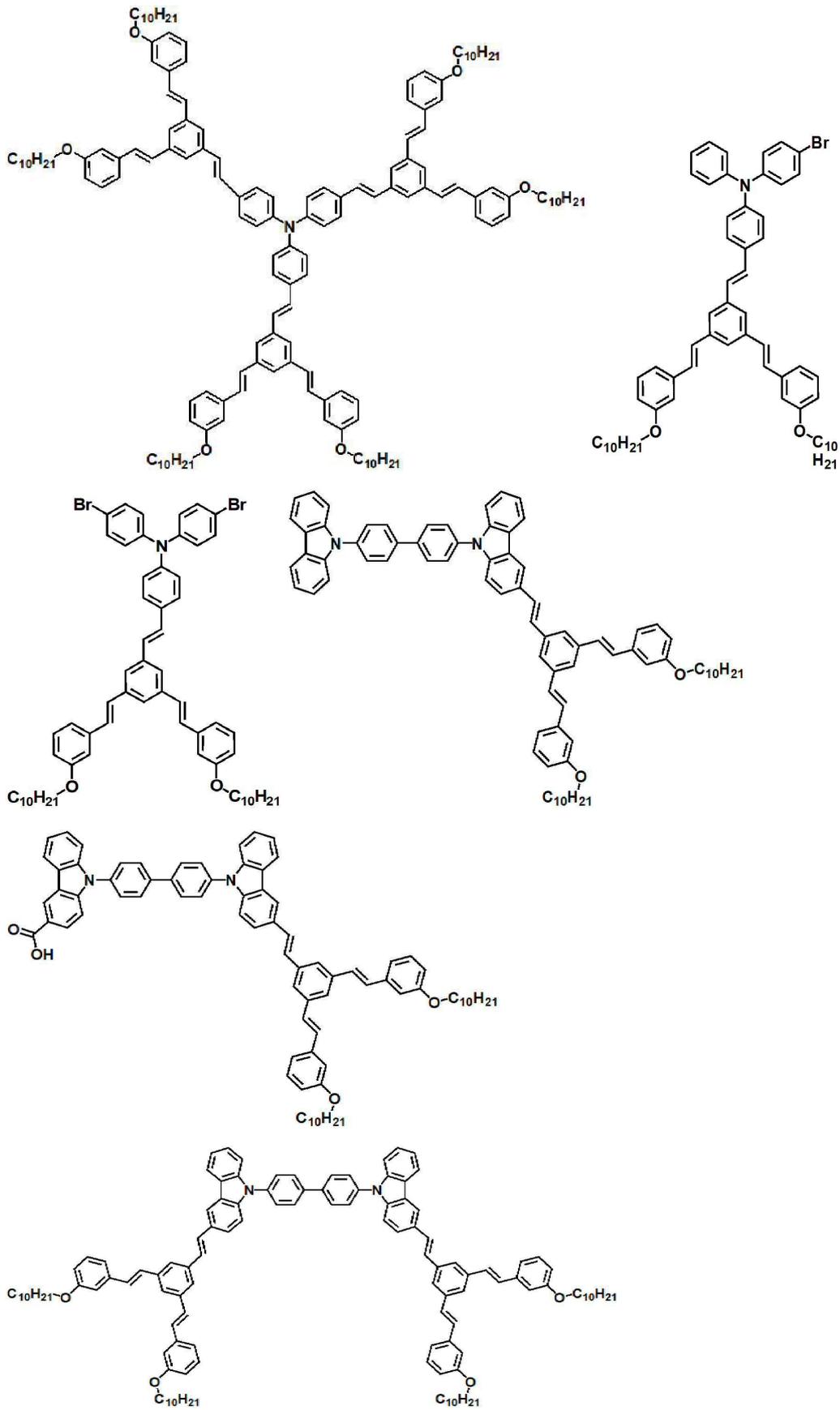
이며, a는 0 또는 1의 정수일 수 있다.

[0120]

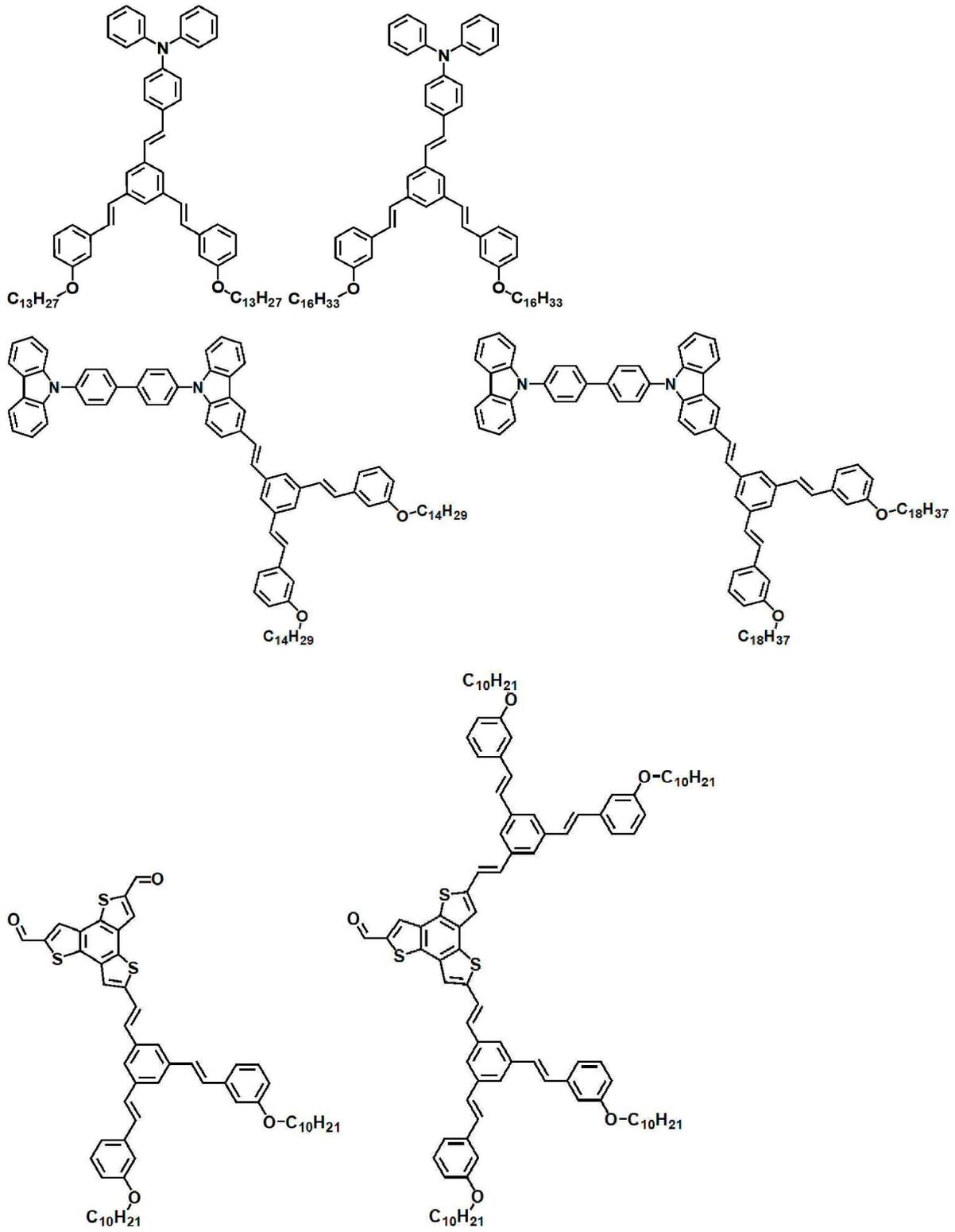
구체적으로 본 발명의 일 실시예에 따른 강유전 형광 자기조립 화합물은 하기 화합물에서 선택될 수 있으나, 이에 한정이 있는 것은 아니다.

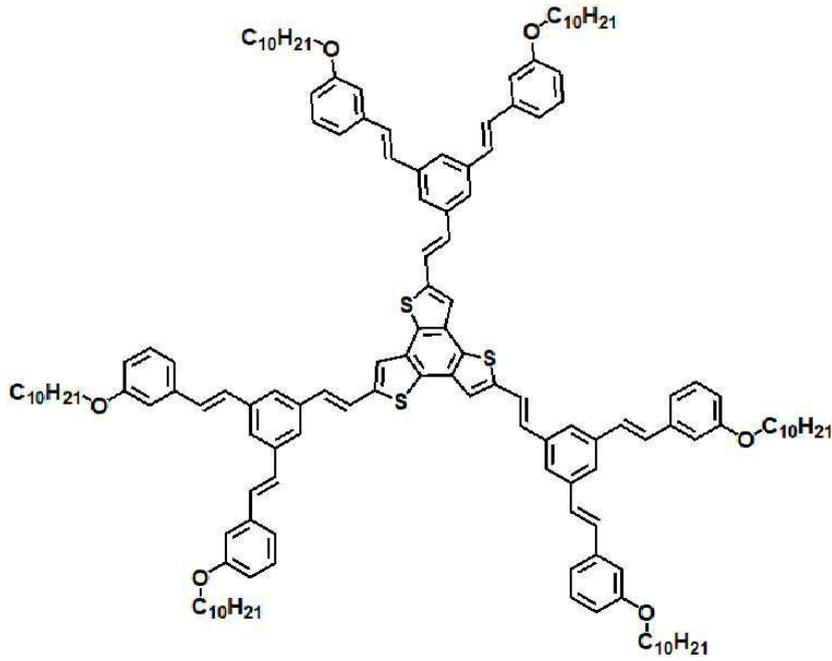
[0121]



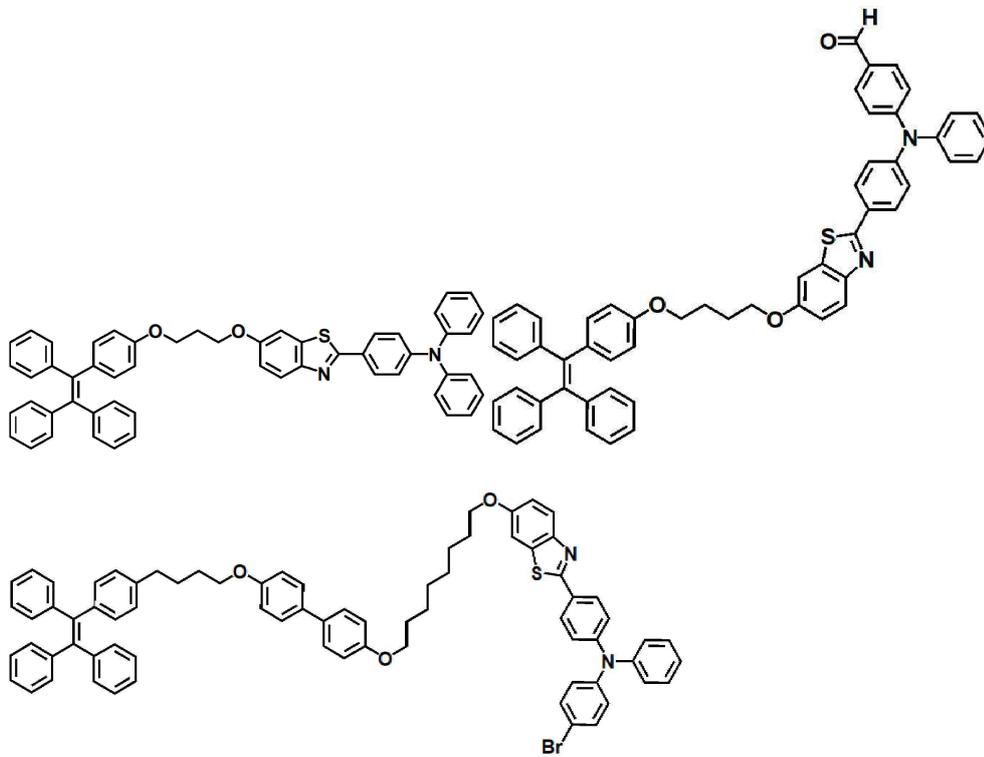


[0122]

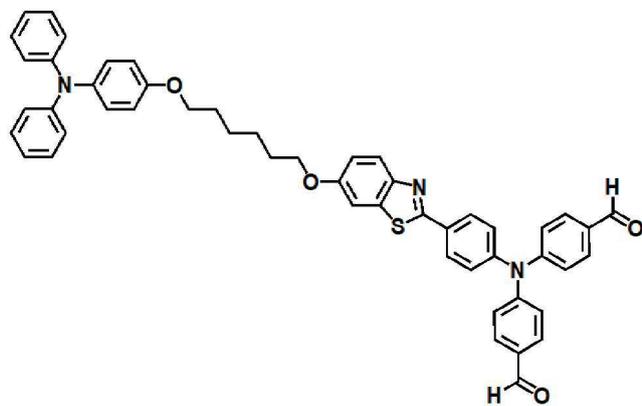


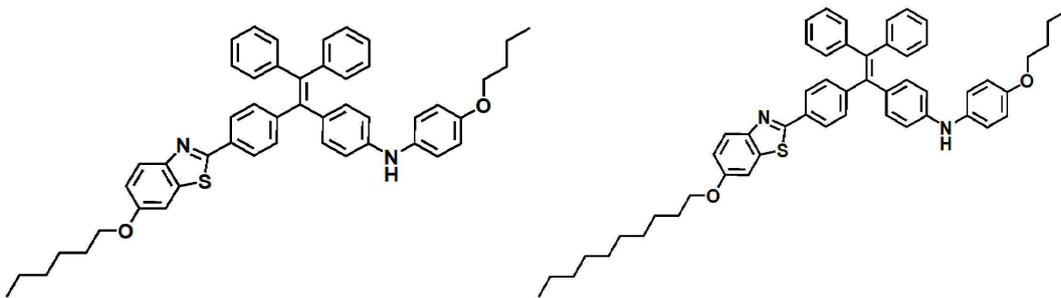
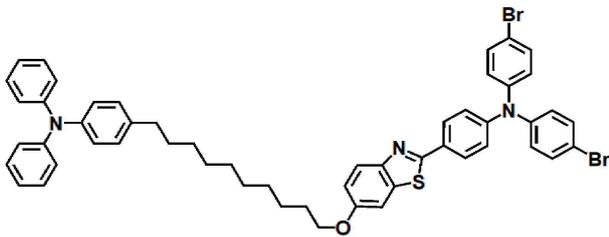
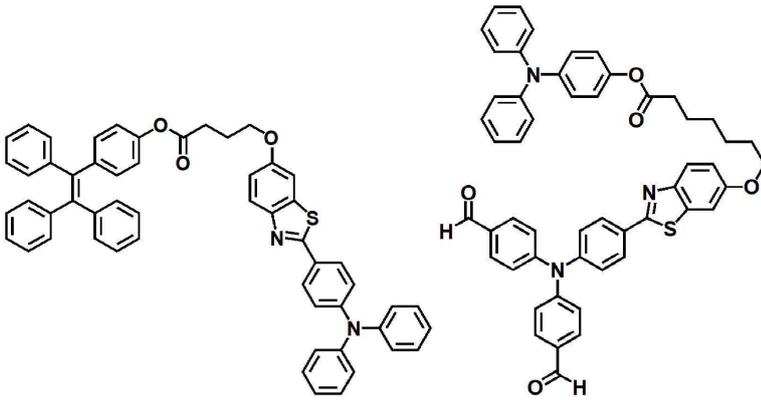
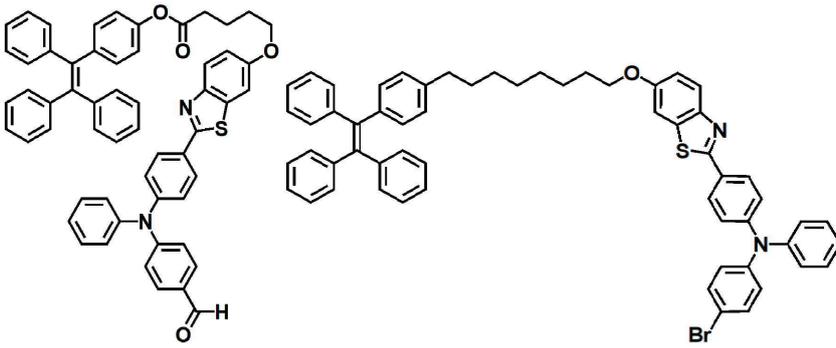
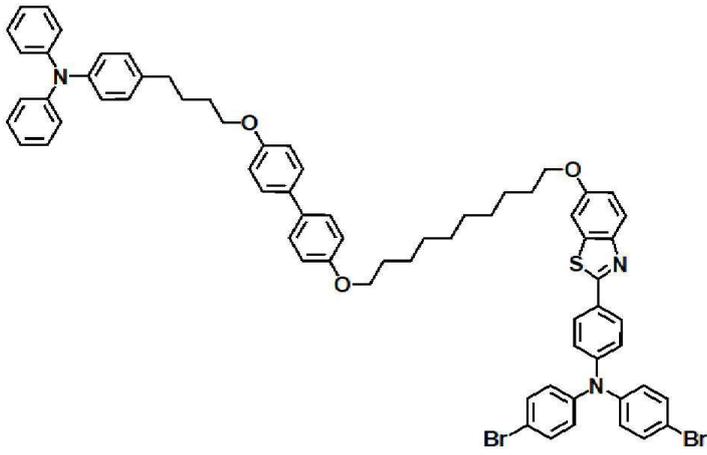


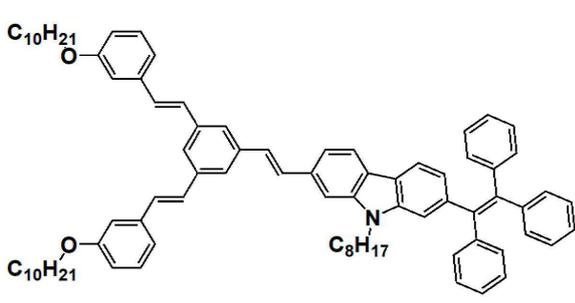
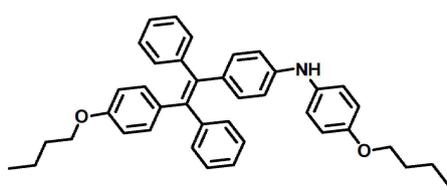
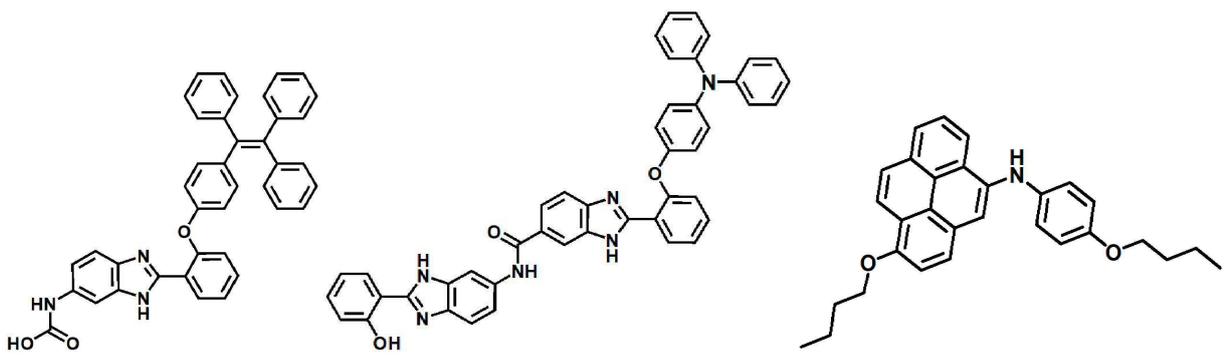
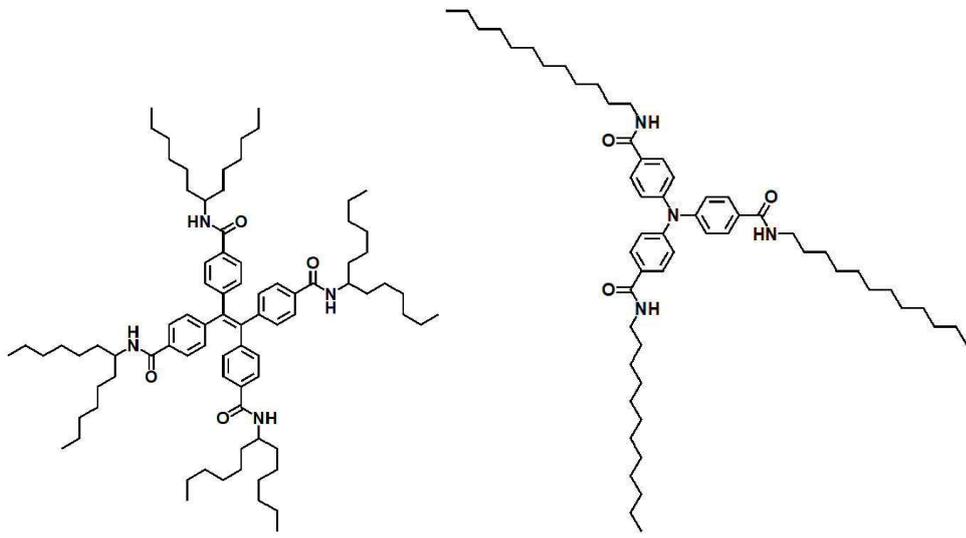
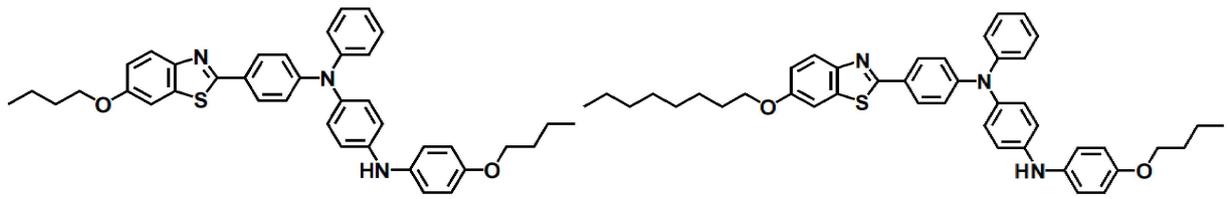
[0123]



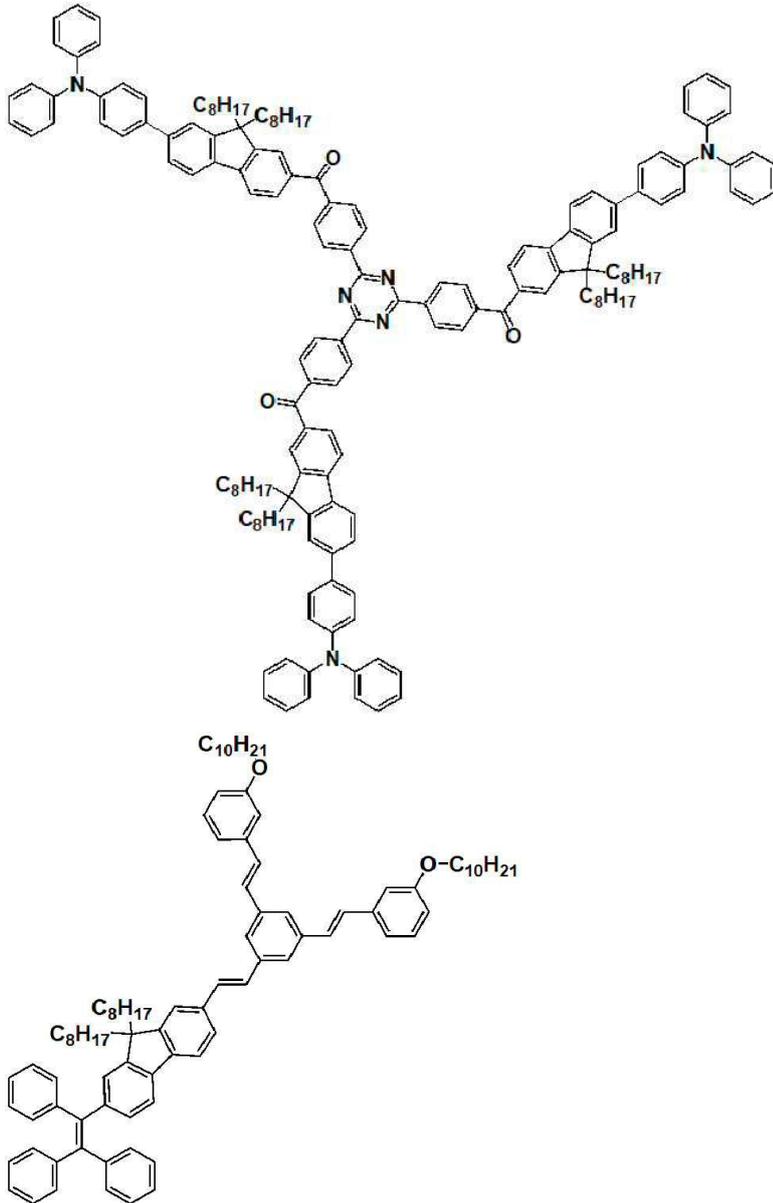
[0124]







[0128]



- [0129] 또한 본 발명은 본 발명의 강유전 형광 자기조립 화합물을 포함하는 유기 전자 소자를 제공한다.
- [0130] 본 발명의 유기 전자 소자는 유기 태양 전지, 유기 박막 트랜지스터, 유기 발광 소자, 유기 센서 또는 캐패시터 일 수 있다.
- [0131] 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 강유전 형광 자기조립 화합물은 유기 전자 소자의 유기물층에 포함되는 것일 수 있다.
- [0132] 또한 본 발명은 본 발명의 유기 전자 소자를 포함하는 전자 장치를 제공한다.

발명의 효과

- [0133] 본 발명의 강유전 형광 자기조립 화합물은 특정한 골격과 작용기를 도입하여 자기 조립을 유도함으로써 강유전성을 가질 뿐만 아니라 응집 유발 방출 메커니즘(Aggregation-Induced Emission Enhancement, AIEE)을 이용함으로써 발광 특성이 저하되지 않는다.
- [0134] 본 발명의 강유전 형광 자기조립 화합물은 분자 배열에 따라 분극이 극대화 됨으로써 강유전성 및 압전성이 우수하고, 발광 특성도 향상된다.
- [0135] 본 발명의 강유전 형광 자기조립 화합물을 포함한 유기 전자 소자 및 유기 전자 소자를 포함하는 전자 장치는 우수한 발광 특성을 가지며, 발광 특성을 용이하게 제어할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0136] 도 1은 실시예 12에서 제조된 유기 전자 소자의 발광 특성을 나타내는 사진이다.
- 도 2는 실시예 12의 P-E 곡선을 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0137] 이하, 본 발명을 좀 더 구체적으로 설명한다. 이 때 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.
- [0138] 본 명세서에서 사용된 용어 "알킬"은 (탄소수가 특별히 한정되지 않은 경우) 탄소수 1 내지 30, 바람직하게 탄소수 1 내지 20, 보다 바람직하게 탄소수 1 내지 10, 좋기로는 탄소수 1 내지 7, 보다 좋기로는 탄소수 1 내지 4를 가진 포화된 직쇄상 또는 분지상의 비-고리(cyclic) 탄화수소를 의미한다. 대표적인 포화 직쇄상 알킬은 -메틸, -에틸, -n-프로필, -n-부틸, -n-펜틸, -n-헥실, -n-헵틸, -n-옥틸, -n-노닐 과 -n-데실을 포함하고, 반면에 포화 분지상 알킬은 -이소프로필, -sec-부틸, -이소부틸, -tert-부틸, 이소펜틸, 2-메틸헥실, 3-메틸부틸, 2-메틸펜틸, 3-메틸펜틸, 4-메틸펜틸, 2-메틸헥실, 3-메틸헥실, 2-메틸헵틸, 3-메틸헵틸, 4-메틸헵틸, 2-메틸헥실, 3-메틸헥실, 4-메틸헥실, 5- 메틸헥실, 2,3-디메틸부틸, 2,3-디메틸펜틸, 2,4-디메틸펜틸, 2,3-디메틸헥실, 2,4-디메틸헥실, 2,5-디메틸헥실, 2,2-디메틸펜틸, 2,2-디메틸헥실, 3,3-디메틸펜틸, 3,3-디메틸헥실, 4,4-디메틸헥실, 2-에틸펜틸, 3-에틸펜틸, 2-데틸헥실, 3-에틸헥실, 4-에틸헥실, 2-메틸-2-에틸펜틸, 2-메틸-3-에틸펜틸, 2-메틸-4-에틸펜틸, 2-메틸-2-에틸헥실, 2-메틸-3-에틸헥실, 2-메틸-4-에틸헥실, 2,2-디에틸펜틸, 3,3-디에틸헥실, 2,2-디에틸헥실, 및 3,3-디에틸헥실을 포함한다.
- [0139] 본 명세서에서 "C₁₋₅"와 같이 기재될 경우 이는 탄소수가 1 내지 5개임을 의미한다. 예를 들어, C₁₋₅알킬은 탄소수가 1 내지 5인 알킬을 의미한다.
- [0140] 본 명세서에서 사용된 용어 "할로젠" 및 "할로"는 플루오린, 클로린, 브로민 또는 아이오딘을 의미한다.
- [0141] 본 명세서에서 사용된 용어 "알콕시"는 -O-(알킬)을 의미하며, 여기서 탄소수 1 내지 30, 바람직하게 탄소수 2 내지 30, 보다 바람직하게 탄소수 4 내지 30, 좋기로는 탄소수 4 내지 25, 보다 좋기로는 탄소수 10 내지 25를 가진 포화된 직쇄상 또는 분지상의 비-고리(cyclic) 탄화수소를 의미하며, 일례로 -OCH₃, -OCH₂CH₃, -O(CH₂)₂CH₃, -O(CH₂)₃CH₃, -O(CH₂)₄CH₃, -O(CH₂)₅CH₃, 등을 들 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 또한 본 발명의 알콕시는 탄소수 1 내지 30, 바람직하게 탄소수 1 내지 20, 보다 바람직하게 탄소수 1 내지 10, 좋기로는 탄소수 1 내지 6을 가진 포화된 직쇄상 또는 분지상의 비-고리(cyclic) 탄화수소일 수 있다.
- [0142] 본 명세서에서 사용된 용어 "알케닐"은 적어도 1개의 이중 결합 및 탄소수 2 내지 30, 바람직하게는 탄소수 2 내지 20, 보다 바람직하게는 탄소수 2 내지 10, 보다 좋기로는 탄소수 2 내지 6을 가지며, 단일 결합에 의해 분자의 나머지 부분에 부착되는 불포화 알킬기, 예를 들어 에테닐, 프로페닐, 부테닐, 펜테닐, 헥세닐 등을 의미한다
- [0143] 본 명세서에서 사용된 용어 "아릴"은 5 내지 10의 고리 원자를 함유하는 탄소고리 방향족 그룹을 의미한다. 대표적인 예는 페닐, 톨일(tolyl), 자이릴(xylyl), 나프틸, 테트라하이드로나프틸, 안트라세닐(anthracenyl), 플루오레닐(fluorenyl), 인데닐(indenyl), 아주레닐(azulenyl) 등을 포함하나 이에 한정되는 것은 아니다. 탄소고리 방향족 그룹은 선택적으로 치환될 수 있다.
- [0144] 본 명세서에서 사용된 "헤테로아릴"은 질소, 산소 및 황으로 구성된 군으로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 가지고, 모노- 및 바이사이클릭 링 시스템을 포함하는 적어도 하나의 탄소 원자를 포함하는 5 내지 10 멤버의 방향족 헤테로고리(heterocycle) 링이다. 대표적인 헤테로아릴은 트리아졸일, 테트라졸일, 옥사디아졸일, 피리딜, 퓨릴, 벤조퓨라닐, 티오펜일, 벤조티오펜일, 퀴노리닐, 피롤일(pyrrolylyl), 인돌일, 옥사졸일, 벤조사졸일(benzoxazolyl), 이미다졸일, 벤즈이미다졸일, 티아졸일(thiazolyl), 벤조티아졸일, 이속사졸일, 피라졸일(pyrazolyl), 이소티아졸일, 피리다지닐, 피리미디닐, 피라라지닐, 트리아지닐, 신놀리닐(cinnolinyl), 프탈라지닐, 퀴나졸리닐, 피리미딜, 옥세타닐, 아제피닐, 피페라지닐, 모포리닐(morpholinyl), 디옥사닐, 티에타닐 및 옥사졸일이다. 헤테로아릴 그룹은 모노사이클릭 또는 바이사이클릭일 수 있다. 헤테로아릴은 용어 헤테로아릴환, 헤테로아릴 그룹 또는 헤테로방향족과 혼용하여 사용될 수 있으며, 이들 용어는 모두 임의로 치

환된 환을 포함할 수 있다.

[0145] 본 명세서에서 사용된 용어 "알킬렌", "알킬닐렌"은 상기의 알칸의 다이라디칼, 즉 2가의 라디칼이다.

[0146] 본 명세서에서 사용된 용어 "알킬렌"은 오직 탄소 및 수소의 단일 결합으로만 이루어진, 분자의 나머지 부분을 라디칼 기에 연결하는 직쇄형 또는 분지형 2가 탄화수소를 지칭한다.

[0147] 본 명세서에서 사용된 용어 "3가의 알킬라디칼"은 상기의 알칸의 3가 라디칼을 의미한다. 일례로 본 발명의 화학식 1에서 A₂ 및 A₁₁는 같이 오직 탄소 및 수소의 단일 결합으로만 이루어진 3가의 탄화수소를 지칭한다.

[0148] 본 명세서에서 "3가의 아틸렌" 및 "헤테로아틸렌"도 3가 라디칼을 가지는 방향족 또는 헤테로방향족 화합물을 의미하며, 본 발명의 화학식 1에서 A₂ 및 A₁₁에서와 같이 3가의 방향족 또는 헤테로방향족 탄화수소를 의미한다.

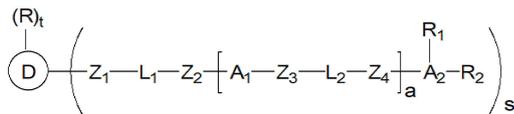
[0150] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명한다.

[0151] 본 발명은 자기조립이 가능한 강유전 형광 자기조립 화합물을 제공한다.

[0152] 구체적으로 본 발명은 특정한 골격 및 상기 특정한 골격에 자기 조립이 가능한 특정한 작용기를 1개 이상 도입한 강유전 형광 자기조립 화합물을 제공하는 것으로, 본 발명의 강유전 형광 자기조립 화합물은 자기 조립이 가능하고, 압전성 및 강유전성이 우수하여 이를 채용한 유기 전자 소자는 놀랍도록 향상된 광학특성을 가진다.

[0153] 본 발명의 강유전 형광 자기조립 화합물은 하기 화학식 1로 표시된다.

[0154] [화학식 1]

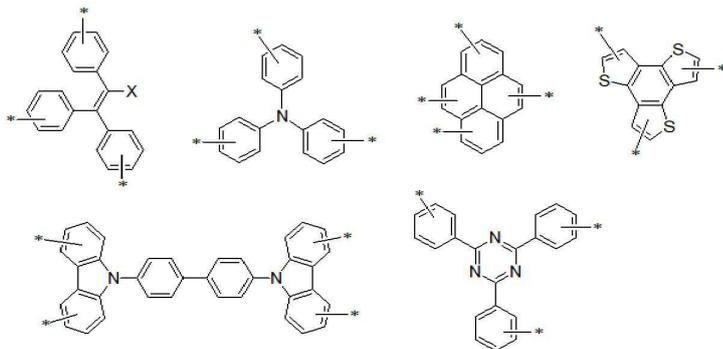


[0155]

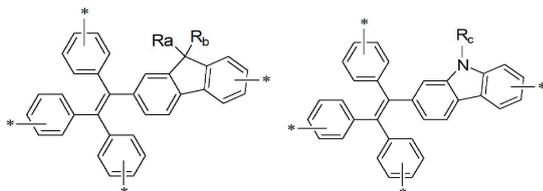
[0156] (화학식 1에서,

[0157] R은 할로젠, CHO 또는 (C1-C30)알콕시이며;

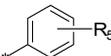
[0158] D는 중심골격으로 하기 구조에서 선택되며;



[0159]

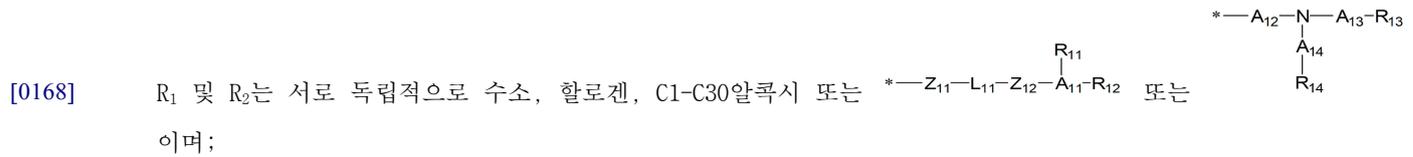


[0160]

[0161] X는 할로젠 또는,  이며;

[0162] R_a, R_b 및 R_c는 서로 독립적으로 (C1-C30)알킬이며;

- [0163] Z₁ 내지 Z₄는 서로 독립적으로 단일결합, -O-, -CO-, -OCO-, -COO-, -NH-, -CONH-, -NHCO- 또는 C2-C30알케닐렌이며;
- [0164] L₁ 및 L₂는 서로 독립적으로 단일결합, C1-C30알킬렌, C2-C30알케닐렌 또는 C6-C30아릴렌이며;
- [0165] A₁은 C1-C30알킬렌, C6-C30아릴렌, C1-C30알킬로 치환된 C6-C30아릴렌 또는 C3-C30헤테로아릴렌이며;
- [0166] A₂ 및 A₁₁은 서로 독립적으로 3가의 C1-C30알킬라디칼, 3가의 C6-C30아릴라디칼, C1-C30알킬로 치환된 3가의 C6-C30아릴라디칼 또는 3가의 C3-C30헤테로아릴라디칼이며;
- [0167] a는 0 또는 2의 정수이며;



[0169] Z₁₁ 및 Z₁₂는 서로 독립적으로 단일결합, -O-, -OCO-, -COO-, -NH-, -CONH-, -NHCO- 또는 C2-C20알케닐렌이며;

[0170] L₁₁은 단일결합, C1-C30알킬렌, C2-C30알케닐렌 또는 C6-C30아릴렌이며;

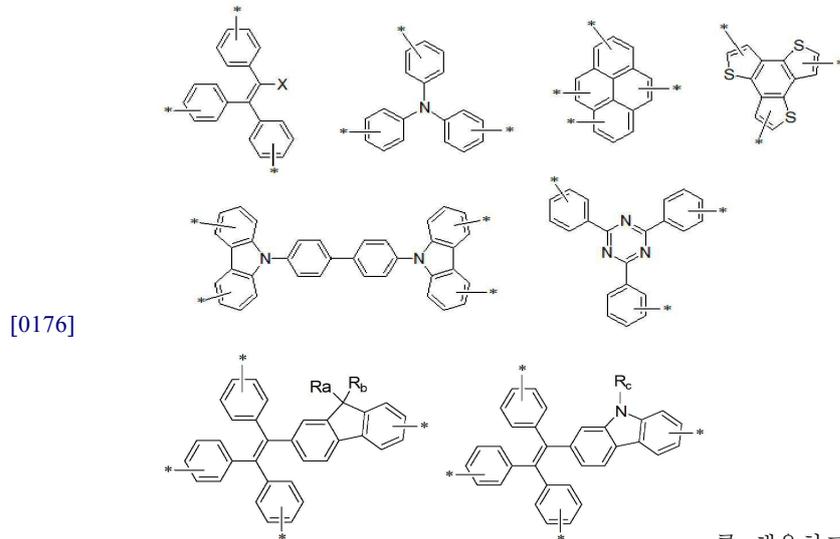
[0171] A₁₂ 내지 A₁₄는 서로 독립적으로 C1-C30알킬렌, C6-C30아릴렌, C1-C30알킬로 치환된 C6-C30아릴렌 또는 C3-C30헤테로아릴렌이며;

[0172] R₁₁ 내지 R₁₄는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, C1-C30알콕시, CHO, OH 또는 NHCOOH이며;

[0173] s는 1 내지 4의 정수이며;

[0174] t는 0 내지 3의 정수이며; s+t ≤ 상기 중심골격 D가 가질 수 있는 치환기의 자리 수를 나타내는 정수를 만족한다.)

[0175] 본 발명의 강유전 형광 자기조립 화합물은 특정한 중심골격, 구체적으로



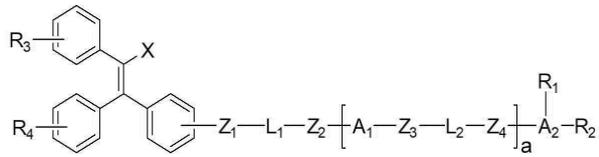
를 채용하고, 상기 특정한 골격에 자기 조립이 가능한 특정한

치환기인 $\begin{matrix} R_3 \\ | \\ * - Z_1 - L_1 - Z_2 - [A_1 - Z_3 - L_2 - Z_4]_a - A_2 - R_4 \end{matrix}$ 를 하나 이상 채용함으로써 발광특성 및 압전성이 놀랍도록 향상되며 강유전성을 가진다.

[0177] 더욱 놀라운 것은 본 발명의 강유전 형광 자기조립 화합물은 자기조립이 가능하면서도 발광 특성이 저하되지 않는 장점을 가진다는 것이다.

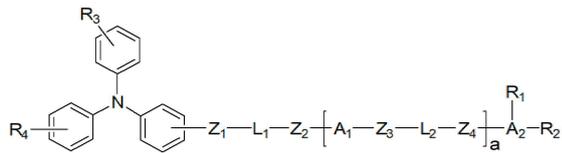
[0178] 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 화학식 1은 하기 화학식 2 내지 9로 표시될 수 있다.

[0179] [화학식 2]



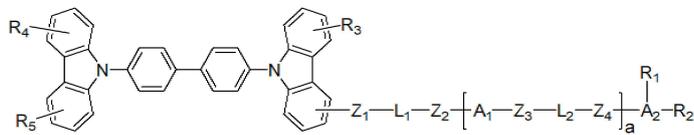
[0180]

[0181] [화학식 3]



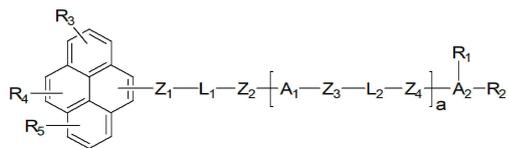
[0182]

[0183] [화학식 4]



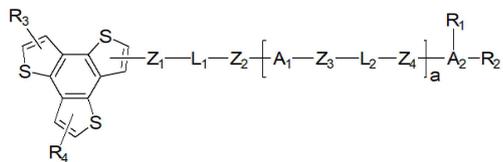
[0184]

[0185] [화학식 5]



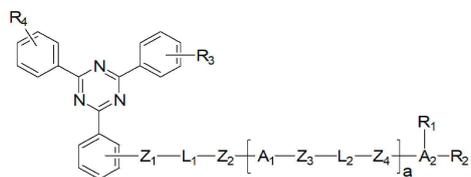
[0186]

[0187] [화학식 6]



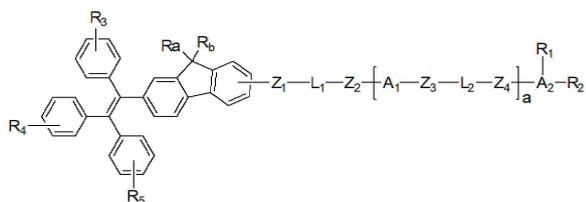
[0188]

[0189] [화학식 7]



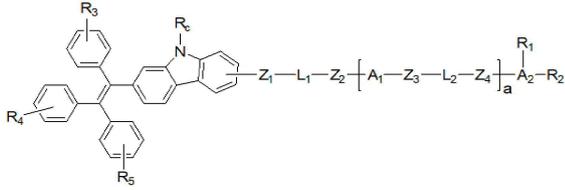
[0190]

[0191] [화학식 8]



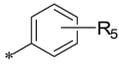
[0192]

[0193] [화학식 9]



[0194]

[0195] (상기 화학식 2 내지 9에서,

[0196] X는 할로젠,  이며;

[0197] Z₁ 내지 Z₄는 서로 독립적으로 단일결합, -O-, -CO-, -OCO-, -COO-, -NH-, -CONH-, -NHCO- 또는 C2-C30알케닐렌 이며;

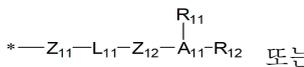
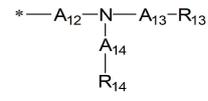
[0198] L₁ 및 L₂는 서로 독립적으로 단일결합, C1-C30알킬렌, C2-C30알케닐렌 또는 C6-C30아릴렌이며;

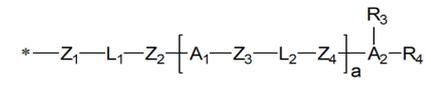
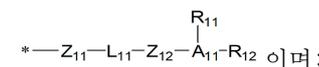
[0199] A₁은 C1-C30알킬렌, C6-C30아릴렌, C1-C30알킬로 치환된 C6-C30아릴렌 또는 C3-C30헤테로아릴렌이며;

[0200] A₂ 및 A₁₁은 서로 독립적으로 3가의 C1-C30알킬라디칼, 3가의 C6-C30아릴라디칼, C1-C30알킬로 치환된 3가의 C6-C30아릴라디칼 또는 3가의 C3-C30헤테로아릴라디칼이며;

[0201] a는 0 또는 2의 정수이며;

[0202] R_a, R_b 및 R_c는 서로 독립적으로 (C1-C30)알킬이며;

[0203] R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, C1-C30알콕시 또는  또는  이며;

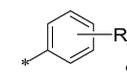
[0204] R₃ 내지 R₅는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, C1-C30알콕시,  또는  이며;

[0205] Z₁₁ 및 Z₁₂는 서로 독립적으로 단일결합, -O-, -OCO-, -COO-, -NH-, -CONH-, -NHCO- 또는 C2-C20알케닐렌이며;

[0206] L₁₁은 단일결합, C1-C30알킬렌, C2-C30알케닐렌 또는 C6-C30아릴렌이며;

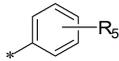
[0207] A₁₁ 내지 A₁₄는 서로 독립적으로 C1-C30알킬렌, C6-C30아릴렌 또는 C3-C30헤테로아릴렌이며;

[0208] R₁₁ 내지 R₁₄는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, C1-C30알콕시, CHO, OH 또는 NHCOOH이다.)

[0209] 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 2 내지 9에서 X는 할로젠 또는,  이며; Z₁ 내지 Z₄는 서로 독립적으로 단일결합, -O-, -CO-, -OCO-, -NH-, -CONH- 또는 C2-C6알케닐렌이며; L₁ 및 L₂는 서로 독립적으로 단일결합, C1-C10알킬렌, C2-C10알케닐렌 또는 C6-C12아릴렌이며; A₁은 C1-C20알킬렌, C6-C20아릴렌, C1-C20알킬렌로 치환된 C6-C20아릴렌 또는 C3-C20헤테로아릴렌이며; A₂ 및 A₁₁은 서로 독립적으로 3가의 C1-C20알킬라디칼, 3가의 C6-C20아릴라디칼, C1-C20알킬로 치환된 3가의 C6-C20아릴라디칼 또는 3가의 C3-C20헤테로아릴라디칼이며; a는 0 또는 1의 정수이며; R_a, R_b 및 R_c는 서로 독립적으로 (C1-C20)알킬이며; R₁ 및 R₂는 서

로 독립적으로 수소, 할로젠, CHO, C1-C30알콕시,
$$*—Z_1—L_1—Z_2—\left[A_1—Z_3—L_2—Z_4 \right]_a—A_2—R_4$$
 또는
$$*—L_{11}—A_{11}—R_{12}$$
 이며; R₃ 내지 R₅는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, C1-C30알콕시 또는
$$*—Z_{11}—L_{11}—Z_{12}—A_{11}—R_{12}$$
 또는
$$*—A_{12}—N—A_{13}—R_{13}$$

$$\begin{array}{c} A_{14} \\ | \\ R_{14} \end{array}$$
 이며; Z₁₁ 및 Z₁₂는 서로 독립적으로 단일결합, -O-, -OCO-, -NH-, -CONH- 또는 C2-C6알케닐렌이며; L₁₁은 단일결합, C1-C10알킬렌, C2-C10알케닐렌 또는 C6-C12아릴렌이며; A₁₂ 내지 A₁₄는 서로 독립적으로 C1-C20알킬렌, C6-C20아릴렌 또는 C3-C20헤테로아릴렌이며; R₁₁ 내지 R₁₄는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, C4-C25알콕시, CHO 또는 NHCOOH 수 있다.

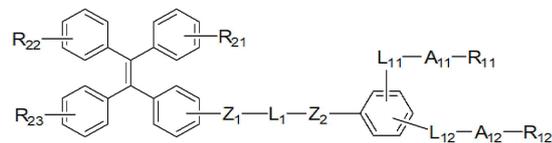
[0210] 보다 향상된 물성을 가기기 위한 측면에서 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 화학식 2 내지 9에서 X는 할로젠 또는,  이며; Z₁ 및 Z₃은 서로 독립적으로 단일결합, -O-, -CO-, -OCO-, -NH- 또는 -CONH-이며; Z₂ 및 Z₄는 서로 독립적으로 단일결합, -O- 또는 C2-C6알케닐렌이며; L₁ 및 L₂는 서로 독립적으로 단일결합, C1-C10알킬렌, C2-C10알케닐렌 또는 C6-C12아릴렌이며; A₁은 C1-C5알킬렌, C6-C12아릴렌, C1-C20알킬로 치환된 C6-C12아릴렌 또는 C3-C12헤테로아릴렌이며; A₂는 3가의 C1-C5알킬라디칼, 3가의 C6-C12아릴라디칼, C1-C12알킬로 치환된 3가의 C6-C12아릴라디칼 또는 3가의 C3-C12헤테로아릴라디칼이며; a는 0 또는 1의 정수이며; R₁ 및 R₅는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, C1-C20알콕시,

$$*—Z_1—L_1—Z_2—\left[A_1—Z_3—L_2—Z_4 \right]_a—A_2—R_4$$
 또는
$$*—L_{11}—A_{11}—R_{12}$$
 이며; R₃ 내지 R₅는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, C4-C25알콕시 또는
$$*—Z_{11}—L_{11}—Z_{12}—A_{11}—R_{12}$$
 또는
$$*—A_{12}—N—A_{13}—R_{13}$$

$$\begin{array}{c} A_{14} \\ | \\ R_{14} \end{array}$$
 이며; Z₁₁는 단일결합, -O-, -OCO-, -NH- 또는 -CONH-이며; Z₁₂는 단일결합, -O- 또는 C2-C6알케닐렌이며; L₁₁은 단일결합, C1-C10알킬렌, C2-C10알케닐렌 또는 C6-C12아릴렌이며; A₁₁은 3가의 C1-C10알킬라디칼, 3가의 C6-C12아릴라디칼, C1-C10알킬로 치환된 3가의 C6-C12아릴라디칼 또는 3가의 C3-C12헤테로아릴라디칼이며; A₁₂ 내지 A₁₄는 서로 독립적으로 C1-C10알킬렌, C6-C12아릴렌 또는 C3-C12헤테로아릴렌이며; R_a, R_b 및 R_c는 서로 독립적으로 (C1-C20)알킬이며; R₁₁ 내지 R₁₄는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, C4-C25알콕시, CHO 또는 NHCOOH일 수 있다.

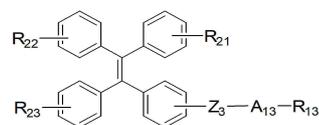
[0211] 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 화학식 2는 하기 화학식 11 또는 화학식 12로 표시될 수 있다.

[0212] [화학식 11]



[0213]

[0214] [화학식 12]



[0215]

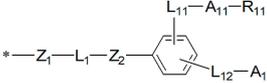
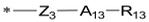
[0216] (상기 화학식 11 및 12에서,

[0217] Z₁ 내지 Z₃은 서로 독립적으로 단일결합, -O-, -OCO-, -COO-, -NH-, -CONH-, -NHC(O)-, C₂-C₃₀알케닐렌 또는 C₆-C₃₀아릴렌이며;

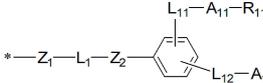
[0218] L₁ 및 L₁₁ 내지 L₁₂는 서로 독립적으로 단일결합, C₁-C₃₀알킬렌, C₂-C₃₀알케닐렌 또는 C₆-C₃₀아릴렌이며;

[0219] A₁₁ 내지 A₁₃은 서로 독립적으로 C₁-C₃₀알킬렌, C₆-C₃₀아릴렌 또는 C₃-C₃₀헤테로아릴렌이며;

[0220] R₁₁ 내지 R₁₃은 서로 독립적으로 수소, 할로젠, C₁-C₃₀알콕시 또는 NHCOOH이며;

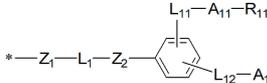
[0221] R₂₁ 내지 R₂₃은 서로 독립적으로 수소, 할로젠, C₁-C₃₀알콕시,  또는  이다.)

[0222] 본 발명의 일 실시예에 따른 화학식 11 또는 화학식 12로 표시되는 강유전 형광 자기조립 화합물은 중심골격으로 테트라페닐에텐을 도입하고 상기 테트라페닐에텐 골격에 자기 조립이 가능한 치환기인

 을 1개 이상 도입함으로써 더욱 향상된 발광효율을 가진다.

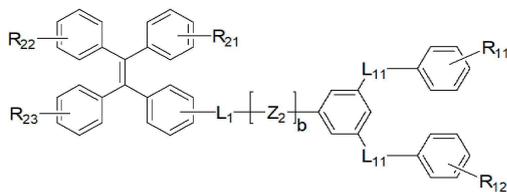
[0223] 또한 본 발명의 화학식 11 또는 화학식 12의 테트라페닐에텐 화합물은 치환기의 말단에 특정한 치환기, 특히 장쇄의 알콕시가 도입됨으로써 유기용매에 대한 용해도가 높아 용액공정으로 유기 전자 소자를 제조할 수 있어 공정이 단순화되고 고가의 증착장비가 필요치 않아 매우 경제적이다.

[0224] 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 화학식 11 또는 12에서 Z₁은 단일결합이며; Z₂는 C₂-C₂₀알케닐렌이며; Z₃은 서로 독립적으로 단일결합, -O-, -NH-, -CONH- 또는 C₆-C₂₀아릴렌이며; L₁은 단일결합 또는 C₆-C₂₀아릴렌이며; L₁₁ 내지 L₁₂는 C₂-C₂₀알케닐렌이며; A₁₁ 내지 A₁₃은 서로 독립적으로 C₆-C₂₀아릴렌이며; A₁₃은 C₁-C₂₀알킬렌, C₆-C₂₀아릴렌 또는 C₃-C₂₃₀헤테로아릴렌이며; R₁₁ 내지 R₁₃은 서로 독립적으로 수소, C₄-C₃₀알콕

시 또는 NHCOOH이며; R₂₁ 내지 R₂₃은 서로 독립적으로 수소, C₁-C₂₀알콕시,  또는  일 수 있다.

[0225] 보다 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 강유전 형광 자기조립 화합물은 하기 화학식 2-1로 표시될 수 있다.

[0226] [화학식 2-1]

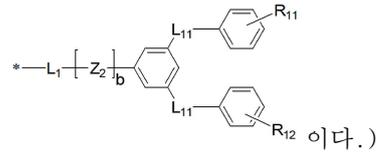


[0227] (상기 화학식 2-1에서,
[0228] L₁은 C₆-C₃₀아릴렌이며;

[0229] L₁₁은 C₂-C₁₀알케닐렌이며;
[0230] Z₂는 C₂-C₂₀알케닐렌이며;

[0231] L₁₁은 C₂-C₁₀알케닐렌이며;
[0232] b는 0 또는 1의 정수이며;

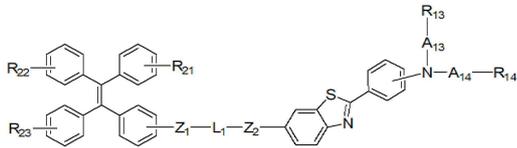
[0233] R₁₁ 및 R₁₂는 서로 독립적으로 C₁-C₃₀알콕시이며;



[0234] R₂₁ 내지 R₂₃은 서로 독립적으로 수소, 할로겐, C1-C30알콕시,

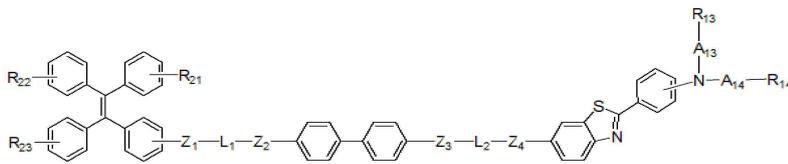
[0235] 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 화학식 2는 하기 화학식 13 또는 하기 화학식 14로 표시될 수 있다.

[0236] [화학식 13]



[0237]

[0238] [화학식 14]



[0239]

[0240] (상기 화학식 13 및 14에서,

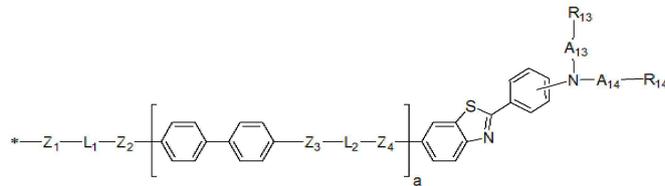
[0241] Z₁ 내지 Z₄는 서로 독립적으로 단일결합, -O-, -OCO-, -COO-, -NH-, -CONH-, -NHC(=O)- 또는 C2-C30알케닐렌이며;

[0242] L₁ 및 L₂는 단일결합, C1-C30알킬렌, C2-C30알케닐렌 또는 C6-C30아릴렌이며;

[0243] A₁₃ 및 A₁₄는 서로 독립적으로 C6-C30아릴렌이며;

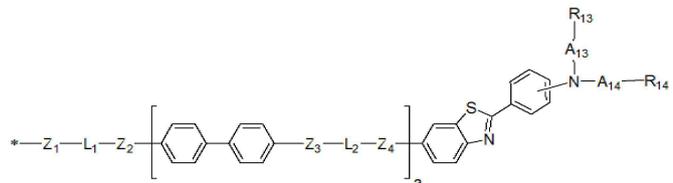
[0244] R₁₃ 및 R₁₄는 서로 독립적으로 수소, 할로겐, C1-C30알콕시, CHO 또는 NHCOOH이며;

[0245] R₂₁ 내지 R₂₃은 서로 독립적으로 수소, 할로겐, C1-C30알콕시 또는



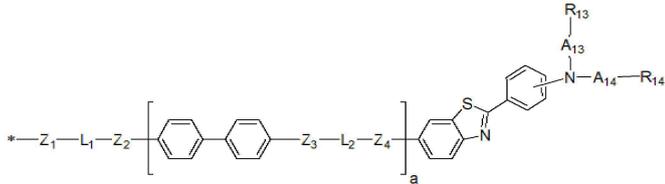
이며, a는 0 또는 1의 정수이다.)

[0246] 보다 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 화학식 13 또는 화학식 14에서, Z₁ 내지 Z₄는 서로 독립적으로 단일결합, -O- 또는 -OCO-이며; L₁ 및 L₂는 서로 독립적으로 단일결합 또는 C2-C20알케닐렌이며; A₁₃ 및 A₁₄는 서로 독립적으로 C6-C12아릴렌이며; R₁₃ 및 R₁₄는 서로 독립적으로 수소, 할로겐, CHO 또는 NHCOOH이며; R₂₁ 내지 R₂₃은 서로 독립적으로 수소, 할로겐, C1-C30알콕시 또는



R₂₃은 서로 독립적으로 수소, C1-C30알콕시 또는

이며, a는 0 또는 1의 정수일 수 있으며, 보다 좋기로는 Z₁ 내지 Z₄는 서로 독립적으로 단일결합, -O- 또는 -OCO-이며; L₁ 및 L₂는 서로 독립적으로 단일결합 또는 C2-C6알케닐렌이며; A₁₃ 및 A₁₄는 서로 독립적으로 C6-C12아릴렌이며; R₁₃ 및 R₁₄는 서로 독립적으로 수소, 할로겐, CHO 또는 NHCOOH이며; R₂₁ 내지 R₂₃은 서로 독립적으로

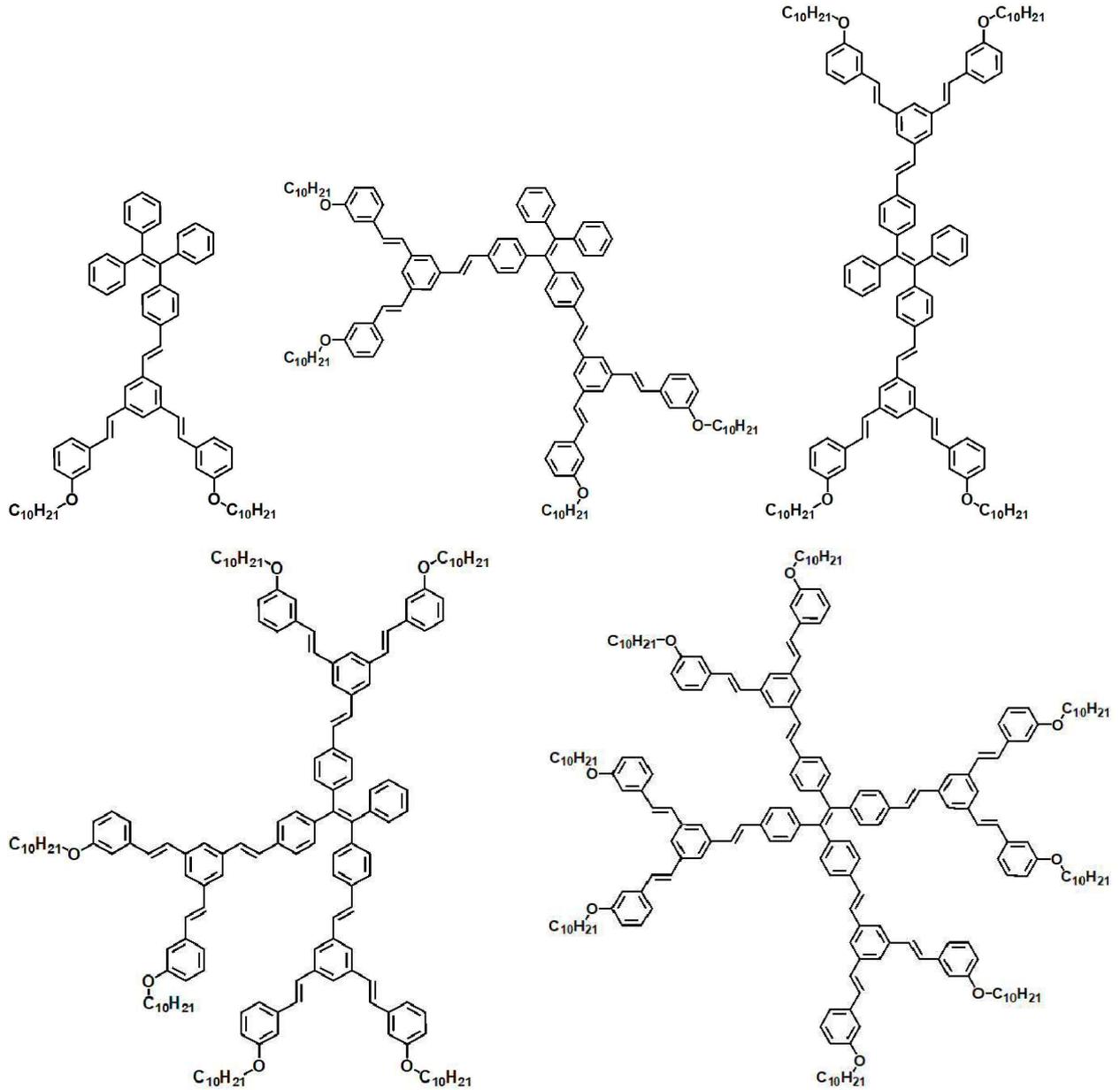


수소 또는

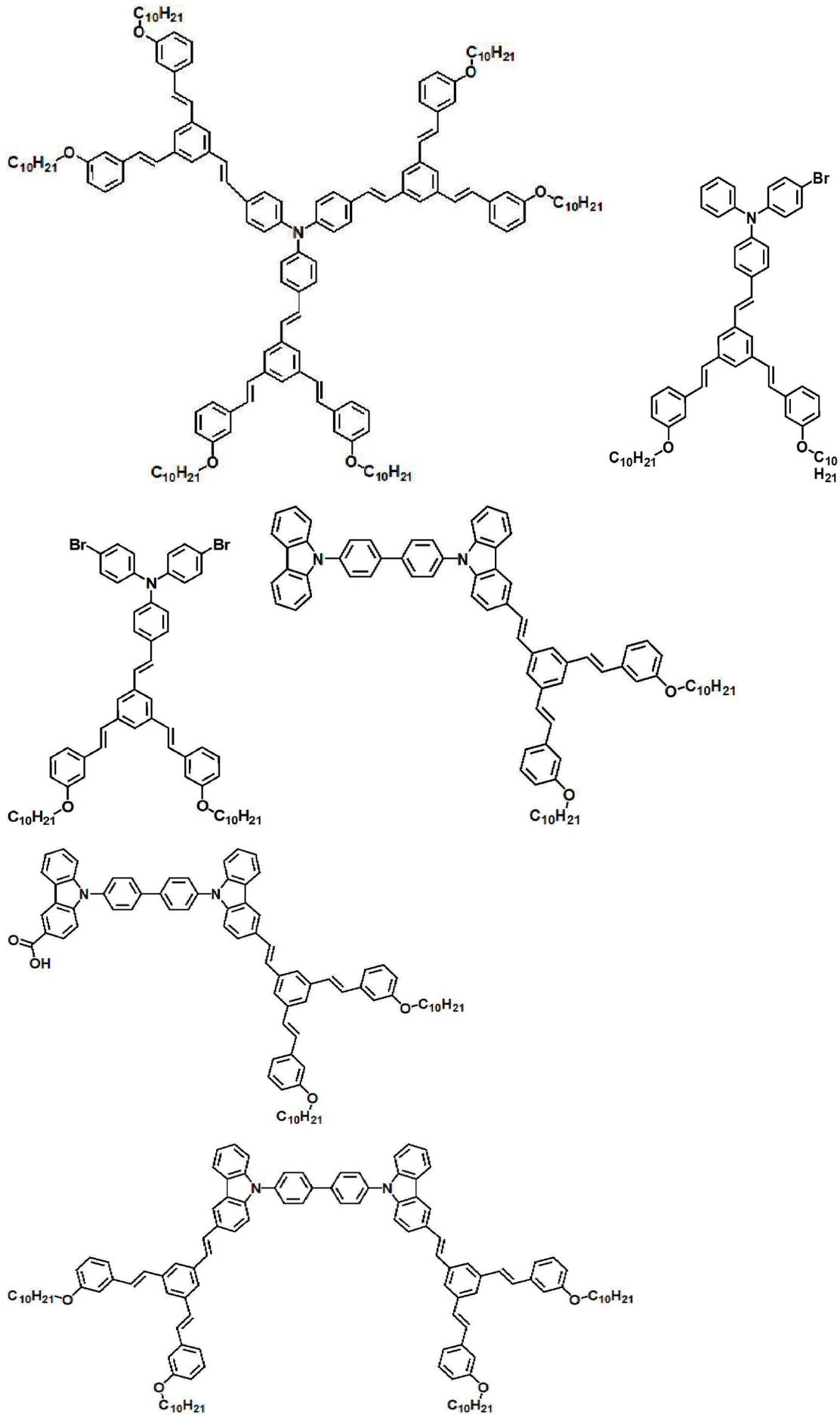
이며, a는 0 또는 1의 정수일 수 있다.

[0247]

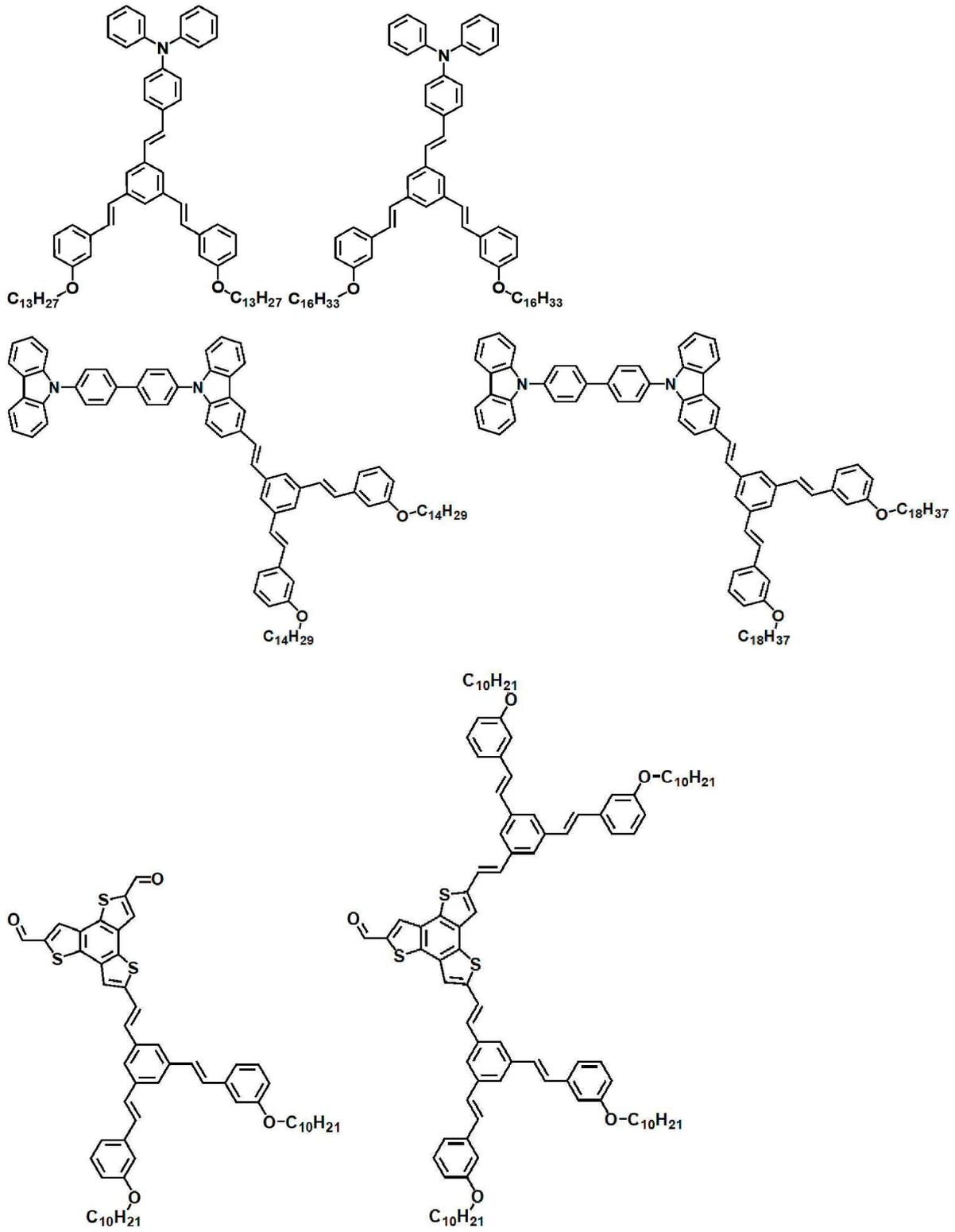
구체적으로 본 발명의 일 실시예에 따른 강유전 형광 자기조립 화합물은 하기 화합물에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

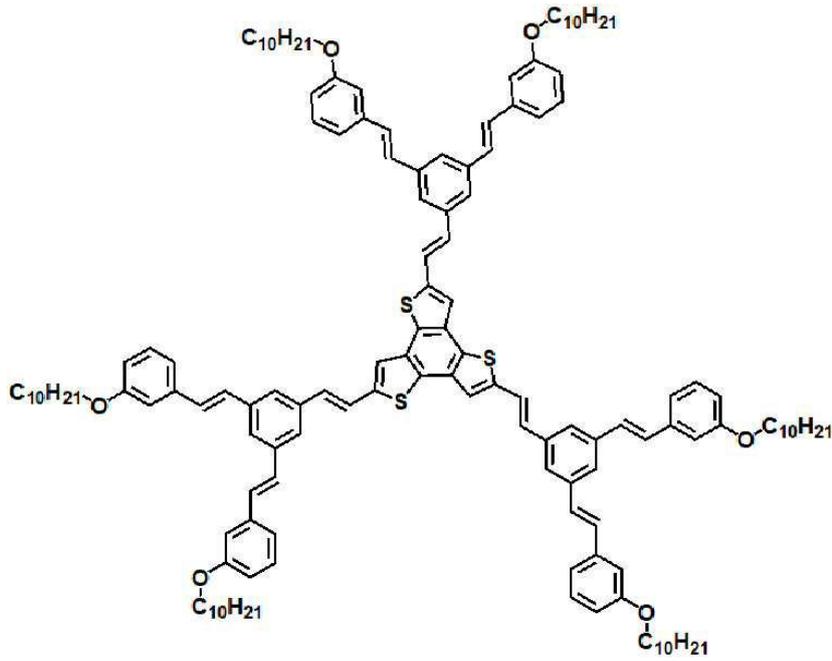


[0248]

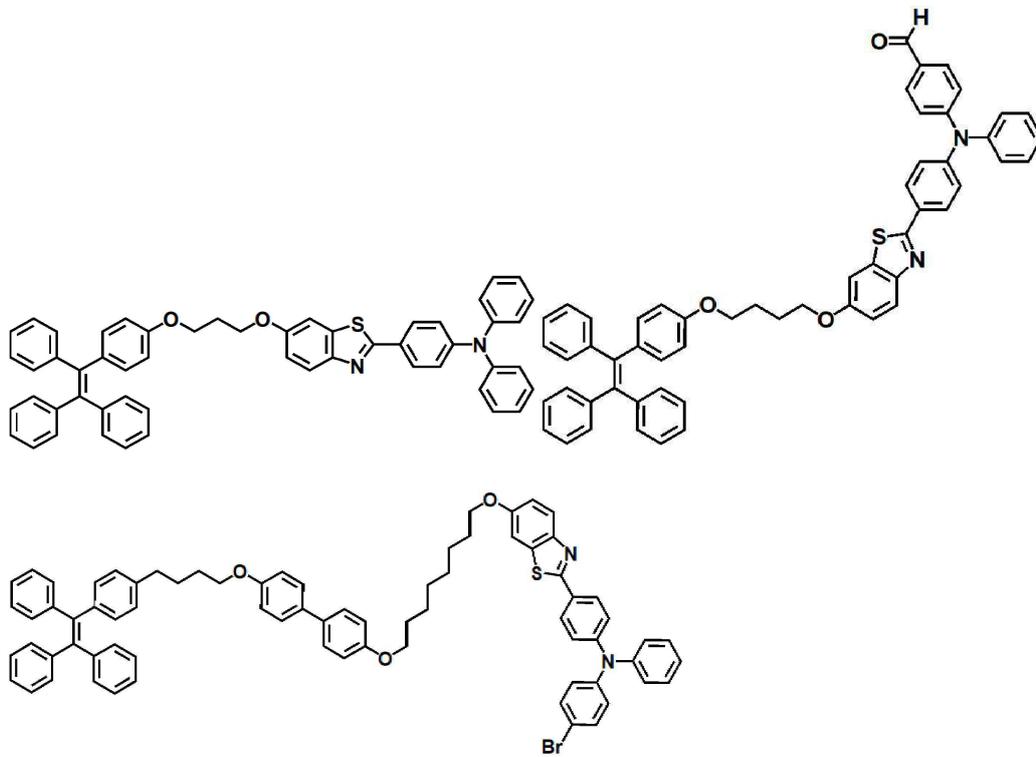


[0251]

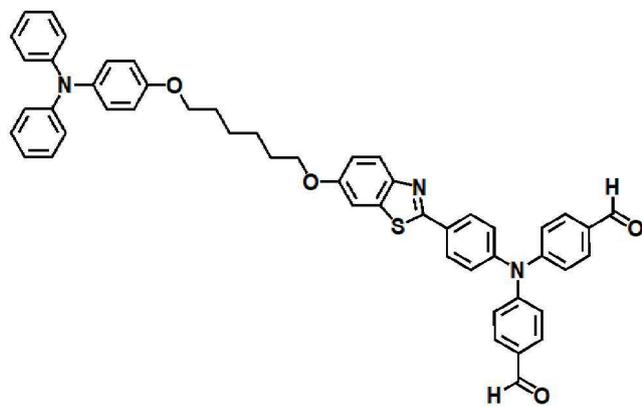


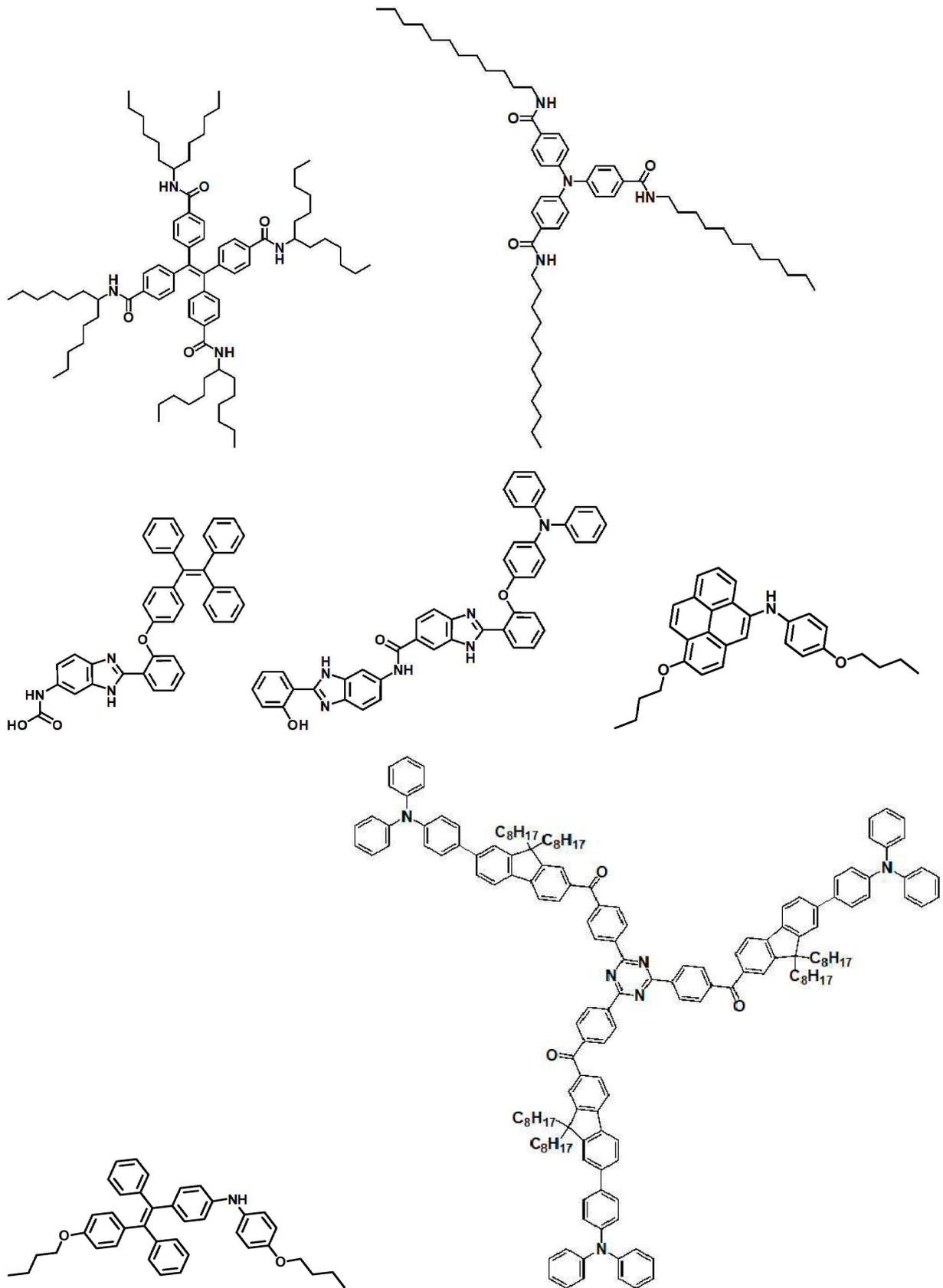


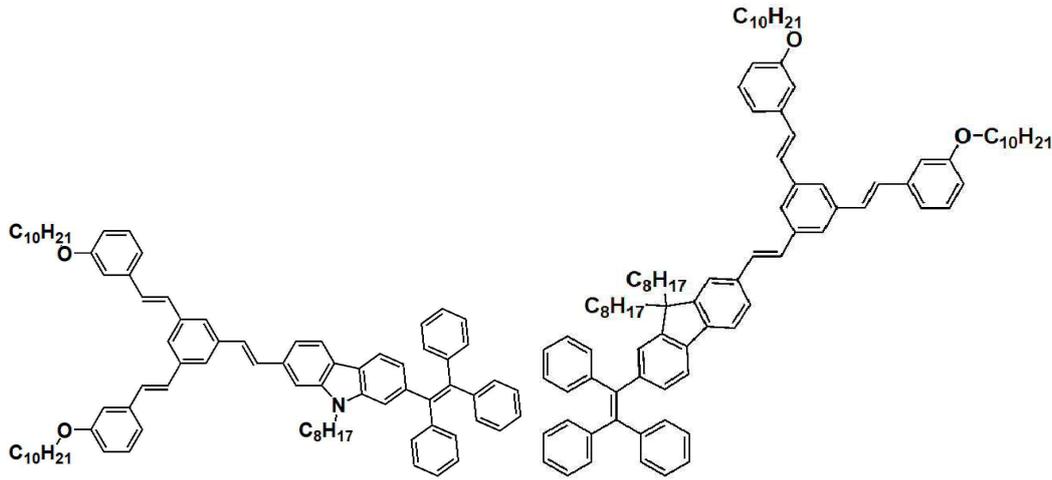
[0252]



[0253]



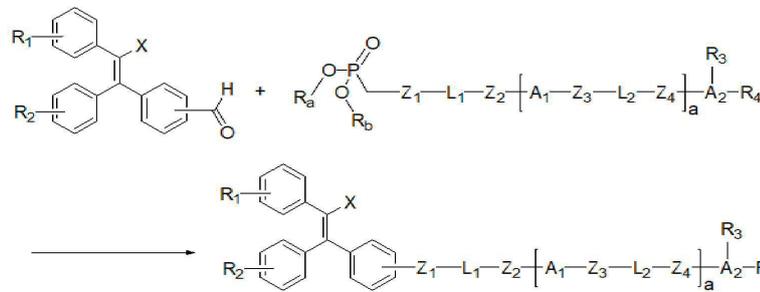




[0258]

[0259] 본 발명의 일 실시예에 따른 강유전 형광 자기조립 화합물은 당업자가 인식할 수 있는 모든 방법으로 합성될 수 있으며, 트리페닐에텐 골격을 일례로 들면 하기 반응식 1의 방법으로 제조될 수 있다.

[0260] [반응식 1]



[0261]

[0262] (상기 반응식에서 R_a 및 R_b 는 알킬이며, X , Z_1 내지 Z_4 , L_1 및 L_2 , A_1 및 A_2 , a 및 R_1 내지 R_4 는 화학식 1의 정의와 동일하다.)

[0263] 본 발명의 일 실시예에 따른 강유전 형광 자기조립 화합물은 통상의 제조방법에 따라 반응조건의 변경을 통해 제조될 수 있다.

[0264] 본 발명의 일 실시예에 따른 강유전 형광 자기조립 화합물의 제조방법은 유기용매 하에서 수행되는 것이 바람직하나, 용매를 사용하지 않고 용해된 상태에서 또한 반응이 수행될 수 있음은 물론이다. 상기 유기용매는 반응물을 완벽하게 용해시킬 수 있다면 한정되는 것은 아니나, 이의 구체적인 일례로는 톨루엔, 메탄올, 에탄올, 벤젠, n-헵탄, 테트라하이드로퓨란(THF), 클로로포름 또는 이들의 혼합용매일 수 있다.

[0265] 또한, 본 발명은 화학식 1로 표시되는 강유전 형광 자기조립 화합물을 포함하는 유기 전자 소자를 제공한다.

[0266] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전자 소자는 유기 태양 전지, 유기 박막 트랜지스터, 캐패시터, 유기 발광 소자 또는 유기 센서일 수 있다.

[0267] 바람직하게 본 발명의 강유전 형광 자기조립 화합물은 본 발명의 유기 전자 소자의 유기물층에 포함되는 것일 수 있다.

[0268] 바람직하게 본 발명의 유기 전자 소자는 유기 발광 소자 일 수 있으며, 보다 바람직하게 본 발명의 유기 발광 소자는 본 발명의 강유전 형광 자기조립 화합물이 발광층에 포함되는 것일 수 있다.

[0269] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 유기 발광 소자는 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 제2전극 사이에 개재되는 1층 이상의 유기물층을 포함하며, 상기 유기물층은 본 발명의 강유전 형광 자기조립 화합물을 포함할 수 있다.

[0270] 보다 바람직하게, 본 발명의 강유전 형광 자기조립 화합물은 유기 발광 소자의 발광층에 포함될 수 있다.

[0271] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 발광 소자는 본 기술분야의 당업자가 인식할 수 있는 범위 내에서 가능한 방

법으로 제조할 수 있음을 물론이다.

- [0272] 본 발명의 일 실시예에 따른 화학식 1로 표시되는 강유전 형광 자기조립 화합물은 다양한 유기 발광 소자에 응용 가능하며, 이러한 유기 발광 소자는 평판 디스플레이 장치, 플렉시블 디스플레이 장치, 단색 또는 백색의 평판 조명용 장치 및 단색 또는 백색의 플렉시블 조명용 장치 등에서 선택되는 장치에 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0273] 이하, 유기 발광 소자의 일 양태를 들어 구체적으로 설명한다.
- [0274] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 발광 소자(OLED)는 제1 전극(EL1), 정공 수송 영역(HTR), 발광층(EML), 전자 수송 영역(ETR) 및 제2 전극(EL2)을 포함하는 것일 수 있다.
- [0275] 상기 제1 전극(EL1)은 도전성을 갖는다. 제1 전극(EL1)은 화소 전극 또는 양극일 수 있다. 제1 전극(EL1)은 투과형 전극, 반투과형 전극 또는 반사형 전극일 수 있다. 제1 전극(EL1)이 투과형 전극인 경우, 제1 전극(EL1)은 투명 금속 산화물, 일 예로, ITO(indium tin oxide), IZO(indium zinc oxide), ZnO(zinc oxide), ITZO(indium tin zinc oxide) 등을 포함할 수 있다.
- [0276] 상기 제1 전극(EL1)이 반투과형 전극 또는 반사형 전극인 경우, 제1 전극(EL1)은 Ag, Mg, Cu, Al, Pt, Pd, Au, Ni, Nd, Ir, Cr, Li, Ca, LiF/Ca, LiF/Al, Mo, Ti 또는 이들의 화합물이나 혼합물(예를 들어, Ag와 Mg의 혼합물)을 포함할 수 있다.
- [0277] 또한, 상기 제1 전극(EL1)은 상기 물질로 형성된 반사막이나 반투과막 및 ITO(indium tin oxide), IZO(indium zinc oxide), ZnO(zinc oxide), ITZO(indium tin zinc oxide) 등으로 형성된 투명 도전막을 포함하는 복수의 층 구조일 수 있다. 일 예로, 제1 전극(EL1)은 ITO/Ag/ITO의 3층 구조를 가질 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0278] 상기 제1 전극(EL1)의 두께는 일 예로, 1000Å 내지 10000Å, 1000Å 내지 3000Å일 수 있다.
- [0279] 상기 정공 수송 영역(HTR)은 제1 전극(EL1) 상에 제공된다. 정공 수송 영역(HTR)은 정공 주입층(HIL), 정공 수송층(HTL), 정공 버퍼층 및 전자 저지층(EBL) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0280] 상기 정공 수송 영역(HTR)은 단일 물질로 이루어진 단일층, 복수의 서로 다른 물질로 이루어진 단일층 또는 복수의 서로 다른 물질로 이루어진 복수의 층을 갖는 다층 구조를 가질 수 있다. 일 예로, 상기 정공 수송 영역(HTR)은 정공 주입층(HIL) 또는 정공 수송층(HTL)의 단일층의 구조를 가질 수도 있고, 정공 주입 물질과 정공 수송 물질로 이루어진 단일층 구조를 가질 수도 있다. 또한, 정공 수송 영역(HTR)은, 복수의 서로 다른 물질로 이루어진 단일층의 구조를 갖거나, 제1 전극(EL1)으로부터 차례로 적층된 정공 주입층(HIL)/정공 수송층(HTL), 정공 주입층(HIL)/정공 수송층(HTL)/정공 버퍼층, 정공 주입층(HIL)/정공 버퍼층, 정공 수송층(HTL)/정공 버퍼층 또는 정공 주입층(HIL)/정공 수송층(HTL)/전자 저지층(EBL)의 구조를 가질 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0281] 상기 정공 수송 영역(HTR)은, 진공 증착법, 스핀 코팅법, 캐스트법, LB법(Langmuir-Blodgett), 잉크젯 프린팅법, 레이저 프린팅법, 레이저 열전사법(Laser Induced Thermal Imaging, LITI) 등과 같은 다양한 방법을 이용하여 형성될 수 있다.
- [0282] 정공 주입층(HIL)은 일 예로, 구리프탈로시아닌(copper phthalocyanine) 등의 프탈로시아닌(phthalocyanine) 화합물; DNTPD(N,N'-diphenyl-N,N'-bis-[4-(phenyl-m-tolyl-amino)-phenyl]-biphenyl-4,4'-diamine), m-MTDATA(4,4',4"-tris(3-methylphenylphenylamino) triphenylamine), TDATA(4,4'4"-Tris(N,N-diphenylamino)triphenylamine), 2-TNATA(4,4',4"-tris(N,-(2-naphthyl)-N-phenylamino)-triphenylamine), PEDOT/PSS(Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Poly(4-styrenesulfonate)), PANI/DBSA(Polyaniline/Dodecylbenzenesulfonic acid), PANI/CSA(Polyaniline/Camphor sulfonic acid), PANI/PSS((Polyaniline)/Poly(4-styrenesulfonate)), NPD(N,N'-di(naphthalene-1-yl)-N,N'-diphenylbenzidine), 트리페닐아민을 포함하는 폴리에테르케톤(TPAPEK), 4-Isopropyl-4'-methyldiphenyliodonium Tetrakis(pentafluorophenyl)borate], HAT-CN(dipyrazino[2,3-f: 2',3'-h] quinoxaline-2,3,6,7,10,11-hexacarbonitrile) 등을 포함할 수도 있다.
- [0283] 상기 정공 수송층(HTL)은 일 예로, N-페닐카바졸, 폴리비닐카바졸 등의 카바졸계 유도체, 플루오렌(fluorine)계 유도체, TPD(N,N'-bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenyl-[1,1-biphenyl]-4,4'-diamine), TCTA(4,4',4"-tris(N-carbazolyl)triphenylamine) 등과 같은 트리페닐아민계 유도체, NPD(N,N'-di(naphthalene-1-yl)-N,N'-

diphenyl-benzidine), TAPC(4,4'-Cyclohexylidene bis[N,N-bis(4-methylphenyl)benzenamine]), HMPD(4,4'-Bis[N,N'-(3-tolyl)amino]-3,3'-dimethylbiphenyl) 등을 포함할 수도 있다.

[0284] 상기 전자 저지층(EBL)은 당 기술분야에 알려진 일반적인 재료를 포함할 수 있다. 전자 저지층(EBL)은 일 예로, N-페닐카바졸, 폴리비닐카바졸 등의 카바졸계 유도체, 플루오렌(fluorine)계 유도체, TPD(N,N'-bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenyl-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine), TCTA(4,4',4"-tris(N-carbazolyl)triphenylamine) 등과 같은 트리페닐아민계 유도체, NPD(N,N'-di(naphthalene-1-yl)-N,N'-diphenyl-benzidine), TAPC(4,4'-Bis[N,N-bis(4-methylphenyl)benzenamine]), HMPD(4,4'-Bis[N,N'-(3-tolyl)amino]-3,3'-dimethylbiphenyl) 또는 mCP 등을 포함할 수 있다.

[0285] 상기 정공 수송 영역(HTR)의 두께는 100Å 내지 10000Å, 100Å 내지 5000Å일 수 있다. 정공 주입층(HIL)의 두께는, 일 예로, 30Å 내지 1000Å이고, 정공 수송층(HTL)의 두께는 일 예로, 30Å 내지 1000Å일 수 있다. 또한, 상기 전자 저지층(EBL)의 두께는, 일 예로, 10Å 내지 1000Å일 수 있다. 정공 수송 영역(HTR), 정공 주입층(HIL), 정공 수송층(HTL) 및 전자 저지층(EBL) 등의 두께가 전술한 바와 같은 범위를 만족할 경우, 실질적인 구동 전압 상승 없이 만족스러운 정도의 정공 수송 특성을 얻을 수 있다.

[0286] 상기 정공 수송 영역(HTR)은 앞서 언급한 물질 외에, 도전성 향상을 위하여 전하 생성 물질을 더 포함할 수 있다. 전하 생성 물질은 정공 수송 영역(HTR) 내에 균일하게 또는 불균일하게 분산되어 있을 수 있다. 전하 생성 물질은 일 예로, p-도펀트(dopant)일 수 있다. p-도펀트는 퀴논(quinone) 유도체, 금속 산화물 및 시아노(cyano)기 함유 화합물 중 하나일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 p-도펀트의 일 예로, TCNQ(Tetracyanoquinodimethane) 및 F4-TCNQ(2,3,5,6-tetrafluoro-tetracyanoquinodimethane) 등과 같은 퀴논 유도체, 텅스텐 산화물 및 몰리브덴 산화물 등과 같은 금속 산화물 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0287] 전술한 바와 같이, 정공 수송 영역(HTR)은 정공 버퍼층 및 전자 저지층(EBL) 중 적어도 하나를 더 포함할 수 있다. 정공 버퍼층은 발광층(EML)에서 방출되는 광의 파장에 따른 공진 거리를 보상하여 광 방출 효율을 증가시킬 수 있다. 정공 버퍼층에 포함되는 물질로는 정공 수송 영역(HTR)에 포함될 수 있는 물질을 사용할 수 있다. 전자 저지층(EBL)은 전자 수송 영역(ETR)으로부터 정공 수송 영역(HTR)으로의 전자 주입을 방지하는 역할을 하는 층이다.

[0288] 상기 발광층(EML)은 정공 수송 영역(HTR) 상에 제공된다. 발광층(EML)은 일 예로, 100Å 내지 1000Å 또는 100Å 내지 300Å의 두께를 갖는 것일 수 있다. 상기 발광층(EML)은 단일 물질로 이루어진 단일층, 복수의 서로 다른 물질로 이루어진 단일층 또는 복수의 서로 다른 물질로 이루어진 복수의 층을 갖는 다층 구조를 가질 수 있다.

[0289] 이하에서는, 전술한 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 1의 강유전 형광 자기조립 화합물이 발광층(EML)에 포함되는 것을 예를 들어 설명한다. 다만, 이에 의하여 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 1의 강유전 형광 자기조립 화합물은 제1 전극(EL1) 및 제2 전극(EL2) 사이에 제공된 1층 이상의 유기층 중 적어도 하나의 층에 포함될 수 있다. 일 예로, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 1의 강유전 형광 자기조립 화합물은 정공 수송 영역(HTR)에 포함되는 것일 수 있다. 일 예로, 본 발명의 상기 화학식 1의 강유전 형광 자기조립 화합물은 정공 수송층(HTL) 또는 전자 저지층(EBL)에 포함되는 것일 수 있다.

[0290] 상기 발광층(EML)은 본 발명의 화학식 1로 표시되는 강유전 형광 자기조립 화합물을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 발광층(EML)은 상기 화학식 1의 강유전 형광 자기조립 화합물을 폴리비닐리덴플로라이드 (PVDF), 비닐리덴 플루오라이드와 트리플루오로에틸렌의 공중합체 (PVDF-TrFE), 비닐리덴 플루오라이드와 헥사플루오로에틸렌의 공중합체 (PVDF-HFP), 비닐리덴시아나이드와 비닐아세테이트의 공중합체 (P(VDCN-VAc)), 나일론-11 (nylon11), 폴리우레아-9 (polyurea-9), 폴리비닐클로라이드 (PVC), 폴리아크릴로니트릴 (PAN), 폴리프탈아지논 에테르 니트릴 (PPEN), 폴리에틸렌옥사이드 (PEO), 및 폴리에테르 술폰 (PES)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 바인더를 더 포함할 수 있으며, 구체적으로는 폴리비닐리덴플로라이드 (PVDF), 비닐리덴 플루오라이드와 트리플루오로에틸렌의 공중합체 (PVDF-TrFE), 비닐리덴 플루오라이드와 헥사플루오로에틸렌의 공중합체 (PVDFHFP) 등의 불소계 중합체를 더 포함할 수 있다. 상기 바인더는 화학식 1로 나타내는 강유전 형광 자기조립 화합물이 분산되는 매질 및 바인더로서 기능을 수행할 수 있고, 경우에 따라서는 헤테로아릴 화합물에 의해 구현된 유기층의 강유전성 및 압전성을 보장하는 기능을 수행할 수 있다. 또한, 상기 발광층(EML)은 본 발명의 형광 자기조립 화합물외에 호스트 및 도펀트를 더 포함할 수 있다. 호스트는 통상적으로 사용하는 물질이라면 특별히 한정하지 않으나, 일 예로, Alq₃(tris(8-hydroxyquinolino)aluminum), CBP(4,4'-bis(N-

carbazolyl)-1,1'-biphenyl), PVK(poly(n-vinylcabazole), ADN(9,10-di(naphthalene-2-yl)anthracene), TCTA(4,4',4''-Tris(carbazol-9-yl)-triphenylamine), TPBi(1,3,5-tris(N-phenylbenzimidazole-2-yl)benzene), TBADN(3-tert-butyl-9,10-di(naphth-2-yl)anthracene), DSA(distyrylarylene), CDBP(4,4'-bis(9-carbazolyl)-2,2'-dimethyl-biphenyl), MADN(2-Methyl-9,10-bis(naphthalen-2-yl)anthracene), DPEPO(bis[2-(diphenylphosphino)phenyl]ether oxide), CP1(Hexaphenyl cyclotriphosphazene), UGH2 (1,4-Bis(triphenylsilyl)benzene), DPSiO₃ (Hexaphenylcyclotrisiloxane), DPSiO₄(Octaphenylcyclotetra siloxane), PPF(2,8-Bis(diphenylphosphoryl)dibenzofuran) 등을 사용될 수 있다.

[0291] 상기 발광층(EML)은 480nm 미만의 파장 영역을 갖는 청색광을 발광하는 것일 수 있고, 구체적으로는 430nm 내지 480nm, 보다 구체적으로는 440nm 내지 480nm의 파장 영역을 갖는 청색광을 발광하는 것일 수 있다.

[0292] 본 발명의 일 실시예에 따른 도펀트 재료로서는 제한이 있는 것은 아니며, 원하는 발광색에 따라 다양한 도펀트를 선택하여 사용할 수 있다. 구체적인 일례로 발광층이 적색 발광을 하는 경우, 발광 도펀트로는 PIQIr(acac)(bis(1-phenylisoquinoline)acetylacetonateiridium), PQIr(acac)(bis(1-phenylquinoline)acetylacetonate iridium), PQIr(tris(1-phenylquinoline)iridium), PtOEP(octaethylporphyrin platinum)와 같은 인광 물질이나, Alq₃(tris(8-hydroxyquinolino)aluminum)와 같은 형광 물질이 사용될 수 있으나, 이에 한정된 것은 아니다. 발광층이 녹색 발광을 하는 경우, 발광 도펀트로는 Ir(ppy)₃(fac tris(2-phenylpyridine)iridium)와 같은 인광물질이나, Alq₃(tris(8-hydroxyquinolino)aluminum), 안트라센계 화합물, 파이렌계 화합물 등과 같은 형광 물질이 사용될 수 있으나, 이에 한정된 것은 아니다. 발광층이 청색 발광을 하는 경우, 발광 도펀트로는 (4,6-F2ppy)₂Irpc와 같은 인광 물질이나, spiro-DPVBi, spiro-6P, 디스틸벤젠(DSB), 디스트릴아틸렌(DSA), PFO계 고분자, PPV계 고분자, 안트라센계 화합물, 파이렌계 화합물 등과 같은 형광 물질이 사용될 수 있으나, 이에 한정된 것은 아니다.

[0293] 상기 전자 수송 영역(ETR)은 발광층(EML) 상에 제공된다. 전자 수송 영역(ETR)은, 정공 저지층(HBL), 전자 수송층(ETL) 및 전자 주입층(EIL) 중 적어도 하나를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0294] 상기 전자 수송 영역(ETR)은 단일 물질로 이루어진 단일층, 복수의 서로 다른 물질로 이루어진 단일층 또는 복수의 서로 다른 물질로 이루어진 복수의 층을 갖는 다층 구조를 가질 수 있다. 일 예로, 전자 수송 영역(ETR)은 전자 주입층(EIL) 또는 전자 수송층(ETL)의 단일층의 구조를 가질 수도 있고, 전자 주입 물질과 전자 수송 물질로 이루어진 단일층 구조를 가질 수도 있다. 또한, 전자 수송 영역(ETR)은, 복수의 서로 다른 물질로 이루어진 단일층의 구조를 갖거나, 발광층(EML)으로부터 차례로 적층된 전자 수송층(ETL)/전자 주입층(EIL), 정공 저지층(HBL)/전자 수송층(ETL)/전자 주입층(EIL) 구조를 가질 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0295] 상기 전자 수송 영역(ETR)의 두께는 일 예로, 1000Å 내지 1500Å인 것일 수 있다.

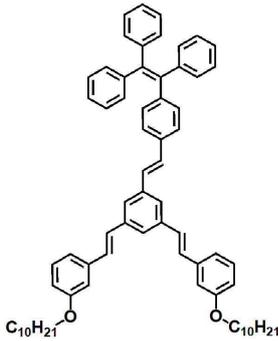
[0296] 상기 전자 수송 영역(ETR)은, 진공 증착법, 스핀 코팅법, 캐스트법, LB법(Langmuir-Blodgett), 잉크젯 프린팅법, 레이저 프린팅법, 레이저 열전사법(Laser Induced Thermal Imaging, LITI) 등과 같은 다양한 방법을 이용하여 형성될 수 있다.

[0297] 상기 전자 수송 영역(ETR)이 전자 수송층(ETL)을 포함할 경우, 전자 수송 영역(ETR)은 Alq₃(Tris(8-hydroxyquinolinato)aluminum), 1,3,5-tri[(3-pyridyl)-phen-3-yl]benzene, 2,4,6-tris(3'-(pyridin-3-yl)biphenyl-3-yl)-1,3,5-triazine, DPEPO (bis[2-(diphenylphosphino)phenyl]ether oxide), 2-(4-(N-phenylbenzimidazolyl-1-ylphenyl)-9,10-dinaphthylanthracene), TPBi(1,3,5-Tri(1-phenyl-1H-benzo[d]imidazol-2-yl)phenyl), BCP(2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline), Bphen(4,7-Diphenyl-1,10-phenanthroline), TAZ(3-(4-Biphenyl)-4-phenyl-5-tert-butylphenyl-1,2,4-triazole), NTAZ(4-(Naphthalen-1-yl)-3,5-diphenyl-4H-1,2,4-triazole), tBu-PBD(2-(4-Biphenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole), BAiq(Bis(2-methyl-8-quinolinolato-N1,O8)-(1,1'-Biphenyl-4-olato)aluminum), Beq₂(berylliumbis(benzoquinolin-10-olate), ADN(9,10-di(naphthalene-2-yl)anthracene) 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0298] 상기 전자 수송층(ETL)들의 두께는 일 예로, 100Å 내지 1000Å, 150Å 내지 50Å일 수 있다. 전자 수송층(ETL)들의 두께가 전술한 바와 같은 범위를 만족할 경우, 실질적인 구동 전압 상승없이 만족스러운 정도의 전자 수송 특성을 얻을 수 있다.

- [0299] 상기 전자 수송 영역(ETR)이 전자 주입층(EIL)을 포함할 경우, 전자 수송 영역(ETR)은 LiF, LiQ(Lithium quinolate), Li₂O, BaO, NaCl, CsF, Yb와 같은 란타넘족 금속, 또는 RbCl, RbI와 같은 할로젠화 금속 등이 사용될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 전자 주입층(EIL)은 또한 전자 수송 물질과 절연성의 유기 금속염(organo metal salt)이 혼합된 물질로 이루어질 수 있다. 유기 금속염은 에너지 밴드 갭(energy band gap)이 대략 4eV 이상의 물질이 될 수 있다. 일 예로, 유기 금속염은 금속 아세테이트(metal acetate), 금속 벤조에이트(metal benzoate), 금속 아세토아세테이트(metal acetoacetate), 금속 아세틸아세토네이트(metal acetylacetonate) 또는 금속 스테아레이트(stearate)를 포함할 수 있다.
- [0300] 상기 전자 주입층(EIL)들의 두께는 일 예로, 1Å 내지 100Å, 3Å 내지 90Å일 수 있다. 전자 주입층(EIL)들의 두께가 전술한 바와 같은 범위를 만족할 경우, 실질적인 구동 전압 상승 없이 만족스러운 정도의 전자 주입 특성을 얻을 수 있다.
- [0301] 상기 전자 수송 영역(ETR)은 앞서 언급한 바와 같이, 정공 저지층(HBL)을 포함할 수 있다. 정공 저지층(HBL)은 예를 들어, BCP(2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline), Bphen(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline), 또는 DPEPO (bis[2-(diphenylphosphino)phenyl]ether oxide) 등을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0302] 제2 전극(EL2)은 전자 수송 영역(ETR) 상에 제공된다. 제2 전극(EL2)은 공통 전극 또는 음극일 수 있다. 제2 전극(EL2)은 투과형 전극, 반투과형 전극 또는 반사형 전극일 수 있다. 제2 전극(EL2)이 투과형 전극인 경우, 제2 전극(EL2)은 투명 금속 산화물, 일 예로, ITO(indium tin oxide), IZO(indium zinc oxide), ZnO(zinc oxide), ITZO(indium tin zinc oxide) 등으로 이루어질 수 있다.
- [0303] 상기 제2 전극(EL2)이 반투과형 전극 또는 반사형 전극인 경우, 제2 전극(EL2)은 Ag, Mg, Cu, Al, Pt, Pd, Au, Ni, Nd, Ir, Cr, Li, Ca, LiF/Ca, LiF/Al, Mo, Ti 또는 이들을 포함하는 화합물이나 혼합물(예를 들어, Ag와 Mg의 혼합물)을 포함할 수 있다. 또는 상기 물질로 형성된 반사막이나 반투과막 및 ITO(indium tin oxide), IZO(indium zinc oxide), ZnO(zinc oxide), ITZO(indium tin zinc oxide) 등으로 형성된 투명 도전막을 포함하는 복수의 층 구조일 수 있다. 제2 전극(EL2)은 보조 전극과 연결될 수 있다. 제2 전극(EL2)이 보조 전극과 연결되면, 제2 전극(EL2)의 저항을 감소시킬 수 있다.
- [0304] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 발광 소자는 제1 전극(EL1)과 제2 전극(EL2)에 각각 전압이 인가됨에 따라 제1 전극(EL1)으로부터 주입된 정공(hole)은 정공 수송 영역(HTR)을 거쳐 발광층(EML)으로 이동되고, 제2 전극(EL2)로부터 주입된 전자가 전자 수송 영역(ETR)을 거쳐 발광층(EML)으로 이동된다. 전자와 정공은 발광층(EML)에서 재결합하여 여기자(exciton)를 생성하며, 여기자가 여기 상태에서 바닥 상태로 떨어지면서 발광하게 된다.
- [0305] 또한 본 발명의 일 실시예에 따른 강유전 형광 자기조립 화합물을 포함하는 유기 발광 소자는 전면 발광형, 후면 발광형 또는 양면 발광형일 수 있다.
- [0306] 상기 유기 발광 소자가 전면 발광형일 경우, 제1 전극은 반사형 전극이고, 제2 전극은 투과형 전극 또는 반투과형 전극일 수 있다. 유기 발광 소자가 배면 발광형일 경우, 제1 전극은 투과형 전극 또는 반투과형 전극이고, 제2 전극은 반사형 전극일 수 있다.
- [0307] 또한 본 발명은 본 발명의 유기 전자 소자를 채용한 전자 장치를 제공한다.
- [0309] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 이하의 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명의 범위가 이들에 의하여 한정되는 것은 아니다.
- [0310] 이에 앞서, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다. 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적인 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들은 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형 예들이 있음을 이해하여야 한다.
- [0311]

[0312] [실시예 1] 화합물 1의 제조



[0313]

[0314]

아르곤 분위기 하에서 무수 테트라하이드로퓨란 (100 mL)에 4-(1,2,2-triphenylvinyl)benzaldehyde 5.41g (15.0mmol, 2.2당량) 및 diethyl(3,5-bis(3-decyloxystyryl)phenyl)methylphosphonate 5.07g (6.8mmol, 1당량)을 첨가한 용액에 0 °C를 유지하면서 칼륨 터트-부톡사이드 2.52 g (22.5mmol, 3.3당량)를 첨가하였다. 용액을 0 °C에서 1시간 동안 교반시킨 후 실온에서 추가로 1시간 동안 교반시켰다. 반응혼합물을 염수로 켄칭하고, 다이클로로메테인으로 추출하고, 염수로 세척한 후 황산마그네슘으로 건조하였다. 여과 후, 용매를 감압 하에 증발시켰다. 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피(다이클로로메테인/사이클로 헥산 1:1)로 분리 정제하여 고체인 화합물 1을 얻었다.

[0315]

$^1\text{H NMR}$, δ (ppm) = 7.43 (s, 3H), 7.42 (d, 10H), 7.26 (t, 6H), 7.15 (t, 2H), 7.11 (t, 3H), 6.99 (s, 6H), 6.98 (d, 2H), 6.93 (s, 2H), 6.62 (d, 2H), 3.94 (t, 4H), 1.71 (p, 4H), 1.33 (m, 4H), 1.29 (p, 24H), 0.96 (t, 6H).

[0316]

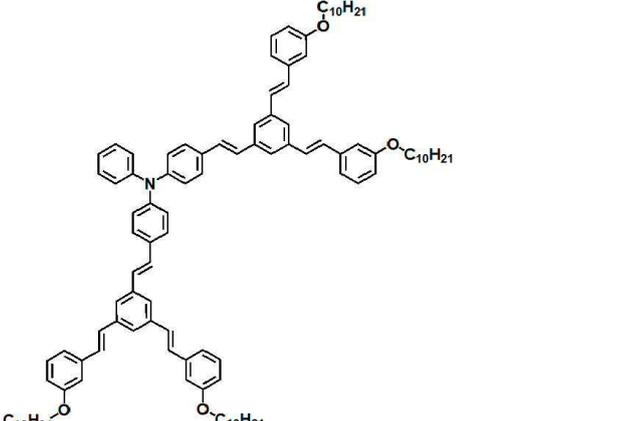
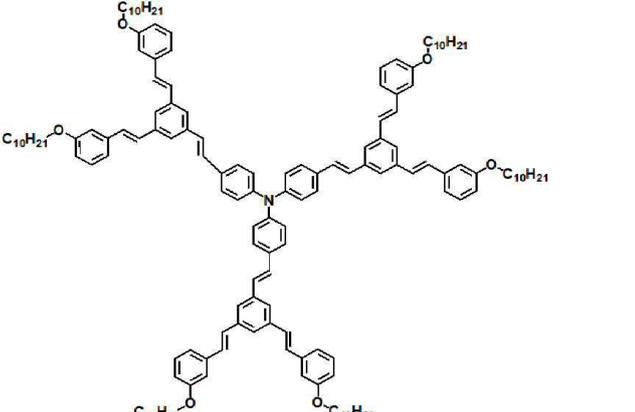
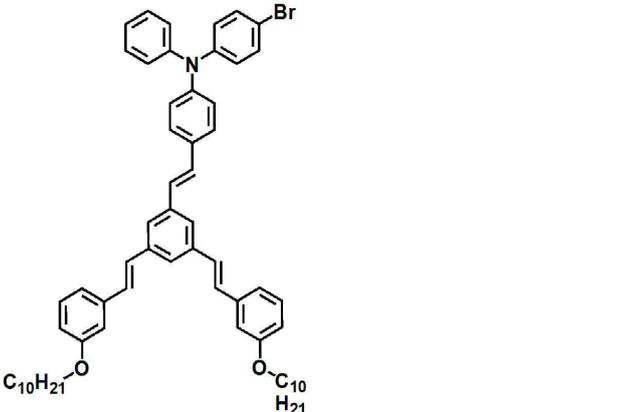
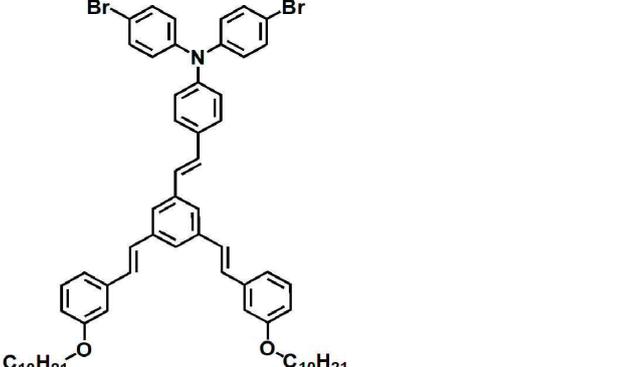
상기의 방법에서 출발물질 및 용매를 달리하여 화합물 2 내지 28을 제조하였으며, 제조된 화합물을 표 1에 나타내었다.

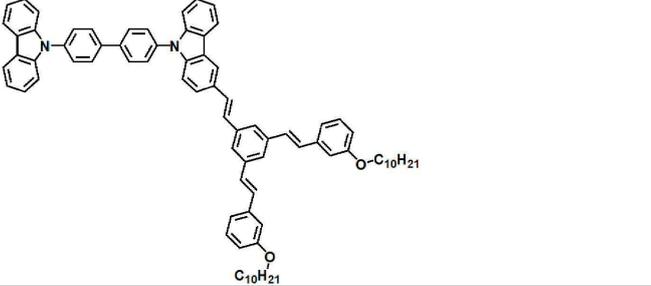
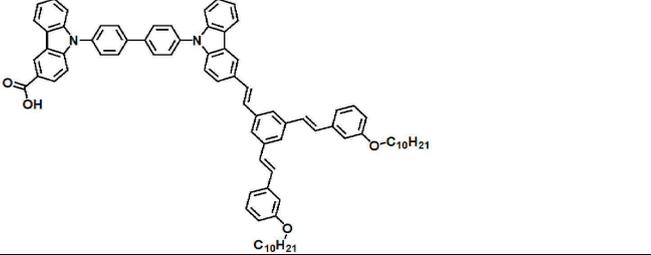
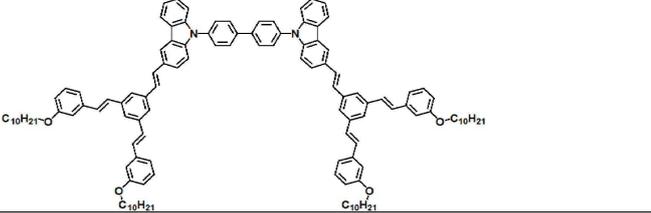
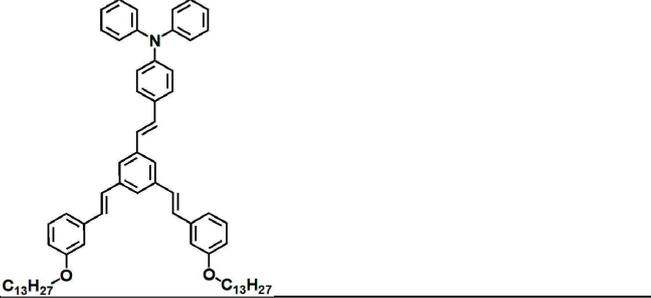
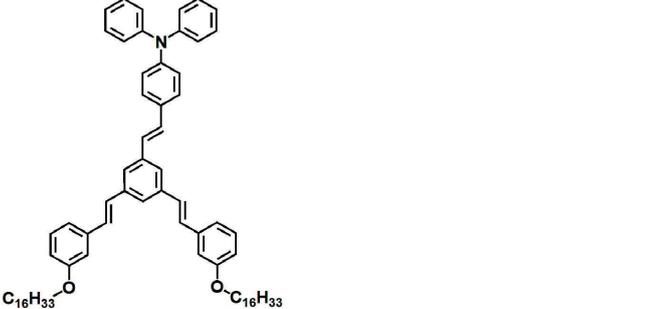
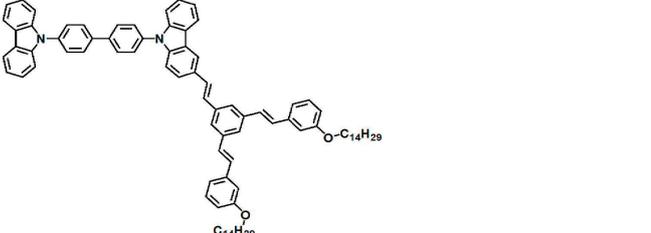
표 1

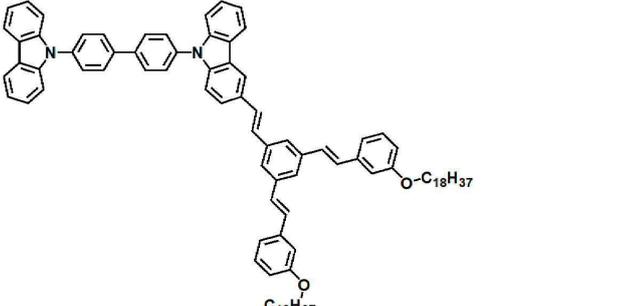
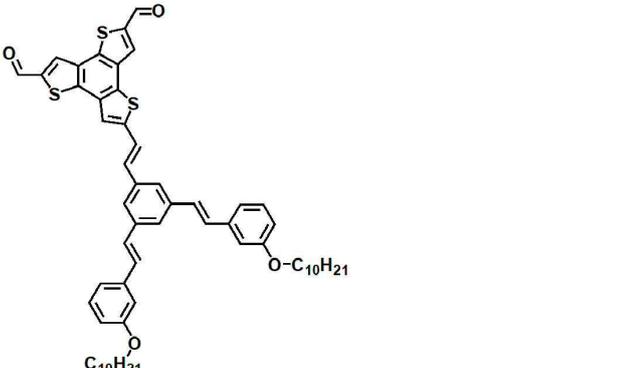
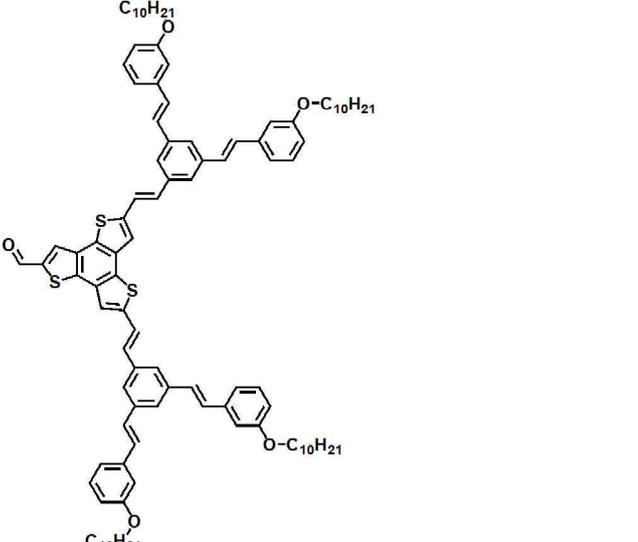
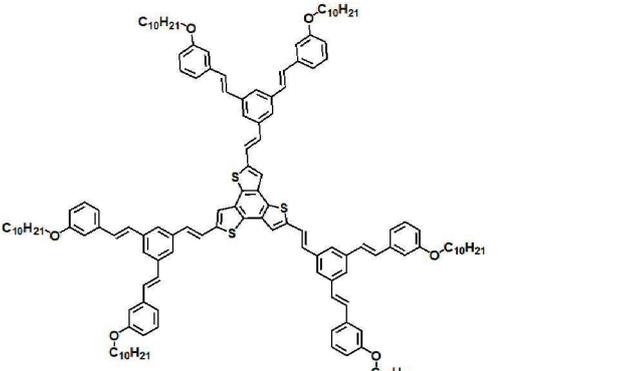
[0317]

화합물 No	화합물 구조	$^1\text{H NMR}$, δ (ppm)
2		7.43 (s, 6H), 7.42 (d, 12H), 7.26 (t, 4H), 7.15 (t, 4H), 7.11 (t, 2H), 6.99 (s, 12H), 6.98 (d, 4H), 6.93 (s, 4H), 6.62 (d, 4H), 3.94 (t, 8H), 1.71 (p, 8H), 1.33 (m, 8H), 1.29 (p, 48H), 0.96 (t, 12H).
3		7.43 (s, 6H), 7.42 (d, 12H), 7.26 (t, 4H), 7.15 (t, 4H), 7.11 (t, 2H), 6.99 (s, 12H), 6.98 (d, 4H), 6.93 (s, 4H), 6.62 (d, 4H), 3.94 (t, 8H), 1.71 (p, 8H), 1.33 (m, 8H), 1.29 (p, 48H), 0.96 (t, 12H).

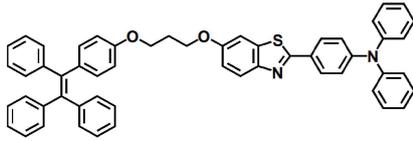
<p>4</p>		<p>7.43 (s, 9H), 7.42 (d, 14H), 7.26 (t, 2H), 7.15 (t, 6H), 7.11 (t, 1H), 6.99 (s, 18H), 6.98 (d, 6H), 6.93 (s, 6H), 6.62 (d, 6H), 3.94 (t, 12H), 1.71 (p, 12H), 1.33 (m, 12H), 1.29 (p, 72H), 0.96 (t, 18H).</p>
<p>5</p>		<p>7.43 (s, 12H), 7.42 (d, 16H), 7.15 (t, 8H), 6.99 (s, 24H), 6.98 (d, 8H), 6.93 (s, 6H), 6.62 (d, 8H), 3.94 (t, 16H), 1.71 (p, 16H), 1.33 (m, 16H), 1.29 (p, 96H), 0.96 (t, 24H)</p>
<p>6</p>		<p>7.48 (d, 8H), 7.43 (s, 3H), 7.42 (d, 2H), 7.26 (t, 2H), 7.15 (t, 2H), 7.11 (t, 1H), 6.99 (s, 6H), 6.98 (d, 2H), 6.93 (s, 2H), 6.77 (d, 4H), 6.62 (d, 2H), 3.94 (t, 4H), 1.71 (p, 4H), 1.33 (m, 4H), 1.29 (p, 24H), 0.96 (t, 6H)</p>
<p>7</p>		<p>7.43-7.42 (m, 13H), 7.31-7.26 (m, 6H), 7.15-7.11(m, 4H), 6.99-6.93 (m, 10H), 6.62 (d,2H), 3.94 (t, 4H), 1.71 (p, 4H), 1.33-1.29 (m, 28H), 0.96 (t, 6H)</p>
<p>8</p>		<p>7.43-7.42 (m, 13H), 7.31-7.26 (m, 6H), 7.15-7.11(m, 3H), 6.99-6.93 (m, 10H), 6.62 (d,2H), 3.94 (t, 4H), 1.71 (p, 4H), 1.33-1.29 (m, 28H), 0.96 (t, 6H)</p>

<p>15</p>		<p>7.43 (s, 6H), 7.17 (d, 4H), 7.15 (t, 4H), 7.01-6.93 (m, 22H), 6.62 (m, 5H), 6.46 (d, 6H), 3.94 (t, 8H), 1.71 (p, 8H), 1.33-1.29 (m, 56H), 0.96 (t, 12H)</p>
<p>16</p>		<p>7.43 (s, 9H), 7.17 (d, 6H), 7.15 (t, 6H), 6.99-6.93 (m, 30H), 6.62 (d, 6H), 6.46 (d, 6H), 3.94 (t, 12H), 1.71 (p, 12H), 1.33-1.29 (m, 84H), 0.96 (t, 18H)</p>
<p>17</p>		<p>7.43 (s, 3H), 7.18 (d, 2H), 7.17 (d, 6H), 7.15 (t, 2H), 6.99-6.93 (m, 8H), 6.62 (m, 3H), 6.46 (d, 4H), 3.94 (t, 4H), 1.71 (p, 4H), 1.33-1.29 (m, 28H), 0.96 (t, 6H)</p>
<p>18</p>		<p>7.43 (s, 3H), 7.18 (d, 4H), 7.17 (d, 2H), 7.15 (t, 2H), 6.99-6.93 (m, 10H), 6.62 (d, 2H), 6.46 (d, 2H), 6.35 (d, 4H), 3.94 (t, 4H), 1.71 (p, 4H), 1.33-1.29 (m, 28H), 0.96 (t, 6H)</p>

19		<p>7.71, (s, 1H), 7.55(d, 3H), 7.50-7.40 (m, 11H), 7.30 (d, 4H), 7.24 (d, 1H), 7.15 (t, 2H), 7.08 (t, 3H), 6.99-6.93 (m, 8H), 6.62 (d, 2H), 3.94 (t, 4H), 1.71 (p, 4H), 1.33-1.29 (m, 28H), 0.96 (t, 6H)</p>
20		<p>11.0 (s, 1H), 8.42 (s, 1H), 7.95 (d, 1H), 7.71, (s, 1H), 7.61-7.30 (m, 17H), 7.24 (d, 1H), 7.15 (t, 2H), 7.08 (t, 2H), 6.99-6.93 (m, 10H), 6.62 (d, 2H), 3.94 (t, 4H), 1.71 (p, 4H), 1.33-1.29 (m, 28H), 0.96 (t, 6H)</p>
21		<p>7.71, (s, 2H), 7.55(d, 2H), 7.50-7.40 (m, 14H), 7.30 (d, 4H), 7.24 (d, 2H), 7.15 (t, 4H), 7.08 (t, 2H), 6.99-6.93 (m, 20H), 6.62 (d, 4H), 3.94 (t, 8H), 1.71 (p, 8H), 1.33-1.29 (m, 56H), 0.96 (t, 12H)</p>
22		<p>7.43 (s, 3H), 7.17 (d, 2H), 7.15 (t, 2H), 6.99-6.93 (m, 8H), 6.62 (d, 2H), 3.94 (t, 4H), 1.71 (p, 4H), 1.33-1.29 (m, 36H), 0.96 (t, 6H)</p>
23		<p>7.43 (s, 3H), 7.17 (d, 2H), 7.15 (t, 2H), 6.99-6.93 (m, 8H), 6.62 (d, 2H), 3.94 (t, 4H), 1.71 (p, 4H), 1.33-1.29 (m, 48H), 0.96 (t, 6H)</p>
24		<p>7.71, (s, 1H), 7.55(d, 3H), 7.50-7.40 (m, 11H), 7.30 (d, 4H), 7.24 (d, 1H), 7.15 (t, 2H), 7.08 (t, 3H), 6.99-6.93 (m, 8H), 6.62 (d, 2H), 3.94 (t, 4H), 1.71 (p, 4H), 1.33-1.29 (m, 40H), 0.96 (t, 6H)</p>

<p>25</p>		<p>7.71, (s, 1H), 7.55(d, 3H), 7.50-7.40 (m, 11H), 7.30 (d, 4H), 7.24 (d, 1H), 7.15 (t, 2H), 7.08 (t, 3H), 6.99-6.93 (m, 8H), 6.62 (d, 2H), 3.94 (t, 4H), 1.71 (p, 4H), 1.33-1.29 (m, 56H), 0.96 (t, 6H)</p>
<p>26</p>		<p>9.61 (s, 2H), 7.94 (s, 2H), 7.46 (s, 1H), 7.31-7.30 (m, 3H), 7.15 (t, 2H), 6.99-6.93 (m, 10H), 6.62 (d, 2H), 3.94 (t, 4H), 1.71 (p, 4H), 1.33 (m, 4H), 1.29 (m, 24H), 0.96 (t, 6H)</p>
<p>27</p>		<p>9.61 (s, 1H), 7.94 (s, 2H), 7.46 (s, 1H), 7.31-7.30 (m, 6H), 7.15 (t, 4H), 6.99-6.93 (m, 20H), 6.62 (d, 4H), 3.94 (t, 8H), 1.71 (p, 8H), 1.33 (m, 8H), 1.29 (m, 48H), 0.96 (t, 12H)</p>
<p>28</p>		<p>7.46 (s, 3H), 7.31-7.30 (m, 9H), 7.15 (t, 6H), 6.99-6.93 (m, 30H), 6.62 (d, 6H), 3.94 (t, 12H), 1.71 (p, 12H), 1.33 (m, 12H), 1.29 (m, 72H), 0.96 (t, 18H)</p>

[0319] [실시예 2] 화합물 29의 제조



[0320]

[0321] 2-amino-5-methoxythiophenol (9.85 g, 63.5 mmol) 및 4-(diphenylamino)benzaldehyde (17.60 g, 64.4 mmol)를 DMSO (80 ml)에 용해시켰다. 혼합물을 20 분 동안 170 °C로 가열하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 반응 혼합물을 500 ml의 물에 부었다. 이어서, 에틸 아세테이트 (100 ml)를 첨가하고 전체 혼합물을 완전히 교반시켰다. 담황색 침전물을 진공 여과에 의해 분리하고, 에틸 아세테이트 (3 x 10 ml) 및 무수 에탄올 (3 x 10 ml)로 세척하고 진공 건조하여 고체 생성물을 얻었다.

[0322] 무수 DCM (100ml) 용매에 앞서 합성한 고체 생성물(1.4g, 3.5mmol)을 녹이고 여기에 -78 °C, 아르곤 분위기에서 순수 BBr₃ (4.6ml, 49mmol)을 적가하였다. 반응 혼합물을 실온으로 천천히 가열한 다음 16 시간 동안 교반시켰다. 반응물을 물 (100 ml)로 켄칭하고 NaOH 수용액으로 pH를 4 내지 7로 중화하였다. 황색 침전물을 진공 여과에 의해 분리하고, 물 (3 X 10 ml), 메탄올 (10 ml), DCM (10 ml) 및 무수 에탄올 (3 X 10 ml)로 씻어준 다음, 진공 건조하여 2-(4-(diphenylamino)phenyl)benzo[d]thiazol-6-yl을 얻었다.

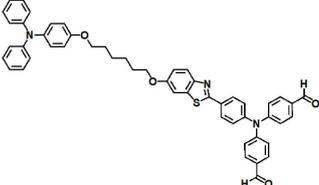
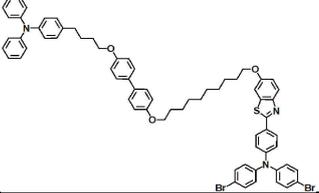
[0323] THF (100ml)에 NaH를 넣고, 1-(3-bromopropoxy)-4-(1,2,2-triphenylvinyl)benzene을 (23.47g, 0.05mol)를 반응 혼합물에 적가한 후, 0 °C에서 30 분에 걸쳐 앞서 합성한 2-(4-(diphenylamino)phenyl)benzo[d]thiazol-6-yl (19.72g, 0.05mol)을 첨가하였다. 실온에서 밤새 교반시킨 후 얻어진 갈색 반응 혼합물을 2M HCl-얼음(60ml)에 부었다. 디에틸에테르 (3x60ml)로 반응혼합물을 추출하고 포화 탄산수소나트륨 수용액 및 염수로 세척하고, 황산 마그네슘으로 건조시켰다. 회전 증발로 용매를 제거한 후, 잔류물을 실리카 겔 컬럼 크로마토 그래피로 분리정제하여 고체인 화합물 29를 얻었다.

[0324] ¹H NMR, δ (ppm) = 8.12 (d, 1H), 7.63 (s, 1H), 7.42 (d, 6H), 7.31 (d, 2H), 7.26 - 7.23 (m, 8H), 7.11 (t, 3H), 7.06 (d, 1H), 7.01 (t, 4H), 6.77 (d, 2H), 6.62 (t, 2H), 6.52 (d, 2H), 6.46 (d, 4H), 3.94 (t, 4H), 2.13 (p, 2H).

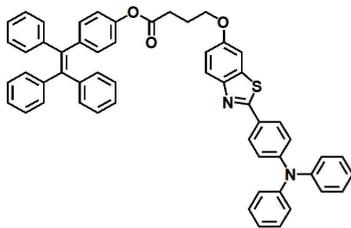
[0326] 상기의 방법에서 출발물질 및 용매를 달리하여 화합물 30 내지 34를 제조하였으며, 제조된 화합물을 표 2에 나타내었다.

표 2

화합물 No	화합물 구조	¹ H NMR, δ (ppm)
30		9.87 (s, 1H), 8.12 (d, 1H), 7.63 (s, 1H), 7.56 (d, 2H), 7.42 (d, 6H), 7.31 (d, 2H), 7.26 (t, 6H), 7.11 (t, 3H), 7.06 (d, 1H), 7.01 (t, 2H), 6.77 (d, 2H), 6.65 (d, 2H), 6.62 (t, 2H), 6.52 (d, 2H), 6.46 (d, 2H), 3.94 (t, 4H), 1.71 (p, 4H)
31		8.12 (d, 1H), 7.63 (s, 1H), 7.56 (d, 4H), 7.42 (d, 6H), 7.37 (d, 6H), 7.26 (t, 6H), 7.23 (d, 2H), 7.18 (d, 2H), 7.06 (d, 1H), 7.01 (t, 2H), 6.83 (d, 4H), 6.62 (t, 2H), 6.52 (d, 2H), 6.46 (d, 2H), 6.35 (d, 2H), 3.94 (t, 4H), 2.55 (t, 2H), 1.71 (p, 4H), 1.61 (p, 2H), 1.29 (m, 8H)

32		9.87 (s, 2H), 8.12 (d, 1H), 7.63 (s, 1H), 7.56 (d, 2H), 7.23 (d, 2H), 7.06 (d, 1H), 7.01 (t, 1H), 6.65 (d, 4H), 6.62 (t, 2H), 6.52 (d, 2H), 6.46 (d, 2H), 3.94 (t, 4H), 1.71 (p, 4H).
33		8.12 (d, 1H), 7.63 (s, 1H), 7.37 (d, 6H), 7.23 (d, 2H), 7.18 (d, 4H), 7.06 (d, 1H), 7.01 (t, 4H), 6.87 (d, 2H), 6.83 (d, 4H), 6.62 (t, 2H), 6.52 (d, 2H), 6.46 (d, 2H), 6.41 (d, 2H), 6.35 (d, 4H), 3.94 (t, 6H), 2.55 (t, 2H), 1.71 (p, 6H), 1.61 (p, 2H), 1.29 (m, 12H).

[0329] [실시예 3] 화합물 34의 제조



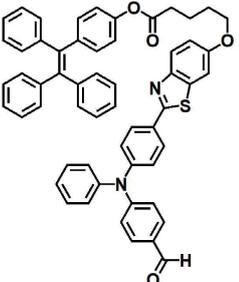
[0330]

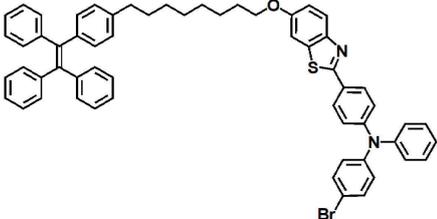
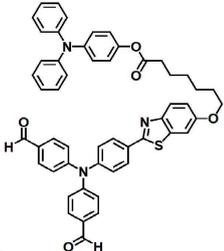
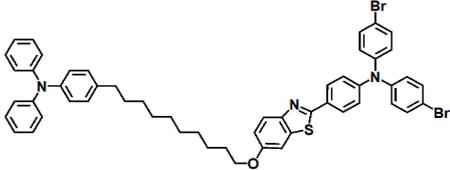
[0331] THF (100ml)에 NaH를 넣고, 여기에 4-(1,2,2-triphenylvinyl)phenyl 4-bromobutanoate를 (24.87g, 0.05mol)를 적가한 후, 0 °C에서 30 분에 걸쳐 화합물 14(2-(4-(diphenylamino)phenyl)benzo[d]thiazol-6-ol, 19.72g, 0.05mol)을 첨가하였다. 실온에서 밤새 교반시킨 후, 얻어진 갈색 반응 혼합물을 2M HCl-얼음(60ml)에 부었다. 디에틸에테르 (3x60ml)로 반응혼합물을 추출하여 포화 탄산수소나트륨 수용액 및 염수로 세척하고, 황산 마그네슘으로 건조시켰다. 회전 증발로 용매를 제거한 후, 잔류물을 실리카 겔 컬럼 크로마토 그래피로 분리정제하여 고체인 화합물 34를 얻었다.

[0332] ¹H NMR, δ (ppm) = 8.12 (d, 1H), 7.63 (s, 1H), 7.42 (d, 6H), 7.31 (d, 2H), 7.26 (t, 6H), 7.11 (t, 3H), 7.06 (d, 1H), 7.01 (t, 4H), 6.77 (d, 2H), 6.62 (t, 2H), 6.52 (d, 2H), 6.46 (d, 4H), 3.94 (t, 4H), 2.13 (p, 2H).

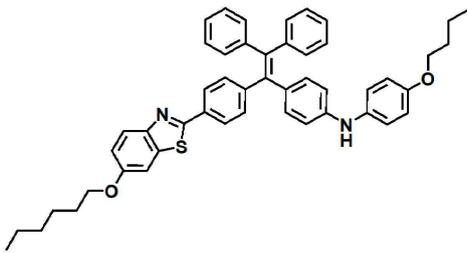
[0334] 상기의 방법에서 출발물질 및 용매를 달리하여 화합물 35 내지 38을 제조하였으며, 제조된 화합물을 표 3에 나타내었다.

표 3

[0335] 화합물 No	화합물 구조	¹ H NMR δ (ppm)
35		9.87 (s, 1H), 8.12 (d, 1H), 7.63 (s, 1H), 7.56 (d, 2H), 7.42 (d, 6H), 7.39 (d, 2H), 7.26 (t, 6H), 7.23 (d, 2H), 7.11 (t, 3H), 7.07 (d, 2H), 7.06 (d, 1H), 7.01 (t, 2H), 6.62 (t, 1H), 6.52 (d, 2H), 6.46 (d, 2H), 3.94 (t, 2H), 2.23 (t, 2H), 1.98 (p, 2H), 1.71 (p, 2H), 1.56 (p, 2H)

36		8.12 (d, 1H), 7.63 (s, 1H), 7.23 (d, 2H), 7.18 (d, 4H), 7.06 (d, 1H), 7.01 (t, 4H), 6.62 (t, 2H), 6.52 (d, 2H), 6.46 (d, 4H), 6.41 (d, 2H), 6.35 (d, 4H), 3.94 (t, 2H), 2.55 (t, 2H), 1.71 (p, 2H), 1.62 (p, 2H), 1.29 (p, 12H).
37		9.87 (s, 2H), 8.12 (d, 1H), 7.63 (s, 1H), 7.56 (d, 4H), 7.23 (d, 2H), 7.06 (d, 1H), 7.01 (t, 4H), 6.82 (d, 2H), 6.65 (d, 4H), 6.62 (t, 2H), 6.52 (d, 2H), 6.46 (d, 4H), 6.43 (d, 2H), 3.94 (t, 2H), 2.23 (t, 2H), 1.71 (p, 2H), 1.56 (p, 2H), 1.29 (p, 4H).
38		8.12 (d, 1H), 7.63 (s, 1H), 7.23 (d, 2H), 7.18 (d, 4H), 7.06 (d, 1H), 7.01 (t, 4H), 6.62 (t, 2H), 6.52 (d, 2H), 6.46 (d, 4H), 6.41 (d, 2H), 6.35 (d, 4H), 3.94 (t, 2H), 2.55 (t, 2H), 1.71 (p, 2H), 1.62 (p, 2H), 1.29 (p, 12H).

[0337] [실시예 4] 화합물 39의 제조



[0338]

[0339]

아르곤 분위기 하에서, 2-(4-(4-bromophenyl-phenylamino)phenyl)benzo[d]thiazol-6-ol (10 mmol)을 무수 아세트론에 녹였다. 그 후, 탄산칼륨(2.76g, 20mmol)을 넣고 15분 동안 교반시켰다. 그 후, 1-Bromobutane(1.37g, 10 mmol)을 넣어주고 상온에서 4시간 동안 교반시킨 후 용매를 제거하여 4-bromo-N-(4-(6-butoxybenzo[d]thiazol-2-yl)phenyl)-N-phenylbenzenamine를 얻었다. 그 후, 4-bromo-N-(4-(6-butoxybenzo[d]thiazol-2-yl)phenyl)-N-phenylbenzenamine (2.55g, 5mmol)과, 4-butoxybenzenamine(1.24g, 7.5 mmol), tBuONa(0.77g, 8mmol)을 아르곤 분위기하의 반응기에 넣어 무수 톨루엔 (100 ml)에 녹여 교반시켰다. 그 후, Pd(OAc)₂ (0.07 g, 0.5 mmol) and P(tBu)₃HBF₄ (260 mg, 1 mmol)을 반응기에 넣어주고, 110 °C에서 24시간동안 반응시켰다. 반응이 완료되면 반응혼합물을 상온까지 식힌 후, Dichloromethane넣어 주고 여과한 뒤 D.I. water, 1M HCl로 반복하여 세척하였다. 그 후 Evaporator를 이용하여 용매를 제거한 후, PE/DCM을 이용한 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피를 통하여 고체인 화합물 39를 얻었다.

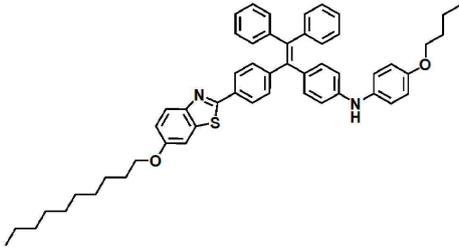
[0340]

¹H NMR, δ (ppm) = 8.12 (d, 1H), 7.63 (s, 1H), 7.48 (d, 4H), 7.42 (d, 6H), 7.26 (t, 4H), 7.06 (d, 1H), 7.01 (d, 1H), 6.52 (d, 4H), 6.46 (d, 2H), 6.35 (d, 2H), 4.00 (s, 1H), 3.94 (t, 2H), 1.71 (p, 4H), 1.33 (m, 4H), 1.29 (p, 4H), 0.96 (t, 6H)

[0341]

상기의 방법에서 출발물질 및 용매를 달리하여 하기 화합물 40 내지 42를 얻었다.

[0342] 화합물 40

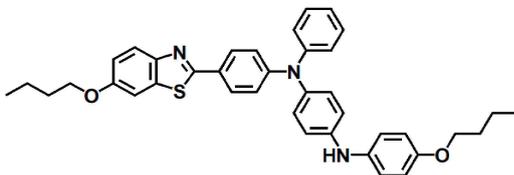


[0343]

[0344] $^1\text{H NMR}$, δ (ppm) = 8.12 (d, 1H), 7.63 (s, 1H), 7.48 (d, 4H), 7.42 (d, 6H), 7.26 (t, 4H), 7.06 (d, 1H), 7.01 (d, 1H), 6.52 (d, 4H), 6.46 (d, 2H), 6.35 (d, 2H), 4.00 (s, 1H), 3.94 (t, 2H), 1.71 (p, 4H), 1.33 (m, 4H), 1.29 (p, 12H), 0.96 (t, 6H).

[0345]

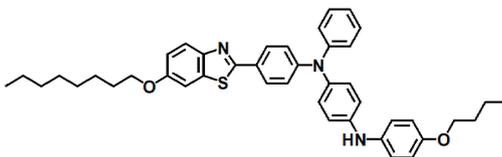
[0346] 화합물 41



[0347]

[0348] $^1\text{H NMR}$, δ (ppm) = 8.12 (d, 1H), 7.63 (s, 1H), 7.42 (d, 6H), 7.31 (d, 2H), 7.23 (d, 2H), 7.06 (d, 1H), 7.01 (t, 2H), 6.62 (t, 1H), 6.52 (d, 4H), 6.46 (d, 2H), 4.00 (s, 1H), 3.94 (t, 2H), 1.71 (p, 4H), 1.33 (m, 4H), 0.96 (t, 6H).

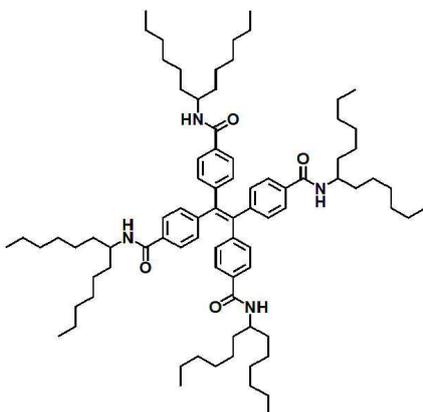
[0350] 화합물 42



[0351]

[0352] $^1\text{H NMR}$, δ (ppm) = 8.12 (d, 1H), 7.63 (s, 1H), 7.23 (d, 2H), 7.06 (d, 1H), 7.01 (t, 2H), 6.62 (t, 1H), 6.52 (d, 4H), 6.46 (d, 2H), 6.35 (d, 2H), 6.21 (d, 4H), 4.00 (s, 1H), 3.94 (t, 2H), 1.71 (p, 4H), 1.33 (m, 4H), 1.29 (p, 8H), 0.96 (t, 6H).

[0354] [실시예 5] 화합물 43의 제조



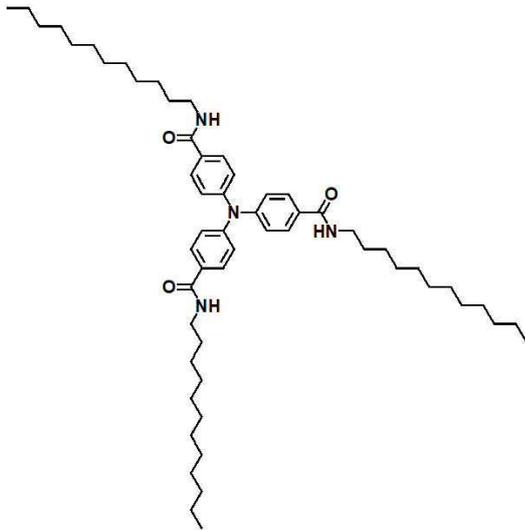
[0355]

[0356] 4,4',4'',4'''-(1,2-ethenediylidene)tetrakis-benzoic acid (5.0 g, 9.9 mmol), DMTMM (4-(4,6-Dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-4-methylmorpholinium chloride, 16.7 g, 60.4 mmol)을 무수 테트라하이드로퓨란에 녹인 후, tridecan-7-amine (12.5 g, 62.8 mmol)를 첨가하였다. 상온에서 12시간 동안 교반 시킨 후, 용매는 감압 증류를 통해 제거하였다. 잔여물을 클로로포름에 녹인 후, 탄산수소나트륨 용액, 1% 염산 용액, 물로 순서대로 씻어준 후, 무수 황산마그네슘을 통해 수분을 제거하였다. 용매를 제거한 후, 여과 과정을 통해 흰색 고체인 화합물 22를 얻었다.

[0357] $^1\text{H NMR}$, δ (ppm) = 8.00 (s, 4H), 7.95 (d, 8H), 7.60 (d, 8H), 3.58 (p, 4H), 1.55 (q, 16H), 1.33 (m, 16H), 1.29 (p, 48H), 0.96 (t, 24H).

[0359] 상기의 방법에서 출발물질 및 용매를 달리하여 하기 화합물 44를 얻었다.

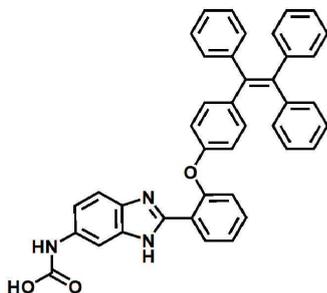
[0360] 화합물 44



[0361]

[0362] $^1\text{H NMR}$, δ (ppm) = 8.00 (s, 3H), 7.70 (d, 6H), 6.64 (d, 6H), 3.20 (t, 6H), 1.59 (p, 6H), 1.33 (m, 6H), 1.29 (p, 48H), 0.96 (t, 9H)

[0364] [실시예 6] 화합물 45의 제조



[0365]

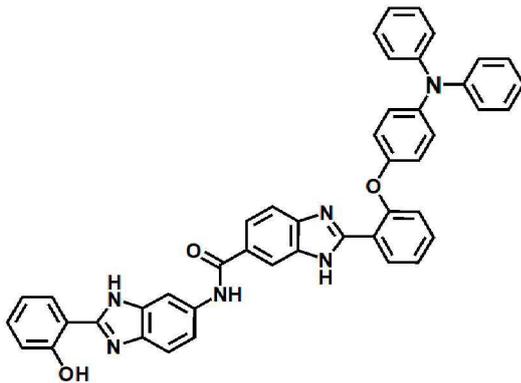
[0366] benzene-1,2,4-triamine (10 mmol)에 4N HCl(15ml)을 넣어주었다. 그 후, 2-hydroxybenzoic acid를 첨가하고, 24시간동안 가열 환류시켰다. 그 후, 용액을 식히고 2N NaOH를 통해 중성화 시켜준 후, 고체를 거른 뒤 물로 씻어주었다. 이 과정을 통해 확보한 물질(10 mmol)에 Anhydrous THF를 넣고 0 °C로 내려준 뒤, t-butylchloroformate를 천천히 첨가하고 2시간 동안 교반시켰다. 여기에 100ml의 D.I. water를 첨가하여 반응을 종결시킨 뒤, 나누어진 층 중 유기물 층을 모아 용매를 제거하여 고체를 얻었다. 얻어진 고체를 DMF를 이용하여 재결정하여 (2-(2-hydroxyphenyl)-1H-benzo[d]imidazol-6-yl)carbamic acid 를 얻었다.

[0367] 아르곤 분위기 하에서 둥근 바닥 플라스크에 DMF (5ml)를 넣고, (2-(2-hydroxyphenyl)-1H-benzo[d]imidazol-6-yl)carbamic acid (1mmol)과 탄산칼륨 (1.5mmol)을 녹인 후, 1-(1-(4-bromophenyl)-2,2-

diphenylvinyl)benzene (1mmol)를 첨가하고, 4-(Aminomethyl)benzoic acid 0.02mmol과 구리를 촉매로서 첨가하였다. 110° C에서 3시간동안 교반시킨 후, 식혀서 감압 증류를 통해 용매를 제거하였다. 잔여물을 디클로로메테인에 녹인 후, 자석을 통해 구리 촉매를 제거하였다. 남은 용액은 여과한 뒤 용매를 회전 감압 증류를 통해 제거하여 에틸아세테이트/헥세인을 사용한 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 분리 정제하여 고체인 화합물 45를 얻었다.

[0368] $^1\text{H NMR}$: δ (ppm) = 11.00 (s, 1H), 8.08 (s, 1H), 8.00 (s, 1H), 7.68 (d, 1H), 7.64 (d, 1H), 7.44 (d, 1H), 7.42 (d, 6H), 7.38 (d, 2H), 7.26 (t, 6H), 7.18 (t, 1H), 7.11 (t, 3H), 7.04 (t, 1H), 6.98 (d, 1H), 6.92 (d, 2H), 5.00 (s, 1H)

[0370] [실시예 7] 화합물 46의 제조

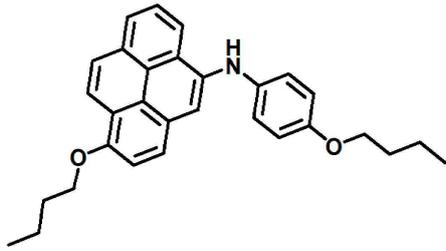


[0371]

[0372] benzene-1,2,4-triamine (10 mmol)에 4N HCl(15ml)을 넣어준다. 그 후, 2-hydroxybenzoic acid를 첨가하고, 24시간동안 Reflux하에서 가열하였다. 그 후, 용액을 식히고 2N NaOH을 통해 중화한 후, 고체를 거른 뒤 물로 씻어줘 물질 1을 확보하였다. 3,4-diaminobenzoyl chloride (10 mmol)에 4N HCl(15ml)을 넣어주었다. 그 후, 2-hydroxybenzoic acid를 첨가하고, 24시간동안 Reflux하에서 가열하였다. 그 후, 용액을 식히고 2N NaOH을 통해 중성화 시켜준 후, 고체를 거른 뒤 물로 씻어줘 물질 2를 확보하였다. 이 과정을 통해 확보한 물질 1(10 mmol)에 Anhydrous THF를 넣고 0 °C로 내려준 뒤, 물질 2(10mmol)를 천천히 첨가하고 2시간 동안 교반 해준다. 그 후, 100ml의 D.I. water를 첨가하여 반응을 종결시킨 뒤, 나누어진 층 중 유기물 층을 모아 용매를 제거하여 고체를 얻었다. 그 후, DMF을 이용하여 재결정하여 2-(2-(2-hydroxyphenyl)-N-(2-(2-hydroxyphenyl)-1H-benzo[d]imidazol-6-yl)-3H-benzo[d]imidazole-5-carboxamide (1mmol)과 탄산칼륨 (1.5mmol)을 녹인 후, 1-(1-(4-bromophenyl)-2,2-diphenylvinyl)benzene (1mmol)를 첨가하고, 4-(Aminomethyl)benzoic acid 0.02mmol과 구리를 촉매로서 첨가하였다. 110° C에서 3시간동안 교반한 후, 식혀서 감압 증류를 통해 용매를 제거하였다. 잔여물을 디클로로메테인에 녹인 후, 자석을 통해 구리 촉매를 제거하였다. 남은 용액은 여과한 뒤 용매를 회전 감압 증류를 통해 제거하여 에틸 아세테이트/헥세인을 사용한 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 고체 생성물인 화합물 46을 얻었다.

[0373] $^1\text{H NMR}$: δ (ppm) = 8.39 (s, 1H), 8.08 (s, 1H), 8.00 (s, 1H), 7.95 (d, 1H), 7.88 (d, 1H), 7.68 (d, 1H), 7.64 (d, 1H), 7.44 (d, 1H), 7.31 (d, 1H), 7.18 (t, 1H), 7.05 (t, 1H), 7.04 (t, 1H), 7.01 (t, 4H), 6.98 (d, 1H), 6.88 (t, 1H), 6.79 (d, 1H), 6.67 (d, 2H), 6.62 (t, 2H), 6.46 (d, 4H), 6.42 (d, 2H), 5.00 (br, 3H).

[0375] [실시예 8] 화합물 47의 제조



[0376]

[0377]

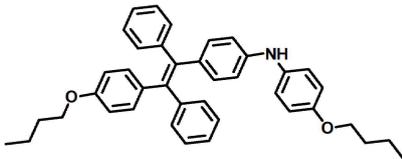
아르곤 분위기 하에서, (4-bromopyren-8-yl)methanol(10 mmol)을 Anhydrous Acetone에 녹여준다. 그 후, K_2CO_3 (20mmol)을 넣고 15분 동안 교반하였다. 그 후, 1-Bromobutane(10 mmol)을 넣어주고 상온에서 4시간 동안 교반하였다. 그 후, 5-bromo-1-(butoxymethyl)pyrene(5mmol)과, 4-butoxybenzenamine(7.5 mmol), tBuONa(8mmol)을 아르곤 분위기의 반응기에 넣어 Anhydrous Toluene(100 ml)에 녹여 교반하였다. 그 후, Pd(OAc)₂ (0.07 g, 0.5 mmol) and P(tBu)₃HBF₄ (260 mg, 1 mmol)을 반응기에 넣어주고, 110 °C에서 24시간동안 반응하였다. 그 후, 반응기를 상온까지 식힌 후, Dichloromethane넣어 주고 Filtration한 뒤 D.I. water, 1M HCl로 반복하여 세척하였다. 그 후 Evaporator를 이용하여 용매를 제거한 후, PE/DCM을 이용한 Column Chromatography를 통하여 실시예 47을 확보하였다.

[0378]

¹H NMR : δ (ppm) = 8.12 - 8.01 (m, 2H), 7.88 - 7.82 (m, 2H), 7.71 (d, 2H), 7.33 (s, 1H), 6.91 (s, 1H), 6.52 (d, 2H), 6.35 (d, 2H), 4.30 (s, 1H), 4.04 - 3.94 (m, 4H), 1.71 (p, 4H), 1.32 (m, 4H), 0.96 (t, 6H).

[0380]

[실시예 9] 화합물 48의 제조



[0381]

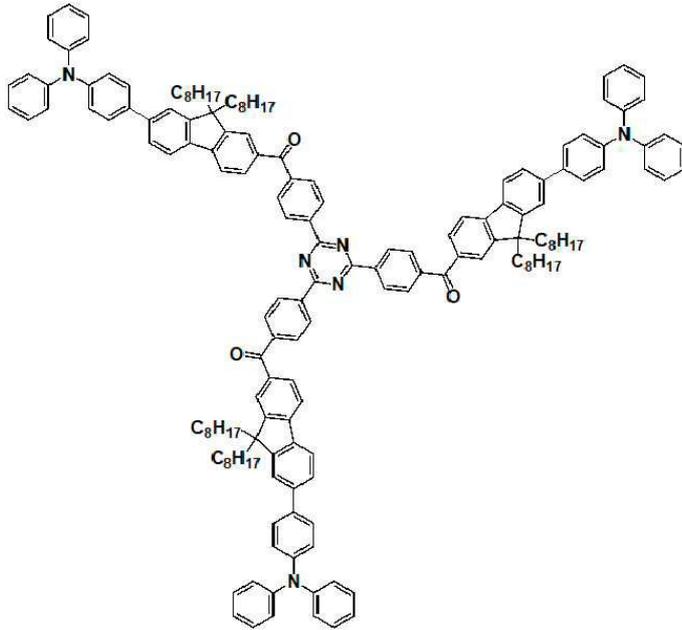
[0382]

아르곤 분위기 하에서, 4-((E)-2-(4-bromophenyl)-1,2-diphenylvinyl)phenol (10 mmol)을 Anhydrous Acetone에 녹여주었다. 그 후, K_2CO_3 (20mmol)을 넣고 15분 동안 교반시켰다. 여기에 1-Bromobutane(10 mmol)을 넣어주고 상온에서 4시간 동안 교반시켜 1-((E)-2-(4-bromophenyl)-1,2-diphenylvinyl)-4-butoxybenzene을 얻었다. 얻어진 1-((E)-2-(4-bromophenyl)-1,2-diphenylvinyl)-4-butoxybenzene (5mmol)과, 4-butoxybenzenamine(7.5 mmol), tBuONa(8mmol)을 아르곤 분위기의 반응기에 넣어 Anhydrous Toluene(100 ml)에 녹여 교반 시켰다. 그 후, Pd(OAc)₂ (0.07 g, 0.5 mmol) and P(tBu)₃HBF₄ (260 mg, 1 mmol)을 반응기에 넣어주고, 110 °C에서 24시간 동안 반응시켰다. 그 후, 반응기를 상온까지 식힌 후, 디클로로메테인을 넣어 주고 여과한 뒤 D.I. water, 1M HCl로 반복하여 세척하였다. Evaporator를 이용하여 용매를 제거한 후, PE/DCM을 이용한 Column Chromatography를 통하여 화합물 48을 제조하였다.

[0383]

¹H NMR : δ (ppm) = 7.42 (d, 4H), 7.31 (d, 2H), 7.26 (t, 4H), 7.17 - 7.11 (m, 4H), 6.77 (d, 2H), 6.52 (d, 4H), 6.35 (d, 2H), 4.30 (s, 1H), 3.94 (t, 4H), 1.71 (p, 4H), 1.33 (m, 4H), 0.96 (t, 6H)

[0385] [실시예 10] 화합물 49의 제조



[0386]

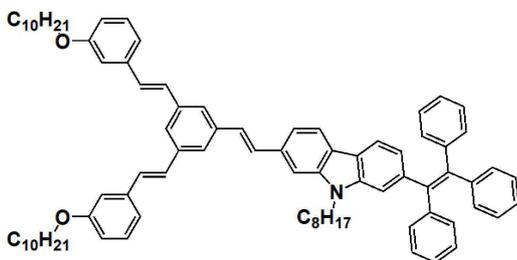
[0387] 플라스크에서 무수 클로로포름 40ml에 trifluoromethanesulfonic acid 6.0 g (40mmol)을 녹였다. 용액을 0° C로 냉각한 후, 2-bromo-7-(4-cyanophenyl)carbonyl-9,9-dioctyl-9H-fluorene 12.0g (20mmol)을 무수 클로로포름에 120ml에 녹여 적정하였다. 30분동안 교반한 후, 상온에서 24시간동안 교반하였다. 이후 암모니아 용액으로 반응하지 않은 산을 중화하고, 침전물을 필터를 통해 분리하였다. 얻어진 침전물을 에탄올, 헥세인, 클로로포름으로 씻어 트리아진 화합물을 얻었다. 이 트리아진 화합물 1.65g (0.92mmol)와 N-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-N-phenylbenzenamine 1.37g (3.68mmol)을 질소 분위기 하에서 톨루엔 30ml에 녹인 후, Na₂CO₃ 용액 5.5ml, tetrakis(triphenylphosphine) palladium(0) 32 mg (0.03 mmol)을 넣어주었다. 반응기는 90° C에서 36시간동안 교반하였다. 이후 반응기를 상온으로 냉각하고 CH₂Cl₂와 증류수를 이용하여 추출하였다. 무수 Na₂SO₄로 수분을 제거하고, 고체-액체 추출법을 통해 화합물 49를 얻었다.

[0388] ¹H NMR : δ (ppm) = 7.99 - 7.90 (m, 9H), 7.82 - 7.76 (m, 12H), 7.60 - 7.58 (m, 9H), 7.23 (d, 6H), 7.01 (t, 12H), 6.62 (t, 6H), 6.52 (d, 6H), 6.46 (d, 12H), 1.87 (t, 12H), 1.33 - 1.29 (m, 72H), 0.96 (t, 18H).

[0390] [실시예 11] 화합물 50과 51의 제조

[0391] 실시예 1의 방법에서 출발물질 및 용매를 달리하여 화합물 50과 화합물 51을 제조하였다.

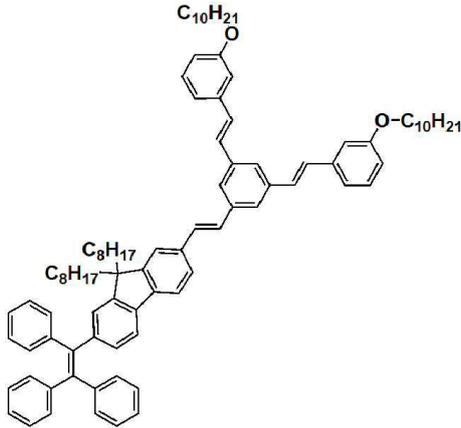
[0392] 화합물 50



[0393]

[0394] ¹H NMR : δ (ppm) = 7.56 - 7.55 (m, 3H), 7.43 - 7.42 (m, 9H), 7.33 (m, 3H), 7.26 (t, 6H), 7.17 - 7.11 (m, 7H), 6.99 - 6.93 (m, 10H), 6.62 (d, 2H), 3.94 - 3.85 (m, 6H), 1.77 - 1.71 (m, 6H), 1.33 - 1.29 (m, 38H), 0.96 (t, 9H).

[0396] 화합물 51



[0397]

[0398] ¹H NMR : δ (ppm) = 7.84 (d, 3H), 7.71 (s, 2H), 7.54 (d, 2H), 7.43 - 7.42 (m, 9H), 7.26 (t, 6H), 7.15 - 7.11 (m, 5H), 6.99 - 6.93 (m, 10H), 6.62 (d, 2H), 3.94 (t, 6H), 1.87 (t, 4H), 1.71 (p, 4H), 1.33 - 1.29 (m, 52H), 0.96 (t, 12H).

[0400] [실시예 12] 유기 전자 소자의 제조

[0401] ITO를 광학 셀용 세척제와 Ethanol을 이용해 1시간 동안 세척하였다. 그 후, O₂ Plasma를 통해 표면을 Hydrophobic하게 만들어 준 뒤, Tichloro(1H, 1H, 2H, 2H-perfluoro-octyl)silane와 함께 vacuum chamber에 두어 표면처리를 하였다. Dimethylacetamide와 Acetone을 1:1의 질량비로 섞은 용매에 1g의 하기 표 4에 기재된 본 발명의 실시예 화합물을 넣어 용액을 준비하였다. Spin coater를 이용해 3초의 Acceleration time, 1500rpm으로 1분간 코팅하여 100 nm의 강유전 형광 자기조립 화합물 층을 얻었다. 그 후, 강유전 형광 자기조립 화합물층 위에 금을 증착하여 유기 전자 소자를 제작하였다. 제조된 유기 전자 소자의 분극 특성과 발광 특성을 측정한 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

[0402] 본 발명의 화합물 1을 이용한 P-E곡선을 구하였으며, 이를 도 1에 나타내었다.

[0403] 구체적으로 제조된 실시예 11 및 13의 전자소자를 실온에서 10 내지 20분간 0.1 내지 500 kV/cm의 전계를 인가하여 분극 이력 곡선을 도출하였으며, 도출된 이력 곡선으로부터 압전성 여부 및 잔류 분극 특성(Pr)을 산출하였다.

표 4

[0404]

본 발명의 화합물	실험 방법	추가물 (강유전 발광 화합물 대비 중량 %)	온도 (°C)/ 건조시간 (h)	Pr(mC/m ²)	발광최대파장 (nm)
화합물 1	실시예 12	-	80 / 1h	5	480
화합물 3	실시예 12	-	100 / 1h	8	477
화합물 7	실시예 12	-	120 / 2h	1	440
화합물 19	실시예 12	-	100 / 1h	4	387
화합물 28	실시예 12	-	70 / 1h	20	408
화합물 30	실시예 12	-	60 / 1h	20	446
화합물 35	실시예 12	-	80 / 1h	25	450
화합물 44	실시예 12	-	80 / 1h	20	430
화합물 43	실시예 12	-	90 / 1h	30	474
화합물 1	실시예 14	PVDF-TrFE (5)CBP (20) THABF ₄ (5)	135 / 1.5h	10	472
화합물 1	실시예 14	PVK (15), CBP (20) THABF ₄ (5)	120 / 1h	2	485
화합물 3	실시예 14	PVDF-TrFE (5)CBP (20) THABF ₄ (5)	130 / 1.5h	12	470

화합물 7	실시예 14	PVK (15), CBP (20) THABF ₄ (5)	100 / 2h	0.8	475
화합물 14	실시예 14	PVK (15), CBP (20) THABF ₄ (5)	70 / 1h	0.3	446
화합물 19	실시예 14	PVK (15), CBP (20) THABF ₄ (5)	100 / 1h	3	388
화합물 40	실시예 14	PVK (15), CBP (20) THABF ₄ (5)	80 / 1h	5	449

[0405] 표 4가 시사하는 바와 같이 본 발명의 강유전 형광 자기조립 화합물은 강유전성을 나타내는 동시에 발광 특성 또한 매우 우수함을 알 수 있다.

[0407] [실시예 13] 유기 전자 소자의 제조

[0408] 패턴 처리된 ITO를 광학 셀용 세척제와 Ethanol을 이용해 1시간 동안 세척하였다. 그 후, O₂ Plasma를 통해 표면을 Hydrophobic하게 만들어 준 뒤, Tichloro(1H, 1H, 2H, 2H-perfluoro-octyl)silane와 함께 vacuum chamber에 두어 표면처리를 한다. Dimethylacetamide와 Acetone을 1:1의 질량비로 섞은 혼합용매에 3g의 PVDF-HFP(Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)) 및 2.28g의 본 발명의 실시예 1의 화합물(화합물 1)을 넣어 강유전 형광 자기조립 화합물 용액을 준비하였다. Spin coater를 이용해 3초의 Acceleration time, 1800rpm으로 30초 동안 Spincoating하여 35 μm의 강유전 형광 자기조립 화합물 층을 제조하였다. 그 후, 강유전 형광 자기조립 화합물층 위에 100nm의 Au전극을 증착하여 유기 전자 소자를 제작하였다. 제작된 토토퍼 발광 소자의 의 Ps값은 3 mC/m² 이었고, 도 1에 형광 측정장치로 측정된 발광 특성을 나타내었으며, 475nm 에서 최대 발광 파장을 나타내었다.

[0410] [실시예 14] 유기 전자 소자의 제조

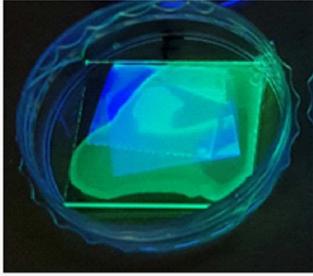
[0411] 실시예 13에서 제1 전극, 상기 제1 전극에 대향된 제2 전극, 상기 제1 전극과 제2 전극 사이에 개재된 유기층을 포함하고, 상기 유기층은 상기 표 4에 기재된 본 발명의 실시예 화합물 또는 이의 이온형 화합물과; CBP 호스트 물질과 THABF₄(Tetraethylammonium tetrafluoroborate) 전해질을 포함하고, 상기 유기층의 두께는 100nm이고, 상기 유기층 및 전극을 포함하는 유기 전자 소자를 제조하였다. 인가전압 6V 이상에서 청녹색의 전계발광을 보였다.

[0412] 제조된 유기 전자 소자의 분극 특성과 발광 특성을 측정한 결과를 상기 표 4에 나타내었다.

[0414] 이상에서 살펴본 바와 같이 본 발명의 실시예에 대해 상세히 기술되었지만, 본 발명이 속하는 기술분야에 있어서 통상의 지식을 가진 사람이라면, 첨부된 청구범위에 정의된 본 발명의 정신 및 범위를 벗어나지 않으면서 본 발명을 여러 가지로 변형하여 실시할 수 있을 것이다. 따라서 본 발명의 앞으로의 실시예들의 변경은 본 발명의 기술을 벗어날 수 없을 것이다.

도면

도면1



도면2

