(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년08월24일
(11) 등록번호 10-2147235
(24) 등록일자 2020년08월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 409/04 (2006.01) *C07D 403/04* (2006.01)
C07D 409/14 (2006.01) *C09K 11/06* (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07D 409/04 (2013.01)
C07D 403/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0057417
(22) 출원일자 2018년05월18일
심사청구일자 2018년05월21일
(65) 공개번호 10-2019-0132130
(43) 공개일자 2019년11월27일
(56) 선행기술조사문헌
CN102174022 A*
KR1020150002853 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
(72) 발명자
김은경
서울특별시 용산구 독서당로 70, 1804호 (한남동, 현대리버티하우스)
김진보
서울특별시 서대문구 성산로17길 21, 310호 (연희동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인다나

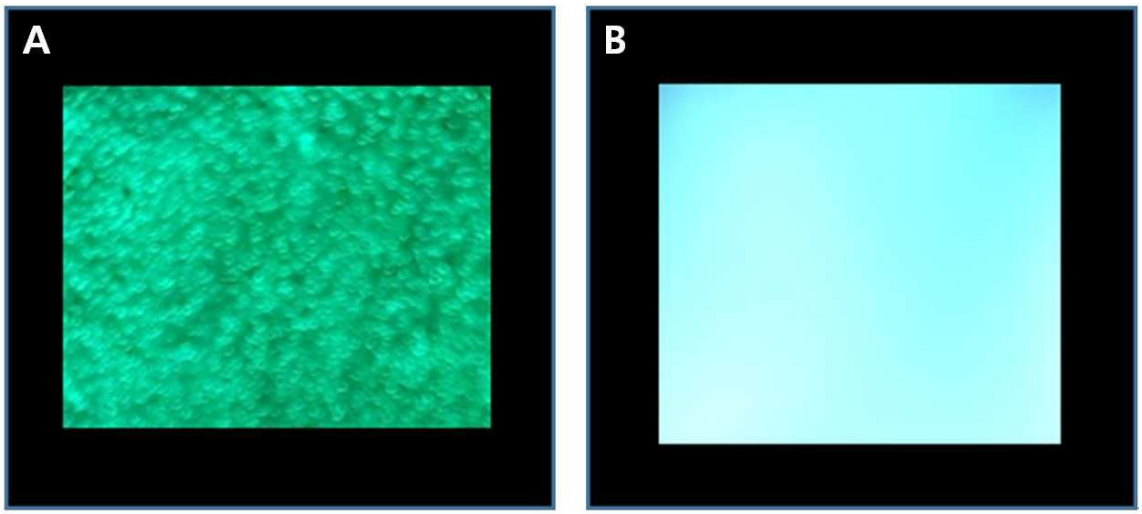
전체 청구항 수 : 총 15 항 심사관 : 오세주

(54) 발명의 명칭 **발광성, 강유전성 및 압전성을 나타내는 헤테로아릴 화합물 및 이를 포함하는 전자소자**

(57) 요 약

본 발명은 발광성, 강유전성 및 압전성을 나타내는 헤테로아릴 화합물 및 이를 포함하는 전자소자에 관한 것이다. 상기 헤테로아릴 화합물은 비대칭 구조의 벤조이미다졸기 및/또는 벤즈아자포스폴기를 모핵으로 포함하여 토토머화를 유도할 수 있으므로, 이를 통하여 발광성과 함께 우수한 강유전성 및 압전성을 구현할 수 있다. 또한, 상기 화합물을 포함하는 유기층을 구비한 전자소자는 발광성, 강유전성 및 압전성을 모두 구현할 수 있으므로 상기 유기층에 생성된 잔류 분극의 극성 또는 크기에 따라 인가되는 교류 전력을 제어하여 발광특성을 용이하게 제어할 수 있을 뿐만 아니라, 발광 물질과 강유전성 및/또는 압전성 물질을 각각 포함하지 않아도 되므로 작업성이 우수할 뿐만 아니라 내구성이 뛰어난 이점이 있다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류
C07D 409/14 (2013.01)
C09K 11/06 (2013.01)
H01L 51/0034 (2013.01)
H01L 51/0071 (2013.01)
H01L 51/0072 (2013.01)
H01L 51/5012 (2013.01)

(72) 발명자
김영훈
서울특별시 마포구 새터산14길 15, 202호 (성산동)
황종운
충청북도 제천시 용두대로15길 38, 103동 1106호
(하소동, 하소현대아파트)
한민수
서울특별시 서대문구 연희로 32-10

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711042990
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 글로벌연구실
연구과제명 [이지바로]저에너지 구동 전자 소자용 프로그램 가능한 공액 소재(2/3,1단계)
기 여 율 1/2
주관기관 연세대학교 산학협력단
연구기간 2016.09.01 ~ 2017.06.30
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711057400
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 글로벌연구실
연구과제명 저에너지 구동 전자 소자용 프로그램 가능한 공액 소재(1/3,1단계)
기 여 율 1/2
주관기관 연세대학교 산학협력단
연구기간 2017.07.01 ~ 2018.04.30

명 세 서

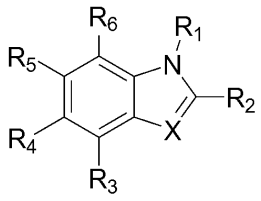
청구범위

청구항 1

0.1 μC/㎠ 내지 100 μC/㎠의 분극 특성을 나타내고,

하기 화학식 1로 나타내는 헤테로아릴 화합물:

[화학식 1]



화학식 1에서,

X는 N 또는 P이고,

R_1은 수소 또는 C1~6의 알킬기이며,

R_2는 C1~6의 알킬기 또는 5 내지 20 원자의 헤테로아릴기이고,

R_3 및 R_6은 서로 독립적으로, 수소 또는 할로겐기이거나, R_3 또는 R_6이 결합된 탄소 원자와 함께 케톤기를 이루며,

R_4는 수소, 할로겐기, 또는 5 내지 20 원자의 헤테로아릴기이고,

R_5는 할로겐기, 카복실기, C6~30의 아릴기, 티오페닐기, 피롤릴기, 테트라지닐기, 이미다졸릴기, 또는 트리아졸릴기이되,

R_5가 아릴기인 경우, 상기 아릴기는 아민기로 치환되거나 아민기 및 s-부틸기(s-Bu)로 치환되고,

R_5가 티오페닐기인 경우 상기 티오페닐기는 C6~30의 아릴기 또는 5 내지 20 원자의 헤테로아릴기로 치환되며;

R_1 내지 R_6의 알킬기, 헤테로아릴기, 티오페닐기, 피롤릴기, 테트라지닐기, 이미다졸릴기 또는 트리아졸릴기에 존재하는 수소 중 어느 하나 이상은 할로겐기, 아민기, 하이드록시기, 알데하이드기, 카르복실기, 또는 이들로 치환되거나 비치환된 C6~30의 아릴기 또는 5 내지 20 원자의 헤테로아릴기로 치환되거나 비치환된다.

청구항 2

제1항에 있어서,

화학식 1에 치환기 정의에서,

X는 N이고,

R_1은 수소, 메틸기 또는 에틸기이며,

R_2는 메틸기, 에틸기 또는 프로필기이고,

R_3 및 R_6은 수소 또는 할로겐기이며,

R_4는 할로겐기이고,

R_5는 티오페닐기, 피롤릴기, 테트라지닐기, 이미다졸릴기, 또는 트리아졸릴기이되,

R_5가 티오페닐기인 경우 상기 티오페닐기는 C6~30의 아릴기 또는 5 내지 20 원자의 헤테로아릴기로 치환되며;

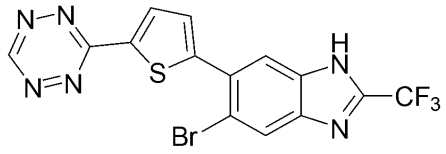
R_1 내지 R_6의 알킬기, 헤테로아릴기, 티오페닐기, 피롤릴기, 테트라지닐기, 이미다졸릴기 또는 트리아졸릴기에 존재하는 수소 중 어느 하나 이상은 할로겐, 아민기, 하이드록시기, 알데하이드기, 카르복실기, 또는 이들로 치환되거나 비치환된 C6~30의 아릴기 또는 5 내지 20 원자의 헤테로아릴기로 치환되거나 비치환된 헤테로아릴 화합물.

청구항 3

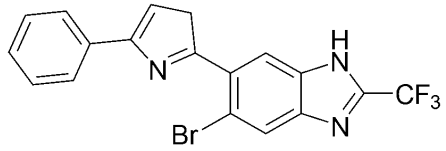
제2항에 있어서,

화학식 1로 나타내는 화합물은 하기 <구조 1-2> 내지 <구조 1-10>으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 헤테로아릴 화합물:

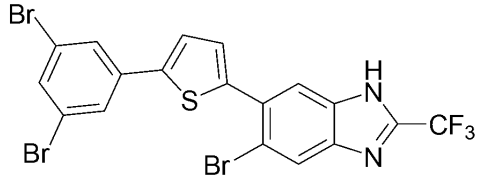
<구조 1-2>



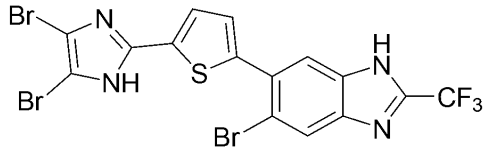
<구조 1-3>



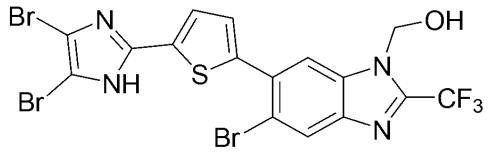
<구조 1-4>



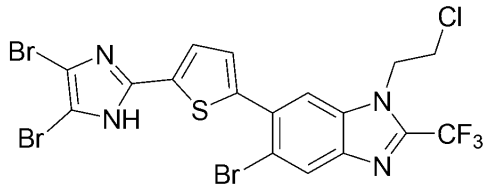
<구조 1-5>

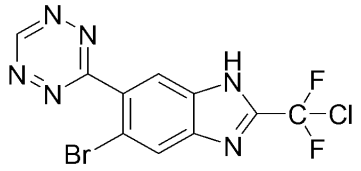


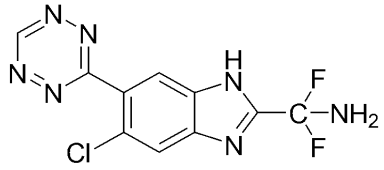
<구조 1-6>

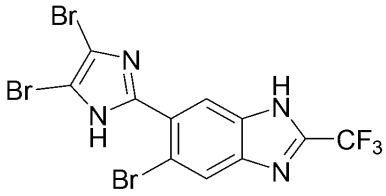


<구조 1-7>



<구조 1-8> 

<구조 1-9> 

<구조 1-10>  .

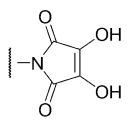
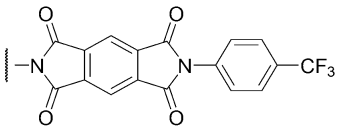
청구항 4

제1항에 있어서,

화학식 1에 치환기 정의에서,

X는 N이고,

R_1은 수소이며,

R_2는 메틸기, 에틸기,  또는  이고,

R_3 및 R_6은 수소 또는 할로겐기이며,

R_4는 수소이고,

R_5는 카르복실기, 페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기, 파이레닐기, 티오페닐기, 피롤릴기, 테트라지닐기, 이미다졸릴기, 또는 트리아졸릴기이되,

R_5가 페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기 또는 파이레닐기인 경우 상기 페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기, 또는 파이레닐기는 아민기로 치환되거나 아민기 및 s-부틸기(s-Bu)로 치환되고,

R_5가 티오페닐기인 경우 상기 티오페닐기는 C6~30의 아릴기로 치환되며,

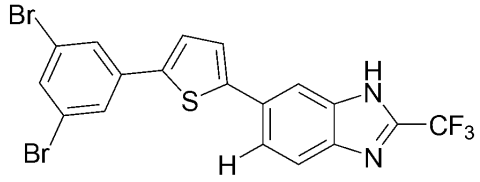
R_1 내지 R_6의 알킬기, 헤테로아릴기, 티오페닐기, 피롤릴기, 테트라지닐기, 이미다졸릴기 또는 트리아졸릴기에 존재하는 수소 중 어느 하나 이상은 할로겐기, 아민기, 하이드록시기, 알데하이드기, 카르복실기, 또는 이들로 치환되거나 비치환된 C6~30의 아릴기 또는 5 내지 20 원자의 헤테로아릴기로 치환되거나 비치환된 헤테로아릴 화합물.

청구항 5

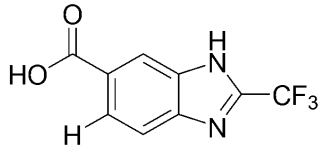
제4항에 있어서,

화학식 1로 나타내는 화합물은 하기 <구조 2-1> 내지 <구조 2-7>로부터 선택되는 어느 하나 이상인 헤테로아릴 화합물:

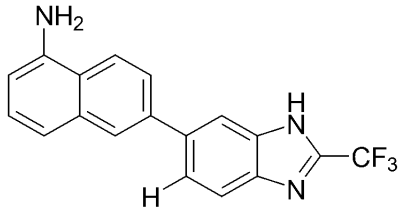
<구조 2-1>



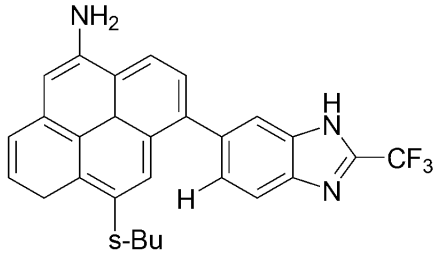
<구조 2-2>



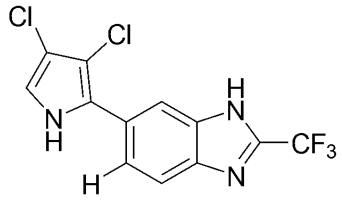
<구조 2-3>



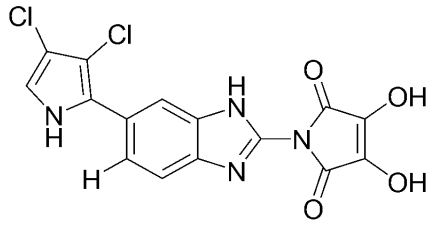
<구조 2-4>



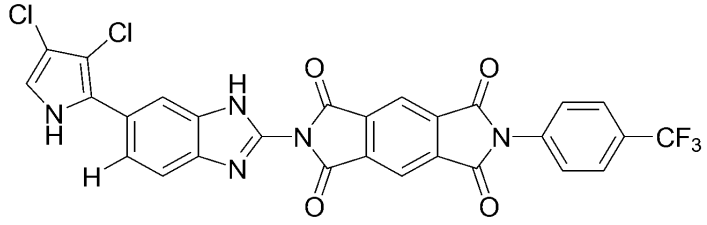
<구조 2-5>



<구조 2-6>



<구조 2-7>



.

청구항 6

제1항에 있어서,

화학식 1에 치환기 정의에서,

X는 P이고,

R_1은 수소이며,

R_2는 메틸기, 에틸기, 프로필기 또는 부틸기이고,

R_3 및 R_6은 수소 또는 할로겐기이며,

R_4는 플루오로기, 클로로기 또는 브로모기이고,

R_5는 클로로기, 브로모기, 페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기, 파이레닐기, 티오페닐기, 피롤릴기, 테트라지닐기, 이미다졸릴기, 또는 트리아졸릴기이되,

R_5가 페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기 또는 파이레닐기인 경우 상기 페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기 또는 파이레닐기는 아민기로 치환되거나 아민기 및 s-부틸기(s-Bu)로 치환되며,

R_5가 티오페닐기인 경우 상기 티오페닐기는 C6~30의 아릴기 또는 5 내지 20 원자의 헤테로아릴기로 치환되고,

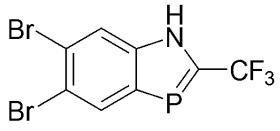
R_2 및 R_5의 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 피롤릴기, 테트라지닐기, 이미다졸릴기, 또는 트리아졸릴기에 존재하는 수소 중 어느 하나 이상은 페닐기, 나프틸기, 티오페닐기, 피롤릴기, 테트라지닐기, 이미다졸릴기, 또는 트리아졸릴기로 치환되거나 비치환된 헤테로아릴 화합물.

청구항 7

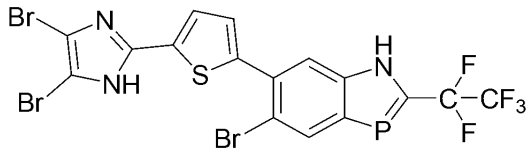
제6항에 있어서,

화학식 1로 나타내는 화합물은 하기 <구조 3-1> 및 <구조 3-2>로부터 선택되는 어느 하나 이상인 헤테로아릴 화합물:

<구조 3-1>



<구조 3-2>



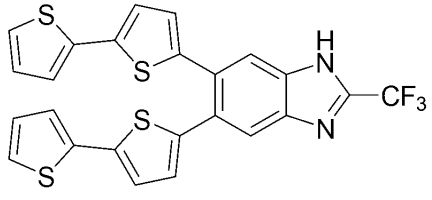
.

청구항 8

제1항에 있어서,

화학식 1로 나타내는 화합물은 하기 <구조 4-1>로 선택되는 헤테로아릴 화합물:

<구조 4-1>



.

청구항 9

제1항에 있어서,

헤테로아릴 화합물은 따른 200nm 내지 800nm 범위에서의 발광도 측정 시 380nm 내지 720nm에서 발광 극대를 갖는 헤테로아릴 화합물.

청구항 10

삭제

청구항 11

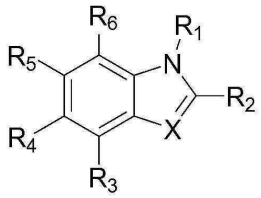
제1 전극;

제1 전극에 대향된 제2 전극; 및

상기 제1 전극과 제2 전극 사이에 개재되고, 하기 화학식 1로 나타내는 헤테로아릴 화합물을 포함하는 유기층을 포함하고,

상기 헤테로아릴 화합물은 0.1 μC/㎠ 내지 100 μC/㎠의 분극 특성을 나타내는 전자소자:

[화학식 1]



화학식 1에서,

X는 N 또는 P이고,

R_1은 수소 또는 C1~6의 알킬기이며,

R_2는 C1~6의 알킬기 또는 5 내지 20 원자의 헤테로아릴기이고,

R_3 및 R_6은 서로 독립적으로, 수소 또는 할로겐기이거나, R_3 또는 R_6이 결합된 탄소 원자와 함께 케톤기를 이루며,

R_4는 수소, 할로겐기, 또는 5 내지 20 원자의 헤테로아릴기이고,

R_5는 할로겐기, 카복실기, C6~30의 아릴기, 티오페닐기, 피롤릴기, 테트라지닐기, 이미다졸릴기, 또는 트리아졸릴기이되,

R_5가 아릴기인 경우, 상기 아릴기는 아민기로 치환되거나 아민기 및 s-부틸기(s-Bu)로 치환되고,

R_5가 티오페닐기인 경우 상기 티오페닐기는 C6~30의 아릴기 또는 5 내지 20 원자의 헤테로아릴기로 치환되며;

R_1 내지 R_6의 알킬기, 헤테로아릴기, 티오페닐기, 피롤릴기, 테트라지닐기, 이미다졸릴기 또는 트리아졸릴기에 존재하는 수소 중 어느 하나 이상은 할로겐기, 아민기, 하이드록시기, 알데하이드기, 카르복실기, 또는 이들로 치환되거나 비치환된 C6~30의 아릴기 또는 5 내지 20 원자의 헤테로아릴기로 치환되거나 비치환된다.

청구항 12

제11항에 있어서,

유기층은 폴리비닐리덴플로라이드 (PVDF), 비닐리덴 플루오라이드와 트리플루오로에틸렌의 공중합체 (PVDF-TrFE), 비닐리덴 플루오라이드와 헥사플루오로에틸렌의 공중합체 (PVDF-HFP), 비닐리덴시아나이드와 비닐아세테이트의 공중합체 (P(VDCN-VAc)), 나일론-11 (nylon-11), 폴리우레아-9 (polyurea-9), 폴리비닐클로라이드 (PVC), 폴리아크릴로니트릴 (PAN), 폴리프탈아지논에테르니트릴 (PPEN), 폴리에틸렌옥사이드 (PEO), 및 폴리에테르 술폰 (PES)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 바인더를 더 포함하는 전자소자.

청구항 13

제11항에 있어서,

제1 전극과 유기층 사이에 정공수송층을 더 포함하는 전자소자.

청구항 14

제11항에 따른 전자소자를 포함하는 유기 발광 장치.

청구항 15

제11항에 따른 전자소자를 포함하는 트랜지스터.

청구항 16

제11항에 따른 전자소자를 포함하는 커패시터.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 발광성, 강유전성 및 압전성을 나타내는 헤테로아릴 화합물 및 이를 포함하는 전자소자에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 강유전체 물질은 1920년 로셸염이라는 물질에서 처음 그 성질이 발견되어 알려지게 된 물질이다. 강유전체 물질(ferroelectrics)은 물질에 전기장을 가하지 않아도 자발적으로 전기 편극이 일어나는 물질로서, 자연상태에서 전기 편극을 가질 수 있다. 이러한 자발 분극을 나타내는 물질들은 전기장뿐만 아니라, 압력을 가하는 경우에도 분극이 변하는 것에 의해 압전성을 나타낸다.

[0004] 또한, 보통의 유전체와는 달리 유전 편극이 전기장에 비례하지 않고, 편극과 전기장과의 관계가 히스테리시스 폐곡선을 가지는 등 이상성을 나타낸다는 특징이 있다. 현재까지 수십 종류나 되는 강유전체 물질이 발견되었는데, 이들 물질은 자발 분극을 가지고 있을 뿐만 아니라 상기 자발 분극이 전기장에 의해 역전되는 현상이 나타나는 물성을 가지고 있다. 강유전체의 물성은 이러한 자발 분극의 역전현상에 의해 압전성 (piezoelectric)과 초전성 (pyroelectric)을 나타내는데, 이러한 강유전체의 특성을 이용하여 개인 휴대용 야시경이나 위성을 이용한 위치추적 장치인 GPS, 자동차의 야간 시야 확보를 위한 장치 등을 개발할 수 있다. 아울러, 강유전체는 큰 압전율을 가지고 있으므로 음향기계에 많이 사용하며, 유전율이 큰 점을 이용하여 소형 콘덴서의 유전체로도 사용되고 있다.

[0005] 한편, IoT (internet of things) 산업의 발달과 입는 전자기기의 수요가 증가하면서, 인가된 교류 전계로 발광하는 전계 발광 소자와 같은 유연성 기재를 이용한 발광 소자에 대한 수요가 증가하고 있다. 전계 발광 소자는, 자동차용 실내조명, 인테리어 조명, 광고판, 대형의 디스플레이, 착용형 조명 등과 같이 다양한 분야에 응용될 수 있다. 발광 (luminescence)은 물질이 에너지가 높은 불안정한 상태에서 에너지가 낮은 안정한 상태로 되면서

이들간의 에너지 차이에 해당하는 파장의 빛을 내놓는 것으로서, 전계 발광 소자의 발광 효율을 극대화하고, 발광 특성을 용이하게 제어하기 위하여 빛을 내놓는 발광 물질을 중심으로 그 연구가 활발히 진행되었다.

[0006] 그러나, 기존의 발광물질은 발광성은 나타내나 강유전성이나 압전성을 구현할 수 없어 외부 환경에 따라 민감하게 감응하는 공감각 특성을 갖지 못하는 한계가 있다. 또한, 이러한 문제를 개선하기 위하여 발광물질과 강유전성 및/또는 압전성을 나타내는 물질을 함께 사용하는 기술이 개발된 바 있으나, 이 경우 발광물질과 혼합된 물질들이 균일하게 분산되지 않거나 유효한 효과를 나타내기에 충분한 양이 사용되지 않아 구현되는 강유전성 및/또는 압전성이 미미하고 내구성이 낮은 한계가 있다.

[0007] 따라서, 소재의 발광 특성이 우수할 뿐만 아니라 강유전성 및 압전성이 뛰어나 소리나 바람 등 외부 환경에 민감하게 반응할 수 있고, 이를 통하여 발광 특성을 제어할 수 있는 전자소자의 개발이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2017-0025335호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 발광성, 강유전성 및 압전성이 우수한 소재를 제공하는데 있다.

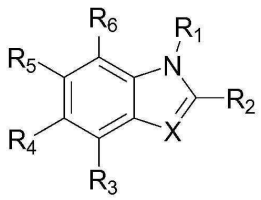
[0011] 본 발명의 다른 목적은 발광성, 강유전성 및 압전성이 우수한 상기 소재를 포함하는 전자소자를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 일실시예에서,

[0014] 하기 화학식 1로 나타내는 헤테로아릴 화합물을 제공한다:

[0015] [화학식 1]

[0016] 

[0017] 화학식 1에서,

[0018] X는 N 또는 P이고,

[0019] R_1은 수소 또는 C1~6의 알킬기이며,

[0020] R_2는 C1~6의 알킬기, C6~30의 아릴기, 또는 5 내지 20원자의 헤테로아릴기이고,

[0021] R_3 및 R_6은 서로 독립적으로, 수소 또는 할로겐기이거나, R_3 또는 R_6이 결합된 탄소 원자와 함께 케톤기를 이루며,

[0022] R_4는 수소, 할로겐기, 또는 5 내지 20원자의 헤테로아릴기이고,

[0023] R_5는 할로겐기, 카복실기, 5 내지 20원자의 헤테로아릴기, 또는 C6~30의 아릴기이며,

[0024] R_1 내지 R_6의 알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기에 존재하는 수소 중 어느 하나 이상은 할로겐기, 아민기, 하이드록시기, 알데하이드기, 카르복실기, 또는 이들로 치환되거나 비치환된 C6~30의 아릴기 또는 5 내지 20원자의 헤테

로아릴기로 치환되거나 비치환된다.

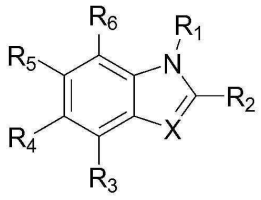
[0026] 또한, 본 발명은 일실시예에서,

[0027] 제1 전극;

[0028] 제1 전극에 대향된 제2 전극; 및

[0029] 상기 제1 전극과 제2 전극 사이에 개재되고, 하기 화학식 1로 나타내는 헤테로아릴 화합물을 포함하는 유기층을 포함하는 전자소자를 제공한다:

[0030] [화학식 1]

[0031] 

[0032] (상기 화학식 1에서, X, R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, 및 R_6은 앞서 정의한 바와 같다).

[0034] 나아가, 본 발명은 일실시예에서 상기 전자소자를 포함하는 유기 발광장치, 트랜지스터 또는 커패시터를 제공한다.

발명의 효과

[0036] 본 발명에 따른 헤테로아릴 화합물은 비대칭 구조의 벤조이미다졸기 및/또는 벤즈아자포스폴기를 모핵으로 포함하여 토토머화를 유도할 수 있으므로, 이를 통하여 발광성과 함께 우수한 강유전성 및 압전성을 구현할 수 있다.

[0037] 또한, 상기 화합물을 포함하는 유기층을 구비한 전자소자는 발광성, 강유전성 및 압전성을 모두 구현할 수 있으므로 상기 유기층에 생성된 잔류 분극의 극성 또는 크기에 따라 인가되는 교류 전력을 제어하여 발광특성을 용이하게 제어할 수 있을 뿐만 아니라, 발광 물질과 강유전성 및/또는 압전성 물질을 각각 포함하지 않아도 되므로 작업성이 우수할 뿐만 아니라 내구성이 뛰어난 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0039] 도 1은 UV-Vis 분광 광도계를 이용하여 측정된 실시예 33에서 제조된 전자소자의 발광도를 나타낸 그래프이다.

도 2는 실시예 33에서 제조된 전자소자의 발광 특성을 나타낸 사진으로, A는 UV 조사에 따라 형광을 방출하는 사진이고, B는 전계 조건 하에서 발광하는 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0040] 본 발명에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0041] 또한, 본 발명에서 첨부된 도면은 설명의 편의를 위하여 확대 또는 축소하여 도시된 것으로 이해되어야 한다.

[0042] 이하, 본 발명에 대하여 도면을 참고하여 상세하게 설명하고, 도면 부호에 관계없이 동일하거나 대응하는 구성요소는 동일한 참조 번호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다.

[0044] 본 발명에서, "알킬기"란 직쇄(linear) 또는 분지(branched) 형태의 포화 탄화수소로부터 유도된 작용기를 의미한다.

[0045] 이때, 상기 "알킬기"로는 예를 들면, 메틸기(methyl group), 에틸기(ethyl group), n-프로필기(n-propyl group), 이소프로필기(iso-propyl group), n-부틸기(n-부틸 group), sec-부틸기(sec-부틸 group), t-부틸기(tert-부틸 group), n-펜틸기(n-pentyl group), 1,1-디메틸프로필기(1,1-디methylpropyl group), 1,2-디메틸프

로필기(1,2-디methylpropyl group), 2,2-디메틸프로필기(2,2-디methylpropyl group), 1-에틸프로필기(1-ethylpropyl group), 2-에틸프로필기(2-ethylpropyl group), n-헥실기(n-hexyl group), 1-메틸-2-에틸프로필기(1-methyl-2-ethylpropyl group), 1-에틸-2-메틸프로필기(1-ethyl-2-methylpropyl group), 1,1,2-트리메틸프로필기(1,1,2-트리methylpropyl group), 1-프로필프로필기(1-propylpropyl group), 1-메틸부틸기(1-methyl부틸 group), 2-메틸부틸기(2-methyl부틸 group), 1,1-디메틸부틸기(1,1-디methyl부틸 group), 1,2-디메틸부틸기(1,2-디methyl부틸 group), 2,2-디메틸부틸기(2,2-디methyl부틸 group), 1,3-디메틸부틸기(1,3-디methyl부틸 group), 2,3-디메틸부틸기(2,3-디methyl부틸 group), 2-에틸부틸기(2-ethyl부틸 group), 2-메틸펜틸기(2-methylpentyl group), 3-메틸펜틸기(3-methylpentyl group) 등을 들 수 있다.

[0046] 또한, 상기 "알킬기"는 1 내지 20의 탄소수, 예를 들어 1 내지 12의 탄소수, 1 내지 6의 탄소수, 또는 1 내지 4의 탄소수를 가질 수 있다.

[0047] 나아가, 본 발명에서, "알킬렌기"란 상술된 알킬기로부터 유도된 2가의 치환기를 의미할 수 있다.

[0048] 이와 더불어, 본 발명에서, "할로알킬기"란 상술된 알킬기에 포함된 수소 원자 중 적어도 하나가 할로겐 원소, 예를 들어, 불소(F), 염소(Cl), 브로민(Br) 등의 원소로 치환된 1가의 치환기를 의미할 수 있다.

[0050] 본 발명에서, "아릴기"란 방향족 탄화수소로부터 유도된 1가의 치환기를 의미한다.

[0051] 이때, 상기 "아릴기"로는 예를 들면, 페닐기(페닐 group), 나프틸기(naphthyl group), 안트라세닐기(anthracenyl group), 페난트릴기(phenanthryl group) 나프타세닐기(naphthacenyl group), 피레닐기(pyrenyl group), 톨릴기(tolyl group), 바이페닐기(bi페닐 group), 터페닐기(ter페닐 group), 크리세닐기(chrycenyl group), 스파이로바이플루오레닐기(spirobifluorenyl group), 플루오란테닐기(fluoranthenyl group), 플루오레닐기(fluorenyl group), 페릴레닐기(perylenyl group), 인데닐기(indenyl group), 아줄레닐기(azulenyl group), 헵타레닐기(heptalenyl group), 페날레닐기(phenalenyl group), 페난트레닐기(phenanthrenyl group) 등을 들 수 있다.

[0052] 또한, 상기 "아릴기"는 6 내지 30의 탄소수, 예를 들어, 6 내지 10의 탄소수, 6 내지 14의 탄소수, 6 내지 18의 탄소수, 또는 6 내지 12의 탄소수를 가질 수 있다.

[0054] 본 발명에서, "헤테로아릴기"란 단환 또는 축합환으로부터 유도된 "방향족 복소환"또는 "헤테로사이클릭"을 의미한다. 상기 "헤테로아릴기"는 헤테로원자로서 질소(N), 황(S), 산소(O), 인(P), 셀레늄(Se) 및 규소(Si) 중에서 적어도 하나, 예를 들어 1개, 2개, 3개 또는 4개를 포함할 수 있다.

[0055] 이때, 상기 "헤테로아릴기"로는 예를 들면, 피롤릴기(pyrrolyl group), 피리딜기(pyridyl group), 피리미디닐기(pyrimidinyl group), 피라지닐기(pyrazinyl group), 트리아졸릴기(triazolyl group), 벤조트리아졸릴기(benzotriazolyl group), 피라졸릴기(pyrazolyl group), 이미다졸릴기(imidazolyl group), 벤즈이미다졸릴기(benzimidazolyl group), 인돌릴기(indolyl group), 인돌리지닐기(indolizinyl group), 인다졸릴기(indazolyl group), 퀴놀릴기(quinolyl group), 카바졸릴기(carbazolyl group), 카바졸리닐기(carbazolinyl group), 피리미디닐기(pyrimidinyl group) 등을 포함하는 함질소 헤테로아릴기; 티오페닐기(thiophenyhl group), 티에닐기(thienyl group), 벤조티에닐기(benzothienyl group), 디벤조티에닐기(dibenzothienyl group) 등을 포함하는 황 함유 헤테로아릴기; 퓨릴기(furyl group), 피라닐기(pyranyl group), 사이클로펜타피라닐기(cyclopentapyranyl group), 벤조퓨라닐기(benzofuranyl group), 디벤조퓨라닐기(dibenzofuranyl group) 등을 포함하는 함산소 헤테로아릴기 등을 들 수 있다.

[0056] 나아가, 상기 "헤테로아릴기"는 2 내지 20의 탄소수, 예를 들어 4 내지 19의 탄소수, 4 내지 15의 탄소수 또는 5 내지 11의 탄소수를 가질 수 있다. 예를 들어, 헤테로원자를 포함하면, 헤테로아릴기는 5 내지 21 원자의 환원(ring member)을 가질 수 있다.

[0057] 이와 더불어, 본 발명에서 "헤테로아릴알킬렌기"는 상기에서 설명한 헤테로아릴기에 알킬렌기가 결합된 2가의 치환기를 의미할 수 있다.

[0059] 본 발명은 발광성, 강유전성 및 압전성을 나타내는 헤테로아릴 화합물 및 이를 포함하는 전자소자에 관한 것이다.

[0060] IoT (internet of things) 산업의 발달과 입는 전자기기의 수요가 증가하면서, 인가된 교류 전계로 발광하는 전계 발광 소자와 같은 유연성 기재를 이용한 발광 소자에 대한 수요가 증가하고 있다. 전계 발광 소자는, 자동차용 실내조명, 인테리어 조명, 광고판, 대형의 디스플레이, 착용형 조명 등과 같이 다양한 분야에 응용될 수 있

다. 발광 (luminescence)은 물질이 에너지가 높은 불안정한 상태에서 에너지가 낮은 안정한 상태로 되면서 이들 간의 에너지 차이에 해당하는 파장의 빛을 내놓는 것으로서, 전계 발광 소자의 발광 효율을 극대화하고, 발광 특성을 용이하게 제어하기 위하여 빛을 내놓는 발광 물질을 중심으로 그 연구가 활발히 진행되었다.

[0061] 그러나, 기존의 발광물질은 발광성은 나타내나 강유전성이나 압전성을 구현할 수 없어 외부 환경에 따라 민감하게 감응하는 공감각 특성을 갖지 못하는 한계가 있다. 또한, 이러한 문제를 개선하기 위하여 발광물질과 강유전성 및/또는 압전성을 나타내는 물질을 함께 사용하는 기술이 개발된 바 있으나, 이 경우 발광물질과 혼합된 물질들이 균일하게 분산되지 않거나 유효한 효과를 나타내기에 충분한 양이 사용되지 않아 구현되는 강유전성 및/또는 압전성이 미미하고 내구성이 낮은 한계가 있다.

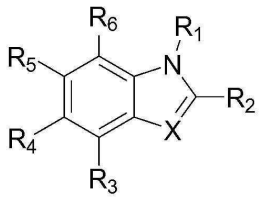
[0062] 이에, 본 발명은 발광성, 강유전성 및 압전성을 나타내는 헤테로아릴 화합물 및 이를 포함하는 전자소자를 제공한다.

[0063] 본 발명에 따른 헤테로아릴 화합물은 비대칭 구조의 벤조이미다졸기 및/또는 벤즈아자포스폴기를 모핵으로 포함하여 토토머화를 유도할 수 있으므로, 이를 통하여 발광성과 함께 우수한 강유전성 및 압전성을 구현할 수 있다. 또한, 상기 화합물을 포함하는 유기층을 구비한 전자소자는 발광성, 강유전성 및 압전성을 모두 구현할 수 있으므로 상기 유기층에 생성된 잔류 분극의 극성 또는 크기에 따라 인가되는 교류 전력을 제어하여 발광특성을 용이하게 제어할 수 있을 뿐만 아니라, 발광 물질과 강유전성 및/또는 압전성 물질을 각각 포함하지 않아도 되므로 작업성이 우수할 뿐만 아니라 내구성이 뛰어난 이점이 있다.

[0065] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0067] 본 발명은 일실시예에서, 하기 화학식 1로 나타내는 헤테로아릴 화합물을 제공한다:

화학식 1

[0068] 

[0069] 화학식 1에서,

[0070] X는 N 또는 P이고,

[0071] R_1은 수소 또는 C1~6의 알킬기이며,

[0072] R_2는 C1~6의 알킬기, C6~30의 아릴기, 또는 5 내지 20원자의 헤테로아릴기이고,

[0073] R_3 및 R_6은 서로 독립적으로, 수소 또는 할로겐기이거나, R_3 또는 R_6이 결합된 탄소 원자와 함께 케톤기를 이루며,

[0074] R_4는 수소, 할로겐기, 또는 5 내지 20원자의 헤테로아릴기이고,

[0075] R_5는 할로겐기, 카복실기, C6~30의 아릴기 또는 5 내지 20원자의 헤테로아릴기이며,

[0076] R_1 내지 R_6의 알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기에 존재하는 수소 중 어느 하나 이상은 할로겐기, 아민기, 하이드록시기, 알데하이드기, 카르복실기, 또는 이들로 치환되거나 비치환된 C6~30의 아릴기 또는 5 내지 20원자의 헤테로아릴기로 치환되거나 비치환된다.

[0078] 구체적으로, 상기 화학식 1에 있어서,

[0079] X는 N 또는 P이고,

[0080] R_1은 수소 또는 C1~4의 알킬기이며,

[0081] R_2는 C1~4의 알킬기, C6~14의 아릴기, 또는 5 내지 16원자의 헤테로아릴기이고,

[0082] R_3 및 R_6은 서로 독립적으로, 수소 또는 할로겐기이거나, R_3 또는 R_6이 결합된 탄소 원자와 함께 케톤기를 이루며,

[0083] R_4는 수소, 할로겐기, 또는 5 내지 16원자의 헤테로아릴기이고,

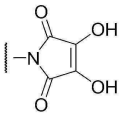
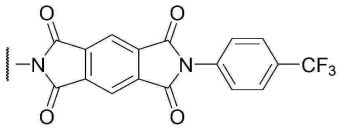
[0084] R_5는 할로겐기, 카복실기, 5 내지 16원자의 헤테로아릴기, 또는 C6~30의 아릴기이며,

[0085] R_1 내지 R_6의 알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기에 존재하는 수소 중 어느 하나 이상은 할로겐기, 아민기, 하이드록시기, C6~14의 아릴기 또는 5 내지 16원자의 헤테로아릴기로 치환되거나 비치환될 수 있다.

[0087] 보다 구체적으로, 상기 화학식 1에 있어서,

[0088] X는 N 또는 P이고,

[0089] R_1은 수소, 메틸기, 에틸기 또는 프로필기이며,

[0090] R_2는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 페닐기, 나프틸기, 파이레닐기,  또는  이고,

[0091] R_3 및 R_6은 서로 독립적으로, 수소, 플루오로기, 클로로기, 또는 브로모기이거나, R_3 또는 R_6이 결합된 탄소 원자와 함께 케톤기를 이루며,

[0092] R_4는 수소, 플루오로기, 클로로기, 브로모기, 티오페닐기, 피롤릴기, 테트라지닐기, 이미다졸릴기, 또는 트리아졸릴기이고,

[0093] R_5는 플루오로기, 클로로기, 브로모기, 카복실기, 페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기, 파이레닐기, 티오페닐기, 피롤릴기, 테트라지닐기, 이미다졸릴기, 또는 트리아졸릴기이며,

[0094] R_1 내지 R_6의 메틸기, 에틸기, 프로필기, 페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기, 파이레닐기, 티오페닐기, 피롤릴기, 테트라지닐기, 이미다졸릴기, 및 트리아졸릴기에 존재하는 수소 중 어느 하나 이상은 할로겐기, 아민기, 하이드록시기, C6~30의 아릴기 또는 5 내지 20원자의 헤테로아릴기로 치환되거나 비치환될 수 있다.

[0096] 하나의 예로서, 상기 화학식 1에 있어서,

[0097] X는 N이고,

[0098] R_1은 수소, 메틸기 또는 에틸기이며,

[0099] R_2는 메틸기, 에틸기 또는 프로필기이고,

[0100] R_3 및 R_6은 수소 또는 할로겐기이며,

[0101] R_4는 할로겐기이고,

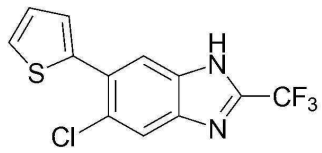
[0102] R_5는 페닐기, 나프틸기, 파이레닐기, 안트라세닐기, 티오페닐기, 피롤릴기, 테트라지닐기, 이미다졸릴기, 또는 트리아졸릴기

[0103] R_1 내지 R_6의 메틸기, 에틸기, 프로필기, 페닐기, 나프틸기, 파이레닐기, 안트라세닐기, 티오페닐기, 피롤릴기, 테트라지닐기, 이미다졸릴기 및 트리아졸릴기에 존재하는 수소 중 어느 하나 이상은 하이드록시기, 아민기, 플루오로기, 클로로기, 브로모기, 메틸기, 에틸기, 페닐기, 나프틸기, 티오페닐기, 피롤릴기, 테트라지닐기, 이미

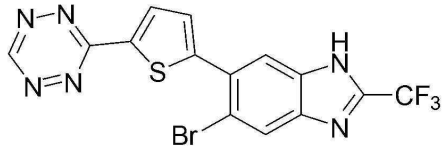
다졸릴기, 또는 트리아졸릴기로 치환되거나 비치환될 수 있다.

[0105] 구체적으로, 상기 화학식 1로 나타내는 화합물은 하기 <구조 1-1> 내지 <구조 1-12>로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다:

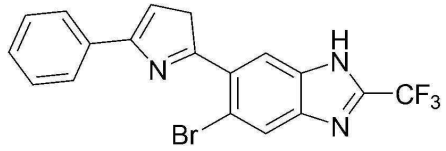
[0106] <구조 1-1>



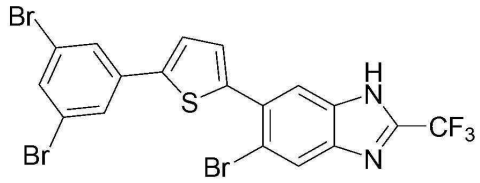
[0107] <구조 1-2>



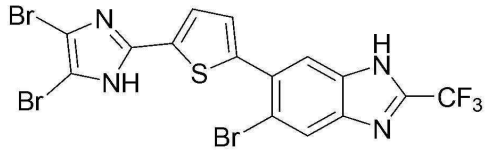
[0108] <구조 1-3>



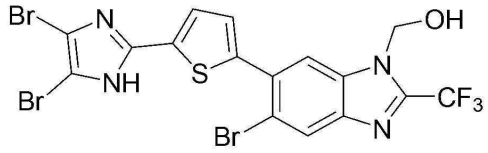
[0109] <구조 1-4>



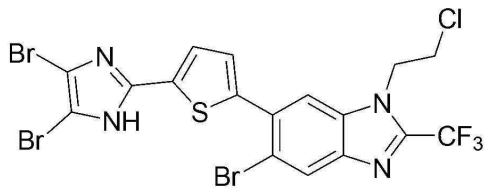
[0110] <구조 1-5>



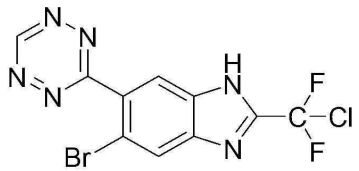
[0111] <구조 1-6>



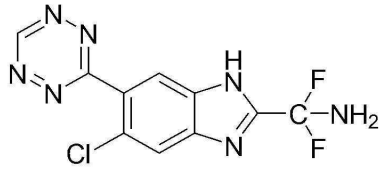
[0112] <구조 1-7>

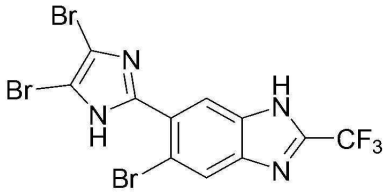


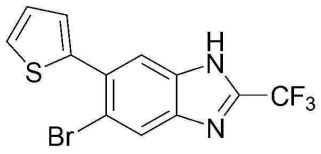
[0113] <구조 1-8>

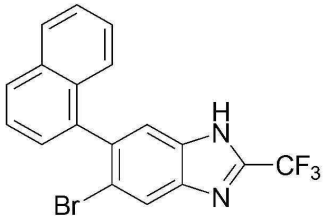


[0114] <구조 1-9>



[0115] <구조 1-10> 

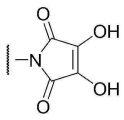
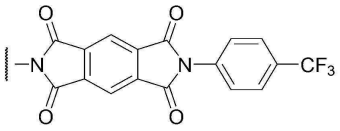
[0116] <구조 1-11> 

[0117] <구조 1-12>  .

[0119] 다른 하나의 예로서, 상기 화학식 1에 있어서,

[0120] X는 N이고,

[0121] R_1은 수소이며,

[0122] R_2는 메틸기, 에틸기,  또는  이고,

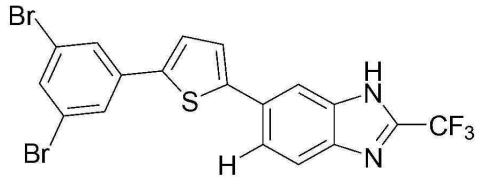
[0123] R_3 및 R_6은 수소 또는 할로겐기이며,

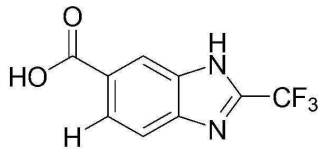
[0124] R_4는 수소이고,

[0125] R_5는 카르복실기, 페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기, 파이레닐기, 티오페닐기, 피롤릴기, 테트라지닐기, 이미다졸릴기, 또는 트리아졸릴기이며,

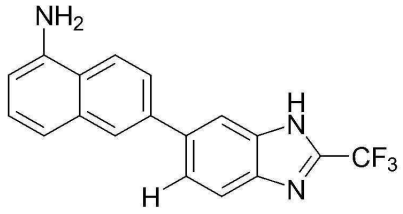
[0126] R_2 및 R_5의 메틸기, 에틸기, 페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기, 파이레닐기, 티오페닐기, 피롤릴기, 테트라지닐기, 이미다졸릴기, 또는 트리아졸릴기에 존재하는 수소 중 어느 하나 이상은 아민기, 플루오로기, 클로로기, 브로모기, 메틸기, 에틸기, 페닐기 또는 나프틸기로 치환되거나 비치환될 수 있다.

[0128] 구체적으로, 화학식 1로 나타내는 화합물은 하기 <구조 2-1> 내지 <구조 2-7>로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다:

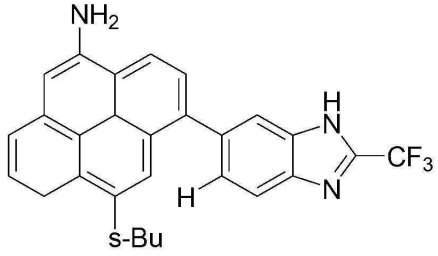
[0129] <구조 2-1> 

[0130] <구조 2-2> 

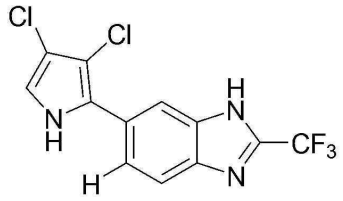
[0131] <구조 2-3>



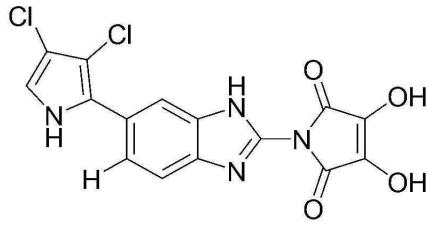
[0132] <구조 2-4>



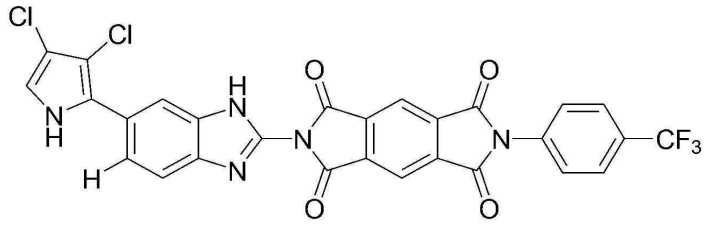
[0133] <구조 2-5>



[0134] <구조 2-6>



[0135] <구조 2-7>



.

[0137] 또 다른 하나의 예로서, 상기 화학식 1에 있어서,

[0138] X는 P이고,

[0139] R_1은 수소이며,

[0140] R_2는 메틸기, 에틸기, 프로필기 또는 부틸기이고,

[0141] R_3 및 R_6은 수소 또는 할로겐기이며,

[0142] R_4는 플루오로기, 클로로기 또는 브로모기이고,

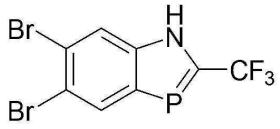
[0143] R_5는 클로로기, 브로모기, 페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기, 파이레닐기, 티오페닐기, 피롤릴기, 테트라지닐기, 이미다졸릴기, 또는 트리아졸릴기이며,

[0144] R_2 및 R_5의 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기, 파이레닐기, 티오페닐기, 피롤릴기, 테트라지닐기, 이미다졸릴기, 또는 트리아졸릴기에 존재하는 수소 중 어느 하나 이상은 페닐기, 나프틸기, 티오페닐기, 피롤릴기, 테트라지닐기, 이미다졸릴기, 또는 트리아졸릴기로 치환되거나 비치환될 수

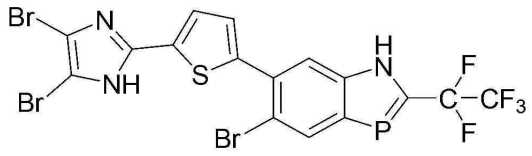
있다.

[0146] 구체적으로, 화학식 1로 나타내는 화합물은 하기 <구조 3-1> 및 <구조 3-2>로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다:

[0147] <구조 3-1>



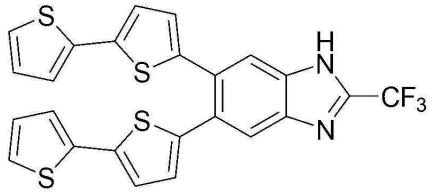
[0148] <구조 3-2>



.

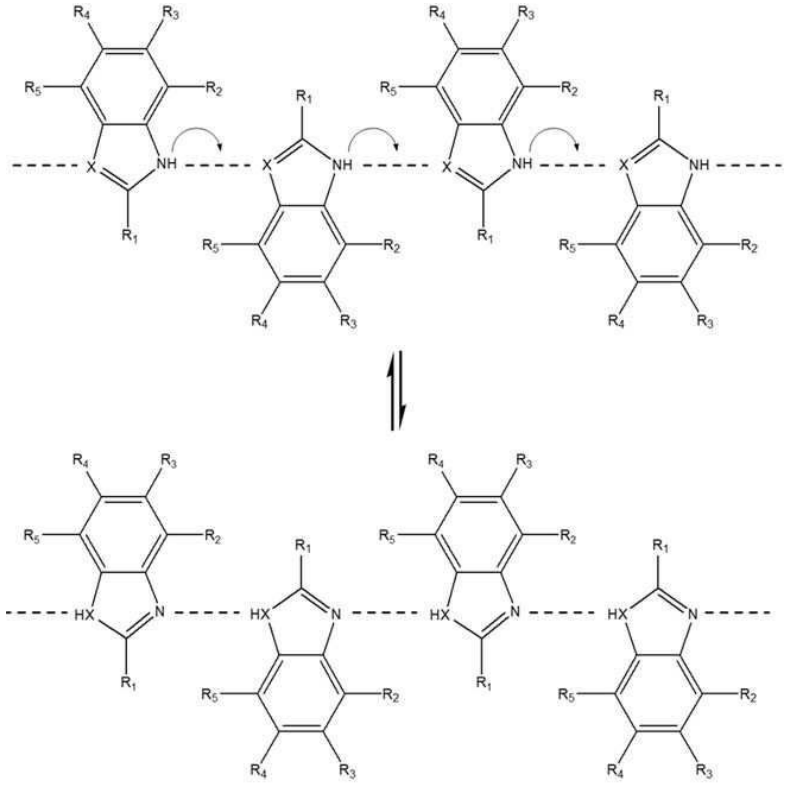
[0150] 다른 하나의 예로서, 상기 화학식 1로 나타내는 화합물은 하기 <구조 4-1>로 선택되는 화합물일 수 있다:

[0151] <구조 4-1>



.

[0153] 본 발명에 따른 헤테로아릴 화합물은 비대칭 구조의 벤조이미다졸기 및/또는 벤즈아자포스폴기를 모핵으로 포함하는데, 비대칭 구조의 벤조이미다졸기 및 벤즈아자포스폴기는 하기에 나타낸 바와 같이 질소(N) 원자 및/또는 인(P) 원자와 결합된 수소 및/또는 C1~4의 저급 알킬기를 분자간 이동시키거나 결합 전자를 이동시켜 평형 상태를 이루는 토토머 (tautomer)를 가질 수 있다. 이와 같이 토토머를 갖는 화합물은 실온에서 강유전성 및/또는 반강유전성을 나타낼 수 있다.



[0154]

[0156] 본 발명에 따른 화학식 1로 나타내는 헤테로아릴 화합물은 벤조이미다졸기 및 벤즈아자포스폴기을 포함하는 모핵에 적절한 치환기를 도입함으로써 실온에서 강유전성과 함께 압전성을 구현하는 효과가 우수하다.

[0157] 그 예로서, 상기 화학식 1로 나타내는 헤테로아릴 화합물은 우수한 강유전성 및 압전성을 가지므로, 0.1 kV/cm

내지 500 kV/cm 전압 조건 하에서 0.1 μC/㎠ 내지 100 μC/㎠의 분극 특성을 나타낼 수 있다. 구체적으로, 상기 화합물은 0.1 kV/cm 내지 500 kV/cm 전압 조건 하에서 0.1 μC/㎠ 내지 100 μC/㎠; 0.1 μC/㎠ 내지 75 μC/㎠; 0.1 μC/㎠ 내지 50 μC/㎠; 0.1 μC/㎠ 내지 40 μC/㎠; 0.1 μC/㎠ 내지 30 μC/㎠; 0.1 μC/㎠ 내지 20 μC/㎠; 0.1 μC/㎠ 내지 20 μC/㎠; 0.1 μC/㎠ 내지 10 μC/㎠, 0.1 μC/㎠ 내지 5 μC/㎠; 1 μC/㎠ 내지 5 μC/㎠; 1.5 μC/㎠ 내지 4.7 μC/㎠; 5.3 μC/㎠ 내지 7 μC/㎠; 4 μC/㎠ 내지 7 μC/㎠; 10 μC/㎠ 내지 20 μC/㎠; 5 μC/㎠ 내지 20 μC/㎠; 12 μC/㎠ 내지 19 μC/㎠; 4 μC/㎠ 내지 20 μC/㎠; 15 μC/㎠ 내지 25 μC/㎠; 20 μC/㎠ 내지 30 μC/㎠; 15 μC/㎠ 내지 25 μC/㎠; 21 μC/㎠ 내지 28 μC/㎠; 25 μC/㎠ 내지 30 μC/㎠; 30 μC/㎠ 내지 40 μC/㎠ 또는 35 μC/㎠ 내지 40 μC/㎠의 분극 특성을 나타낼 수 있다.

[0159] 또한, 본 발명에 따른 상기 헤테로아릴 화합물은 UV 조사 조건은 물론 전계 조건에서 빛을 발하는 효과가 우수할 수 있다.

[0160] 그 예로서, 상기 헤테로아릴 화합물은 UV-Vis 분광 광도계를 이용한 200~800 nm 파장에서의 발광 특성 평가 시 250~500 nm 파장 영역에서 흡수 극대를 갖고, 370~720 nm 파장 영역, 구체적으로는 370~650 nm; 370~600 nm; 370~550 nm; 370~500 nm; 370~450 nm; 370~400 nm; 380~420 nm; 400~450 nm; 400~500 nm; 400~550 nm; 400~590 nm; 420~480 nm; 430~470 nm; 450~490 nm; 460~590 nm; 480~560 nm; 370~390 nm; 530~590 nm; 400~720 nm; 450~720 nm; 500~720 nm; 550~720 nm; 600~720 nm; 650~720 nm; 630~710 nm; 670~700 nm; 또는 420~440 nm 파장 영역에서 발광 극대를 갖는 것으로 나타났다. 370~700 nm 파장은 적색 (red, 약 370~520 nm), 녹색 (green, 약 520~620 nm) 및 청색(blue, 약 620~720 nm)에 해당하는 영역을 포함하는데, 이는 화학식 1로 나타내는 헤테로아릴 화합물을 유기층에 포함하는 경우 모핵에 도입되는 치환기의 종류에 따라 적색, 녹색, 청색 또는 이들의 혼합색이 발광됨을 알 수 있다.

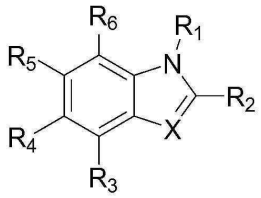
[0162] 또한, 본 발명은 일실시예에서,

[0163] 제1 전극;

[0164] 제1 전극에 대향된 제2 전극; 및

[0165] 상기 제1 전극과 제2 전극 사이에 개재되고, 하기 화학식 1로 나타내는 헤테로아릴 화합물을 포함하는 발광층을 포함하는 전자소자를 제공한다:

[0166] [화학식 1]

[0167] 

[0168] 화학식 1에서,

[0169] X는 N 또는 P이고,

[0170] R_1은 수소 또는 C1~6의 알킬기이며,

[0171] R_2는 C1~6의 알킬기, C6~30의 아릴기, 또는 5 내지 20원자의 헤테로아릴기이고,

[0172] R_3 및 R_6은 서로 독립적으로, 수소 또는 할로겐기이거나, R_3 또는 R_6이 결합된 탄소 원자와 함께 케톤기를 이루며,

[0173] R_4는 수소, 할로겐기, 또는 5 내지 20원자의 헤테로아릴기이고,

[0174] R_5는 할로겐기, 카복실기, C6~30의 아릴기 또는 5 내지 20원자의 헤테로아릴기이며,

[0175] R_1 내지 R_6의 알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기에 존재하는 수소 중 어느 하나 이상은 할로겐기, 아민기, 하이드록시기, 알데하이드기, 카르복실기, 또는 이들로 치환되거나 비치환된 C6~30의 아릴기 또는 5 내지 20원자의 헤테로아릴기로 치환되거나 비치환된다.

[0177] 본 발명에 따른 전자소자는 제1 전극과 제2 전극 사이에 위치하는 유기층에 본 발명의 화학식 1로 나타내는 헤테로아릴 화합물을 포함한다. 상기 헤테로아릴 화합물은 앞서 설명된 바와 같이 비대칭 구조의 벤조이미다졸기 및/또는 벤즈아자포스폴기를 모핵으로 포함하여 토토머를 가지므로 실온에서 우수한 발광성, 강유전성 및 압전성을 모두 구현할 수 있다. 따라서, 본 발명의 전자소자는 발광성은 물론 강유전성과 압전성을 모두 갖는 상기 헤테로아릴 화합물을 유기층에 포함하여 유기층에서 생성된 잔류 분극의 극성 또는 크기에 따라 인가되는 교류 전력을 제어하여 발광특성을 용이하게 제어할 수 있다.

[0178] 또한, 전계 발광 소재로서 발광물질과 강유전성 물질 및/또는 압전성 물질을 혼합/병용한 소재들의 경우, 제조 공정이 복잡하고, 각 물질의 균일 분산이 어려워 소재의 신뢰성이 낮으며, 유효한 효과를 얻기 위해 다량의 물질이 사용되어야 하는 한계가 있다. 그러나, 본 발명의 전자소자는 화학식 1로 나타내는 헤테로아릴 화합물을 포함하는 유기층을 포함하여 이러한 문제를 모두 개선할 수 있다.

[0180] 한편, 상기 유기층은 화학식 1로 나타내는 헤테로아릴 화합물과 함께 폴리비닐리덴플로라이드 (PVDF), 비닐리덴 플루오라이드와 트리플루오로에틸렌의 공중합체 (PVDF-TrFE), 비닐리덴 플루오라이드와 헥사플루오로에틸렌의 공중합체 (PVDF-HFP), 비닐리덴시아나이드와 비닐아세테이트의 공중합체 (P(VDCN-VAc)), 나일론-11 (nylon-11), 폴리우레아-9 (polyurea-9), 폴리비닐클로라이드 (PVC), 폴리아크릴로니트릴 (PAN), 폴리프탈아지논에테르니트릴 (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 (PVDF-HFP) 등의 불소계 중합체를 더 포함할 수 있다. 상기 바인더는 화학식 1로 나타내는 헤테로아릴 화합물이 분산되는 매질 및 바인더로서 기능을 수행할 수 있고, 경우에 따라서는 헤테로아릴 화합물에 의해 구현된 유기층의 강유전성 및 압전성을 보강하는 기능을 수행할 수 있다.

[0181] 아울러, 상기 유기층은 호스트-게스트 물질을 더 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 호스트 물질은 ZnS, ZnO, CaS, SrS, Y_2O_2, Y_2O_2S, Zn_2SiO_4, $Y_3Al_5O_{12}$, $Y_3(AlGa)_5O_{12}$, Y_2SiO_5, LaOCl, $InBO_3$, Gd_2O_2S, 및 $ZnGa_2O_4$ 중 1종 이상을 포함할 수 있고, 게스트 물질은 Mn, Cu, Ag, Eu, Cl, I, Tb, Al, Ce, Er 및 Pr 중 1종 이상의 활성체를 포함할 수 있다. 하나의 예로서, 상기 호스트-게스트 물질은 ZnS:Mn일 수 있다. 상기 호스트-게스트 물질은 전자 소자의 전계 발광 시 헤테로아릴 화합물에 의해 구현된 유기층의 발광성을 향상시키는 기능을 수행할 수 있다.

[0182] 또한, 상기 제1 및 제2 전극은 전자소자의 전극으로 사용되는 소재로부터 선택적으로 사용할 수 있다. 예를 들어, 제1 및 제2 전극은 각각 은 (Ag) 나노 와이어, 산화 인듐 주석 (ITO: Indium Tin Oxide), 탄소나노튜브 (CNT), 그래핀 (Graphene), 금 (Au) 나노 로드 및 입자, 금속 매시, PEDOT:Tos, PEDOT:PSS 등의 전도성 고분자를 사용할 수 있다.

[0183] 나아가, 상기 전자소자는 제1 전극과 유기층 사이에 정공수송층을 더 포함할 수 있다. 상기 정공수송층은 정공수송 능력이 우수한 물질이라면 특별히 제한되지 않고 사용될 수 있고, 예를 들어 PEDOT:PSS 등의 전도성 고분자, 탄소나노튜브 (CNT), 그래핀 (Graphene), 4,4-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐-아민]바이페닐(α-NPD), N,N-디페닐-N,N-비스(3-메틸페닐)-1,1-바이페닐-4,4-디아민(TPD), 폴리-(N-비닐카바졸)(PVCz) 등을 단독 또는 2종 이상 혼합하여 포함할 수 있다.

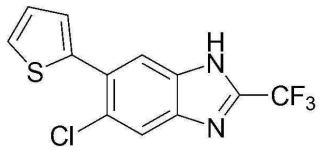
[0185] 나아가, 본 발명은 일실시예에서, 상기 전자소자를 포함하는 유기 발광 장치, 트랜지스터 및 커패시터를 제공한다.

[0186] 본 발명에 따른 유기 발광 장치, 트랜지스터 및 커패시터는 상술된 전자소자를 포함함으로써 제조가 간단하여 대면적 장치 제조가 용이하고, 자기장, 압력, 마찰 등의 외부 환경 변화를 민감하게 반응할 수 있으므로 이를 통해 장치의 발광성을 쉽게 제어할 수 있다. 또한, 외부 압력이나 마찰이 가해지는 경우 스스로 에너지 생성이 가능하여 소자 구동에 필요한 에너지를 절약할 수 있으므로 장치의 소형화와 효율개선이 용이하고, 웨어러블 기기에 적용 가능한 이점이 있다.

[0188] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 보다 상세히 설명한다.

[0189] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.

[0191] **실시예 1. <구조 1-1> 화합물의 합성**

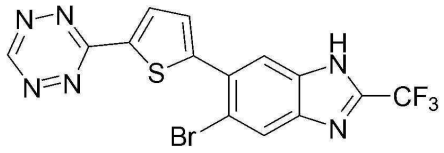
[0192] 

[0193] 4-브로모-5-클로로벤젠-1,2-디아민 (10 mmol)을 4N 농도의 염산 수용액 (HCl, 15 ml)에 용해시킨 후, 트리플루오로 아세트산 (10 mmol)을 첨가하고 24시간 동안 환류 교반하였다. 그 후, 반응 용액을 상온으로 냉각시키고 2N 농도의 수산화나트륨 (NaOH) 수용액으로 중화시킨 다음, 반응 용액 내에 형성된 고체를 여과하고 이를 물로 세척하였다.

[0194] 세척된 고체 (10 mmol)를 톨루엔 (100 ml)에 용해시키고, 트리페닐포스핀 팔라듐 ($Pd(PPh_3)_4$, 0.407 mmol)을 첨가한 후, 트리부틸(2-티에닐)스태난 (10.1 mmol)을 가하고 24시간 동안 반응시켰다. 반응이 종료되면, 반응 용액 내에 형성된 고체를 여과하여 분리하고, 분리된 고체를 디메틸포름아미드(DMF)로 재결정하여 목적화합물을 얻었다.

[0195] ^1H NMR, δ(ppm) = 7.86 (s, 1H), 7.77 (s, 1H), 7.2 (m, 1H), 7.0, (m, 2H), 5.0 (s, 1H).

[0197] **실시예 2. <구조 1-2> 화합물의 합성**

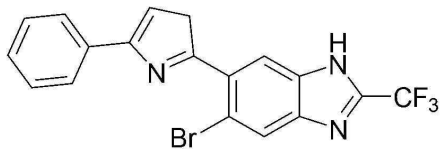
[0198] 

[0199] 실시예 1에서 얻은 화합물 (2.68 mmol)을 디메틸포름아미드 (20 ml)에 용해시키고, N-브로모숙신이미드 (5.64 mmol)가 디메틸포름아미드 (8 ml)에 용해된 용액을 천천히 적가한 후 70℃에서 24시간 동안 교반하였다. 반응이 종료되면, 반응 용액 내 고체를 여과하여 분리하고, 분리된 고체를 디메틸포름아미드로 재결정하였다.

[0200] 재결정된 고체 (2.3 mmol)를 디메틸포름아미드 (20 ml)에 용해시키고, 3-브로모-1,2,4,5-테트라진 (4.9 mmol)이 디메틸포름아미드 (5 ml)에 용해된 용액을 천천히 적가한 후 80℃에서 48시간 동안 교반하였다. 반응이 종료되면, 반응 용액 내 고체를 여과하여 분리하고, 분리된 고체를 디메틸포름아미드와 물로 세척하여 목적화합물을 얻었다.

[0201] ^1H NMR, δ(ppm) = 7.93 (s, 1H), 7.81 (s, 1H), 7.0 (m, 2H), 5.0 (s, 1H).

[0203] **실시예 3. <구조 1-3> 화합물의 합성**

[0204] 

[0205] 4,5-디브로모벤젠-1,2-디아민 (10 mmol)을 4N 농도의 염산 수용액 (HCl, 15 ml)에 용해시킨 후, 트리플루오로아세트산 (10 mmol)을 첨가하고, 24시간 동안 환류 교반하였다. 그 후, 반응 용액을 상온으로 냉각시키고 2N 농도의 수산화나트륨 (NaOH) 수용액으로 중화시킨 다음, 반응 용액 내에 형성된 고체를 여과하고 이를 물로 세척하였다. 세척된 고체 (10 mmol)를 톨루엔 (100 ml)에 용해시키고, 트리페닐포스핀 팔라듐(Pd(PPh3)4, 0.407 mmol)을 첨가한 후, 2-(트리부틸스태닐)-3H-피롤 (10.1 mmol)을 가하고 24시간 동안 반응시켰다. 반응이 종료되면, 반응 용액 내에 형성된 고체를 여과하여 분리하고, 분리된 고체를 디메틸포름아미드로 재결정하였다.

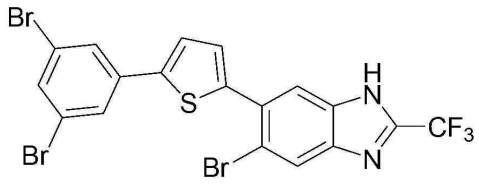
[0206] 재결정된 고체 (2.68 mmol)를 디메틸포름아미드 (20 ml)에 용해시키고, N-브로모숙신이미드 (5.64 mmol)가 디메틸포름아미드 (8 ml)에 용해된 용액을 천천히 적가한 후 70℃에서 24시간 동안 교반하였다. 반응이 종료되면, 반응 용액 내 고체를 여과하여 분리하고, 분리된 고체를 디메틸포름아미드로 재결정하였다.

[0207] 재결정된 고체 (2 mmol)를 톨루엔 (100 ml)에 용해시키고, 트리페닐포스핀 팔라듐 ($Pd(PPh_3)_4$, 0.08 mmol)을 첨

가한 후, 트리부틸(페닐)스태난 (2.2 mmol)을 가하고 24시간 동안 반응시켰다. 반응이 종료되면, 반응 용액 내에 형성된 고체를 여과하여 분리하고, 분리된 고체를 디메틸포름아미드로 재결정하여 목적화합물을 얻었다.

[0208] ^{1}H NMR, δ(ppm) = 8.23 (s,1H), 8.11 (s, 1H), 7.30 (d, 2H), 7.21 (t, 2H), 7.14 (m, 1H), 6.1 (t, 1H), 5.0 (s, 1H), 2.0 (d, 1H).

[0210] **실시예 4. <구조 1-4> 화합물의 합성**

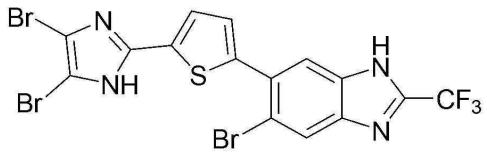
[0211] 

[0212] 실시예 1에서 얻은 화합물 (2.68 mmol)을 디메틸포름아미드 (20 ml)에 용해시키고, N-브로모숙신이미드 (5.64 mmol)가 디메틸포름아미드 (8 ml)에 용해된 용액을 천천히 적가한 후 70℃에서 24시간 동안 교반하였다. 반응이 종료되면, 반응 용액 내 고체를 여과하여 분리하고, 분리된 고체를 디메틸포름아미드로 재결정하였다.

[0213] 재결정된 고체 (2 mmol)를 톨루엔 (100 ml)에 용해시키고, 트리페닐포스핀 팔라듐 ($Pd(PPh_3)_4$, 0.08 mmol)을 첨가한 후, (3, 5-디브로모페닐)트리부틸스태난 (2.2 mmol)을 가하고 24시간 동안 반응시켰다. 반응이 종료되면, 반응 용액 내에 형성된 고체를 여과하여 분리하고, 분리된 고체를 디메틸포름아미드로 재결정하여 목적화합물을 얻었다.

[0214] ^{1}H NMR, δ(ppm) = 13.4 (s,1H), 7.93 (s, 1H), 7.0 (d, 2H), 5.0 (s, 1H).

[0216] **실시예 5. <구조 1-5> 화합물의 합성**

[0217] 

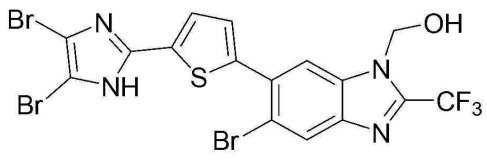
[0218] 4,5-디브로모벤젠-1,2-디아민 (10 mmol)을 4N 농도의 염산 수용액 (HCl, 15 ml)에 용해시킨 후, 트리플루오로아세트산 (12 mmol)을 첨가하고, 24시간 동안 환류 교반하였다. 그 후, 반응 용액을 상온으로 냉각시키고 2N 농도의 수산화나트륨 (NaOH) 수용액으로 중화시킨 다음, 반응 용액 내에 형성된 고체를 여과하고 이를 물로 세척하였다. 세척된 고체 (10 mmol)를 톨루엔 (100 ml)에 용해시키고, 트리페닐포스핀 팔라듐($Pd(PPh_3)_4$, 0.407 mmol)을 첨가한 후, 2 트리부틸(2-티에닐)스태난 (10.1 mmol)을 첨가하고 24시간 동안 반응시켰다. 반응이 종료되면, 반응 용액 내에 형성된 고체를 여과하여 분리하고, 분리된 고체를 디메틸포름아미드로 재결정하였다.

[0219] 재결정된 고체 (2.68 mmol)를 디메틸포름아미드 (20 ml)에 용해시키고, N-브로모숙신이미드 (5.64 mmol)가 디메틸포름아미드 (8 ml)에 용해된 용액을 천천히 적가한 후 70℃에서 24시간 동안 교반하였다. 반응이 종료되면, 반응 용액 내 고체를 여과하여 분리하고, 분리된 고체를 디메틸포름아미드로 재결정하였다.

[0220] 재결정된 고체 (2 mmol)를 톨루엔 (100 ml)에 용해시키고, 트리페닐포스핀 팔라듐($Pd(PPh_3)_4$, 0.08 mmol)을 첨가한 후, 4,5-디브로모-2-(트리부틸스태닐)-1H-이미다졸 (2.2 mmol)을 가하고 24시간 동안 반응시켰다. 반응이 종료되면, 반응 용액 내에 형성된 고체를 여과하여 분리하고, 분리된 고체를 디메틸포름아미드로 재결정하여 목적화합물을 얻었다.

[0221] ^{1}H NMR, δ(ppm) = 13.40 (s, 1H), 7.93 (s, 1H), 7.81 (s, 1H), 7.0 (d, 2H), 5.0 (s, 1H).

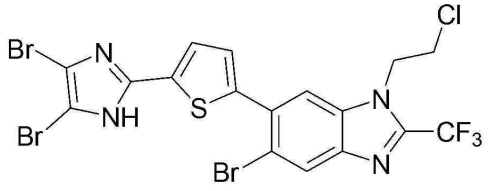
[0223] **실시예 6. <구조 1-6> 화합물의 합성**

[0224] 

[0225] 실시예 5에서 얻은 화합물 (1.5 mmol)을 브로모메탄올 (2 ml)에 용해시키고, 60℃에서 24시간 동안 반응시켰다. 반응이 종료되면 반응 용액 내에 형성된 고체를 여과하여 분리하고, 분리된 고체를 디메틸포름아미드로 재결정하여 목적화합물을 얻었다.

[0226] ^{1}H NMR: δ(ppm) = 13.40 (s, 1H), 7.93 (s, 1H), 7.81 (s, 1H), 7.0 (d, 2H), 5.97 (s, 1H), 2.0 (s, 1H).

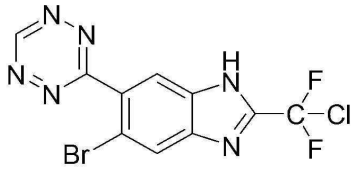
[0228] **실시예 7. <구조 1-7> 화합물의 합성**

[0229] 

[0230] 실시예 5에서 얻은 화합물 (1.5 mmol)을 1-브로모-2-클로로에탄 (1.6 ml)에 용해시키고, 60℃에서 24시간 동안 반응시켰다. 반응이 종료되면 반응 용액 내에 형성된 고체를 여과하여 분리하고, 분리된 고체를 디메틸포름아미드로 재결정하여 목적화합물을 얻었다.

[0231] ^{1}H NMR, δ(ppm) = 13.40 (s, 1H), 7.93 (s, 1H), 7.81 (s, 1H), 7.0 (d, 2H), 4.01 (t, 2H), 3.86 (t, 2H).

[0233] **실시예 8. <구조 1-8> 화합물의 합성**

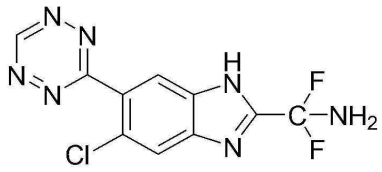
[0234] 

[0235] 4,5-디브로모벤젠-1,2-디아민 (10 mmol)을 4N 농도의 염산 수용액 (HCl, 15 ml)에 용해시킨 후, 디플루오로클로로 아세트산 (10 mmol)을 첨가하고, 24시간 동안 환류 교반하였다. 그 후, 반응 용액을 상온으로 냉각시키고 2N 농도의 수산화나트륨 (NaOH) 수용액으로 중화시킨 다음, 반응 용액 내에 형성된 고체를 여과하고 이를 물로 세척하였다.

[0236] 세척된 고체 (1 eq)와 3-브로모-1,2,4,5-테트라진 (1 eq)을 혼합하고 70℃에서 24시간 동안 반응시켰다. 반응이 종료되면, 반응 용액 내에 형성된 고체를 여과하여 분리하고, 분리된 고체를 디메틸포름아미드로 재결정하였다.

[0237] ^{1}H NMR, δ(ppm) = 7.93 (s, 1H), 7.81 (s, 1H), 5.0 (s, 1H).

[0239] **실시예 9. <구조 1-9> 화합물의 합성**

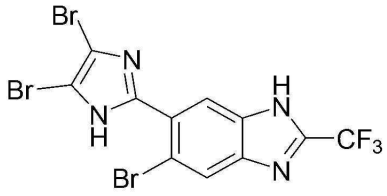
[0240] 

[0241] 4-브로모-5-클로로벤젠-1,2-디아민 (10 mmol)을 4N 농도의 염산 수용액 (HCl, 15 ml)에 용해시킨 후, 2-아미노-2,2-디플루오로 아세트산 (15 mmol)을 첨가하고, 24시간 동안 환류 교반하였다. 그 후, 반응 용액을 상온으로 냉각시키고 2N 농도의 수산화나트륨 (NaOH) 수용액으로 중화시킨 다음, 반응 용액 내에 형성된 고체를 여과하고 이를 물로 세척하였다.

[0242] 세척된 고체 (1 eq)와 3-브로모-1,2,4,5-테트라진 (1 eq)을 혼합하고 70℃에서 24시간 동안 반응시켰다. 반응이 종료되면, 반응 용액 내에 형성된 고체를 여과하여 분리하고, 분리된 고체를 디메틸포름아미드로 재결정하였다.

[0243] ^{1}H NMR, δ(ppm) = 7.86 (s, 1H), 7.77 (s, 1H), 5.0 (s, 1H), 2.0 (s, 2H).

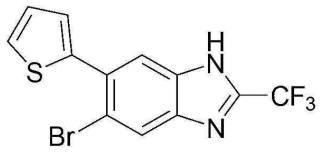
[0245] **실시예 10. <구조 1-10> 화합물의 합성**

[0246] 

[0247] 4,5-디브로모벤젠-1,2-디아민 (10 mmol)을 4N 농도의 염산 수용액 (HCl, 15 ml)에 용해시킨 후, 트리플루오로아세트산 (19 mmol)을 첨가하고, 24시간 동안 환류 교반하였다. 그 후, 반응 용액을 상온으로 냉각시키고 2N 농도의 수산화나트륨 (NaOH) 수용액으로 중화시킨 다음, 반응 용액 내에 형성된 고체를 여과하고 이를 물로 세척하였다. 세척된 고체 (10 mmol)를 톨루엔 (100 ml)에 용해시키고, 트리페닐포스핀 팔라듐 ($Pd(PPh_3)_4$, 0.407 mmol)을 첨가한 후, 4,5-디브로모-2-(트리부틸스태닐)-1H-이미다졸 (10.1 mmol)을 첨가하고 24시간 동안 반응시켰다. 반응이 종료되면, 반응 용액 내에 형성된 고체를 여과하여 분리하고, 분리된 고체를 디메틸포름아미드로 재결정하여 목적화합물을 얻었다.

[0248] ^{1}H NMR, δ(ppm) = 13.4 (s, 1H), 7.93 (d, 1H), 7.81 (m, 3H), 5.0 (s, 1H).

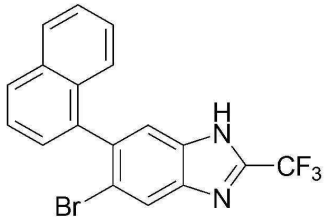
[0250] **실시예 11. <구조 1-11> 화합물의 합성**

[0251] 

[0252] 4,5-디브로모벤젠-1,2-디아민 (10 mmol)을 4N 농도의 염산 수용액 (HCl, 15 ml)에 용해시킨 후, 트리플루오로아세트산 (10 mmol)을 첨가하고, 24시간 동안 환류 교반하였다. 그 후, 반응 용액을 상온으로 냉각시키고 2N 농도의 수산화나트륨 (NaOH) 수용액으로 중화시킨 다음, 반응 용액 내에 형성된 고체를 여과하고 이를 물로 세척하였다. 세척된 고체 (10 mmol)를 톨루엔 (100 ml)에 용해시키고, 트리페닐포스핀 팔라듐 ($Pd(PPh_3)_4$, 0.407 mmol)을 첨가한 후, 트리부틸(2-티에닐)스태난 (10.1 mmol)을 첨가하고 24시간 동안 반응시켰다. 반응이 종료되면, 반응 용액 내에 형성된 고체를 여과하여 분리하고, 분리된 고체를 디메틸포름아미드로 재결정하여 목적화합물을 얻었다.

[0253] ^{1}H NMR, δ(ppm) = 7.86 (s, 1H), 7.77 (s, 1H), 7.2 (m, 1H), 7.0, (m, 2H), 5.0 (s, 1H).

[0255] **실시예 12. <구조 1-12> 화합물의 합성**

[0256] 

[0257] 4,5-디브로모벤젠-1,2-디아민 (10 mmol)을 4N 농도의 염산 수용액 (HCl, 15 ml)에 용해시킨 후, 트리플루오로아세트산 (10 mmol)을 첨가하고, 24시간 동안 환류 교반하였다. 그 후, 반응 용액을 상온으로 냉각시키고 2N 농도의 수산화나트륨 (NaOH) 수용액으로 중화시킨 다음, 반응 용액 내에 형성된 고체를 여과하고 이를 물로 세척하였다. 세척된 고체 (10 mmol)를 톨루엔 (100 ml)에 용해시키고, 트리페닐포스핀 팔라듐 ($Pd(PPh_3)_4$, 0.407 mmol)을 첨가한 후, 나프탈렌-1-일-1-보론산 (10.1 mmol)을 첨가하고 24시간 동안 반응시켰다. 반응이 종료되면, 반응 용액 내에 형성된 고체를 여과하여 분리하고, 분리된 고체를 디메틸포름아미드로 재결정하여 목적화합물을 얻었다.

[0258] ^{1}H NMR, δ(ppm) = 7.86-7.95 (m, 2H), 7.67-7.54 (m, 4H), 7.38-7.29 (m, 3H), 5.0 (s, 1H).

[0260] **실시예 13. <구조 2-1> 화합물의 합성**

[0261]

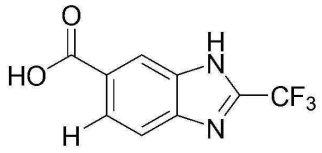
[0262] 4-브로모벤젠-1,2-디아민 (10 mmol)을 4N 농도의 염산 수용액 (HCl, 15 ml)에 용해시킨 후, 트리플루오로 아세트산 (10 mmol)을 첨가하고, 24시간 동안 환류 교반하였다. 그 후, 반응 용액을 상온으로 냉각시키고 2N 농도의 수산화나트륨 (NaOH) 수용액으로 중화시킨 다음, 반응 용액 내에 형성된 고체를 여과하고 이를 물로 세척하였다. 세척된 고체 (10 mmol)를 톨루엔 (100 ml)에 용해시키고, 트리페닐포스핀 팔라듐 ($Pd(PPh_3)_4$, 0.407 mmol)을 첨가한 후, 트리부틸(티오펜-2-일)스태난 (10.1 mmol)을 첨가하고 24시간 동안 반응시켰다. 반응이 종료되면, 반응 용액 내에 형성된 고체를 여과하여 분리하고, 분리된 고체를 디메틸포름아미드로 재결정하였다.

[0263] 재결정된 고체 (2.68 mmol)를 디메틸포름아미드 (20 ml)에 용해시키고, N-브로모숙신이미드 (5.64 mmol)가 디메틸포름아미드 (8 ml)에 용해된 용액을 천천히 적가한 후 70℃에서 24시간 동안 교반하였다. 반응이 종료되면, 반응 용액 내 고체를 여과하여 분리하고, 분리된 고체를 디메틸포름아미드로 재결정하였다.

[0264] 재결정된 고체 (2 mmol)를 톨루엔 (100 ml)에 용해시키고, 트리페닐포스핀 팔라듐($Pd(PPh_3)_4$, 0.08 mmol)을 첨가한 후, (3,5-디브로모페닐)트리부틸스태난 (2.2 mmol)을 가하고 24시간 동안 반응시켰다. 반응이 종료되면, 반응 용액 내에 형성된 고체를 여과하여 분리하고, 분리된 고체를 디메틸아세트아미드로 재결정하여 목적화합물을 얻었다.

[0265] ^{1}H NMR, δ(ppm) = 7.92 (s, 1H), 7.76 (d, 1H), 7.56-7.59 (m, 3H), 5.0(s, 1H).

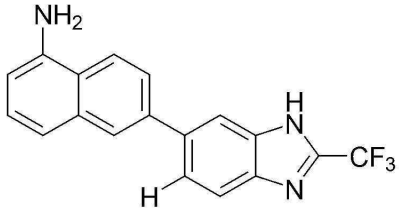
[0267] **실시예 14. <구조 2-2> 화합물의 합성**

[0268] 

[0269] 3,4-디아미노벤조산 (10 mmol)을 4N 농도의 염산 수용액 (HCl, 15 ml)에 용해시킨 후, 트리플루오로 아세트산 (15 mmol)을 첨가하고, 24시간 동안 환류 교반하였다. 그 후, 반응 용액을 상온으로 냉각시키고 2N 농도의 수산화나트륨 (NaOH) 수용액으로 중화시킨 다음, 반응 용액 내에 형성된 고체를 여과하고 이를 물로 세척하였다. 세척된 고체를 디메틸아세트아미드로 재결정하여 목적화합물을 얻었다.

[0270] ^{1}H NMR, δ(ppm) = 11.0 (s, 1H), 8.57 (s, 1H), 8.13 (d, 1H), 7.91 (d, 1H), 5.0(s, 1H).

[0272] **실시예 15. <구조 2-3> 화합물의 합성**

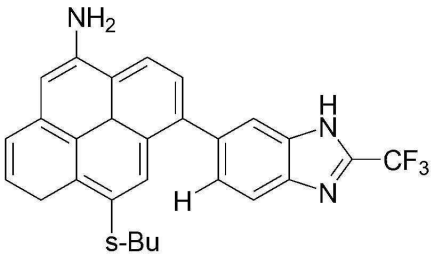
[0273] 

[0274] 4-브로모벤젠-1,2-디아민 (10 mmol)을 4N 농도의 염산 수용액 (HCl, 15 ml)에 용해시킨 후, 트리플루오로 아세트산 (20 mmol)을 첨가하고, 24시간 동안 환류 교반하였다. 그 후, 반응 용액을 상온으로 냉각시키고 2N 농도의 수산화나트륨 (NaOH) 수용액으로 중화시킨 다음, 반응 용액 내에 형성된 고체를 여과하고 이를 물로 세척하였다. 세척된 고체 (10 mmol)를 톨루엔 (100 ml)에 용해시키고, 트리페닐포스핀 팔라듐 ($Pd(PPh_3)_4$, 0.407 mmol)을 첨가한 후, 6-(트리부틸스태닐)나프탈렌-1-아민 (10.1 mmol)을 가하고 24시간 동안 반응시켰다.

반응이 종료되면, 반응 용액 내에 형성된 고체를 여과하여 분리하고, 분리된 고체를 디메틸포름아미드로 재결정하여 목적화합물을 얻었다.

[0275] ^{1}H NMR, δ(ppm) = 7.92 (s, 1H), 7.83 (s, 1H), 7.72-7.76 (m, 2H), 7.48-7.53 (m, 2H), 7.15-7.16 (m, 2H), 6.55 (d, 1H), 5.0 (s, 1H), 4.0 (s, 1H).

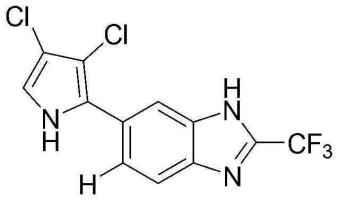
[0277] **실시예 16. <구조 2-4> 화합물의 합성**

[0278] 

[0279] 4-브로모벤젠-1,2-디아민 (10 mmol)을 4N 농도의 염산 수용액 (HCl, 15 ml)에 용해시킨 후, 트리플루오로 아세트산 (10 mmol)을 첨가하고, 24시간 동안 환류 교반하였다. 그 후, 반응 용액을 상온으로 냉각시키고 2N 농도의 수산화나트륨 (NaOH) 수용액으로 중화시킨 다음, 반응 용액 내에 형성된 고체를 여과하고 이를 물로 세척하였다. 세척된 고체 (10 mmol)를 톨루엔 (100 ml)에 용해시키고, 트리페닐포스핀 팔라듐 ($Pd(PPh_3)_4$, 0.407 mmol)을 첨가한 후, 9-sec-부틸-1-(트리부틸스태닐)파이렌-4-아민 (10.1 mmol)을 가하고 24시간 동안 반응시켰다. 반응이 종료되면, 반응 용액 내에 형성된 고체를 여과하여 분리하고, 분리된 고체를 디메틸포름아미드로 재결정하여 목적화합물을 얻었다.

[0280] ^{1}H NMR, δ(ppm) = 8.18 (d, 1H), 8.12 (d, 1H), 8.04 (m, 2H), 7.91-7.76 (m, 4H), 7.58 (d, 1H), 7.48 (d, 1H), 6.91 (s, 1H), 4.0 (s, 1H), 2.94 (m, 1H), 1.64 (m, 4H), 1.47 (d, 3H), 0.96 (t, 3H).

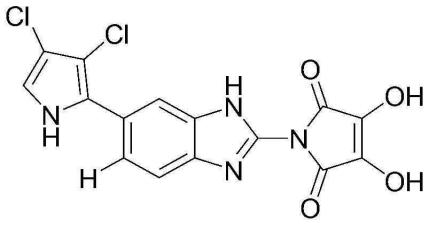
[0282] **실시예 17. <구조 2-5> 화합물의 합성**

[0283] 

[0284] 4-브로모벤젠-1,2-디아민 (10 mmol)을 4N 농도의 염산 수용액 (HCl, 15 ml)에 용해시킨 후, 트리플루오로 아세트산 (10 mmol)을 첨가하고, 24시간 동안 환류 교반하였다. 그 후, 반응 용액을 상온으로 냉각시키고 2N 농도의 수산화나트륨 (NaOH) 수용액으로 중화시킨 다음, 반응 용액 내에 형성된 고체를 여과하고 이를 물로 세척하였다. 세척된 고체 (10 mmol)를 톨루엔 (100 ml)에 용해시키고, 트리페닐포스핀 팔라듐 ($Pd(PPh_3)_4$, 0.407 mmol)을 첨가한 후, 2-(트리부틸스태닐)-3,4-디클로로-1H-피롤 (10.1 mmol)을 가하고 24시간 동안 반응시켰다. 반응이 종료되면, 반응 용액 내에 형성된 고체를 여과하여 분리하고, 분리된 고체를 디메틸포름아미드로 재결정하여 목적화합물을 얻었다.

[0285] ^{1}H NMR, δ(ppm) = 7.92 (s, 1H), 7.76 (d, 1H), 7.48 (d, 1H), 6.6 (s, 1H), 5.0 (s, 2H).

[0287] **실시예 18. <구조 2-6> 화합물의 합성**

[0288] 

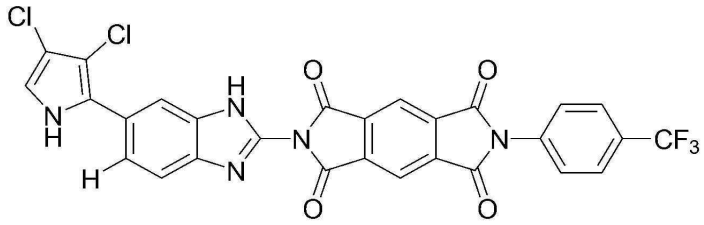
[0289] 3,4-디하이드로퓨란-2,5-디온 (28 mmol)과 5-브로모-1H-벤조[d]이미다졸-2-아민 (28 mmol)을 증류된 디메틸포름

아미드 (70 ml)에 용해시키고 24시간 동안 환류 교반하였다. 그 후, 온도를 상온으로 냉각시키고, 반응 용액 내에 형성된 고체를 여과하고 이를 메탄올로 세척하였다.

[0290] 세척된 고체를 디메틸포름아미드로 재결정하고, 재결정된 고체 (10 mmol)를 톨루엔 (100 ml)에 용해시키고, 트리페닐포스핀 팔라듐 ($Pd(PPh_3)_4$, 0.407 mmol)을 첨가한 후, 2-(트리부틸스태닐)-3,4-디클로로-1H-피롤 (10.1 mmol)을 가하고 24시간 동안 반응시켰다. 반응이 종료되면, 반응 용액 내에 형성된 고체를 여과하여 분리하고, 분리된 고체를 디메틸포름아미드로 재결정하여 목적화합물을 얻었다.

[0291] ^{1}H NMR, δ(ppm) = 15.0 (s, 2H), 7.92 (s, 1H), 7.76 (d, 1H), 7.48 (d, 1H), 6.6 (s, 1H), 5.0 (s, 2H).

[0293] **실시예 19. <구조 2-7> 화합물의 합성**

[0294] 

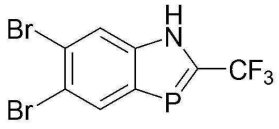
[0295] 3,4-디하이드로퓨란-2,5-디온 (28 mmol)과 파이로멜리틱 이무수물 (28 mmol)을 증류된 디메틸포름아미드 (70 ml)에 용해시키고, 24시간 동안 환류 교반하였다. 그 후, 온도를 상온으로 냉각시키고, 반응 용액 내에 형성된 고체를 여과하고 이를 메탄올로 세척하였다.

[0296] 세척된 고체를 디메틸포름아미드로 재결정하고, 재결정된 고체 (20 mmol)과 4-(트리플루오로메틸)벤젠아민 (20 mmol)을 디메틸포름아미드 (70 ml)에 용해시키고, 24시간 동안 환류 교반하였다. 그 후, 온도를 상온으로 냉각시키고, 반응 용액 내에 형성된 고체를 여과하고 이를 메탄올로 세척한 다음 디메틸포름아미드로 재결정하였다.

[0297] 재결정된 고체 (10 mmol)를 톨루엔 (100 ml)에 용해시키고, 트리페닐포스핀 팔라듐 ($Pd(PPh_3)_4$, 0.407 mmol)을 첨가한 후, 2-(트리부틸스태닐)-3,4-디클로로-1H-피롤 (10.1 mmol)을 가하고 24시간 동안 반응시켰다. 반응이 종료되면, 반응 용액 내에 형성된 고체를 여과하여 분리하고, 분리된 고체를 디메틸포름아미드로 재결정하여 목적화합물을 얻었다.

[0298] ^{1}H NMR, δ(ppm) = 9.00 (s, 2H), 7.92 (s, 1H), 7.76 (d, 1H), 7.57 (d, 2H), 7.48-7.43 (m, 3H), 6.6 (s, 1H), 5.0 (s, 2H).

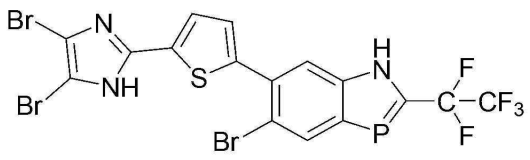
[0300] **실시예 20. <구조 3-1> 화합물의 합성**

[0301] 

[0302] 4,5-디브로모벤젠-1-아미노-2-포스핀 (10 mmol)을 4N 농도의 염산 수용액 (HCl, 15 ml)에 용해시킨 후, 트리플루오로 아세트산 (10 mmol)을 첨가하고, 24시간 동안 환류 교반하였다. 그 후, 반응 용액을 상온으로 냉각시키고 2N 농도의 수산화나트륨 (NaOH) 수용액으로 중화시킨 다음, 반응 용액 내에 형성된 고체를 여과하고 이를 물로 세척하여 목적화합물을 얻었다.

[0303] ^{1}H NMR, δ(ppm) = 7.1 (s, 1H), 6.5 (s, 1H), 4.0 (s, 1H).

[0305] **실시예 21. <구조 3-2> 화합물의 합성**

[0306] 

[0307] 4,5-디브로모벤젠-1-아미노-2-포스핀 (10 mmol)을 4N 농도의 염산 수용액 (HCl, 15 ml)에 용해시킨 후,

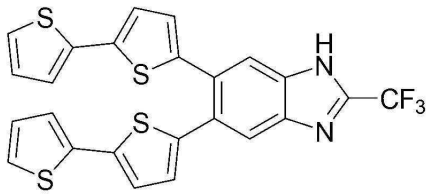
2,2,3,3,3-펜타플루오로 프로피온산 (10 mmol)를 첨가하고, 24시간 동안 환류 교반하였다. 그 후, 반응 용액을 상온으로 냉각시키고 2N 농도의 수산화나트륨 (NaOH) 수용액으로 중화시킨 다음, 반응 용액 내에 형성된 고체를 여과하고 이를 물로 세척하였다. 세척된 고체 (10 mmol)를 톨루엔 (100 ml)에 용해시키고, 트리페닐포스핀 팔라듐 ($Pd(PPh_3)_4$, 0.407 mmol)을 첨가한 후, 트리부틸(2-티에닐)스태난 (10.1 mmol)을 가하고 24시간 동안 반응시켰다. 반응이 종료되면, 반응 용액 내에 형성된 고체를 여과하여 분리하고, 분리된 고체를 디메틸포름아미드로 재결정하였다.

[0308] 재결정된 고체 (2.68 mmol)를 디메틸포름아미드 (20 ml)에 용해시키고, N-브로모숙신이미드 (5.64 mmol)가 디메틸포름아미드 (8 ml)에 용해된 용액을 천천히 적가한 후 70℃에서 24시간 동안 교반하였다. 반응이 종료되면, 반응 용액 내 고체를 여과하여 분리하고, 분리된 고체를 디메틸포름아미드로 재결정하였다.

[0309] 재결정된 고체 (2 mmol)를 톨루엔 (100 ml)에 용해시키고, 트리페닐포스핀 팔라듐 ($Pd(PPh_3)_4$, 0.08 mmol)을 첨가한 후, 4,5-디브로모-2-(트리부틸스태닐)-1H-이미다졸 (2.2 mmol)을 가하고 24시간 동안 반응시켰다. 반응이 종료되면, 반응 용액 내에 형성된 고체를 여과하여 분리하고, 분리된 고체를 디메틸포름아미드로 재결정하여 목적화합물을 얻었다.

[0310] ^{1}H NMR, δ(ppm) = 13.4 (s, 1H), 7.1 (s, 1H), 7.0 (d, 2H), 6.7 (s, 1H), 4.0(s, 1H).

[0312] **실시예 22. <구조 4-1> 화합물의 합성**

[0313] 

[0314] 4,5-디브로모벤젠-1,2-디아민 (10 mmol)을 4N 농도의 염산 수용액 (HCl, 15 ml)에 용해시킨 후, 트리플루오로아세트산 (10 mmol)을 첨가하고, 24시간 동안 환류 교반하였다. 그 후, 반응 용액을 상온으로 냉각시키고 2N 농도의 수산화나트륨 (NaOH) 수용액으로 중화시킨 다음, 반응 용액 내에 형성된 고체를 여과하고 이를 물로 세척하였다. 세척된 고체 (10 mmol)를 톨루엔 (100 ml)에 용해시키고, 트리페닐포스핀 팔라듐 ($Pd(PPh_3)_4$, 0.407 mmol)을 첨가한 후, 트리부틸(티오펜-2-일)스태난 (10.1 mmol)을 가하고 24시간 동안 반응시켰다. 반응이 종료되면, 반응 용액 내에 형성된 고체를 여과하여 분리하고, 분리된 고체를 디메틸포름아미드로 재결정하였다.

[0315] 재결정된 고체 (2.68 mmol)를 톨루엔 (100 ml)에 용해시키고, 트리페닐포스핀 팔라듐 ($Pd(PPh_3)_4$, 0.08 mmol)을 첨가한 후, 트리부틸(티오펜-2-일)스태난 (2.7 mmol)을 가하고 24시간 동안 반응시켰다. 반응이 종료되면, 반응 용액 내에 형성된 고체를 여과하여 분리하고, 분리된 고체를 디메틸포름아미드로 재결정하였다.

[0316] 재결정된 고체 (1.5 mmol)를 디메틸포름아미드 (20 ml)에 용해시키고, N-브로모숙신이미드 (5.64 mmol)가 디메틸포름아미드 (8 ml)에 용해된 용액을 천천히 적가한 후 70℃에서 24시간 동안 교반하였다. 반응이 종료되면, 반응 용액 내 고체를 여과하여 분리하고, 분리된 고체를 디메틸포름아미드로 재결정하였다.

[0317] 재결정된 고체 (1 mmol)를 톨루엔 (100 ml)에 용해시키고, 트리페닐포스핀 팔라듐 ($Pd(PPh_3)_4$, 0.04 mmol)을 첨가한 후, 트리부틸(티오펜-2-일)스태난 (2.1 mmol)을 가하고 24시간 동안 반응시켰다. 반응이 종료되면, 반응 용액 내에 형성된 고체를 여과하여 분리하고, 분리된 고체를 디메틸포름아미드로 재결정하여 목적화합물을 얻었다.

[0318] ^{1}H NMR, δ(ppm) = 7.98 (s, 2H), 7.2 (d, 2H), 7.0(m, 8H).

[0320] **실시예 23~44. 전자소자의 제조**

[0321] ITO 기판을 Hellamax와 에탄올을 이용해 1시간 동안 세척하고, 산소(O2) 플라즈마를 이용하여 표면을 소수화(hydrophibic)시킨 후 진공 챔버에 트리클로로(1H,1H,2H,2H-퍼플루오로옥틸)실란과 함께 50분 동안 방치하여 표면을 처리하였다. 디메틸아세트아미드와 아세톤을 1:1 (wt/wt) 비율로 혼합한 용매 (10 ml)에 하기 표 1과 같이 실시예에서 얻은 화합물 (2.28 g)을 각각 용해시킨 용액을 준비하고, 상기 용액을 앞서 표면 처리된 ITO 기판에 스핀 코팅기를 이용하여 1,200±10 rpm으로 60±5초 코팅하여 30±2 nm 두께의 유기층을 형성하였다. 상기 유기

층 상에 100±20 nm 두께의 금(Au)을 증착하여 전자 소자를 제조하였다.

표 1

[0322]

	유기층에 포함된 화합물의 종류		유기층에 포함된 화합물의 종류
실시예 23	실시예 1의 화합물	실시예 34	실시예 12 의 화합물
실시예 24	실시예 2 의 화합물	실시예 35	실시예 13 의 화합물
실시예 25	실시예 3 의 화합물	실시예 36	실시예 14 의 화합물
실시예 26	실시예 4 의 화합물	실시예 37	실시예 15 의 화합물
실시예 27	실시예 5 의 화합물	실시예 38	실시예 16 의 화합물
실시예 28	실시예 6 의 화합물	실시예 39	실시예 17 의 화합물
실시예 29	실시예 7 의 화합물	실시예 40	실시예 18 의 화합물 (70 중량%)와실시예 22의 화합물 (30 중량%)
실시예 30	실시예 8 의 화합물	실시예 41	실시예 19 의 화합물
실시예 31	실시예 9 의 화합물	실시예 42	실시예 20 의 화합물
실시예 32	실시예 10 의 화합물	실시예 43	실시예 21 의 화합물
실시예 33	실시예 11 의 화합물	실시예 44	실시예 17 의 화합물 (10 중량%),실시예 18 의 화합물 (70 중량%)와 실시예 22의 화합물 (20 중량%)

[0324] **실시예 45.**

[0325] ITO 기판을 Hellamax와 에탄올을 이용해 1시간 동안 세척하고, 산소(O2) 플라즈마를 이용하여 표면을 소수화(hydrophibic)시킨 후 진공 챔버에 트리클로로(1H,1H,2H,2H-퍼플루오로옥틸)실란과 함께 120분 동안 방치하여 표면을 처리하였다. 디메틸아세트아미드와 아세톤을 1:1 (wt/wt) 비율로 혼합한 용매 (15 ml)에 PVDF-HFP (3 g), 실시예 11에서 얻은 화합물 (2.28 g), 및 ZnS:Mn (1 g)을 각각 용해시킨 용액을 준비하고, 상기 용액을 앞서 표면 처리된 ITO 기판에 스핀 코팅기를 이용하여 1,800±50 rpm으로 30±2초 코팅하여 35±0.2 ㎛ 두께의 유기층을 형성하였다. 상기 유기층 상에 100±5 nm 두께의 금(Au)을 증착하여 전자 소자를 제조하였다.

[0327] **실험예.**

[0328] 본 발명에 따른 화합물의 발광성, 강유전성 및 압전성을 평가하기 위하여, 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[0329] 먼저, UV-Vis 분광광도계를 이용하여 실시예 23 내지 44에서 제조된 전자소자를 대상으로 UV 조사 후 200 nm 내지 800 nm 범위에서의 흡광도 및 발광도를 측정하였다. 아울러, 각 전자소자의 휘도와 발광효율을 측정하였으며, 상기 발광효율은 휘도가 10 cd/A일 때의 값을 기준으로 하여 측정하였으며, 측정값의 단위는 %이다.

[0330] 또한, 상기 실시예 23 내지 44의 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.

[0331] 상기 결과들은 도 1 및 2와 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0332]

	흡수 파장 [nm]	발광 파장 [nm]	Pr [μC/㎠]
실시예 23	307	411	5.5
실시예 24	427	483	3.0
실시예 25	315	470	5.4
실시예 26	294	419	2.5
실시예 27	261	432	4.1
실시예 28	301	408	17.0
실시예 29	308	431	3.7
실시예 30	440	487	14.0
실시예 31	437	486	2.9
실시예 32	261	412	23.5
실시예 33	267	393	4.6
실시예 34	281	426	6.1
실시예 35	340	442	4.5

실시예 36	260	386	39.0
실시예 37	321	468	32.0
실시예 38	392	485	27.0
실시예 39	270	420	5.0
실시예 40	495	550	56.0
실시예 41	490	587	3.0
실시예 42	293	425	6.0
실시예 43	310	459	26.0
실시예 44	630	690	2.5
실시예 45	267	393	4.6

[0334] 상기 표 2 및 도 1 및 2를 살펴보면, 본 발명에 따른 화학식 1로 나타내는 헤테로아릴 화합물을 유기층에 포함하는 전자소자는 발광성, 강유전성 및 압전성이 우수한 것을 알 수 있다.

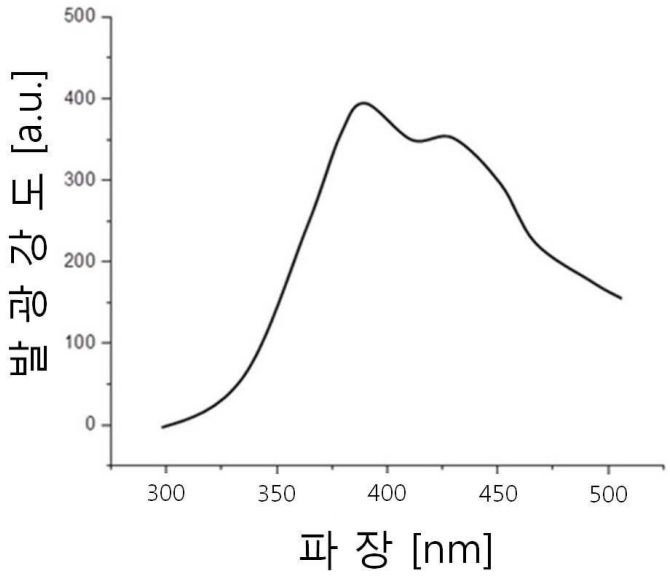
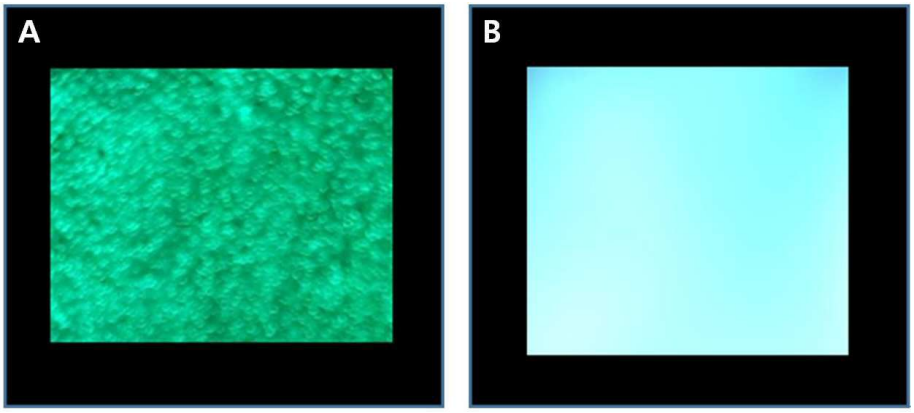
[0335] 구체적으로, 화학식 1로 나타내는 헤테로아릴 화합물을 포함하는 유기층은 UV 조사 시 250~500 nm 파장 영역에서 흡수 극대를 갖고, 370~720 nm 파장 영역에서 발광 극대를 갖는 것으로 나타났다. 370~720 nm 파장은 적색(red, 약 370~520 nm), 녹색 (green, 약 520~620 nm) 및 청색(blue, 약 620~720 nm)에 해당하는 영역을 포함하는데, 이는 화학식 1로 나타내는 헤테로아릴 화합물을 유기층에 포함하는 경우 모핵에 도입되는 치환기의 종류에 따라 적색, 녹색 또는 청색이 발광됨을 의미한다. 또한, 각 전자소자의 휘도는 약 5 cd/A 이상인 것으로 확인되었으며, 실시예 11의 전자소자의 경우 약 10±2 cd/A의 휘도를 갖는 것으로 확인되었다. 아울러, 상기 전자소자의 발광효율은 10% 이상인 것으로 확인되었으며, 특히 실시예 12의 전자소자의 경우 약 25±2%의 발광효율을 갖는 것으로 나타났다.

[0336] 나아가, 실시예 23 내지 44의 전자소자들은 비선형적 분극 이력 곡선을 나타내고, 잔류 분극 특성(Pr)은 2~58 μC/㎠인 것으로 나타났다. 이는 화학식 1로 나타내는 헤테로아릴 화합물이 강유전체이고 높은 압전성을 나타냄을 의미한다.

[0338] 이러한 결과로부터 본 발명에 따른 화학식 1로 나타내는 헤테로아릴 화합물은 우수한 발광성, 강유전성 및 압전성을 나타내며, 이를 포함하는 전자소자는 유기발광장치, 트랜지스터, 커패시터 등에 유용하게 사용될 수 있음을 알 수 있다.

도면

도면1



도면2