(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0054136
(43) 공개일자 2015년05월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 19/07 (2006.01) *C07C 19/01* (2006.01)
C07C 19/075 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0136164
(22) 출원일자 2013년11월11일
심사청구일자 2013년11월11일

(71) 출원인
경상대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(72) 발명자
김윤희
경상남도 진주시 평거로 57 들말흥한아파트 110동 1301호
권순기
경상남도 진주시 내동로348번길 10 주공그린빌아파트 101-1103
윤희준
경상남도 진주시 가호로 26 가좌주공2차아파트 212-1405호 (가좌동 660)
(74) 대리인
특허법인 플러스

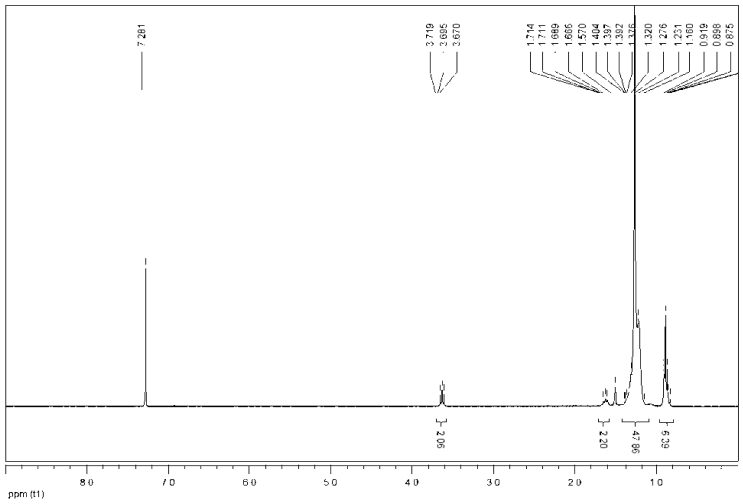
전체 청구항 수 : 총 10 항

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

(57) 요 약

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.

대 표 도 - 도3



이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2012R1A2A2A06047047
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 중견연구자지원사업(핵심연구)
연구과제명 용액 공정에 기반한 고효율의 유기 적층 태양전지의 개발(추가지원-2차년도)
기 여 율 4/5
주관기관 경상대학교
연구기간 2013.09.01 ~ 2014.08.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2012M3A7B4049647
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 나노·소재원천기술개발사업
연구과제명 신유기소재 개발을 위한 비대칭 합성연구
기 여 율 1/5
주관기관 서울대학교 산학협력단
연구기간 2013.09.20 ~ 2014.09.19

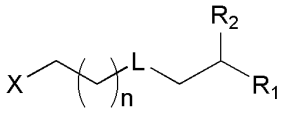
명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 알킬 할라이드 화합물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R_1 및 R_2는 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;

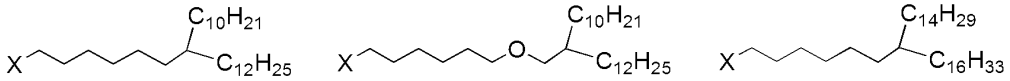
X는 I, Br 또는 Cl이고; 및

n은 2 내지 50의 정수이다.

청구항 2

제 1항에 있어서,

하기 화합물로부터 선택되는 알킬 할라이드 화합물.



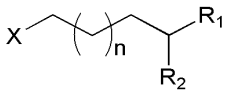
상기 X는 I, Br 또는 Cl이다.

청구항 3

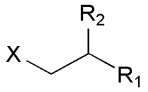
a) 금속 마그네슘과 하기 화학식 2의 모노할라이드 화합물을 반응시켜 하기 화학식 3의 알킬마그네슘할라이드 화합물을 제조한 다음,

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.

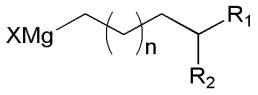
[화학식 1-1]



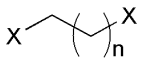
[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



상기 화학식 1-1, 2, 3 및 4에서, R_1, R_2, 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℃의 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 ℃의 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

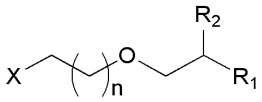
제 3항에 있어서,

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

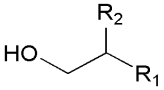
청구항 10

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

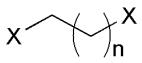
[화학식 1-2]



[화학식 5]



[화학식 4]



상기 화학식 1-2, 4 및 5에서, R_1, R_2, X 및 n은 청구항 제1항에서의 정의와 동일하다.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 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.

배 경 기 술

[0002] 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 전자회로 기판에 용이하게 적용될 수 있다.

[0003] 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.

[0004] 유기박막트랜지스터 소자는 기판, 게이트 전극, 절연막, 채널층, 소스/드레인 전극, 그리고 외부 습기 및 산소 투과를 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.

[0005] 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.

[0006] 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.

[0007] 특히, 고분자 유기반도체를 이용할 경우 용액공정으로 쉽게 박막을 형성할 수 있다는 장점 때문에 저분자 유기

반도체 화합물에 비해 제조 원가가 절감 될 수 있다는 장점을 가지고 있다.

[0008] 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.

[0009] 한편 고분자 유기 반도체 화합물은 OTFT 성능의 중요한 평가척도인 전하이동도가 낮은 단점을 가지고 있으며, 이러한 단점을 극복하기 위해 한국등록특허 제1072477호에 곁사슬에 알킬기가 치환된 티오펜기를 도입한 고분자 유기반도체 화합물을 개시하고 있다.

[0010] 그러나 여전히 저분자 유기반도체가 가지는 장점인 높은 전하이동도와 낮은 점멸비를 가지면서도 제조공정이나 비용면에서 유리하고 용액공정이 가능한 고분자 유기반도체에 대한 개발이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제1072477호

비특허문헌

[0012] (비특허문헌 0001) J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 20130-20133

(비특허문헌 0002) J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 20025-20028

(비특허문헌 0003) J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 2338-2349

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 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 할로겐 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.

[0014] 따라서, 본 발명은 유기반도체 재료에 적용되어 용해도 및 소자특성을 향상시켜 줄 수 있는 신규한 알킬 할라이드 화합물 및 이의 제조방법을 제공하는데 목적이 있다.

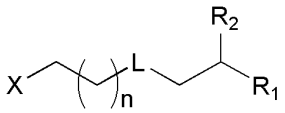
과제의 해결 수단

[0015] 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.

[0016] 이하 본 발명을 상세히 설명한다.

[0017] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 알킬 할라이드 화합물을 제공한다.

[0018] [화학식 1]

[0019] 

[0020] 상기 화학식 1에서,

[0021] R_1 및 R_2는 서로 독립적으로 (C5-C50)알킬, (C5-C50)알콕시, (C5-C50)알콕시카보닐, (C6-C50)아릴 또는 (C6-C50)아릴(C5-C50)알킬이고;

[0022] L은 단일결합 또는 O이고;

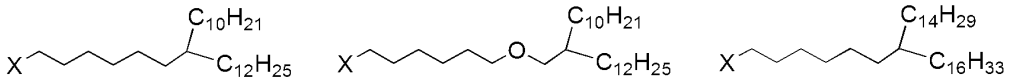
[0023] X는 I, Br 또는 Cl이고; 및

[0024] n은 2 내지 50의 정수이다.

[0025] 또한, 본 발명의 화학식 1의 알킬 할라이드 화합물은 1번 탄소에 할로겐이 치환되어 있고 (n+3)번 탄소에 R_1과 R_2가 치환된 구조를 특징으로 한다. 종래의 3번 탄소에 R_1과 R_2가 치환된 구조에 비해 적어도 5개의 탄소로 이루어진 길이가 긴 탄소 사슬의 양 말단 중 한 말단에 할로겐 원자가 치환되고 다른 말단에는 R_1과 R_2가 치환되어 있어 유기반도체 재료에 화학식 1의 알킬 할라이드 화합물의 알킬기를 도입시키는 경우 용해도를 증가시키고 소자 특성을 높일 수 있는 모폴리지와 결정성을 얻을 수 있다.

[0026] 본 발명의 화학식 1의 알킬 할라이드 화합물에서 바람직하게 상기 R_1 및 R_2는 각각 독립적으로 (C5-C50)알킬 또는 (C6-C50)아릴(C5-C50)알킬이며, 유기반도체 재료에 도입되어 향상된 용해도와 우수한 모폴로지 및 결정성을 얻기 위한 측면에서 상기 R_1 및 R_2의 탄소수의 합이 20개 이상인 선형 알킬이 경우가 보다 바람직하다.

[0027] 구체적으로 본 발명에 따른 화학식 1의 알킬 할라이드 화합물은 다음 화합물로 나타낼 수 있으나 이에 한정이 있는 것은 아니다.

[0028] 

[0029] 상기 X는 I, Br 또는 Cl이다.

[0030] 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 R_1과 R_2로 인하여 용해도가 매우 향상되기 때문에 스핀코팅, 다이 캐스팅, 프린팅 등의 용액공정을 통하여 유기박막트랜지스터를 제작시 저비용으로 대량생산을 가능케 하여 원가절감의 효과를 가진다.

[0031] 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 향상 시킬 수 있다. 구체적으로는 유기반도체 재료간의 높은 배열성과 결정성을 가짐과 동시에 깍지낌 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 향상 시킬 수 있다.

[0032] 또한, 본 발명은 화학식 1로 표시되는 알킬 할라이드 화합물의 제조방법을 제공한다.

[0033] 본 발명은 보다 간단하면서도 공업적으로 적용이 용이한 알킬 할라이드 화합물을 제조하는 방법을 제공하는 것

이다.

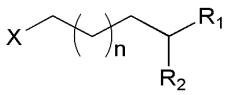
[0034] 상기 화학식 1로 표시되는 알킬 할라이드 화합물을 제조하기 위한 방법은 L에 따라 두 가지의 방법이 있다.

[0035] 한가지 방법은 L이 단일결합인 알킬 할라이드 화합물의 제조방법으로, 하기의 단계를 포함한다:

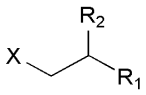
[0036] a) 금속 마그네슘과 하기 화학식 2의 모노할라이드 화합물을 반응시켜 하기 화학식 3의 알킬마그네슘할라이드 화합물을 제조하는 단계; 및

[0037] 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.

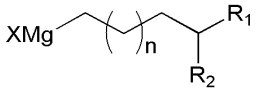
[0038] [화학식 1-1]

[0039] 

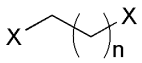
[0040] [화학식 2]

[0041] 

[0042] [화학식 3]

[0043] 

[0044] [화학식 4]

[0045] 

[0046] 상기 화학식 1-1, 2, 3 및 4에서,

[0047] R_1 및 R_2는 서로 독립적으로 (C5-C50)알킬, (C5-C50)알콕시, (C5-C50)알콕시카보닐, (C6-C50)아릴 또는 (C6-C50)아릴(C5-C50)알킬이고;

[0048] L은 단일결합 또는 O이고;

[0049] X는 I, Br 또는 Cl이고; 및

[0050] n은 2 내지 50의 정수이다.

[0051] 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.

[0052] 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 진행되면 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℃이고, 바람직하기로는 50 내지 80 ℃에서 수행한다.

[0053] 상기 a)단계의 반응은 불활성 반응 매질 중에서 수행되며, 상기 불활성 반응 매질은 디에틸에테르, 테트라하이

드로푸란, 2-메틸테트라하이드로푸란, t-부틸-메틸에테르, 디이소프로필에테르, 디페닐에테르 메틸렌클로라이드, 1,2-디메톡시에탄 또는 비스(2-메톡시에틸)에테르 또는 이들의 임의의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

[0054] 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 ℃의 온도에서 실시하는 것이 바람직하다.

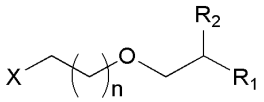
[0055] 또한, 상기 b)단계의 반응은 촉매량의 구리염, 리튬염 또는 이들의 혼합물을 더 포함하여 수행될 수 있으며, 촉매량의 구리염, 리튬염 또는 이들의 혼합물은 상기 금속치환반응에서 보다 수율을 향상시키고 금속치환반응이 잘 일어날 수 있도록 돕는 촉매 역할을 한다. 바람직하게는 브롬화구리(CuBr)와 염화리튬(LiCl)을 사용한다.

[0056] 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.

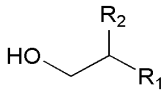
[0057] 상기 반응이 완결되면 반응용액에 산을 가하고 유기용매로 추출한 후 농축하고 컬럼 정제하여 상기 화학식 1-1의 알킬 할라이드 화합물을 수득한다. 이때 사용되는 산으로 황산, 염산, 초산 등이 있으며, 상기 추출용매로는 에틸아세테이트, 에테르, 벤젠, 톨루엔, 니트로벤젠, 메틸렌클로라이드, 클로로포름 등을 사용할 수 있다.

[0058] 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.

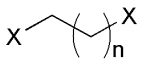
[0059] [화학식 1-2]

[0060] 

[0061] [화학식 5]

[0062] 

[0063] [화학식 4]

[0064] 

[0065] 상기 화학식 1-2, 4 및 5에서, R_1 및 R_2는 서로 독립적으로 (C5-C50)알킬, (C5-C50)알콕시, (C5-C50)알콕시카보닐, (C6-C50)아릴 또는 (C6-C50)아릴(C5-C50)알킬이고;

[0066] L은 단일결합 또는 O이고;

[0067] X는 I, Br 또는 Cl이고; 및

[0068] n은 2 내지 50의 정수이다.

[0069] 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.

[0070] 상기 반응이 완결되면 반응용액을 유기용매로 추출한 후 농축하고 컬럼 정제하여 상기 화학식 1-1의 알킬 할라

이드 화합물을 수득한다. 상기 추출용매로는 에틸아세테이트, 에테르, 벤젠, 톨루엔, 니트로벤젠, 메틸렌클로라이드, 클로로포름 등을 사용할 수 있다.

발명의 효과

[0071] 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 할로겐 원자가 치환되고 다른 말단에는 R_1과 R_2가 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_1과 R_2로 인하여 용해도가 매우 향상되기 때문에 스핀코팅, 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.

도면의 간단한 설명

[0072] 도 1은 실시예 1에서 제조된 15-(브로모메틸)헨트리아콘탄의 ^{1}H-NMR데이터이다.

도 2는 실시예 1에서 제조된 15-(6-브로모헥실)헨트리아콘탄의 ^{1}H-NMR데이터이다.

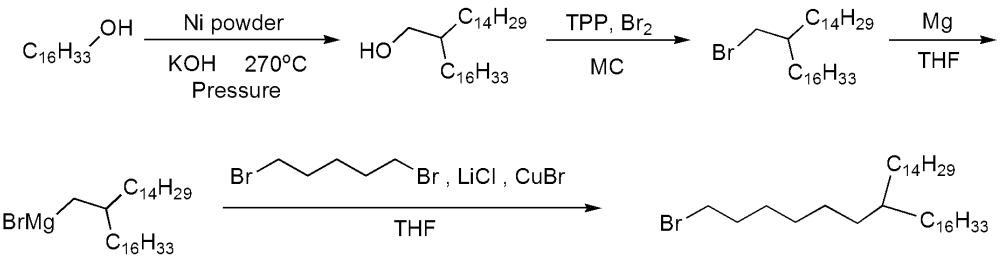
도 3은 실시예 2에서 제조된 11-(6-브로모헥실)트리코산의 ^{1}H-NMR데이터이다.

도 4는 실시예 3에서 제조된 11-((6-브로모헥실옥시)메틸)트리코산의 ^{1}H-NMR데이터이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0073] 이하, 본 발명을 구체적인 실시예를 들어 상세히 설명하기로 하되, 본 발명이 하기 실시예로만 한정되는 것은 아니다.

[0074] **[실시예 1] 15-(6-브로모헥실)헨트리아콘탄 (15-(6-bromohexyl)hentriacontane)의 합성**



[0075]

[0076] **2-테트라데실옥타데칸-1-올 (2-tetradecyloctadecan-1-ol)의 합성**

[0077] 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°C로 올렸다. 질소 기류 하에서 1 시간 동안 교반한 다음, 단순증류관(simple distillation)을 이용해 물을 제거하였다. 3시간동안 온도를 250°C로 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%).

[0078] ^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 4.86-4.85 (s, 1 H), 3.67-3.53 (m, 2 H), 1.58-155 (d, 1 H), 1.28-1.21 (m, 56 H), 0.91-0.87 (t, 6H)

[0079] **15-(브로모메틸)헨트리아콘탄 (15-(bromomethyl)hentriacontane)의 합성**

[0080] 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 유리거르게로 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%). [도 1]

[0081] ^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 3.67-3.53 (m, 2 H), 1.58-155 (d, 1 H), 1.28-1.21 (m, 56 H), 0.91-0.87 (t, 6H)

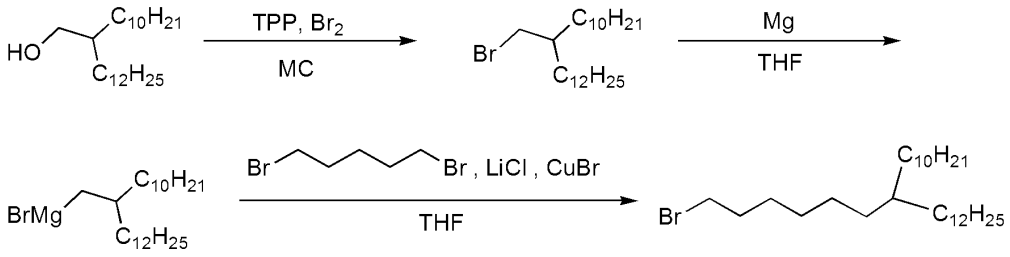
[0082] **15-(6-브로모헥실)헨트리아콘탄 (15-(6-bromohexyl)hentriacontane)의 합성**

[0083] 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).

[0084] 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%). [도 2]

[0085] ^{1}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)

[0086] **[실시예 2] 11-(6-브로모헥실) 트리코산 (11-(6-bromohexyl)tricosane)의 합성**



[0087]

[0088] **11-(브로모메틸)트리코산 (11-(bromomethyl)tricosane)의 합성**

[0089] 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 유리거르게로 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 %).

[0090] ^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 3.47-3.33 (m, 2 H), 1.57-153 (d, 1 H), 1.29-1.21 (m, 40 H), 0.91-0.86 (t, 6H)

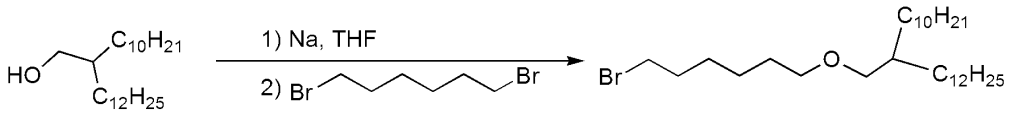
[0091] **11-(6-브로모헥실) 트리코산 (11-(6-bromohexyl)tricosane)의 합성**

[0092] 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).

[0093] 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 %). [도 3]

[0094] ^{1}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)

[0095] **[실시예 3] 11-((6-브로모헥실옥시)메틸)트리코산 (11-((6-bromohexyloxy)methyl)tricosane)의 합성**

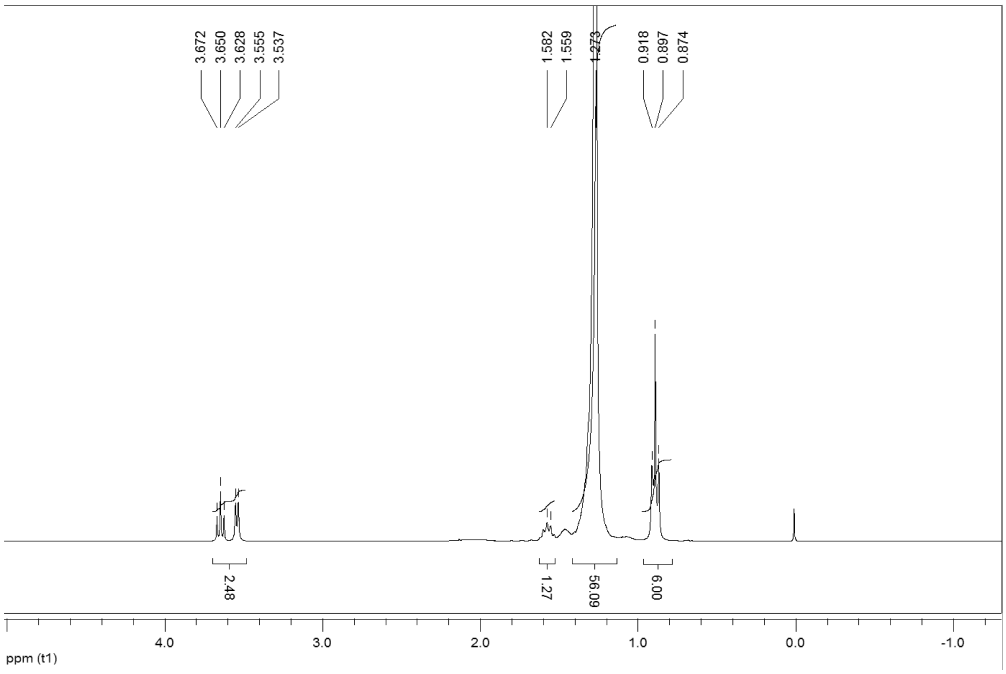
[0096] 

[0097] 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 %). [도 4]

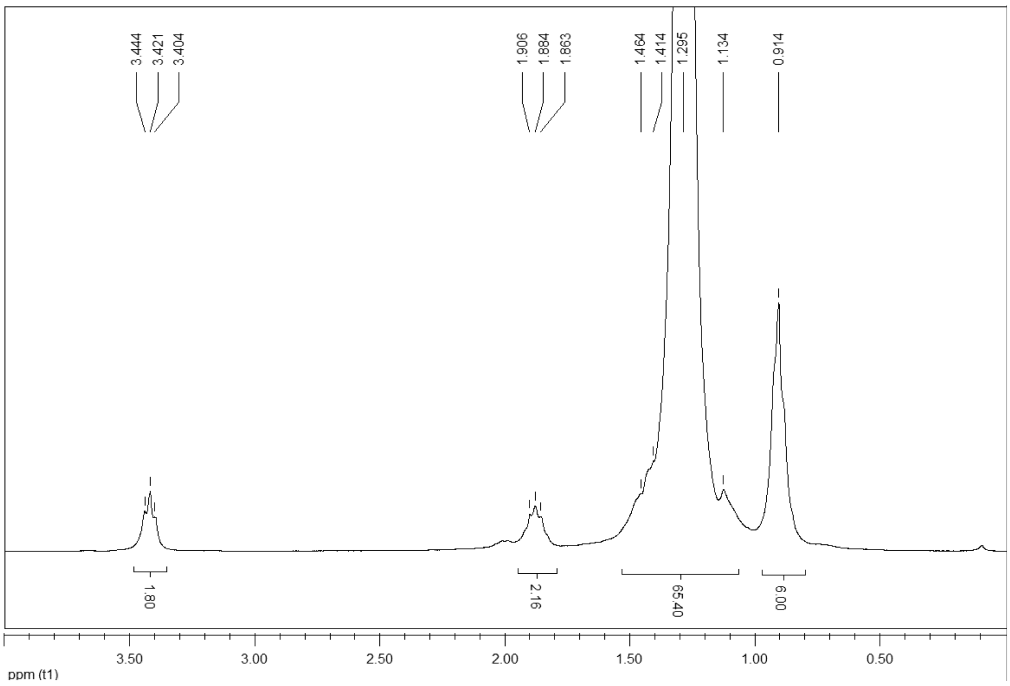
[0098] ^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 3.45-3.39 (m, 6 H), 1.92-186 (m, 4 H), 1.51-1.47 (m, 5H), 1.32-1.27 (m, 40 H), 0.92-0.87 (t, 6H)

도면

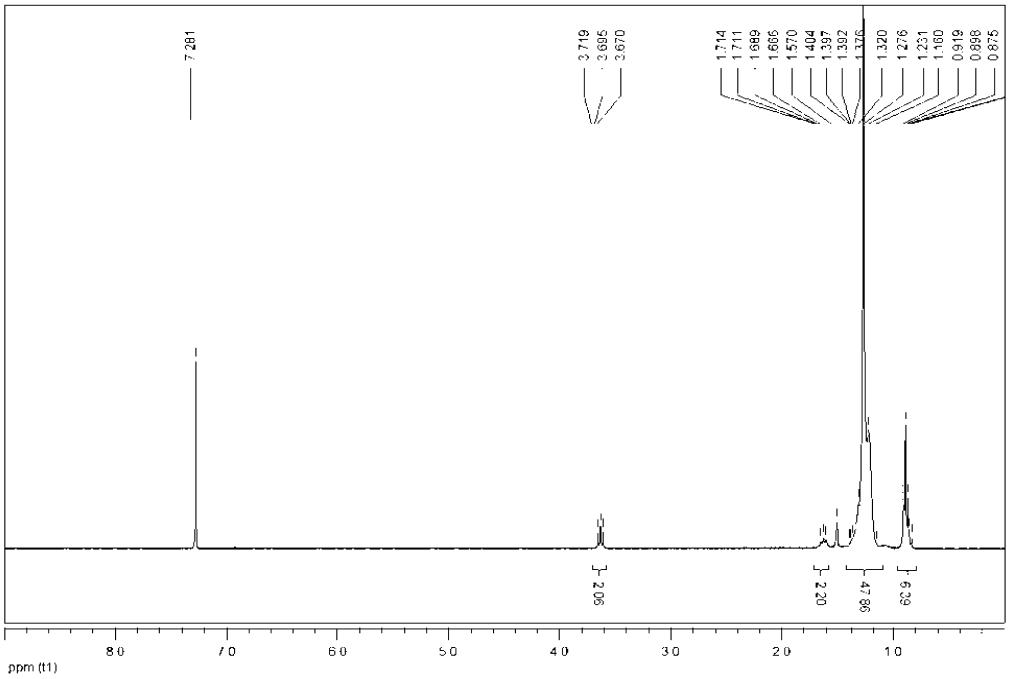
도면1


3.672
3.650
3.628
3.555
3.537
1.582
1.559
1.273
0.918
0.897
0.874
2.48
1.27
56.09
6.00
4.0
3.0
2.0
1.0
0.0
-1.0
ppm (t1)

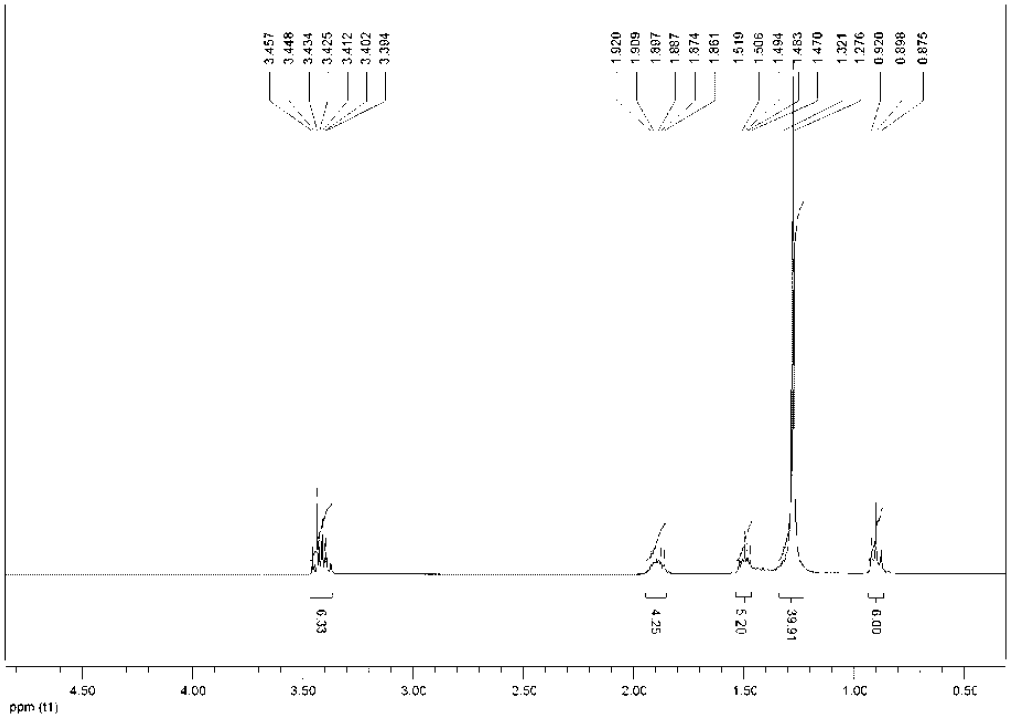
도면2


3.444
3.421
3.404
1.906
1.884
1.863
1.464
1.414
1.295
1.134
0.914
1.80
2.16
65.40
6.00
3.50
3.00
2.50
2.00
1.50
1.00
0.50
ppm (t1)

도면3


7.281
3.719
3.695
3.670
1.714
1.711
1.689
1.685
1.570
1.404
1.397
1.392
1.376
1.320
1.276
1.231
1.160
0.919
0.898
0.875
2.06
2.20
47.86
6.39
8.0
7.0
6.0
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
ppm (t1)

도면4


3.457
3.448
3.434
3.425
3.412
3.402
3.394
1.920
1.909
1.897
1.887
1.874
1.861
1.519
1.506
1.494
1.483
1.470
1.321
1.276
0.920
0.898
0.875
6.33
4.25
5.20
39.91
6.00
4.50
4.00
3.50
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
ppm (t1)