

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015 년 5 월 14 일 (14.05.2015)



(10) 국제공개번호
WO 2015/068958 A1

- (51) 국제특허분류:
C07C 19/07 (2006.01) C07C 19/01 (2006.01)
C07C 19/075 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/009717
- (22) 국제출원일: 2014 년 10 월 16 일 (16.10.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2013-0136164 2013 년 11 월 11 일 (11.11.2013) KR
- (71) 출원인: 경상대학교산학협력단 (INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION GYEONGSANG NATIONAL UNIVERSITY) [KR/KR]; 660-701 경상남도 진주시 진주대로 501, Gyeongsangnam-do (KR).
- (72) 발명자: 김윤희 (KIM, Yun Hi); 660-776 경상남도 진주시 평거로 57, 110-1301, Gyeongsangnam-do (KR). 권순기 (KWON, Soon-Ki); 660-779 경상남도 진주시 내동로 348 번길 10, 101-1103, Gyeongsangnam-do (KR). 윤희준 (YUN, Hui-Jun); 660-761 경상남도 진주시 가호로 26, 212-1405, Gyeongsangnam-do (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 플러스 (PLUS INTERNATIONAL IP LAW FIRM); 35209 대전시 서구 한밭대로 809, 10 층, Daejeon (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: NOVEL ALKYL HALIDE COMPOUND AND METHOD FOR PREPARING SAME

(54) 발명의 명칭 : 신규한 알킬 할라이드 화합물 및 이의 제조방법

(57) Abstract: The present invention relates to a novel alkyl halide compound and a method for preparing the same. The alkyl halide compound according to the present invention can be applied to all polymers and single molecules used in an organic semiconductor, and thus the organic semiconductor materials incorporating the novel alkyl group have an improved solubility due to the novel alkyl group, thereby facilitating fabrication of a device via solution processes of spin coating, dye casting, printing, etc. In addition, the alkyl halide compound can improve properties of the device by adjusting the form and crystallinity of a film.

(57) 요약서: 본 발명은 신규한 알킬 할라이드 화합물 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 알킬 할라이드 화합물은 유기반도체에 쓰이는 모든 고분자 및 단분자에 적용되어 신규 알킬기가 도입된 유기반도체 재료는 신규 알킬기로 인하여 용해도가 향상되어 각종 용매를 첨가하여 스핀코팅, 다이 캐스팅, 프린팅 등의 용액공정을 통한 소자의 제작을 용이하게 하며, 필름의 형태 및 결정성을 조절하여 소자 특성을 향상시킬 수 있다.



WO 2015/068958 A1

명세서

발명의 명칭: 신규한 알킬 할라이드 화합물 및 이의 제조방법 기술분야

- [1] 본 발명은 신규한 알킬 할라이드 화합물 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 알킬 할라이드 화합물은 유기반도체에 쓰이는 모든 고분자 및 단분자에 적용되어 신규 알킬기가 도입된 유기반도체 재료는 신규 알킬기로 인하여 용해도가 향상되어 각종 용매를 첨가하여 스핀코팅, 다이 캐스팅, 프린팅 등의 용액공정을 통한 소자의 제작을 용이하게 하며, 필름의 형태 및 결정성을 조절하여 소자 특성을 향상시킬 수 있다.

배경기술

- [2] 유기 박막트랜지스터는 다수의 장점으로 인해 최근에 연구 및 개발이 활발히 이루어지고 있는 전자 소자로, 특히 제작 공정이 간단하고 비용이 저렴하며 충격에 의해 깨지지 않고 구부리거나 접을 수 있는 가요성 전자회로기판에 용이하게 적용될 수 있다.
- [3] 또한, 비정질 실리콘 및 폴리실리콘을 이용하는 기존의 박막트랜지스터에 비해 유기박막트랜지스터는 제조공정이 간단하며, 저비용으로 생산할 수 있고, 다른 전자부품을 탑재한 기판들과 호환성이 뛰어나다는 장점으로 인해 최근 많은 연구가 이루어지고 있다.
- [4] 유기박막트랜지스터 소자는 기판, 게이트 전극, 절연막, 채널층, 소스/드레인 전극, 그리고 외부 습기 및 산소투과를 막아주는 보호층으로 이루어진다. 유기박막 트랜지스터는 소자특성에 가장 크게 영향을 미치고 전하 이동이 일어나는 핵심부분인 채널층에 기존의 실리콘 계의 무기 재료를 대체하여 반도체 특성을 나타내는 유기 화합물 혹은 고분자 물질로 대체하여 제작한다.
- [5] 유기 박막 트랜지스터를 구성하는 유기 반도체화합물은 분자량에 따라 저분자와 고분자로 나눌 수 있으며, 전자 또는 정공전달 여부에 따라 n-형 유기반도체 또는 p-형 유기반도체로 분류한다.
- [6] 일반적으로, 유기 반도체층 형성시 저분자 유기반도체를 이용하는 경우, 저분자 유기반도체는 정제하기가 용이하여 불순물을 거의 제거할 수 있으므로 전하이동특성이 우수하나, 스핀코팅 및 프린팅이 불가능하여 진공증착을 통해 박막을 제조해야 하므로, 고분자 유기반도체에 비해 제조공정이 복잡하고, 비용이 많이 드는 단점이 있다. 고분자 유기반도체의 경우, 고순도의 정제가 어려우나, 내열성이 우수하고, 스핀코팅 및 프린팅이 가능하여 제조공정 및 비용, 대량생산에 있어서 유리한 장점이 있다.
- [7] 특히, 고분자 유기반도체를 이용할 경우 용액공정으로 쉽게 박막을 형성할 수 있다는 장점 때문에 저분자 유기반도체 화합물에 비해 제조 원가가 절감 될 수 있다는 장점을 가지고 있다.

- [8] 현재까지 개발된 대표적인 고분자계 유기 박막 트랜지스터용 반도체 화합물로는 P3HT[폴리(3-헥실티오펜)]과 F8T2[폴리(9,9-디옥틸플루오렌-코-비티오펜)]이 있다. OTFT의 성능은 여러 가지가 있으나, 그 중 중요한 평가척도는 전하이동도와 점멸비(on/off ratio)이며, 가장 중요한 평가 척도는 전하이동도이다. 전하이동도는 반도체 재료의 종류, 박막형성방법(구조 및 형태학), 구동전압 등에 따라 다르게 나타난다.
- [9] 한편 고분자 유기 반도체 화합물은 OTFT 성능의 중요한 평가척도인 전하이동도가 낮은 단점을 가지고 있으며, 이러한 단점을 극복하기 위해 한국등록특허 제1072477호에 결사슬에 알킬기가 치환된 티오펜기를 도입한 고분자 유기반도체 화합물을 개시하고 있다.
- [10] 그러나 여전히 저분자 유기반도체가 가지는 장점인 높은 전하이동도와 낮은 점멸비를 가지면서도 제조공정이나 비용면에서 유리하고 용액공정이 가능한 고분자 유기반도체에 대한 개발이 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [11] 본 발명자들은 유기반도체 재료의 용해도를 향상시킴과 동시에 소자특성을 향상시키기 위해 다양한 치환기를 유기반도체에 사용되는 고분자 및 단분자에 적용시키던 중, 적어도 다섯 개의 탄소로 이루어진 길이가 긴 탄소 사슬의 양 말단 중 한 말단에 할로젠 원자가 치환되고 다른 말단에는 두 개의 알킬이 치환되어 있는 알킬 할라이드 화합물과 유기반도체에 사용되는 고분자 또는 단분자를 반응시킨 경우 용해도를 증가시키고 소자 특성을 높일 수 있는 모폴리지와 결정성을 얻는 것을 발견하고 본 발명을 완성하였다.
- [12] 따라서, 본 발명은 유기반도체 재료에 적용되어 용해도 및 소자특성을 향상시켜 줄 수 있는 신규한 알킬 할라이드 화합물 및 이의 제조방법을 제공하는데 목적이 있다.

과제 해결 수단

- [13] 본 발명은 신규한 알킬 할라이드 화합물 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 알킬 할라이드 화합물은 유기반도체에 쓰이는 모든 고분자 및 단분자에 적용되어 신규 알킬기가 도입된 유기반도체 재료는 신규 알킬기로 인하여 용해도가 향상되어 각종 용매를 첨가하여 스핀코팅, 다이 캐스팅, 프린팅 등의 용액공정을 통한 소자의 제작을 용이하게 하며, 필름의 형태 및 결정성을 조절하여 소자 특성을 향상시킬 수 있다.
- [14] 이하 본 발명을 상세히 설명한다.
- [15] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 알킬 할라이드 화합물을 제공한다.
- [16] [화학식 1]

$$X-CH_2-(CH_2)_n-L-CH_2-CH(R_1)-CH_2R_2$$
$$\text{X}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_{10}\text{H}_{21})-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$$
$$\text{X}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_2\text{C}_{12}\text{H}_{25}$$
$$\text{X}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{C}_{14}\text{H}_{29}$$

[32] 본 발명에 따른 화학식 1의 알킬 할라이드 화합물은 유기반도체 재료에 사용되는 모든 고분자 및 단분자에 적용이 가능하며 화학식 1의 알킬 할라이드 화합물의 알킬로 인하여 용해도 증가 및 소자특성 향상 등 우수한 특성을 나타낼 수 있다. 특히 길이가 긴 탄소사슬 및 말단에 치환된 R₁과 R₂로 인하여 용해도가

매우 향상되기 때문에 스핀코팅, 다이 캐스팅, 프린팅 등의 용액공정을 통하여 유기박막트랜지스터를 제작시 저비용으로 대량생산을 가능케 하여 원가절감의 효과를 가진다.

[33] 또한, 본 발명의 화학식 1의 알킬 할라이드 화합물의 알킬이 유기반도체 재료에 사용되는 모든 고분자 및 단분자에 적용시 롱체인 스페이서(Linear alkyl spacer) 형태로 들어감으로써, 기존의 유기반도체 재료에 비해 더욱 더 용해성을 향상시켜 소자제작 공정을 쉽게 할 수 있으며, 유기반도체 재료의 성능을 향상시킬 수 있다. 구체적으로는 유기반도체 재료간의 높은 배열성과 결정성을 가짐과 동시에 각지킴 현상(Interdigitation)을 더욱 더 유도하여 파이-파이 스택킹(π - π staking)을 향상시킴으로 분자내 또는 분자간의 전하, 정공 이동특성이 보다 향상되므로 유기반도체 특성을 월등하게 향상시킬 수 있다.

[34]

[35] 또한, 본 발명은 화학식 1로 표시되는 알킬 할라이드 화합물의 제조방법을 제공한다.

[36] 본 발명은 보다 간단하면서도 공업적으로 적용이 용이한 알킬 할라이드 화합물을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

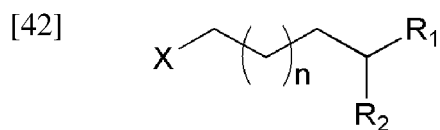
[37] 상기 화학식 1로 표시되는 알킬 할라이드 화합물을 제조하기 위한 방법은 L에 따라 두 가지의 방법이 있다.

[38] 한가지 방법은 L이 단일결합인 알킬 할라이드 화합물의 제조방법으로, 하기의 단계를 포함한다:

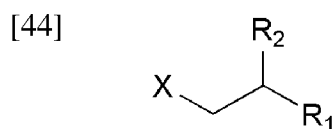
[39] a) 금속 마그네슘과 하기 화학식 2의 모노할라이드 화합물을 반응시켜 하기 화학식 3의 알킬마그네슘할라이드 화합물을 제조하는 단계; 및

[40] b) 상기 제조된 화학식 3의 알킬마그네슘할라이드 화합물을 하기 화학식 4의 다이할라이드 화합물과 금속치환반응(transmetalation reaction)시켜 하기 화학식 1-1의 알킬 할라이드 화합물을 제조하는 단계.

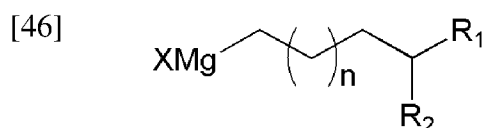
[41] [화학식 1-1]



[43] [화학식 2]



[45] [화학식 3]



[47] [화학식 4]

[48]



[49]

상기 화학식 1-1, 2, 3 및 4에서,

[50]

R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 (C5-C50)알킬, (C5-C50)알콕시, (C5-C50)알콕시카보닐, (C6-C50)아릴 또는 (C6-C50)아릴(C5-C50)알킬이고;

[51]

L은 단일결합 또는 O이고;

[52]

X는 I, Br 또는 Cl이고; 및

[53]

n은 2 내지 50의 정수이다.

[54]

[55]

본 발명은 상기 화학식 1-1의 알킬 할라이드 화합물을 제조하기 위하여, 상기 화학식 2의 모노할라이드 화합물을 금속 마그네슘과 반응시켜 그린냐드 시약(grignard reagent, 유기금속시약)인 상기 화학식 3의 알킬마그네슘할라이드 화합물을 제조한 후, 상기 화학식 4의 다이할라이드 화합물과 금속치환반응시켜 산을 가하여 유기용매로 추출한 후 농축한 후 컬럼 정제하여 목적화합물인 화학식 1-1의 알킬 할라이드 화합물을 제조한다.

[56]

상기 a)단계에서 사용하는 마그네슘의 양은 반응시간과 관계가 있다. 사용량이 많을수록 반응 시간은 짧아지지만 반응완결 후 제거를 위해 많은 양의 산이 필요하게 된다. 또한, 반응온도 역시 반응시간과 관계가 있는데, 고온에서 반응이 진행된다면 반응시간은 짧아지지만 격렬한 반응으로 인해 많은 부반응이 생성되어 수율이 감소하는 역효과가 있으므로 적량을 사용하는 것이 바람직하다. 따라서, 본 발명에서 사용하는 마그네슘의 사용량은 상기 화학식 2의 모노할라이드 화합물에 대하여 0.5 내지 5 당량으로 사용하며, 바람직하기로는 0.8 내지 1.5 당량을 사용한다. 또한 상기 a)단계의 반응온도는 25 내지 100°C이고, 바람직하기로는 50 내지 80 °C에서 수행한다.

[57]

상기 a)단계의 반응은 불활성 반응 매질 중에서 수행되며, 상기 불활성 반응 매질은 디에틸에테르, 테트라하이드로푸란, 2-메틸테트라하이드로푸란, t-부틸-메틸에테르, 디이소프로필에테르, 디페닐에테르 메틸렌클로라이드, 1,2-디메톡시에탄 또는 비스(2-메톡시에틸)에테르 또는 이들의 임의의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

[58]

또한, 상기 b)단계에서 화학식 4의 다이할라이드 화합물의 사용량은 화학식 2의 모노할라이드 화합물에 대하여 1 내지 5 당량으로 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 b)단계의 반응은 -10 내지 30 °C의 온도에서 실시하는 것이 바람직하다.

[59]

또한, 상기 b)단계의 반응은 촉매량의 구리염, 리튬염 또는 이들의 혼합물을 더 포함하여 수행될 수 있으며, 촉매량의 구리염, 리튬염 또는 이들의 혼합물은 상기 금속치환반응에서 보다 수율을 향상시키고 금속치환반응이 잘 일어날 수 있도록 돕는 촉매 역할을 한다. 바람직하게는 브롬화구리(CuBr)와

염화리튬(LiCl)을 사용한다.

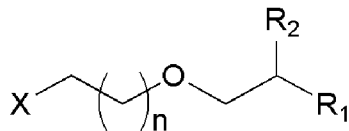
- [60] 또한, 상기 b) 단계의 반응은 불활성 반응 매질 중에서 수행되며, 상기 불활성 반응 매질은 디에틸에테르, 테트라하이드로푸란, 2-메틸테트라하이드로푸란, t-부틸-메틸에테르, 디이소프로필에테르, 디페닐에테르 메틸렌클로라이드, 1,2-디메톡시에탄 또는 비스(2-메톡시에틸)에테르 또는 이들의 임의의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.
- [61] 상기 반응이 완결되면 반응용액에 산을 가하고 유기용매로 추출한 후 농축하고 컬럼 정제하여 상기 화학식 1-1의 알킬 할라이드 화합물을 수득한다. 이때 사용되는 산으로 황산, 염산, 초산 등이 있으며, 상기 추출용매로는 에틸아세테이트, 에테르, 벤젠, 톨루엔, 니트로벤젠, 메틸렌클로라이드, 클로로포름 등을 사용할 수 있다.

[62]

- [63] 또다른 한가지 방법은 L이 산소인 경우로, 금속 나트륨과 하기 화학식 5의 모노올 화합물을 반응시킨 다음, 하기 화학식 4의 다이할라이드 화합물과 반응시켜 하기 화학식 1-2의 알킬 할라이드 화합물을 제조하는 방법이다.

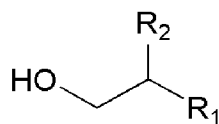
[64] [화학식 1-2]

[65]



[66] [화학식 5]

[67]



[68] [화학식 4]

[69]



- [70] 상기 화학식 1-2, 4 및 5에서, R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 (C5-C50)알킬, (C5-C50)알콕시, (C5-C50)알콕시카보닐, (C6-C50)아릴 또는 (C6-C50)아릴(C5-C50)알킬이고;

[71] L은 단일결합 또는 O이고;

[72] X는 I, Br 또는 Cl이고; 및

[73] n은 2 내지 50의 정수이다.

- [74] 상기 사용하는 나트륨의 양은 상기 화학식 5의 모노올 화합물에 대하여 0.5 내지 5 당량으로 사용하며, 바람직하기로는 0.8 내지 1.5 당량을 사용한다. 또한 상기 반응은 환류반응으로, 불활성 반응 매질 중에서 수행되며, 상기 불활성 반응 매질은 디에틸에테르, 테트라하이드로푸란, 2-메틸테트라하이드로푸란, t-부틸-메틸에테르, 디이소프로필에테르, 디페닐에테르 메틸렌클로라이드,

1,2-디메톡시에탄 또는 비스(2-메톡시에틸)에테르 또는 이들의 임의의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 또한, 상기 화학식 4의 다이할라이드 화합물의 사용량은 화학식 5의 모노올 화합물에 대하여 1 내지 5 당량으로 사용하는 것이 바람직하다.

- [75] 상기 반응이 완결되면 반응용액을 유기용매로 추출한 후 농축하고 컬럼 정제하여 상기 화학식 1-1의 알킬 할라이드 화합물을 수득한다. 상기 추출용매로는 에틸아세테이트, 에테르, 벤젠, 톨루엔, 니트로벤젠, 메틸렌클로라이드, 클로로포름 등을 사용할 수 있다.

발명의 효과

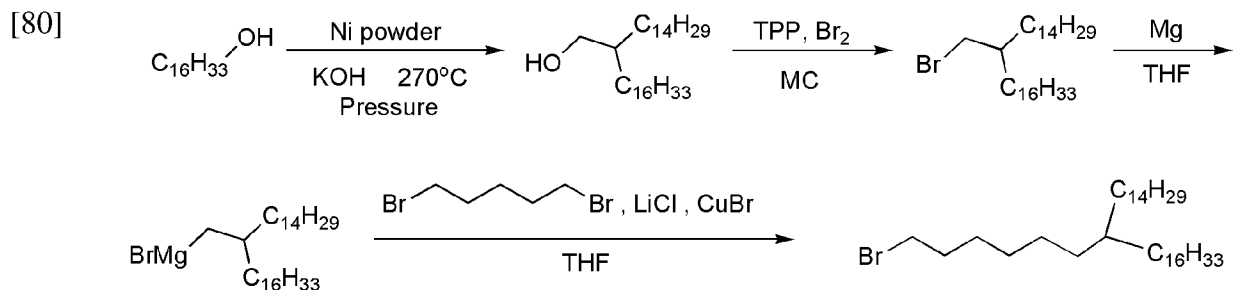
- [76] 본 발명은 신규한 알킬 할라이드 화합물 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 알킬 할라이드 화합물은 5개의 탄소로 이루어진 길이가 긴 탄소 사슬의 양 말단 중 한 말단에 할로젠 원자가 치환되고 다른 말단에는 R_1 과 R_2 가 치환되어 있어 유기반도체 재료에 화학식 1의 알킬 할라이드 화합물의 알킬기를 도입시키는 경우 용해도를 증가시키고 소자 특성을 높일 수 있는 모폴리지와 결정성을 얻을 수 있다. 특히 길이가 긴 탄소사슬 및 말단에 치환된 R_1 과 R_2 로 인하여 용해도가 매우 향상되기 때문에 스퍼코팅, 다이 캐스팅, 프린팅 등의 용액공정을 통하여 유기박막트랜지스터를 제작시 저비용으로 대량생산을 가능케 하여 원가절감의 효과를 가질 뿐만 아니라, 필름의 형태 및 결정성을 조절하여 소자 특성을 향상시킬 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [77] 이하, 본 발명을 구체적인 실시예를 들어 상세히 설명하기로 하되, 본 발명이 하기 실시예로만 한정되는 것은 아니다.

[78]

- [79] **[실시예 1] 15-(6-브로모헥실)헨트리아콘탄 (15-(6-bromohexyl)hentriacontane)의 합성**



- [81] **2-테트라데실옥타데칸-1-올 (2-tetradecyloctadecan-1-ol)의 합성**

- [82] 잘 건조시킨 500 mL 삼구 둥근 바닥 플라스크에 헥사데칸-1-올(hexadecan-1-ol) (50.0 g, 0.1032 mol), KOH (0.32 g, 0.0057mol) 및 Ni 분말 (0.0625 g, 1.0645 mmol)을 넣고, 온도를 $250^{\circ}C$ 로 올렸다. 질소 기류 하에서 1 시간 동안 교반한 다음, 단순증류관(simple distillation)을 이용해 물을 제거하였다. 3시간동안 온도를 $250^{\circ}C$ 로 유지하고, 그 후 상온으로 온도를 내려주고

메틸렌클로라이드(MC)로 추출하고 유기층을 물로 여러 번 씻어준 다음, 회전식 증발기를 사용하여 용매를 제거하였다. 그 후 진공 디스틸레이션을 이용해서 출발 물질을 제거하고 생성물인 2-테트라데실옥타데칸-1-올을 수득하였다(34 g, 70.62%).

[83] $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 4.86-4.85 (s, 1 H), 3.67-3.53 (m, 2 H), 1.58-1.55 (d, 1 H), 1.28-1.21 (m, 56 H), 0.91-0.87 (t, 6H)

[84] **15-(브로모메틸)헨트리아콘탄 (15-(bromomethyl)hentriacontane)의 합성**

[85] 잘 건조시킨 500 mL 삼구 둥근 바닥 플라스크에 트라이페닐포스핀(Triphenylphosphine) (17.9 g, 0.06544 mol)을 MC에 넣고 녹여 준 후 온도를 0°C로 낮추고 브로민(Bromine) (10.5 g, 0.06544 mol)을 드랍핑(dropping)해주고 10분동안 교반하였다. 그리고, MC에 녹인 2-테트라데실옥타데칸-1-올(tetradecyloctadecan-1-ol) (25.5 g, 0.05462 mol)을 드랍핑(dropping)해주고 16시간동안 교반하였다. MC로 추출하고 유기층을 물로 씻어준 다음 MgSO_4 로 건조시킨 후 회전식 증발기를 사용하여 용매를 제거하였다. 헥산으로 용매를 녹여서 유리거르개로 불순물인 고체(트리페닐포스핀 부반응물)를 거르고, 헥산에 녹아나온 물질을 회전식 증발기를 사용하여 용매를 제거하였다. *n*-헥산을 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 목적화합물인 15-(브로모메틸)헨트리아콘탄을 수득하였다(22.56 g, 78%).

[86] $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 3.67-3.53 (m, 2 H), 1.58-1.55 (d, 1 H), 1.28-1.21 (m, 56 H), 0.91-0.87 (t, 6H)

[87] **15-(6-브로모헥실)헨트리아콘탄 (15-(6-bromohexyl)hentriacontane)의 합성**

[88] 잘 건조시킨 삼구 플라스크에 마그네슘 Mg (0.78 g, 32.24 mmol, 1.4 당량)을 넣고 15-(브로모메틸)헨트리아콘탄 (12.2 g, 23.02 mmol, 1 당량)과 THF (30 mL)를 천천히 적가하면서 1시간동안 80°C로 환류시켜 1-(2-테트라데실옥타데실)마그네슘 브로마이드 (1-(2-tetradecyloctadecyl)magnesium bromide) (THF (30 mL) 용액하)를 만들었다(유기금속시약의 제조).

[89] 잘 건조시킨 다른 삼구 플라스크에 1,5-다이브로모펜탄 (12.18 g, 52.96 mmol, 3 당량), CuBr (33 mg, 0.23 mmol, 0.01 당량) 및 LiCl (20 mg, 0.46 mmol, 0.02 당량)를 THF (50 mL)에 녹이고 -10°C를 유지하면서, 앞에 만든 유기금속시약을 천천히 적가하였다. 그 뒤 온도를 상온으로 올려서 16시간동안 교반하였다. 그 후 NH_4Cl 수용액 (50 mL)을 넣고 10분간 교반한 후 에테르와 2M 염산, 10% Na_2CO_3 수용액으로 추출하고, MgSO_4 로 건조하여 회전식 증발기를 사용하여 용매를 제거하였다. 그 후 진공 디스틸레이션을 이용해서 출발물질을 제거한 후 헥산을 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 목적화합물인 15-(6-브로모헥실)헨트리아콘탄을 수득하였다(9.27 g, 67.11%).

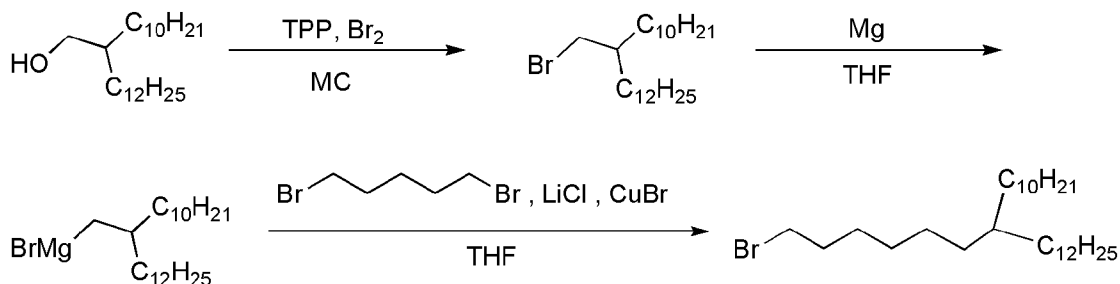
[90] $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 3.44-3.40 (m, 2H), 1.90-1.86 (m, 2H), 1.46-1.13 (m,

65H), 0.91-0.87 (t, 6H)

[91]

[92] **[실시예 2] 11-(6-브로모헥실) 트리코산 (11-(6-bromohexyl)tricosane)의 합성**

[93]



[94] **11-(브로모메틸)트리코산 (11-(bromomethyl)tricosane)의 합성**

[95] 잘 건조시킨 500 mL 삼구 둥근 바닥 플라스크에

트라이페닐포스핀(Triphenylphosphine) (23.72 g, 0.0862 mol)을 MC에 넣고 녹여 준 후 온도를 0°C로 낮추고 브로민(Bromine) (13.84 g, 0.06544 mol)을 드랍핑(dropping)해주고 10분동안 교반하였다. 그리고, MC에 녹인 2-데실테트라데칸-1-올 (2-decyltetradecan-1-ol) (25.5 g, 0.0719 mol)을 드랍핑(dropping)해주고 16시간동안 교반하였다. MC로 추출하고 유기층을 물로 씻어준 다음 $MgSO_4$ 로 건조시킨 후 회전식 증발기를 사용하여 용매를 제거하였다. 헥산으로 용매를 녹여서 유리거르개로 불순물인 고체(트리페닐포스핀 부반응물)를 거르고, 헥산에 녹아나온 물질을 회전식 증발기를 사용하여 용매를 제거하였다. *n*-헥산을 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 목적화합물인 11-(브로모메틸)트리코산을 수득하였다(27.2 g, 75.5 %).

[96] 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 3.47-3.33 (m, 2 H), 1.57-1.53 (d, 1 H), 1.29-1.21 (m, 40 H), 0.91-0.86 (t, 6H)

[97] **11-(6-브로모헥실) 트리코산 (11-(6-bromohexyl)tricosane)의 합성**

[98] 잘 건조시킨 삼구 플라스크에 마그네슘 Mg (6.50 g, 0.268 mol, 1.4 당량)을 넣고 11-(브로모메틸)트리코산 (80.0 g, 0.191 mol, 1 당량)과 THF (270 mL)를 천천히 적가하면서 1시간동안 80°C로 환류시켜 1-(2-데실테트라데실)마그네슘 브로마이드 (1-(2-decyltetradecyl)magnesium bromide) (THF (270 mL) 용액하)를 만들었다(유기금속시약의 제조).

[99] 잘 건조시킨 다른 삼구 플라스크에 1,5-다이브로모펜탄 (110.13 g, 0.478 mol, 2.5 당량), CuBr (0.27 g, 1.915 mmol, 0.01 당량) 및 LiCl (0.162 g, 3.383 mmol, 0.02 당량)를 THF (320 mL)에 녹이고 -10°C를 유지하면서, 앞에 만든 유기금속시약을 천천히 적가하였다. 그 뒤 온도를 상온으로 올려서 16시간동안 교반하였다. 그 후 NH_4Cl 수용액 (50 mL)을 넣고 10분간 교반한 후 에테르와 2M 염산, 10% Na_2CO_3 수용액으로 추출하고, $MgSO_4$ 로 건조하여 회전식 증발기를 사용하여 용매를 제거하였다. 그 후 진공 디스틸레이션을 이용해서 출발물질을 제거한 후

헥산을 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 목적화합물인

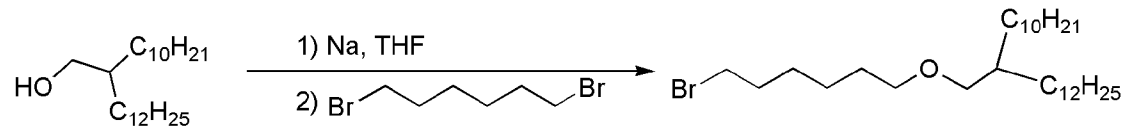
11-(6-브로모헥실)트리코산을 수득하였다(76.25 g, 81.85 %).

[100] $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 3.44-3.40 (m, 2H), 1.90-1.86 (m, 2H), 1.46-1.13 (m, 65H), 0.91-0.87 (t, 6H)

[101]

[102] [실시예 3] 11-((6-브로모헥실옥시)메틸)트리코산
(11-((6-bromohexyloxy)methyl)tricosane)의 합성

[103]



[104] 잘 건조시킨 500 mL 삼구 둥근 바닥 플라스크에 2-데실테트라데칸-1-올 (2-decyltetradecan-1-ol) (30 g, 0.085 mol)을 THF (270 mL)에 녹이고 금속 Na (2.1 g 0.0913 mol)를 넣고 2시간동안 70°C로 환류시켰다. 그리고 1,6-다이브로모헥산(1,6-dibromohexane) (41 g, 0.168 mol)을 천천히 적가하고, 온도를 80°C로 올려서 8시간동안 환류시켰다. 반응이 완료되면, 에테르와 Na_2CO_3 수용액으로 추출하고, 무수 MgSO_4 로 건조시킨 다음, 회전식 증발기를 사용하여 용매를 제거하였다. 컬럼 크로마토그래피로 목적화합물인 11-((6-브로모헥실옥시)메틸)트리코산을 수득하였다(31 g, 70.44 %).

[105] $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 3.45-3.39 (m, 6 H), 1.92-1.86 (m, 4 H), 1.51-1.47 (m, 5H), 1.32-1.27 (m, 40 H), 0.92-0.87 (t, 6H)

산업상 이용가능성

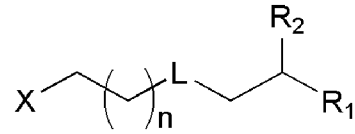
[106] 본 발명은 신규한 알킬 할라이드 화합물 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 알킬 할라이드 화합물은 5개의 탄소로 이루어진 길이가 긴 탄소 사슬의 양 말단 중 한 말단에 할로젠 원자가 치환되고 다른 말단에는 R_1 과 R_2 가 치환되어 있어 유기반도체 재료에 화학식 1의 알킬 할라이드 화합물의 알킬기를 도입시키는 경우 용해도를 증가시키고 소자 특성을 높일 수 있는 모폴리지와 결정성을 얻을 수 있다. 특히 길이가 긴 탄소사슬 및 말단에 치환된 R_1 과 R_2 로 인하여 용해도가 매우 향상되기 때문에 스퍼코팅, 다이 캐스팅, 프린팅 등의 용액공정을 통하여 유기박막트랜지스터를 제작시 저비용으로 대량생산을 가능케 하여 원가절감의 효과를 가질 뿐만 아니라, 필름의 형태 및 결정성을 조절하여 소자 특성을 향상시킬 수 있다.

청구범위

[청구항 1]

하기 화학식 1로 표시되는 알킬 할라이드 화합물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 (C5-C50)알킬, (C5-C50)알콕시, (C5-C50)알콕시카보닐, (C6-C50)아릴 또는 (C6-C50)아릴(C5-C50)알킬이고;

L은 단일결합 또는 O이고;

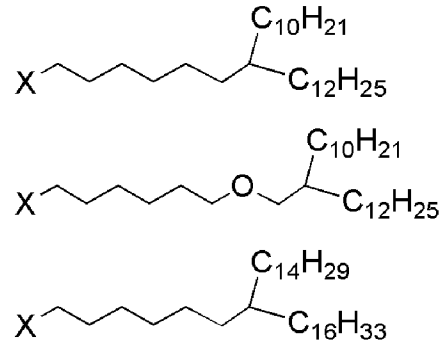
X는 I, Br 또는 Cl이고; 및

n은 2 내지 50의 정수이다.

[청구항 2]

제 1항에 있어서,

하기 화합물로부터 선택되는 알킬 할라이드 화합물.



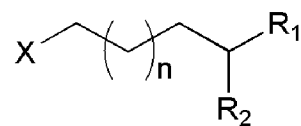
상기 X는 I, Br 또는 Cl이다.

[청구항 3]

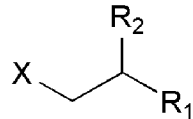
a) 금속 마그네슘과 하기 화학식 2의 모노할라이드 화합물을 반응시켜 하기 화학식 3의 알킬마그네슘할라이드 화합물을 제조한 다음,

b) 상기 제조된 화학식 3의 알킬마그네슘할라이드 화합물을 하기 화학식 4의 다이할라이드 화합물과 금속치환반응(transmetalation reaction)시켜 하기 화학식 1-1의 알킬 할라이드 화합물을 제조하는 방법.

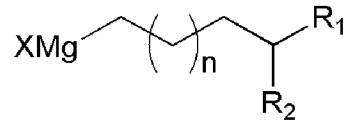
[화학식 1-1]



[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



상기 화학식 1-1, 2, 3 및 4에서, R₁, R₂, X 및 n은 청구항 제1항에서의 정의와 동일하다.

[청구항 4]

제 3항에 있어서,

상기 a)단계의 마그네슘의 사용량은 상기 화학식 2의 모노할라이드 화합물에 대하여 0.5 내지 5 당량인 것을 특징으로 하는 제조방법.

[청구항 5]

제 3항에 있어서,

상기 a)단계의 반응은 25 내지 100°C의 온도에서 실시되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

[청구항 6]

제 3항에 있어서,

상기 b)단계의 화학식 4의 다이할라이드 화합물의 사용량은 화학식 2의 모노할라이드 화합물에 대하여 1 내지 5 당량인 것을 특징으로 하는 제조방법.

[청구항 7]

제 3항에 있어서,

상기 b)단계의 반응은 -10 내지 30 °C의 온도에서 실시되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

[청구항 8]

제 3항에 있어서,

상기 a)단계 및 b)단계의 각 반응은 불활성 반응 매질 중에서 수행되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

[청구항 9]

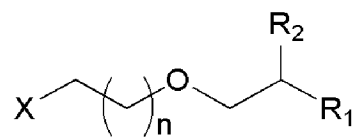
제 3항에 있어서,

b)단계의 금속치환반응은 촉매량의 구리염, 리튬염 또는 이들의 혼합물을 더 포함하여 수행되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

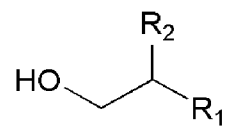
[청구항 10]

금속 나트륨과 하기 화학식 5의 모노올 화합물을 반응시킨 다음, 하기 화학식 4의 다이할라이드 화합물과 반응시켜 하기 화학식 1-2의 알킬 할라이드 화합물을 제조하는 방법.

[화학식 1-2]



[화학식 5]



[화학식 4]



상기 화학식 1-2, 4 및 5에서, R₁, R₂, X 및 n은 청구항 제1항에서의 정의와 동일하다.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/009717**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C07C 19/07(2006.01)i, C07C 19/075(2006.01)i, C07C 19/01(2006.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C 19/07; C07F 5/02; C07F 3/00; C08L 65/00; H01L 51/05; C08G 61/12; H01L 51/30; C07F 5/00; C07F 3/06; C07C 19/075; C07C 19/01

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: alkyl halide, semiconductor, organic electronic device, metal, magnesium

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 101948368 A (CHINESE ACADEMY OF SCIENCE) 19 January 2011 See left chemical formula of claim 1.	1-10
A	US 05473090 A (SMIT, Cornelis J. et al.) 05 December 1995 See the entire document.	1-10
A	US 05245065 A (SMIT, Cornelis J. et al.) 14 September 1993 See the entire document.	1-10
A	KR 10-2011-0098242 A (INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION GYEONGSANG NATIONAL UNIVERSITY) 01 September 2011 See the entire document.	1-10
A	KR 10-2013-0069446 A (INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION GYEONGSANG NATIONAL UNIVERSITY) 26 June 2013 See the entire document.	1-10
A	IL KANG et al., "Record high hole mobility in polymer semiconductors via side-chain engineering", Journal of The American Chemical Society, Vol. 135, pp. 14869-14899, 23 September 2013 See the entire document.	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 DECEMBER 2014 (16.12.2014)

Date of mailing of the international search report

16 DECEMBER 2014 (16.12.2014)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/009717

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	IAIN MEAGER et al., "Photocurrent enhancement from diketopyrrolepyrrole polymer solar cellsthrough alkyl-chain branching point manipulation", Journal of The American Chemical Society, Vol. 135, pp. 11537-11540, 22 July 2013 See the entire document.	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2014/009717

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
CN 101948368 A		NONE	
US 05473090 A	05/12/1995	CA 2138282 A1	20/01/1994
		CA 2138282 C	23/09/2003
		EP 0648215 A1	22/01/1997
		EP 0648215 B1	02/05/1997
		JP 03-334881 B2	15/10/2002
		JP 08-501532 A	20/02/1996
		KR 10-1995-0702198 A	19/06/1995
		WO 94-01438 A1	20/01/1994
US 05245065 A	14/09/1993	US 05245065 A	14/09/1993
KR 10-2011-0098242 A	01/09/2011	NONE	
KR 10-2013-0069446 A	26/06/2013	KR 10-1463397 B1	19/11/2014
		WO 2013-089323 A1	20/06/2013
		WO 2013-089443 A1	20/06/2013
		WO 2013-089444 A2	20/06/2013

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C07C 19/07(2006.01)i, C07C 19/075(2006.01)i, C07C 19/01(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C07C 19/07; C07F 5/02; C07F 3/00; C08L 65/00; H01L 51/05; C08G 61/12; H01L 51/30; C07F 5/00; C07F 3/06; C07C 19/075; C07C 19/01

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 알킬 할라이드, 반도체, 유기전자소자, 금속, 마그네슘

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	CN 101948368 A (중국과학원 상해 유기화학 연구소) 2011.01.19. 청구항 제1항의 왼쪽 화학식 참조.	1-10
A	US 05473090 A (CORNELIS J. SMIT 외 2명) 1995.12.05 전체 문헌 참조.	1-10
A	US 05245065 A (CORNELIS J. SMIT 외 2명) 1993.09.14 전체 문헌 참조.	1-10
A	KR 10-2011-0098242 A (경상대학교산학협력단) 2011.09.01 전체 문헌 참조.	1-10
A	KR 10-2013-0069446 A (경상대학교산학협력단) 2013.06.26 전체 문헌 참조.	1-10
A	IL KANG 외 4명, "Record high hole mobility in polymer semiconductors via side-chain engineering", Journal of The American Chemical Society, Vol. 135, pp. 14869-14899, 2013.09.23. 전체 문헌 참조.	1-10

☒ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2014년 12월 16일 (16.12.2014)

국제조사보고서 발송일

2014년 12월 16일 (16.12.2014)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

 대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

이선화

전화번호 +82-42-481-5603



C (계속). 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	IAIN MEAGER 외 10명, "Photocurrent enhancement from diketopyrrolepyrrole polymer solar cellsthrough alkyl-chain branching point manipulation", Journal of The American Chemical Society, Vol. 135, pp. 11537-11540, 2013.07.22. 전체 문헌 참조.	1-10

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
CN 101948368 A		없음	
US 05473090 A	1995/12/05	CA 2138282 A1 CA 2138282 C EP 0648215 A1 EP 0648215 B1 JP 03-334881 B2 JP 08-501532 A KR 10-1995-0702198 A WO 94-01438 A1	1994/01/20 2003/09/23 1997/01/22 1997/05/02 2002/10/15 1996/02/20 1995/06/19 1994/01/20
US 05245065 A	1993/09/14	US 05245065 A	1993/09/14
KR 10-2011-0098242 A	2011/09/01	없음	
KR 10-2013-0069446 A	2013/06/26	KR 10-1463397 B1 WO 2013-089323 A1 WO 2013-089443 A1 WO 2013-089444 A2	2014/11/19 2013/06/20 2013/06/20 2013/06/20