



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년01월13일
(11) 등록번호 10-2065710
(24) 등록일자 2020년01월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 5/28 (2006.01) C08K 5/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08K 5/28 (2013.01)
C08K 5/0016 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0056713
(22) 출원일자 2018년05월17일
심사청구일자 2018년05월17일
(65) 공개번호 10-2019-0131823
(43) 공개일자 2019년11월27일
(56) 선행기술조사문헌
JP2013512986 A*
Chem. Mater. 1994, Vol.6, pp.1822-1829*
JP59180542 A
US20150179947 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국교통대학교 산학협력단
충청북도 충주시 대소원면 대학로 50
(72) 발명자
이지훈
충청북도 충주시 연수동산로 26, 101동 1104호(연수동, 연수힐스테이트)
신성준
충청북도 충주시 연원3길 31-1(연수동)
최용선
경기도 평택시 서탄면 금암1길 53-8
(74) 대리인
특허법인충현

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 이흥재

(54) 발명의 명칭 **많은 가교 작용기를 가지는 아지드 유형의 가교제**

(57) 요약

본 발명은 아지드기를 가지는 광가교 결합제(가교제)에 관한 것으로, 보다 상세하게는 아지드 유형의 가교제를 제조함에 있어서 가교 작용기 수를 증가시켜 광가교 효율을 높이는데 효과적인 가교제에 관한 것이다.

본 발명의 여러 구현예에 따르면, 불순물로 작용할 수 있는 광가교 개시제의 양을 현저히 줄이면서도 가교 효율이 높은 가교제를 제공할 수 있다.

또한, 상기 가교제는 전자소자 분야에서 활발히 연구되고 있는 용액 공정에서의 가교 효율이 뛰어날 뿐만 아니라 충분한 용매 저항성을 유지할 수 있어 다양한 소자 분야에 응용이 가능한 효과를 나타낸다.

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10067715

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 산업소재핵심기술개발

연구과제명 고효율 적층구조 OLED를 위한 연속 인쇄 공정용 가교형 유기 소재 기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 (주)알파캠

연구기간 2016.09.01 ~ 2021.08.31

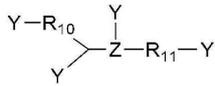
명세서

청구범위

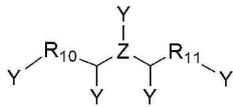
청구항 1

하기 화학식 2 내지 5 중 어느 하나로 표시되는 것을 특징으로 하는 가교제:

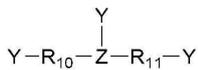
[화학식 2]



[화학식 3]



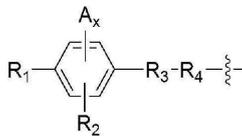
[화학식 4]



[화학식 5]



상기 화학식 2 내지 5에 있어서,



상기 Y는 이고,

상기 R₁은 수소원자 또는 아지드기이고,

상기 A는 수소원자 또는 할로젠기이며,

상기 R₂는 수소원자 또는 C1 내지 C6의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기이고,

상기 R₃는 산소원자, 질소원자, 황원자, 에스터기, 아마이드기, 카보닐기, 에터기, 싸이오에터기 및 싸이오에스터기 중에서 선택되며,

상기 R₄는 원자가결합, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10의 알킬아민기 및 -R₇-R₈- 중에서 선택되고,

상기 R₇ 및 R₈은 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 원자가결합, C1 내지 C10의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기, 에스터기, 아마이드기, 카보닐기, 에터기, 싸이오에터기 및 싸이오에스터기 중에서 선택되며,

상기 R₁₀ 및 R₁₁은 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 원자가결합, 또는 C1 내지 C10의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기이고,

상기 Z는 원자가결합, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20의 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C20의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C20의 헤테로아릴기 및 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20의 알킬아민기 중에서 선택되며,

상기 n= 3 내지 6의 정수, x= 1 내지 3의 정수이다.

청구항 2

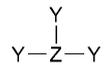
삭제

청구항 3

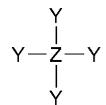
제1항에 있어서,

상기 화학식 5로 표시되는 가교제는 하기 화학식 6 내지 8 중에서 선택된 어느 하나로 표시되는 것을 특징으로 하는 가교제:

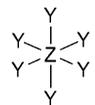
[화학식 6]



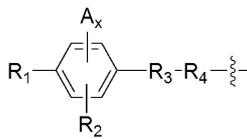
[화학식 7]



[화학식 8]



상기 화학식 6 내지 8에 있어서,



상기 Y는 이고,

상기 R₁은 수소원자 또는 아지드기이고,

상기 A는 수소원자 또는 할로젠기이며,

상기 R₂는 수소원자 또는 C1 내지 C6의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기이고,

상기 R₃는 산소원자, 질소원자, 황원자, 에스터기, 아마이드기, 카보닐기, 에터기, 싸이오에터기 및 싸이오에스터기 중에서 선택되며,

상기 R₄는 원자가결합, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10의 알킬아민기 및 -R₇-R₈- 중에서 선택되고,

상기 R₇ 및 R₈은 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 원자가결합, C1 내지 C10의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기, 에스터기, 아마이드기, 카보닐기, 에터기, 싸이오에터기 및 싸이오에스터기 중에서 선택되며,

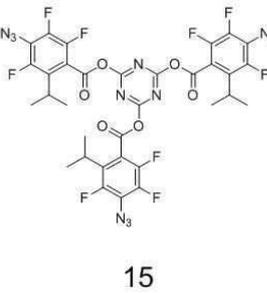
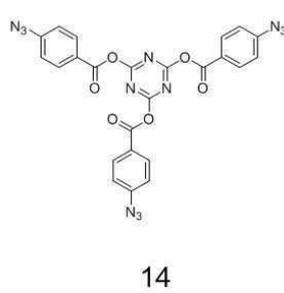
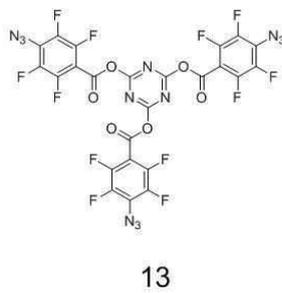
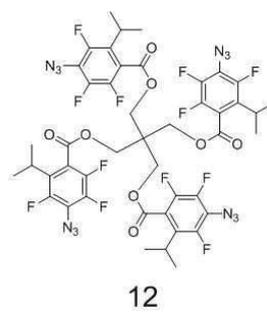
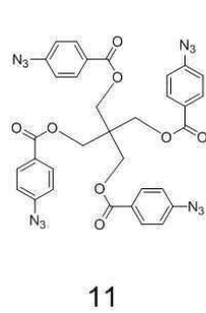
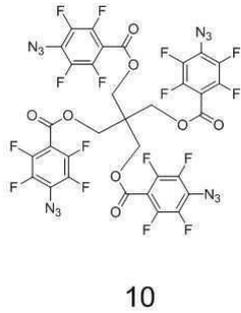
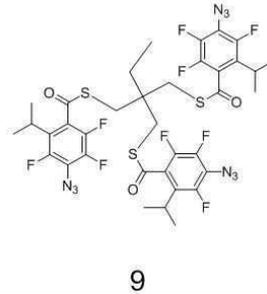
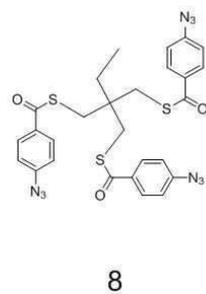
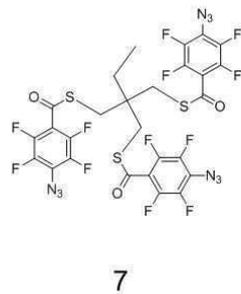
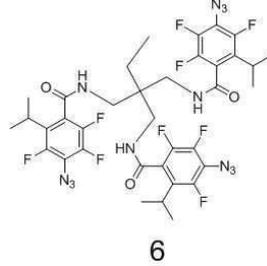
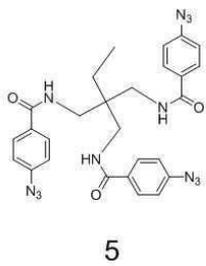
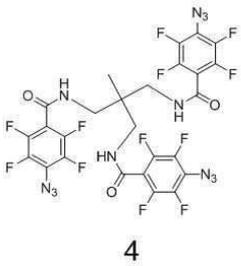
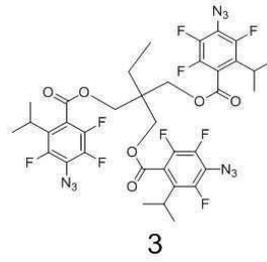
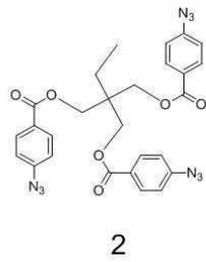
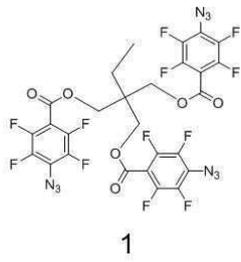
상기 Z는 원자가결합, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20의 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C20의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C20의 헤테로아릴기 및 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20의 알킬아민기 중에서 선택되고,

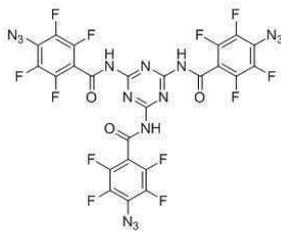
상기 x= 1 내지 3의 정수이다.

청구항 4

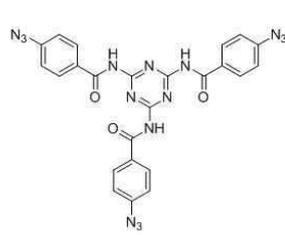
제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 가교제는 하기 화합물 1 내지 52 중에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 가교제:

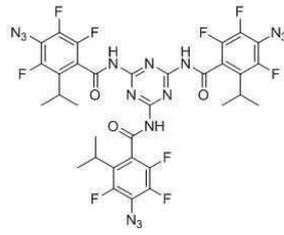




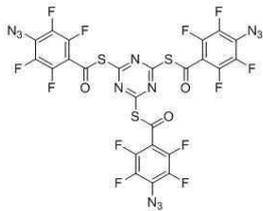
16



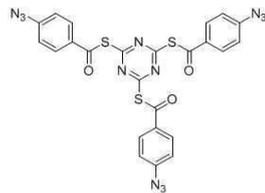
17



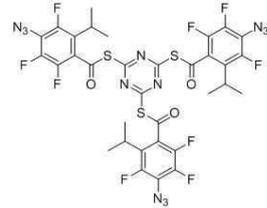
18



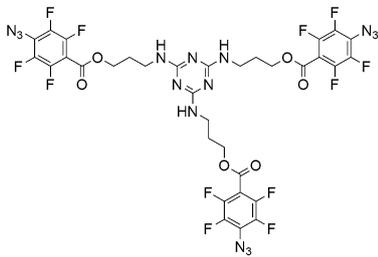
19



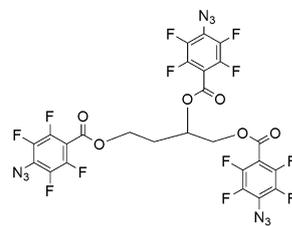
20



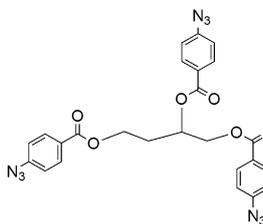
21



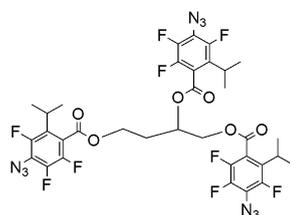
22



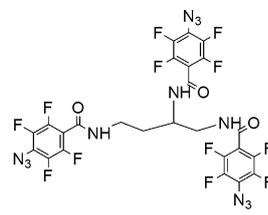
23



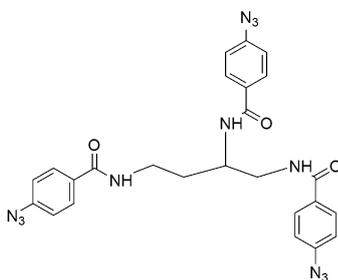
24



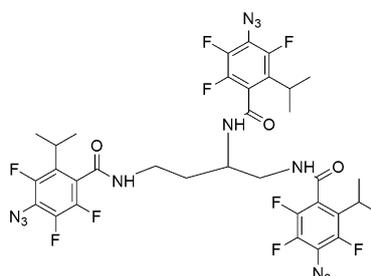
25



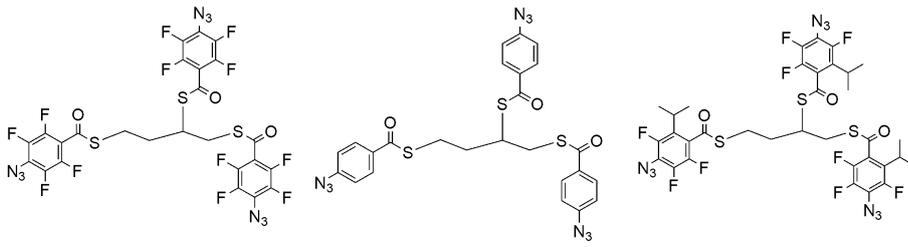
26



27



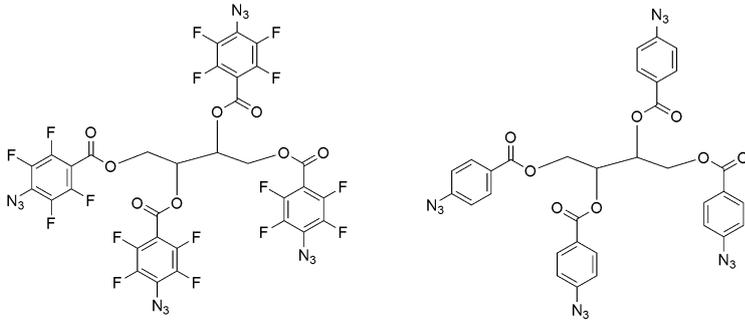
28



29

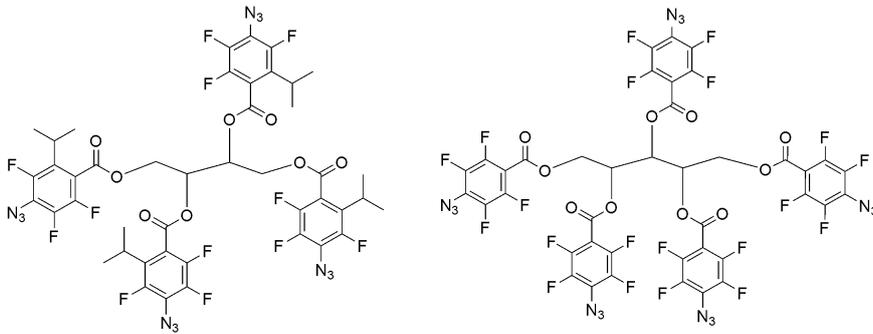
30

31



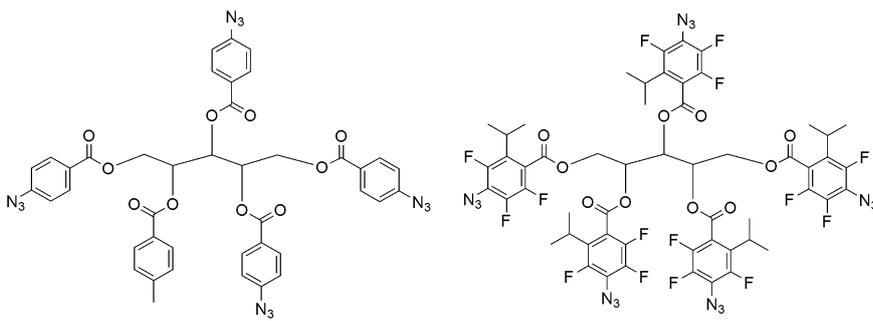
32

33



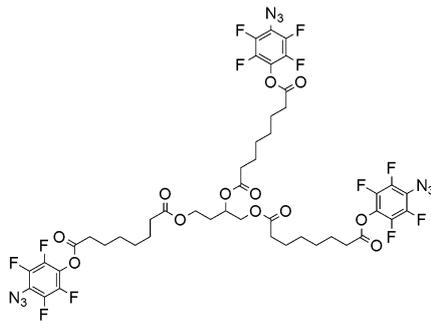
34

35

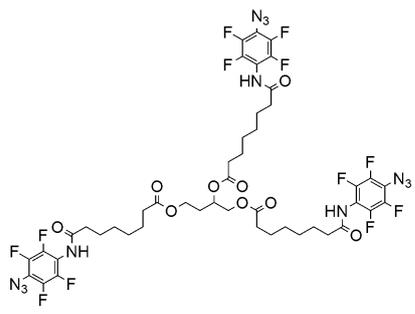


36

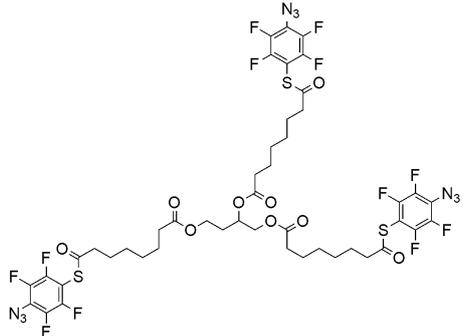
37



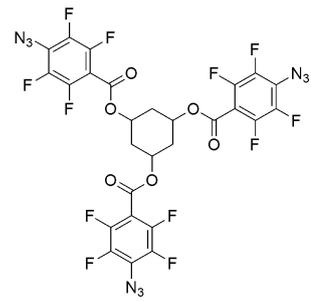
38



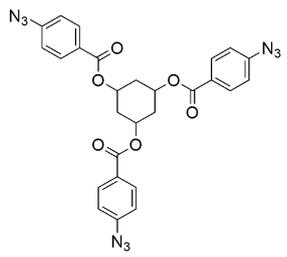
39



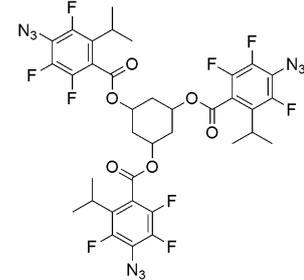
40



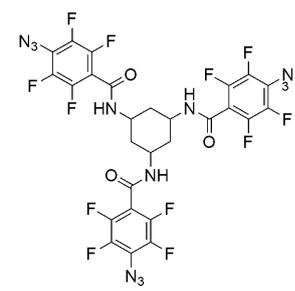
41



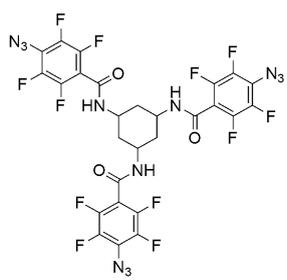
42



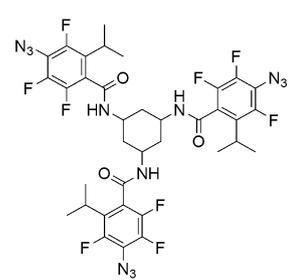
43



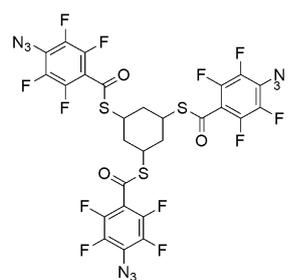
44



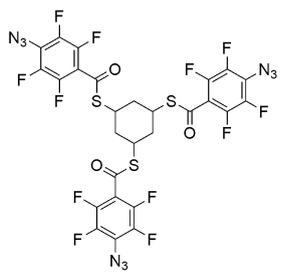
45



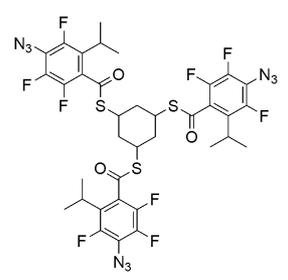
46



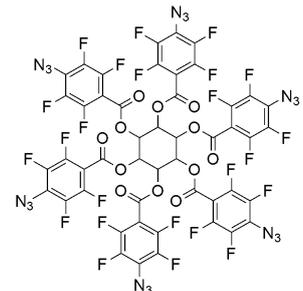
47



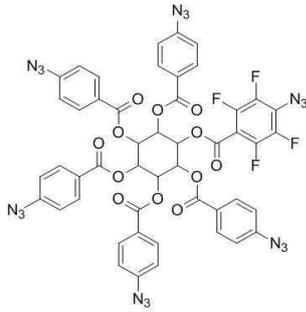
48



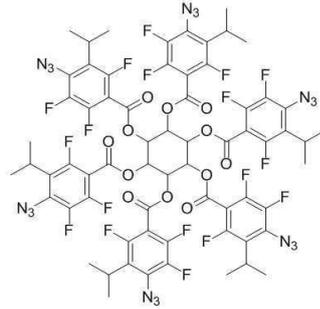
49



50



51



52

청구항 5

제1항, 제3항 및 제4항 중 어느 한 항에 따른 가교제; 및 용매를 포함하는 용액.

청구항 6

제1항, 제3항 및 제4항 중 어느 한 항에 따른 가교제를 포함하는 유기막.

청구항 7

제1항, 제3항 및 제4항 중 어느 한 항에 따른 가교제를 포함하는 유기 전자소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 아지드기를 가지는 광가교 결합제(가교제)에 관한 것으로, 보다 상세하게는 아지드 유형의 가교제를 제조함에 있어서 가교 작용기 수를 증가시켜 광가교 효율을 높이는데 효과적인 가교제에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기 전자소자의 용액 공정에 대한 연구는 기존 진공증착 공정 대비 재료 사용효율이 높고 장비비용이 낮아 제품의 공정단가를 낮출 수 있는 공정이 가능하다는 장점 때문에 많은 연구가 진행 되어지고 있는 분야이다.

[0003] 하지만 대부분의 OLED(Organic Light Emitting Diodes), OTFT(Organic Thin-film Transistor), 태양전지와 같은 유기 전자소자들은 높은 소자 구동 효율, 소자 구동 안정성을 위하여 다층막 구조를 이용하고 있고, 기존의 진공 증착 공정은 이러한 유기막 다층구조를 형성하는 데에 유리한 공정이라 할 수 있지만 용액 공정은 다층막 구조를 형성하는데에는 하부막 침식과 같은 문제점이 있어 공정 적용이 어렵다. 이미 형성된 유기막 위에 상부막 형성 시 상부막에 사용되는 용매가 하부막을 용해시키거나 하부막에 침투하여 하부막을 손상시킬 수 있는 문제점을 해결해야만 용액 공정을 이용하여 다층막 구조의 유기 전자소재를 만들 수 있다. 이를 해결할 수 있는 방법으로 가교형 재료를 이용하여 하부막을 열가교 또는 광가교를 이용하여 하부막을 가교시켜 용매에 대한 저항성을 증가시키는 방법이 있으며, 이 중 광가교의 경우 열가교보다 공정 시간이 상대적으로 짧아 양산화 공정에 유리한 장점이 있다.

[0004] 하지만 광가교에 사용되는 광개시제가 유기 전자재료에 있어서 불순물로 작용할 수 있으며, 유기 전자소재를 사용하는 소자들은 순도가 소자의 안정성에 직접적인 영향을 끼치기 때문에 소량의 양으로도 높은 용매 저항성을

확보할 수 있는 가교효율이 높은 광개시제를 사용해야 한다. 뿐만 아니라, 종래의 아지드계 가교제는 최대 두 개의 아지드기를 포함하여 가교 효율 향상에 한계가 있다는 문제점이 있다.

[0005] 따라서, 본 발명은 상술한 장점을 가진 아지드 유형의 광가교제에 보다 많은 수의 가교 작용기를 도입하여 가교 특성을 더욱 향상시켜 적은 농도 만으로도 높은 용매 저항성을 확보할 수 있는 가교제를 제공하고자 하는 것이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제1754044호

발명의 내용

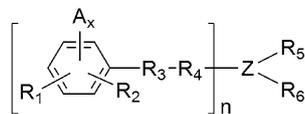
해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 현재 전자소자 분야에서 활발히 연구되고 있는 용액 공정에서의 가교 효율이 높은 새로운 아지드 형태의 광가교 화합물을 개발하여, 불순물로 작용할 수 있는 광가교 개시제의 양을 줄이면서 용액 공정에서의 충분한 용매 저항성을 유지할 수 있는 가교제를 제공하고자 하는 것이다.

과제의 해결 수단

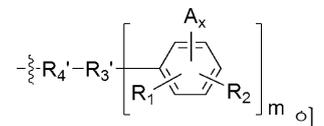
[0008] 본 발명의 대표적인 일 측면에 따르면, 하기 화학식 1로 표시되는 가교제에 관한 것이다.

[0009] [화학식 1]



[0010] [0011] 상기 화학식 1에서,

[0012] 상기 A, R₁ 및 R₂는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 수소원자, 할로젠기, C1 내지 C10의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기 및 아지드기 중에서 선택되고,



[0013] 상기 R₅ 및 R₆는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 원자가결합, 수소원자, 또는

[0014] 상기 R₃ 및 R_{3'}는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 산소원자, 질소원자, 황원자, 에스터기, 아마이드기, 카보닐기, 에터기, 싸이오에터기 및 싸이오에스터기 중에서 선택되고,

[0015] 상기 R₄ 및 R_{4'}는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 원자가결합, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10의 알킬아민기 및 -R₇-R₈-R₉- 중에서 선택되며,

[0016] 상기 R₇, R₈ 및 R₉는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로, 원자가결합, C1 내지 C10의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기, 에스터기, 아마이드기, 카보닐기, 에터기, 싸이오에터기 및 싸이오에스터기 중에서 선택되고,

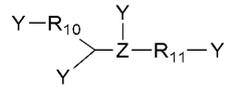
[0017] 상기 Z는 원자가결합, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C20 아릴기, 치환 또는 비치

환된 C5 내지 C20 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬아민기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴아민기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 헤테로아릴아민기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴실릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C5 내지 C20 헤테로아릴실릴기이며,

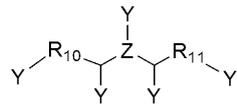
[0018] 상기 n= 3 내지 6의 정수, m= 1 내지 2의 정수, x= 1 내지 3의 정수이다.

[0019] 상기 화학식 1로 표시되는 가교제는 하기 화학식 2 내지 5 중 어느 하나로 표시되는 것이 바람직하다.

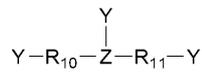
[0020] [화학식 2]



[0022] [화학식 3]



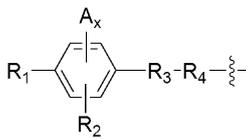
[0024] [화학식 4]



[0026] [화학식 5]



[0028] 상기 화학식 2 내지 5에 있어서,



[0029] 상기 Y는 이고,

[0030] 상기 R₁은 수소원자 또는 아지드기이고,

[0031] 상기 A는 수소원자 또는 할로젠기이며,

[0032] 상기 R₂는 수소원자 또는 C1 내지 C6의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기이고,

[0033] 상기 R₃는 산소원자, 질소원자, 황원자, 에스테르기, 아마이드기, 카보닐기, 에터기, 싸이오에터기 및 싸이오에스테르기 중에서 선택되며,

[0034] 상기 R₄는 원자가결합, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10의 알킬아민기 및 -R₇-R₈- 중에서 선택되고,

[0035] 상기 R₇ 및 R₈은 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 원자가결합, C1 내지 C10의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기, 에스테르기, 아마이드기, 카보닐기, 에터기, 싸이오에터기 및 싸이오에스테르기 중에서 선택되며,

[0036] 상기 R₁₀ 및 R₁₁은 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 원자가결합, 또는 C1 내지 C10의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기이고,

[0037] 상기 Z는 원자가결합, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20의 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C20의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C20의 헤테로아릴기 및 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20의 알킬아민기 중에서 선택되며,

[0038] 상기 n= 3 내지 6의 정수, x= 1 내지 3의 정수이다.

[0039] 상기 화학식 5로 표시되는 가교제는 하기 화학식 6 내지 8 중에서 선택된 어느 하나로 표시되는 것이 바람직하다.

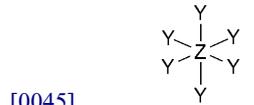
[0040] [화학식 6]



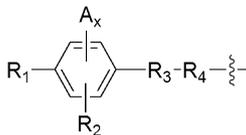
[0042] [화학식 7]



[0044] [화학식 8]



[0046] 상기 화학식 6 내지 8에 있어서,



[0047] 상기 Y는 이고,

[0048] 상기 R₁은 수소원자 또는 아지드기이고,

[0049] 상기 A는 수소원자 또는 할로젠기이며,

[0050] 상기 R₂는 수소원자 또는 C₁ 내지 C₆의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기이고,

[0051] 상기 R₃는 산소원자, 질소원자, 황원자, 에스터기, 아마이드기, 카보닐기, 에터기, 싸이오에터기 및 싸이오에스터기 중에서 선택되며,

[0052] 상기 R₄는 원자가결합, 치환 또는 비치환된 C₁ 내지 C₁₀의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁ 내지 C₁₀의 알킬아민기 및 -R₇-R₈- 중에서 선택되고,

[0053] 상기 R₇ 및 R₈은 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 원자가결합, C₁ 내지 C₁₀의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기, 에스터기, 아마이드기, 카보닐기, 에터기, 싸이오에터기 및 싸이오에스터기 중에서 선택되며,

[0054] 상기 Z는 원자가결합, 치환 또는 비치환된 C₁ 내지 C₂₀의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₃ 내지 C₂₀의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₃ 내지 C₂₀의 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₅ 내지 C₂₀의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C₅ 내지 C₂₀의 헤테로아릴기 및 치환 또는 비치환된 C₁ 내지 C₂₀의 알킬아민기 중에서 선택되고,

[0055] 상기 x= 1 내지 3의 정수이다.

[0056] 본 발명의 다른 대표적인 일 측면에 따르면, 상기 가교제; 및 용매를 포함하는 용액에 관한 것이다.

[0057] 본 발명의 또 다른 대표적인 일 측면에 따르면, 상기 가교제를 포함하는 유기막에 관한 것이다.

[0058] 본 발명의 또 다른 대표적인 일 측면에 따르면, 상기 가교제를 포함하는 유기 전자소자에 관한 것이다.

발명의 효과

[0059] 본 발명의 여러 구현예에 따르면, 불순물로 작용할 수 있는 광가교 개시제의 양을 현저히 줄이면서도 가교 효율이 높은 가교제를 제공할 수 있다.

[0060] 또한, 상기 가교제는 전자소자 분야에서 활발히 연구되고 있는 용액 공정에서의 가교 효율이 뛰어날 뿐만 아니라 충분한 용매 저항성을 유지할 수 있어 다양한 소자 분야에 응용이 가능한 효과를 나타낸다.

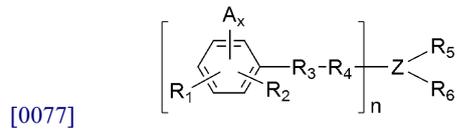
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0061] 본 명세서에서 "원자가결합"이란 별도의 정의가 없는 한, 단일결합, 이중결합 또는 삼중결합을 의미한다.
- [0062] 상기 "치환된"이란 적어도 하나의 수소원자가 중수소, C1 내지 C60 알킬기, C3 내지 C60 시클로알킬기, C2 내지 C60 헤테로시클로알킬기, C1 내지 C60 할로겐화알킬기, C6 내지 C60 아릴기, C1 내지 C60 헤테로아릴기, C1 내지 C60 알콕시기, C2 내지 C60 알케닐기, C2 내지 C60 알킬닐기, C6 내지 C60 아릴옥시기, 실릴옥시기(-OSiH₃), -OSiR₁H₂(R₁은 C1 내지 C60 알킬기 또는 C6 내지 C60 아릴기), -OSiR₁R₂H(R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 C1 내지 C60 알킬기 또는 C6 내지 C60 아릴기), -OSiR₁R₂R₃, (R₁, R₂, 및 R₃는 각각 독립적으로 C1 내지 C60 알킬기 또는 C6 내지 C60 아릴기), C1 내지 C60 아실기, C2 내지 C60 아실옥시기, C2 내지 C60 헤테로아릴옥시기, C1 내지 C60 술폰닐기, C1 내지 C60 알킬티올기, C6 내지 C60 아릴티올기, C1 내지 C60 헤테로시클로티올기, C1 내지 C60 인산아마이드기, 실릴기(SiR₁R₂R₃)(R₁, R₂, 및 R₃는 각각 독립적으로 수소원자, C1 내지 C60 알킬기 또는 C6 내지 C60 아릴기), 아민기(-NRR')(여기에서, R 및 R'은 각각 독립적으로, 수소원자, C1 내지 C60 알킬기, 및 C6 내지 C60 아릴기로 이루어진 군에서 선택되는 치환기임), 카르복실기, 할로젠기, 시아노기, 니트로기, 아조기, 및 하이드록시기로 이루어진 군에서 선택되는 치환기로 치환된 것을 의미한다.
- [0063] 또한 상기 치환기 중 인접한 두 개의 치환기가 융합되어 포화 또는 불포화 고리를 형성할 수도 있다.
- [0064] 또한, 상기 "치환 또는 비치환된 C1 내지 C60 알킬기" 또는 "치환 또는 비치환된 C6 내지 C60 아릴기" 등에서의 상기 알킬기 또는 아릴기의 탄소수 범위는 상기 치환기가 치환된 부분을 고려하지 않고 비치환된 것으로 보았을 때의 알킬 부분 또는 아릴 부분을 구성하는 전체 탄소수를 의미하는 것이다. 예컨대, 파라 위치에 부틸기가 치환된 페닐기는 탄소수 4의 부틸기로 치환된 탄소수 6의 아릴기에 해당하는 것을 의미한다.
- [0065] 본 명세서에서 "헤테로"란 별도의 정의가 없는 한, 하나의 작용기 내에 N, O, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 헤테로 원자를 1 내지 4개 함유하고, 나머지는 탄소인 것을 의미한다.
- [0066] 본 명세서에서 "수소"란 별도의 정의가 없는 한, 일중수소, 이중수소, 또는 삼중수소를 의미한다.
- [0067] 본 명세서에서 "알킬(alkyl)기"란 별도의 정의가 없는 한, 지방족 탄화수소기를 의미한다. 알킬기는 어떠한 이중결합이나 삼중결합을 포함하고 있지 않은 "포화 알킬(saturated alkyl)기"일 수 있다. 알킬기는 적어도 하나의 이중결합 또는 삼중결합을 포함하고 있는 "불포화 알킬(unsaturated alkyl)기"일 수도 있다.
- [0068] "아민기"는 아미노기, 아릴아민기, 알킬아민기, 아릴알킬아민기, 또는 알킬아릴아민기를 포함하고, -NRR'로 표현될 수 있고, 여기에서 R 및 R'은 각각 독립적으로, 수소원자, C1 내지 C60 알킬기, 및 C6 내지 C60 아릴기로 이루어진 군에서 선택되는 치환기이다.
- [0069] "시클로알킬(cycloalkyl)기"는 모노시클릭 또는 융합고리 폴리시클릭(즉, 탄소원자들의 인접한 쌍들을 나뉘어 가지는 고리) 작용기를 포함한다.
- [0070] "헤테로시클로알킬(heterocycloalkyl)기"는 시클로알킬기 내에 N, O, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 헤테로원자를 1 내지 4개 함유하고, 나머지는 탄소인 것을 의미한다. 상기 헤테로시클로알킬기가 융합된 고리(fused ring)인 경우, 융합된 고리 중 적어도 하나의 고리가 상기 헤테로 원자를 1 내지 4개 포함할 수 있다.
- [0071] "아릴(aryl)기"는 모노시클릭 또는 융합 고리 폴리시클릭(즉, 탄소원자들의 인접한 쌍들을 나뉘어 가지는 고리) 작용기를 포함한다.
- [0072] "헤테로아릴(heteroaryl)기"는 아릴기 내에 N, O, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 헤테로원자를 1 내지 4개 함유하고, 나머지는 탄소인 것을 의미한다. 상기 헤테로아릴기가 융합된 고리(fused ring)인 경우, 융합된 고리 중 적어도 하나의 고리가 상기 헤테로 원자를 1 내지 4개 포함할 수 있다.
- [0073] 상기 아릴기 및 헤테로아릴기에서 고리의 원자수는 탄소수 및 비탄소원자 수의 합이다.

[0074] 이하에서, 본 발명의 여러 측면 및 다양한 구현예에 대해 더욱 구체적으로 살펴보도록 한다.

[0075] 본 발명의 일 측면에 따르면, 하기 화학식 1로 표시되는 가교제를 제공한다.

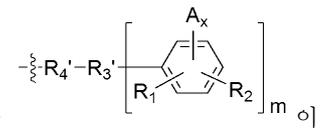
[0076] [화학식 1]



[0078] 상기 화학식 1에서,

[0079] 상기 A, R₁ 및 R₂는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 수소원자, 할로젠기, C1 내지 C10의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기 및 아지드기 중에서 선택되고,

[0080] 상기 R₅ 및 R₆는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 원자가결합, 수소원자, 또는



[0081] 상기 R₃ 및 R₃'는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 산소원자, 질소원자, 황원자, 에스테르기, 아마이드기, 카보닐기, 에터기, 싸이오에터기 및 싸이오에스테르기 중에서 선택되고,

[0082] 상기 R₄ 및 R₄'는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 원자가결합, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10의 알킬아민기 및 -R₇-R₈-R₉- 중에서 선택되며,

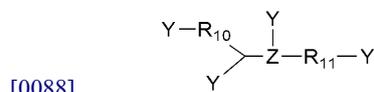
[0083] 상기 R₇, R₈ 및 R₉는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로, 원자가결합, C1 내지 C10의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기, 에스테르기, 아마이드기, 카보닐기, 에터기, 싸이오에터기 및 싸이오에스테르기 중에서 선택되고,

[0084] 상기 Z는 원자가결합, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C20 아릴기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C20 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬아민기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴아민기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 헤테로아릴아민기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴실릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C5 내지 C20 헤테로아릴실릴기이며,

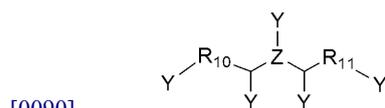
[0085] 상기 n= 3 내지 6의 정수, m= 1 내지 2의 정수, x= 1 내지 3의 정수이다.

[0086] 바람직하게는, 상기 화학식 1로 표시되는 가교제는 하기 화학식 2 내지 5 중 어느 하나로 표시될 수 있다.

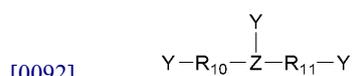
[0087] [화학식 2]



[0089] [화학식 3]



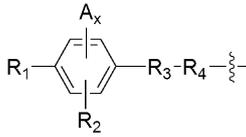
[0091] [화학식 4]



[0093] [화학식 5]



[0095] 상기 화학식 2 내지 5에 있어서,



[0096] 상기 Y는 이고,

[0097] 상기 R₁은 수소원자 또는 아지드기이고,

[0098] 상기 A는 수소원자 또는 할로젠기이며,

[0099] 상기 R₂는 수소원자 또는 C1 내지 C6의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기이고,

[0100] 상기 R₃는 산소원자, 질소원자, 황원자, 에스터기, 아마이드기, 카보닐기, 에터기, 싸이오에터기 및 싸이오에스터기 중에서 선택되며,

[0101] 상기 R₄는 원자가결합, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10의 알킬아민기 및 -R₇-R₈- 중에서 선택되고,

[0102] 상기 R₇ 및 R₈은 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 원자가결합, C1 내지 C10의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기, 에스터기, 아마이드기, 카보닐기, 에터기, 싸이오에터기 및 싸이오에스터기 중에서 선택되며,

[0103] 상기 R₁₀ 및 R₁₁은 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 원자가결합, 또는 C1 내지 C10의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기이고,

[0104] 상기 Z는 원자가결합, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20의 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C20의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C20의 헤테로아릴기 및 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20의 알킬아민기 중에서 선택되며,

[0105] 상기 n= 3 내지 6의 정수, x= 1 내지 3의 정수이다.

[0106] 더욱 바람직하게는, 상기 화학식 5로 표시되는 가교제는 하기 화학식 6 내지 8 중에서 선택된 어느 하나로 표시되는 것이다.

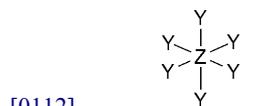
[0107] [화학식 6]



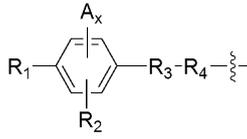
[0109] [화학식 7]



[0111] [화학식 8]

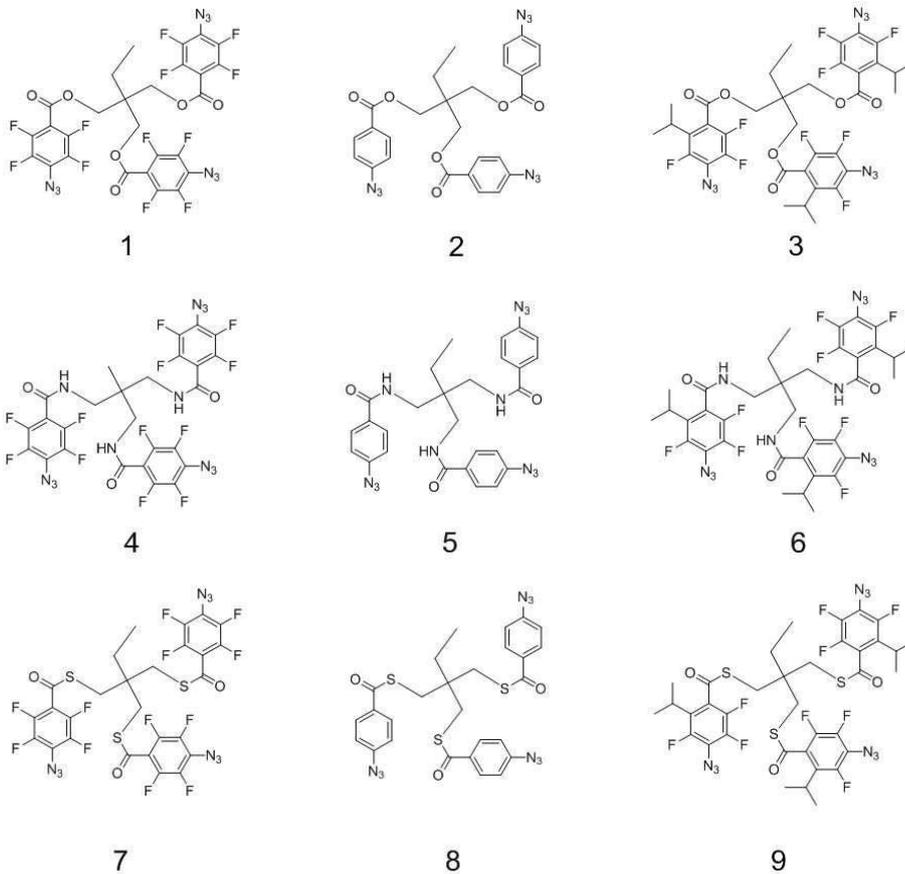


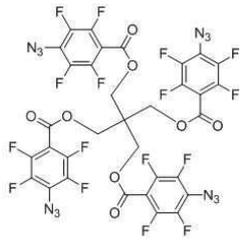
[0113] 상기 화학식 6 내지 8에 있어서,



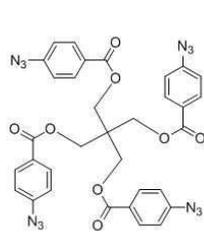
- [0114] 상기 Y는 이고,
- [0115] 상기 R₁은 수소원자 또는 아지드기이고,
- [0116] 상기 A는 수소원자 또는 할로젠기이며,
- [0117] 상기 R₂는 수소원자 또는 C1 내지 C6의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기이고,
- [0118] 상기 R₃는 산소원자, 질소원자, 황원자, 에스터기, 아마이드기, 카보닐기, 에터기, 싸이오에터기 및 싸이오에스터기 중에서 선택되며,
- [0119] 상기 R₄는 원자가결합, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10의 알킬아민 기 및 -R₇-R₈- 중에서 선택되고,
- [0120] 상기 R₇ 및 R₈은 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 원자가결합, C1 내지 C10의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기, 에스터기, 아마이드기, 카보닐기, 에터기, 싸이오에터기 및 싸이오에스터기 중에서 선택되며,
- [0121] 상기 Z는 원자가결합, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20의 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C20의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C20의 헤테로아릴기 및 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20의 알킬아민기 중에서 선택되고,
- [0122] 상기 x= 1 내지 3의 정수이다.
- [0123] 더욱 더 바람직하게는, 상기 화학식 1로 표시되는 가교제는 하기 화학식으로 표시되는 화합물 1 내지 52 중에서 선택된 어느 하나일 수 있으나, 여기에 한정되지 않는다.

[0124]

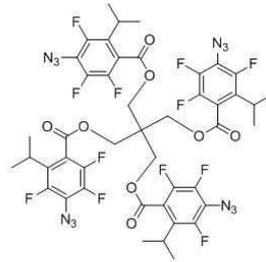




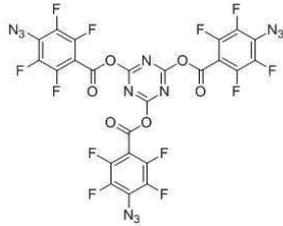
10



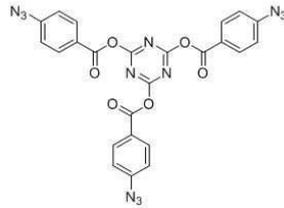
11



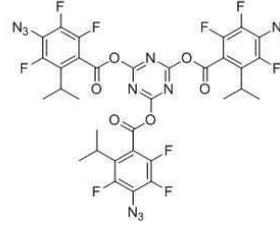
12



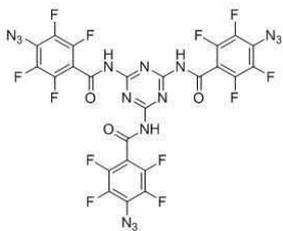
13



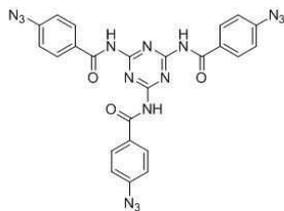
14



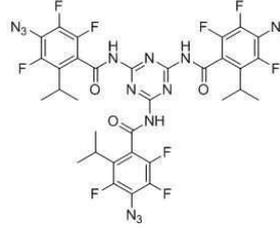
15



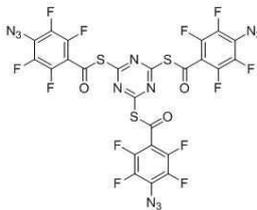
16



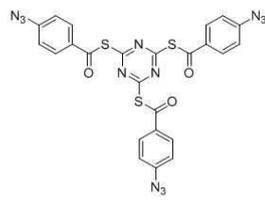
17



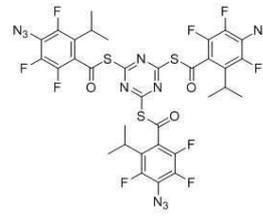
18



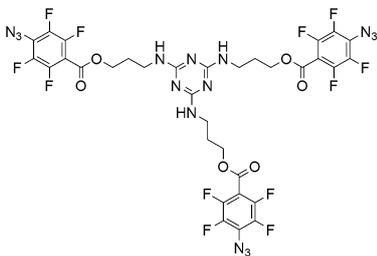
19



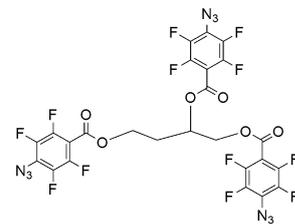
20



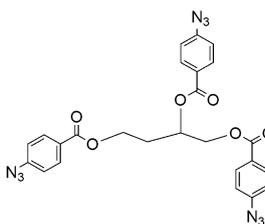
21



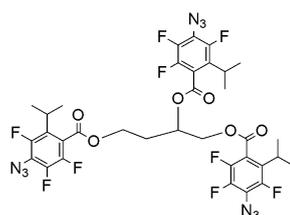
22



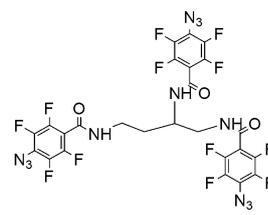
23



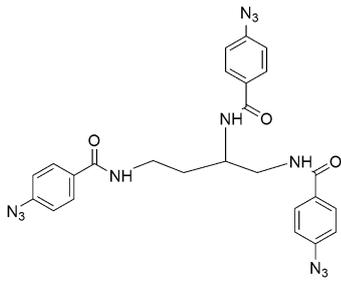
24



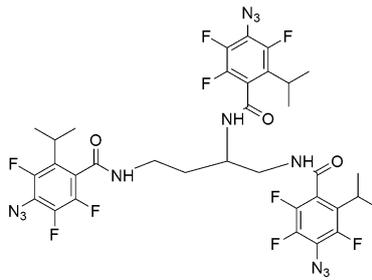
25



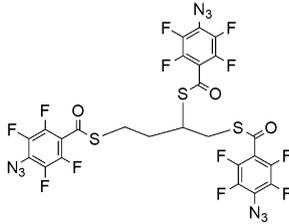
26



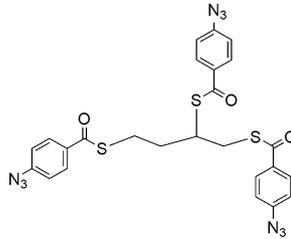
27



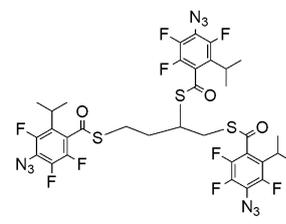
28



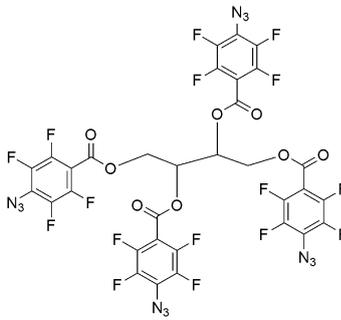
29



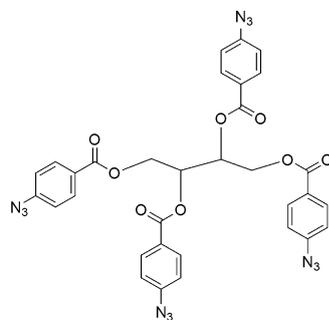
30



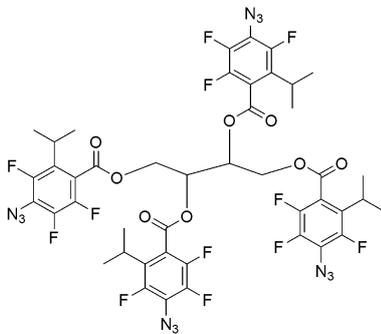
31



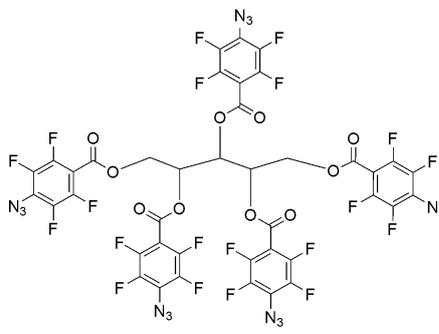
32



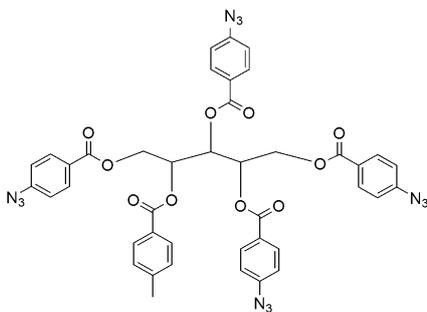
33



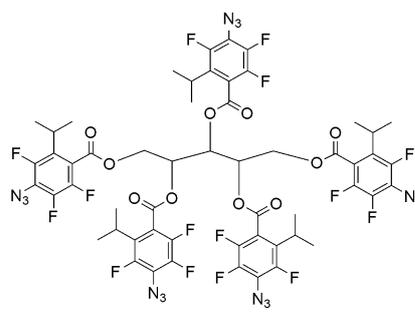
34



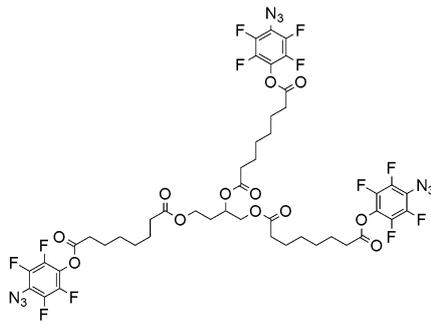
35



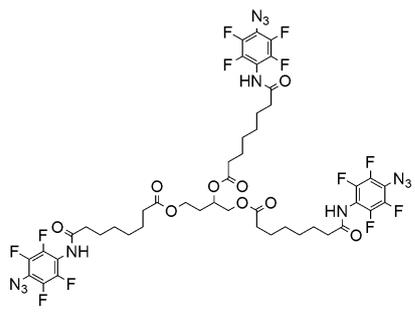
36



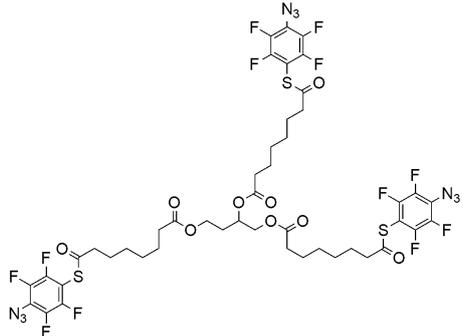
37



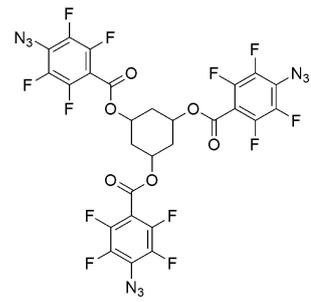
38



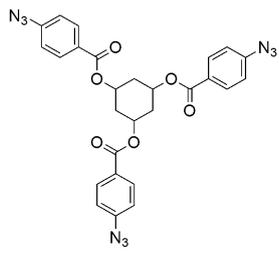
39



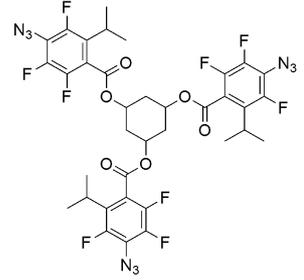
40



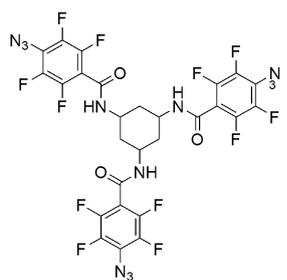
41



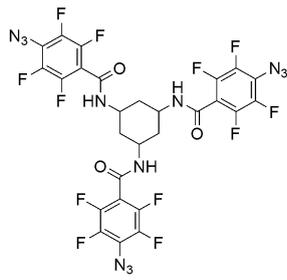
42



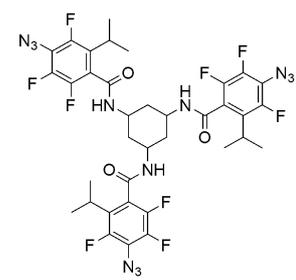
43



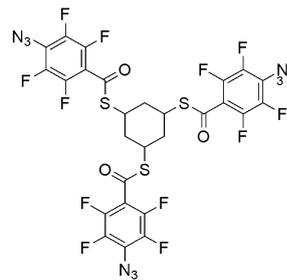
44



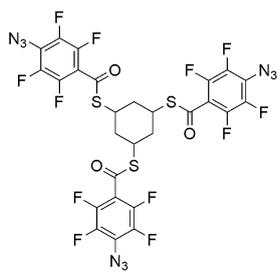
45



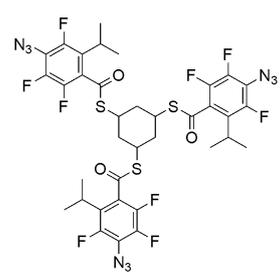
46



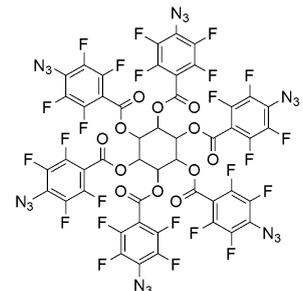
47



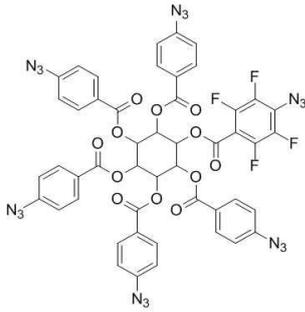
48



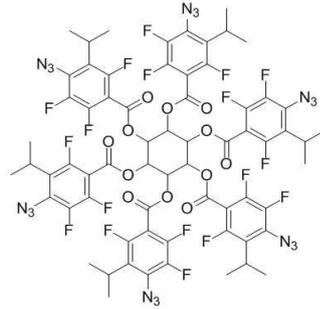
49



50



51



52

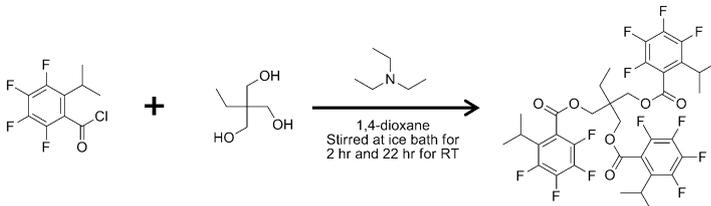
[0125]

[0126] 본 발명의 일 구현예에 따른 아지드(azide-type)계 가교제는 분자 구조 내에 3개 이상의 FPA(fluorinated phenyl azide) 또는 PA(phenyl acide)를 갖는 구조일 수 있다.

[0127] 상기 아지드계 가교제는 분자 내 가교 작용기로 작용하는 아지드기의 수를 늘림으로써 기존의 한 개 또는 두 개의 아지드 작용기를 가지는 가교제보다 높은 가교 효율을 보이므로, 유기 전자소자에서의 용액 공정에서 적은 양의 가교제만으로도 높은 용매 저항성을 확보할 수 있다.

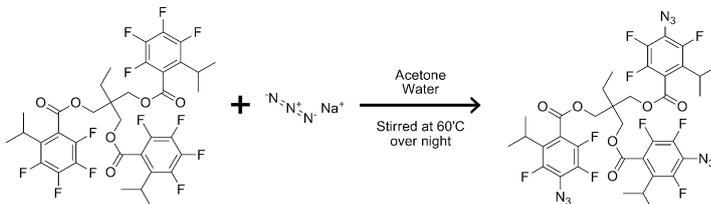
[0128] 본 발명의 가교제는 본 발명의 일 구현예를 나타낸 하기 반응식 (i), (ii)에서 나타낸 바와 같이, 트리에틸아민 또는 아세트니트릴 등을 사용하여 분자 내 가교 작용기를 증가시킨 후, 아지화 나트륨 등을 사용하여 상기 가교 작용기 내에 아지드기를 도입함으로써, 최종 화합물을 용이하게 제조할 수 있으나, 본 발명의 범위가 여기에 한정되는 것은 아니다.

[0129] [반응식 (i)]



[0130]

[0131] [반응식 (ii)]



[0132]

[0133] 이하에서 실시예 등을 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 하며, 다만 이하에 실시예 등에 의해 본 발명의 범위와 내용이 축소되거나 제한되어 해석될 수 없다. 또한, 이하의 실시예를 포함한 본 발명의 개시 내용에 기초한다면, 구체적으로 실험 결과가 제시되지 않은 본 발명을 통상의 기술자가 용이하게 실시할 수 있음은 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연하다.

[0134] 또한 이하에서 제시되는 실험 결과는 상기 실시예 및 비교예의 대표적인 실험 결과만을 기재한 것이며, 아래에서 명시적으로 제시하지 않은 본 발명의 여러 구현예의 각각의 효과는 해당 부분에서 구체적으로 기재하도록 한다.

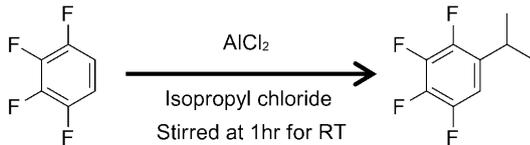
[0135] 실시예 1: 화합물 3의 합성

[0136] 단계 1(반응식 1 참조)

[0137] 질소 분위기 하에 1,2,3,4-테트라플루오로벤젠(1g, 6.7mmol, 1eq) 및 염화알루미늄(0.18g, 1.3mmol, 0.2eq)이 교반된 혼합물에 이소프로필클로라이드(1.1g, 14mmol, 2.1eq)을 첨가하고 실온에서 1시간 동안 교반한 후, 3 ml의 증류수를 첨가하여 반응을 중단시키고, 다이에틸에터로 추출하였다. 그리고 추출물을 염수로 세척한 후, 무수 황산 마그네슘으로 건조시켰으며, 용매를 제거한 후에는 더 이상 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

[0138] ¹H NMR (500 MHz, Chloroform) δ 6.81 (dt, J = 8.1, 5.0 Hz, 1H), 3.18 (dt, J = 12.8, 6.4 Hz, 1H), 1.35 (d, J = 6.3 Hz, 6H).

[0139] [반응식 1]



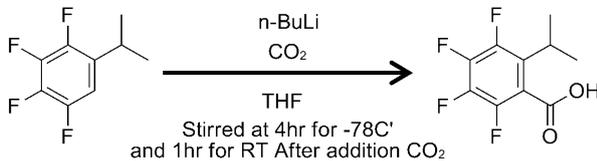
[0140]

[0141] 단계 2(반응식 2 참조)

[0142] 상기 단계 1의 물질(1.0g, 5.2mmol, 1eq)을 -78 °C로 냉각된 9mL의 무수테트라하이드로퓨란에 첨가한 후 교반하였다. 교반한 용액에 n-BuLi(1.6M-헥산, 4.1ml, 6.2mmol, 1.2eq)을 천천히 첨가한 후, -78 °C에서 4시간 동안 교반하였다. 그리고, 생성된 혼합물을 40 g의 드라이 아이스 파우더에 붓고 실온에서 1시간 동안 교반한 후, 증류수를 첨가하여 반응을 종결시켰다. 반응물을 산성화시킨 후에는 에틸 아세테이트로 추출하고, 무수 황산 마그네슘으로 건조시켰다. 정제는 헥산으로 세척하여 진행하였다.

[0143] ¹H NMR (500 MHz, Chloroform) δ 3.28 (dt, J = 12.5, 6.2 Hz, 1H), 1.37 (d, J = 6.4 Hz, 6H).

[0144] [반응식 2]



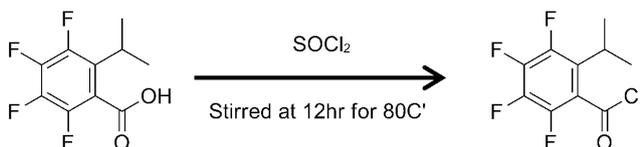
[0145]

[0146] 단계 3(반응식 3 참조)

[0147] 상기 단계 2의 물질(1g, 4.2mmol, 1eq)을 질소 분위기 하에서 염화티오닐(4g, 33.9mmol, 8eq) 및 DMF 1방울과 혼합하고, 80 °C에서 12시간 동안 가열하면서 교반하였다. 여기에 과량의 염화티오닐을 감압 하에 제거하고 추가 정제없이 생성물을 수득하였다.

[0148] ¹H NMR (500 MHz, Chloroform) δ 3.00 (dt, J = 12.8, 6.5 Hz, 1H), 1.38 (d, J = 6.4 Hz, 6H).

[0149] [반응식 3]



[0150]

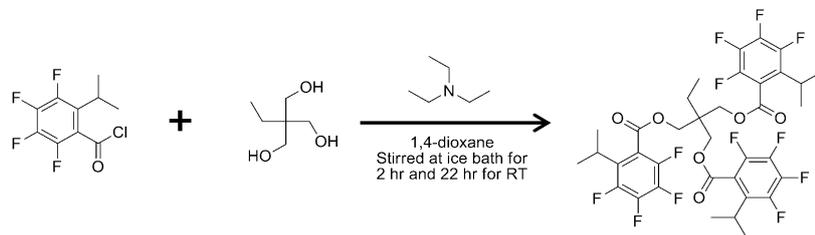
[0151] 단계 4(반응식 4 참조)

[0152] 질소 분위기 하에 상기 단계 3물질(0.72g, 2.8mmol, 3.8eq)을 무수 1,4-다이옥세인(5ml)에 녹여준다. 그리고 2-에틸-2-(하이드록시 메틸)프로판-1,3-다이올(0.1g, 0.7mmol, 1eq)과 함께 트리에틸아민(0.3g, 3mmol, 4eq)을 질소 분위기 하에서 무수 1,4-다이옥세인(5ml)에 녹인 용액을 얼음 증탕으로 천천히 첨가하였다. 얼음 증탕으로 2시간 동안 반응시킨 후, 추가로 상온에서 22시간 동안 반응시켰다. 반응이 완료된 후, 하얀 고체들은 필터로 제거하고 용매를 제거한 뒤 증류수와 클로로포름으로 추출하여 무수 황산 마그네슘으로 건조시켰다. 정제는 실

리카겔을 이용한 크로마토그래피를 이용하여 부 반응물을 제거하였다.

[0153] ^1H NMR (500 MHz, Chloroform) δ 4.47 - 4.43 (m, 8H), 3.07 - 3.03 (m, 3H), 1.67 - 1.54 (m, 3H), 1.44 - 1.31 (m, 25H), 1.03 - 0.99 (m, 4H).

[0154] [반응식 4]



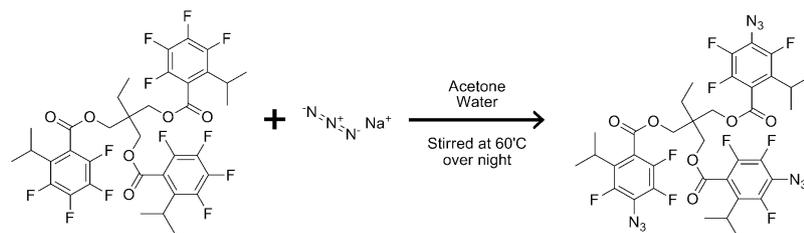
[0155]

[0156] 단계 5(반응식 5 참조)

[0157] 상기 단계 4에서 제조된 물질(0.3g, 0.4mmol, 1eq)을 아세톤(1.2ml)에 녹인 후 증류수(1.2ml) 및 아세톤(1.7ml)에 녹인 아지화나트륨(0.1g, 1.5mmol, 4eq)을 첨가하였다. 그리고 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 의 온도로 24시간 동안 반응시킨 후, 용매를 제거하고 증류수와 클로로포름으로 추출하여 무수 황산 마그네슘으로 건조시켰다. 정제는 실리카겔을 이용한 크로마토그래피와 재결정으로 진행하였다.

[0158] ^1H NMR (500 MHz, Chloroform) δ 4.45 - 4.41 (m, 8H), 3.05 - 3.01 (m, 3H), 1.66 - 1.53 (m, 3H), 1.42 - 1.29 (m, 25H), 1.02 - 0.98 (m, 4H).

[0159] [반응식 5]



[0160]

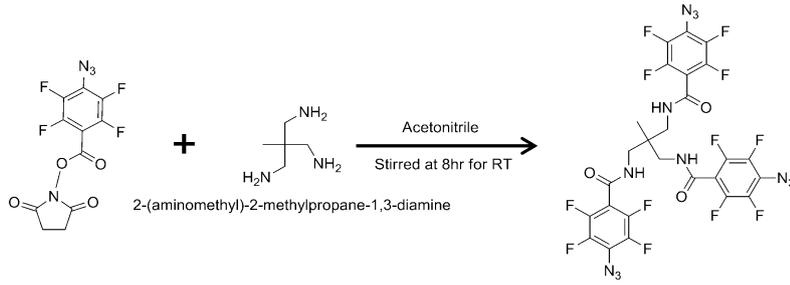
[0161] **실시예 2: 화합물 4의 합성**

[0162] 단계 1(반응식 6 참조)

[0163] 질소 분위기 하에서 N-숙신이미딜-4-아지도-2,3,5,6-테트라 플루오로 벤조에이트(2.15g, 6.5mmol, 3.8eq)를 무수 아세토니트릴(6ml)에 녹인다. 그리고 질소 분위기 하에서 무수 아세토니트릴(6ml)에 녹인 2-(아미노 메틸)-2- 메틸 프로판-1,3-다이아민(0.2g, 1.7mmol, 1eq)을 첨가하고 상온에서 6시간 동안 반응시켰다. 백색 고체를 필터하여 얻은 후 증류수와 클로로포름으로 추출하여 무수 황산 마그네슘으로 건조시켰다. 정제는 재결정으로 진행하였다.

[0164] ^1H NMR (500 MHz, Chloroform) δ 7.70 - 7.66 (m, 1H), 3.66 - 3.62 (m, 1H), 3.21 - 3.17 (m, 1H), 1.32 - 1.28 (m, 1H).

[0165] [반응식 6]



[0166]

[0167] 실시예 3: 화합물 12의 합성

[0168] 단계 1 내지 3

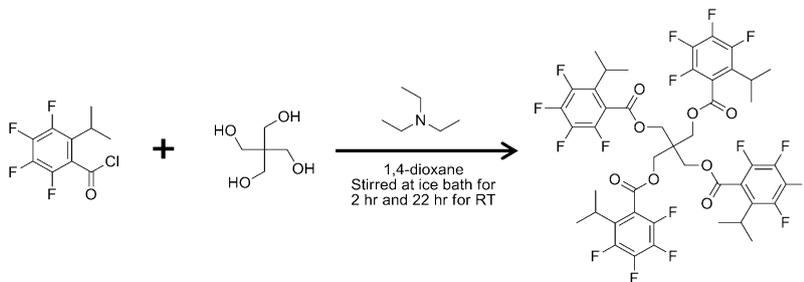
[0169] 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[0170] 단계 4(반응식 7 참조)

[0171] 질소 분위기 하에 상기 단계 3에서 제조된 물질(0.94g, 3.7mmol, 5eq)을 무수 1,4-다이옥세인(7ml)에 녹여준다. 그리고 2,2-비스(히드록시 메틸)프로판-1,3-디올(0.1g, 0.7mmol, 1eq)과 함께 트리에틸아민(0.39g, 3.9mmol, 5.3eq)을 질소 분위기 하에서 무수 1,4-다이옥세인(7ml)에 녹인 용액을 얼음 증탕으로 천천히 첨가하였다. 얼음 증탕으로 2시간 동안 반응시킨 후, 추가로 상온으로 22시간 동안 반응시켰다. 반응이 완료된 후 하얀 고체들은 필터로 제거하고 용매를 제거한 뒤, 증류수와 클로로포름으로 추출하여 무수 황산 마그네슘으로 건조시켰다. 정제는 실리카겔을 이용한 크로마토그래피를 이용하여 부 반응물을 제거하였다.

[0172] ^1H NMR (500 MHz, Chloroform) δ 6.98 (td, $J = 7.9, 5.0$ Hz, 1H), 4.44 (d, $J = 13.6$ Hz, 8H), 3.26 - 3.09 (m, 4H), 1.33 (dd, $J = 10.1, 6.4$ Hz, 24H).

[0173] [반응식 7]



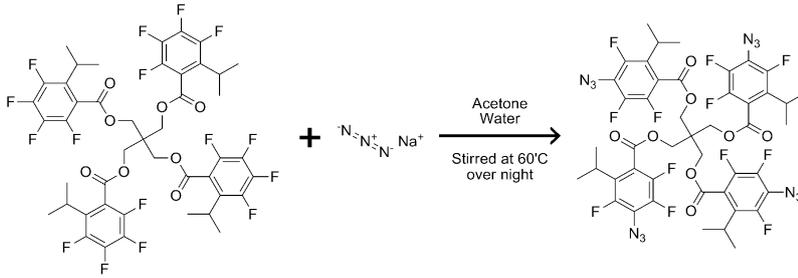
[0174]

[0175] 단계 5(반응식 8 참조)

[0176] 상기 단계 4에서 제조된 물질(0.3g, 0.3mmol, 1eq)을 아세톤(1.2ml)에 녹인 후 증류수(1.2ml) 및 아세톤(1.7ml)에 녹인 아지화나트륨(0.1g, 1.5mmol, 5eq)을 첨가하였다. 그리고 -78°C 온도로 24시간 동안 반응시킨 후, 용매를 제거하고 증류수와 클로로포름으로 추출하여 무수 황산 마그네슘으로 건조시켰다. 정제는 실리카겔을 이용한 크로마토그래피와 재결정으로 진행하였다.

[0177] ^1H NMR (500 MHz, Chloroform) δ 6.95 (td, $J = 7.9, 5.0$ Hz, 1H), 4.42 (d, $J = 13.6$ Hz, 8H), 3.24 - 3.07 (m, 4H), 1.32 (dd, $J = 10.1, 6.4$ Hz, 24H).

[0178] [반응식 8]



[0179]

[0180] **실시예 4: 화합물 15의 합성**

[0181] 단계 1 내지 3

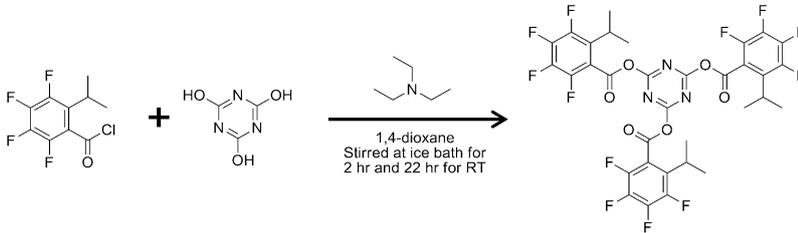
[0182] 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[0183] 단계 4(반응식 9 참조)

[0184] 질소 분위기 하에 단계 3에서 제조된 물질(0.79g, 3.1mmol, 4eq)을 무수 1,4-다이옥세인(7ml)에 녹여준다. 그리고 1,3,5-트리아진-2,4,6-트리올(0.1g, 0.8mmol, 1eq)과 함께 트리에틸아민(0.33g, 3.3mmol, 4.2eq)을 질소 분위기 하에서 무수 1,4-다이옥세인(7ml)에 녹인 용액을 얼음 중탕으로 천천히 첨가하였다. 얼음 중탕으로 2시간 동안 반응시킨 후, 추가로 상온에서 22시간 동안 반응시켰다. 반응이 완료된 후 하얀 고체들은 필터로 제거하고 용매를 제거한 뒤, 증류수와 클로로포름으로 추출하여 무수 황산 마그네슘으로 건조시켰다. 정제는 실리카겔을 이용한 크로마토그래피를 이용하여 부 반응물을 제거하였다.

[0185] ^1H NMR (500 MHz, Chloroform) δ 3.14 (dt, J = 12.8, 6.4 Hz, 3H), 1.40 (d, J = 6.4 Hz, 18H).

[0186] [반응식 9]



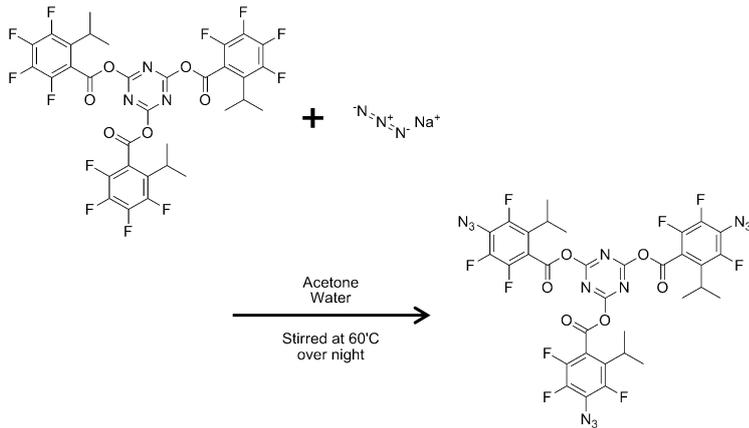
[0187]

[0188] 단계 5(반응식 10 참조)

[0189] 상기 단계 4에서 제조된 물질(0.3g, 0.4mmol, 1eq)을 아세톤(1.3ml)에 녹인 후 증류수(1.3ml) 및 아세톤(1.8ml)에 녹인 아지화나트륨(0.1g, 1.5mmol, 4eq)을 첨가하였다. 그리고 -78°C 온도로 24시간 동안 반응시켰다. 용매를 제거한 뒤, 증류수와 클로로포름으로 추출하여 무수 황산 마그네슘으로 건조시켰다. 정제는 실리카겔을 이용한 크로마토그래피와 재결정으로 진행하였다.

[0190] ^1H NMR (500 MHz, Chloroform) δ 3.14 (dt, J = 12.8, 6.4 Hz, 3H), 1.40 (d, J = 6.4 Hz, 18H).

[0191] [반응식 10]



[0192]

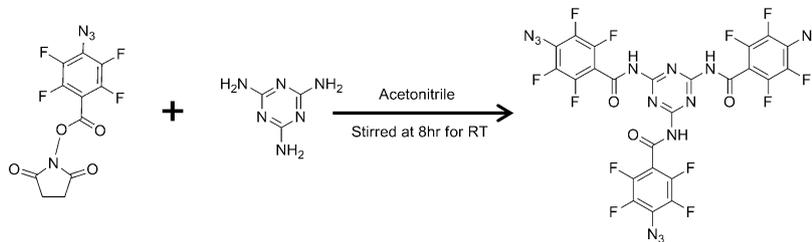
[0193] **실시예 5: 화합물 16의 합성**

[0194] 단계 1(반응식 11 참조)

[0195] 질소 분위기 하에서 N-숙신이미딜-4-아지도-2,3,5,6-테트라 플루오로 벤조에이트(2g, 6mmol, 3.8eq)를 무수 아세토니트릴(6ml)에 녹인다. 그리고 질소하에서 무수 아세토니트릴(6ml)에 녹인 1,3,5-트리아진-2,4,6-트리아민(0.2g, 1.6mmol, 1eq)을 첨가하고 상온에서 6시간 동안 반응시켰다. 반응이 완료된 후 하얀 고체를 필터하여 얻은 후, 증류수와 클로로포름으로 추출하고 무수 황산 마그네슘으로 건조시켰으며, 정제는 재결정으로 진행하였다.

[0196] ^1H NMR (500 MHz, Chloroform) δ 7.86 (s, 3H).

[0197] [반응식 11]



[0198]

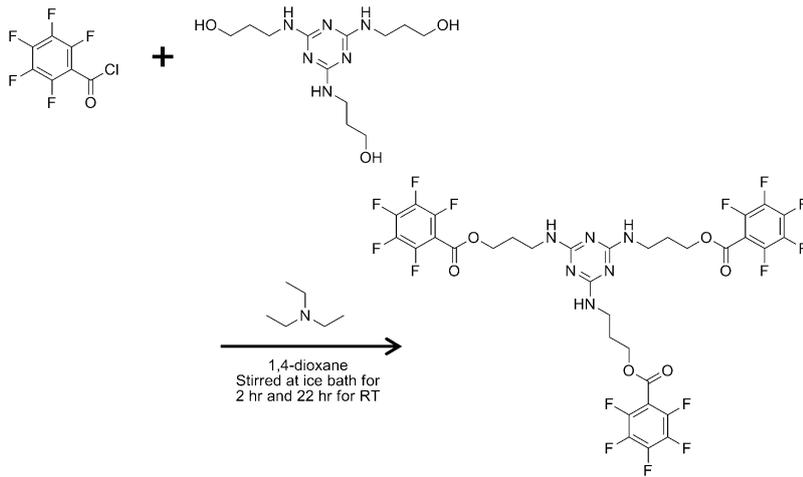
[0199] **실시예 6: 화합물 22의 합성**

[0200] 단계 1(반응식 12 참조)

[0201] 질소 분위기 하에서 1,2,3,4,5-펜타 플루오로 벤조일 클로라이드(0.307g, 1.3mmol, 4eq)를 무수 1,4-다이옥세인(3ml)에 녹여준다. 그리고 3,3',3''-((1,3,5-트리아진-2,4,6-트리일)트리스(아잔디일))트리스(프로판-1-올)(0.1g, 0.3mmol, 1eq)와 함께 트리에틸아민(0.14g, 1.4mmol, 4.2eq)을 질소 분위기 하에서 무수 1,4-다이옥세인(3ml)에 녹인 용액을 얼음 중탕으로 천천히 첨가하였다. 얼음 중탕으로 2시간 동안 반응시킨 후, 추가로 상온으로 22시간 동안 반응시켜, 반응이 완료된 후 하얀 고체들은 필터로 제거하고 용매를 제거한 뒤 증류수와 클로로포름으로 추출하고 무수 황산 마그네슘으로 건조시켰다. 정제는 실리카겔을 이용한 크로마토그래피를 이용하여 부 반응물을 제거하였다.

[0202] ^1H NMR (500 MHz, Chloroform) δ 4.31 (t, J = 5.4 Hz, 6H), 3.35 (dt, J = 28.0, 5.6 Hz, 6H), 2.05 - 1.96 (m, 9H).

[0203] [반응식 12]



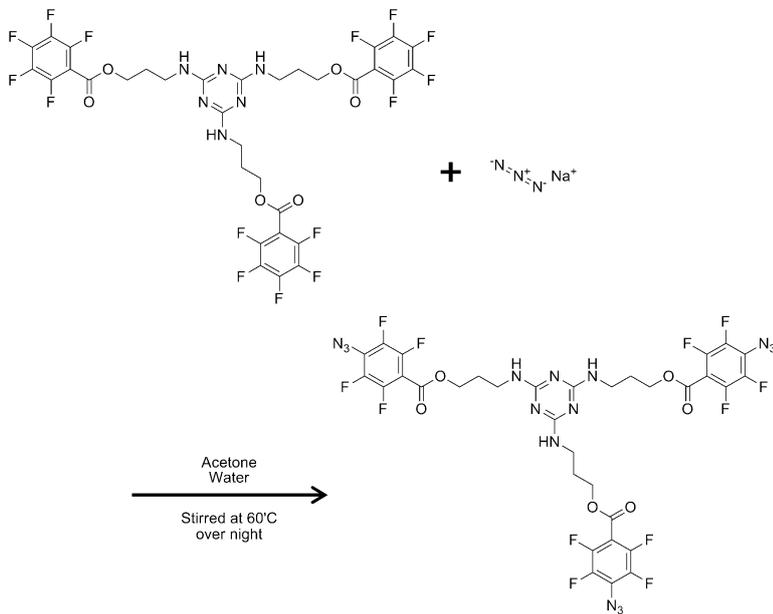
[0204]

[0205] 단계 2(반응식 13 참조)

[0206] 상기 단계 1에서 제조된 물질(0.2g, 0.2mmol, 1eq)을 아세톤(0.8ml)에 녹인 후 증류수(0.8ml) 및 아세톤(1.1ml)에 녹인 아지화나트륨(0.06g, 0.9mmol, 4eq)을 첨가하였다. 그리고 -78℃ 온도로 24시간 동안 반응시킨 후 용매를 제거하고 증류수와 클로로포름으로 추출하여 무수 황산 마그네슘으로 건조시켰다. 정제는 실리카겔을 이용한 크로마토그래피와 재결정으로 진행하였다.

[0207] ^1H NMR (500 MHz, Chloroform) δ 4.30 (t, J = 5.4 Hz, 6H), 3.35 (dt, J = 28.0, 5.6 Hz, 6H), 2.04 - 1.95 (m, 9H).

[0208] [반응식 13]



[0209]

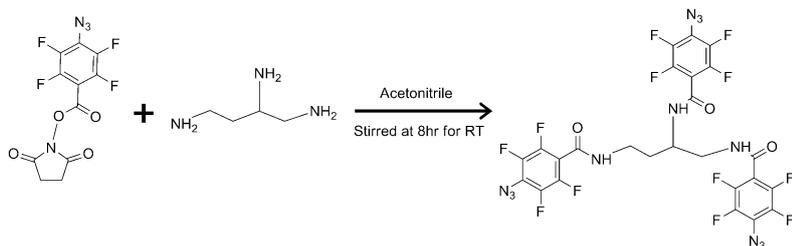
[0210] 실시예 7: 화합물 26의 합성

[0211] 질소 분위기 하에서 N-숙신이미딜-4-아지도-2,3,5,6-테트라 플루오로 벤조에이트(1.2g, 3.7mmol, 3.8eq)를 무수 아세토니트릴(4ml)에 녹인다. 그리고 질소 분위기 하에서 무수 아세토니트릴(4ml)에 녹인 부탄-1,2,4-트리아민(0.1g, 1mmol, 1eq)을 첨가하고 상온에서 6시간 동안 반응시켰다. 반응이 완료된 후 하얀 고체는 필터하여 얻은 후 증류수와 클로로포름으로 추출하고 무수 황산 마그네슘으로 건조시켰다. 정제는 재결정으로 진행하였다.

[0212] ^1H NMR (500 MHz, Chloroform) δ 6.24 (s, 1H), 5.94 (s, 1H), 5.64 (s, 1H), 4.31 (p, J = 6.8 Hz, 1H),

3.62 (dd, J = 12.5, 6.8 Hz, 1H), 3.37 (dd, J = 12.5, 6.8 Hz, 1H), 3.24 (dt, J = 11.2, 7.5 Hz, 2H), 1.88 (ddd, J = 35.5, 14.4, 7.5 Hz, 2H).

[0213] [반응식 14]



[0214]

[0215] 실시예 8: 화합물 31의 합성

[0216] 단계 1 내지 3

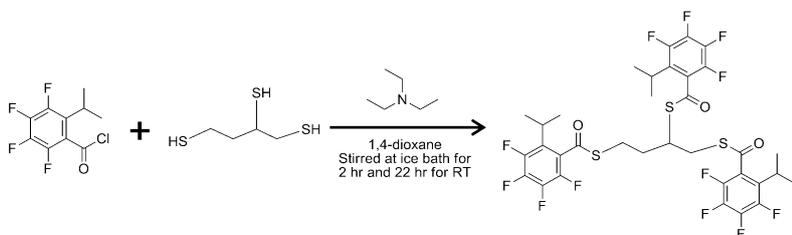
[0217] 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[0218] 단계 4(반응식 15 참조)

[0219] 질소 분위기 하에서 상기 단계 3에서 제조된 물질(0.66g, 2.6mmol, 4eq)을 무수 1,4-다이옥세인(5ml)에 녹여준다. 그리고 부탄-1,2,4-트리티올 (0.1g, 0.6mmol, 1eq)과 함께 트리에틸아민(0.28g, 2.8mmol, 4.2eq)을 질소하에 무수 1,4-다이옥세인(5ml)에 녹인 용액을 얼음 중탕으로 천천히 첨가하였다. 얼음 중탕으로 2시간 동안 반응시킨 후, 추가로 상온에서 22시간 동안 반응시켰다. 반응이 완료된 후 하얀 고체들은 필터로 제거하고 용매를 제거한 뒤 증류수와 클로로포름으로 추출하여 무수 황산 마그네슘으로 건조시켰다. 정제는 실리카겔을 이용한 크로마토그래피를 이용하여 부 반응물을 제거하였다.

[0220] ¹H NMR (500 MHz, Chloroform) δ 3.50 (dd, J = 12.4, 5.2 Hz, 1H), 3.35 (dd, J = 12.4, 5.2 Hz, 1H), 3.15 - 2.98 (m, 3H), 2.96 - 2.85 (m, 3H), 2.59 (dd, J = 14.0, 7.4 Hz, 1H), 2.50 (dd, J = 13.9, 7.3 Hz, 1H), 1.43 - 1.35 (m, 18H).

[0221] [반응식 15]



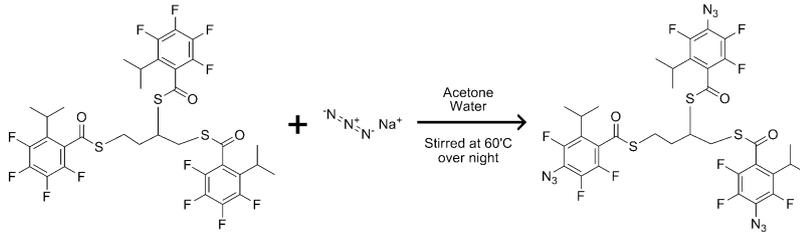
[0222]

[0223] 단계 5(반응식 16 참조)

[0224] 상기 단계 4에서 제조된 물질(0.3g, 0.4mmol, 1eq)을 아세톤(1.3ml)에 녹인 후 증류수(1.3ml), 아세톤(1.8ml)에 녹인 아지화나트륨(0.1g, 1.5mmol, 4eq)을 첨가하였다. 그리고 -78℃ 온도로 24시간 동안 반응시킨 후, 용매를 제거하고 증류수와 클로로포름으로 추출하여 무수 황산 마그네슘으로 건조시켰다. 정제는 실리카겔을 이용한 크로마토그래피와 재결정으로 진행하였다.

[0225] ¹H NMR (500 MHz, Chloroform) δ 3.50 (dd, J = 12.4, 5.2 Hz, 1H), 3.35 (dd, J = 12.4, 5.2 Hz, 1H), 3.15 - 2.98 (m, 3H), 2.96 - 2.85 (m, 3H), 2.59 (dd, J = 14.0, 7.4 Hz, 1H), 2.50 (dd, J = 13.9, 7.3 Hz, 1H), 1.43 - 1.35 (m, 18H).

[0226] [반응식 16]



[0227]

[0228] **실시예 9: 화합물 34의 합성**

[0229] 단계 1 내지 3

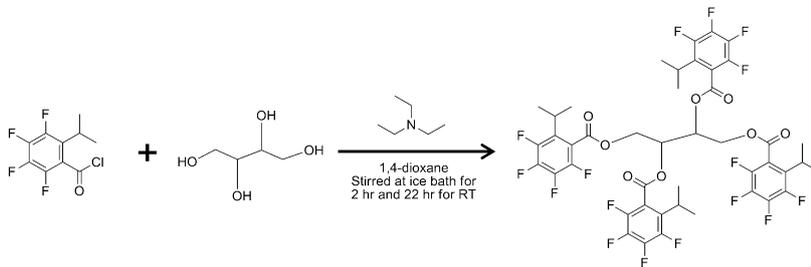
[0230] 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[0231] 단계 4(반응식 17 참조)

[0232] 질소 분위기 하에서 상기 단계 3에서 제조된 물질(1.04g, 4.1mmol, 5eq)을 무수 1,4-다이옥세인(8ml)에 녹여준다. 그리고 부탄-1,2,3,4-테트라올 (0.1g, 0.8mmol, 1eq)과 함께 트리에틸아민(0.44g, 4.4mmol, 5.3eq)을 질소 분위기 하에서 무수 1,4-다이옥세인(8ml)에 녹인 용액을 얼음 중탕으로 천천히 첨가하였다. 얼음 중탕으로 2시간 동안 반응시킨 후, 추가로 상온에서 22시간 동안 반응시켰다. 반응이 완료된 후 하얀 고체들은 필터로 제거하고 용매를 제거한 뒤 증류수와 클로로포름으로 추출하여 무수 황산 마그네슘으로 건조시켰다. 정제는 실리카겔을 이용한 크로마토그래피를 이용하여 부 반응물을 제거하였다.

[0233] ¹H NMR (500 MHz, Chloroform) δ 5.80 - 5.70 (m, 1H), 4.84 - 4.63 (m, 1H), 4.58 - 4.37 (m, 1H), 3.20 - 3.05 (m, 2H), 1.36 (dd, J = 14.3, 6.3 Hz, 12H).

[0234] [반응식 17]



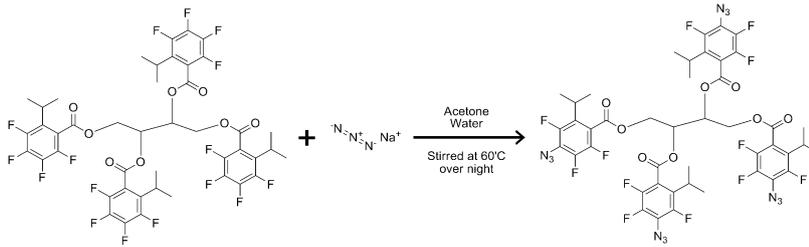
[0235]

[0236] 단계 5(반응식 18 참조)

[0237] 상기 단계 4에서 제조된 물질(0.3g, 0.3mmol, 1eq)을 아세톤(1.1ml)에 녹인 후 증류수(1.1ml) 및 아세톤(1.6ml)에 녹인 아지화나트륨(0.1g, 1.5mmol, 5eq)을 첨가하였다. 그리고 -78°C 온도로 24시간 반응시켜 용매를 제거한 뒤 증류수와 클로로포름으로 추출하고 무수 황산 마그네슘으로 건조시켰다. 정제는 실리카겔을 이용한 크로마토그래피와 재결정으로 진행하였다.

[0238] ¹H NMR (500 MHz, Chloroform) δ 5.80 - 5.70 (m, 1H), 4.84 - 4.63 (m, 1H), 4.58 - 4.37 (m, 1H), 3.20 - 3.05 (m, 2H), 1.36 (dd, J = 14.3, 6.3 Hz, 12H).

[0239] [반응식 18]



[0240]

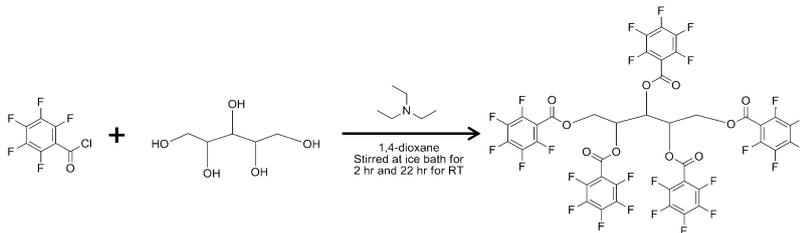
[0241] 실시예 10: 화합물 36의 합성

[0242] 단계 1(반응식 19 참조)

[0243] 질소 분위기 하에서 1,2,3,4,5-펜타 플루오로 벤조일 클로라이드(0.91g, 3.9mmol, 6eq)를 무수 1,4-다이옥세인 (8ml)에 녹여준다. 그리고 펜탄-1,2,3,4,5-펜올(0.1g, 0.7mmol, 1eq)과 함께 트리에틸아민(0.43g, 4.3mmol, 6.5eq)을 질소하에 무수 1,4-다이옥세인(8ml)에 녹인 용액을 얼음 증탕으로 천천히 첨가하였다. 얼음 증탕으로 2시간 동안 반응시킨 후, 추가로 상온에서 22시간 동안 반응시켰다. 반응이 완료된 후 하얀 고체들은 필터로 제거하고 용매를 제거한 뒤 증류수와 클로로포름으로 추출하여 무수 황산 마그네슘으로 건조시켰다. 정제는 실리카겔을 이용한 크로마토그래피를 이용하여 부 반응물을 제거하였다.

[0244] ¹H NMR (500 MHz, Chloroform) δ 5.27 - 5.15 (m, 3H), 4.77 (dd, J = 12.3, 5.6 Hz, 2H), 4.50 (dd, J = 12.4, 5.6 Hz, 2H).

[0245] [반응식 19]



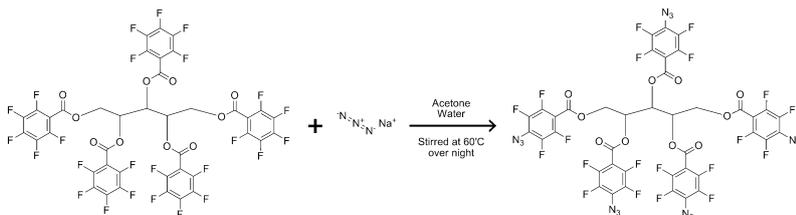
[0246]

[0247] 단계 2(반응식 20 참조)

[0248] 상기 단계 1에서 제조된 물질(0.1g, 0.1mmol, 1eq)을 아세톤(0.5ml)에 녹인 후 증류수(0.5ml) 및 아세톤 (0.9ml)에 녹인 아지화나트륨(0.035g, 0.5mmol, 6eq)을 첨가하였다. 그리고 -78°C 온도로 24시간 동안 반응시킨 후, 용매를 제거한 뒤 증류수와 클로로포름으로 추출하고 무수 황산 마그네슘으로 건조시켰다. 정제는 실리카겔을 이용한 크로마토그래피와 재결정으로 진행하였다.

[0249] ¹H NMR (500 MHz, Chloroform) δ 5.26 - 5.14 (m, 3H), 4.75 (dd, J = 12.3, 5.6 Hz, 2H), 4.50 (dd, J = 12.4, 5.6 Hz, 2H).

[0250] [반응식 20]



[0251]

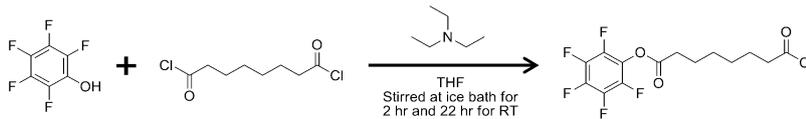
[0252] 실시예 11: 화합물 39의 합성

[0253] 단계 1(반응식 21 참조)

[0254] 질소 분위기 하에서 1,2,3,4,5-펜타플루오로페놀(0.09g, 0.5mmol, 1eq)을 무수 1,4-다이옥세인(3ml)에 녹여준다. 그리고 옥탄다이올다이클로라이드(0.1g, 0.5mmol, 5eq)와 함께 트리에틸아민(0.26g, 2.6mmol, 5.5eq)을 질소 분위기 하에서 무수 1,4-다이옥세인(3ml)에 녹인 용액을 얼음 중탕으로 천천히 첨가하였다. 얼음 중탕으로 2시간 동안 반응시킨 후, 추가로 상온에서 22시간 동안 반응시켰다. 반응이 완료된 후 하얀 고체들은 필터로 제거하고 용매를 제거한 뒤 증류수와 클로로포름으로 추출하여 무수 황산 마그네슘으로 건조시켰다. 정제는 실리카겔을 이용한 크로마토그래피를 이용하여 부 반응물을 제거하였다.

[0255] ¹H NMR (500 MHz, Chloroform) δ 2.72 - 2.68 (m, 1H), 2.54 - 2.50 (m, 1H), 1.75 - 1.64 (m, 2H), 1.40 - 1.35 (m, 2H).

[0256] [반응식 21]



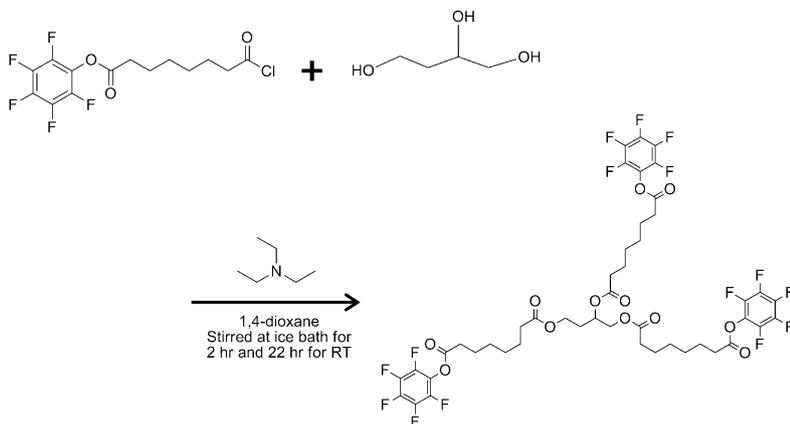
[0257]

[0258] 단계 2(반응식 22 참조)

[0259] 질소 분위기 하에서 상기 단계 1의 물질(0.676g, 1.9mmol, 4eq)을 무수 1,4-다이옥세인(3ml)에 녹여준다. 그리고 부탄-1,2,4-트리올(0.05g, 0.5mmol, 1eq)과 함께 트리에틸아민(0.2g, 2mmol, 4.2eq)을 질소 분위기 하에서 무수 1,4-다이옥세인(3ml)에 녹인 용액을 얼음 중탕으로 천천히 첨가하였다. 얼음 중탕으로 2시간 동안 반응시킨 후, 추가로 상온에서 22시간 동안 반응시켰다. 반응이 완료된 후 하얀 고체들은 필터로 제거하고 용매를 제거한 뒤 증류수와 클로로포름으로 추출하여 무수 황산 마그네슘으로 건조시켰다. 정제는 실리카겔을 이용한 크로마토그래피를 이용하여 부 반응물을 제거시켰다.

[0260] ¹H NMR (500 MHz, Chloroform) δ 5.24 (s, 1H), 4.34 (s, 1H), 4.03 (t, J = 5.3 Hz, 3H), 2.60 - 2.56 (m, 6H), 2.42 - 2.36 (m, 6H), 1.82 (d, J = 3.6 Hz, 2H), 1.78 - 1.73 (m, 2H), 1.73 - 1.66 (m, 10H), 1.39 - 1.34 (m, 4H), 1.33 - 1.28 (m, 6H), 1.15 - 1.11 (m, 2H).

[0261] [반응식 22]



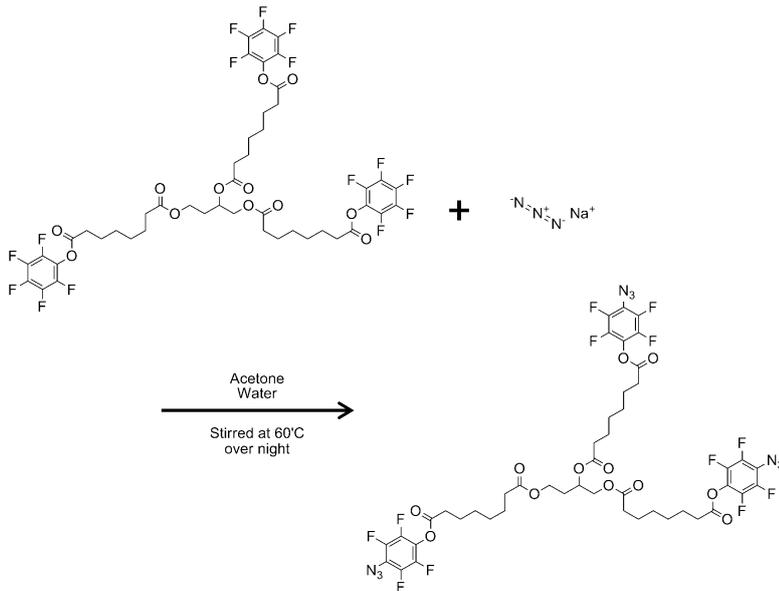
[0262]

[0263] 단계 3(반응식 23 참조)

[0264] 상기 단계 2에서 제조된 물질(0.2g, 0.2mmol, 1eq)을 아세톤(0.8ml)에 녹인 후 증류수(0.8ml) 및 아세톤(1.1ml)에 녹인 아지화나트륨(0.048g, 0.7mmol, 4eq)을 첨가하였다. 그리고 -78°C 온도로 24시간 반응시킨 후, 용매를 제거하고 증류수와 클로로포름으로 추출하여 무수 황산 마그네슘으로 건조시켰다. 정제는 실리카겔을 이용한 크로마토그래피와 재결정으로 진행하였다.

[0265] ¹H NMR (500 MHz, Chloroform) δ 5.21 (s, 1H), 4.31 (s, 1H), 4.00 (t, J = 5.3 Hz, 3H), 2.58 - 2.54 (m, 6H), 2.41 - 2.35 (m, 6H), 1.79 (d, J = 3.6 Hz, 2H), 1.76 - 1.71 (m, 2H), 1.71 - 1.64 (m, 10H), 1.38 - 1.33 (m, 4H), 1.31 - 1.26 (m, 6H), 1.15 - 1.11 (m, 2H).

[0266] [반응식 23]



[0267]

[0268] **실시예 12: 화합물 44의 합성**

[0269] 단계 1 내지 3

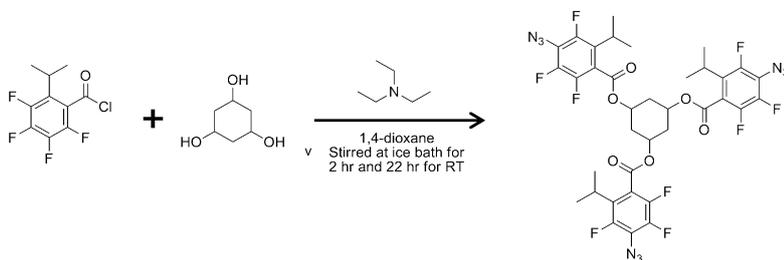
[0270] 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[0271] 단계 4(반응식 24 참조)

[0272] 질소 분위기 하에 상기 단계 3에서 제조된 물질(0.77g, 3mmol, 4eq)을 무수 1,4-다이옥세인(6ml)에 녹여준다. 그리고 시클로헥산-1,3,5-트리올(0.1g, 0.8mmol, 1eq)과 함께 트리ethyl아민 (0.32g, 3.2mmol, 4.2eq)을 질소하에 무수 1,4-다이옥세인(6ml)에 녹인 용액을 얼음 중탕으로 천천히 첨가하였다. 얼음 중탕으로 2시간 동안 반응시킨 후, 추가로 상온에서 22시간 동안 반응시켰다. 반응이 완료된 후 하얀 고체들은 필터로 제거하고 용매를 제거한 뒤 증류수와 클로로포름으로 추출하여 무수 황산 마그네슘으로 건조시켰다. 정제는 실리카겔을 이용한 크로마토그래피를 이용하여 부 반응물을 제거하였다.

[0273] ¹H NMR (500 MHz, Chloroform) δ 4.47 - 4.43 (m, 3H), 3.06 - 3.02 (m, 3H), 2.44 - 2.40 (m, 3H), 1.87 - 1.83 (m, 3H), 1.46 - 1.32 (m, 21H).

[0274] [반응식 24]



[0275]

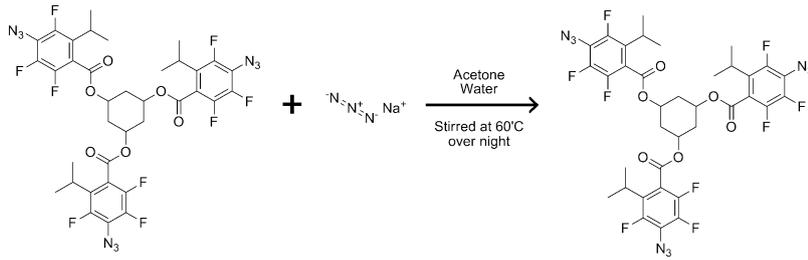
[0276] 단계 5(반응식 25 참조)

[0277] 상기 단계 4에서 제조된 물질(0.3g, 0.4mmol, 1eq)을 아세톤(1.1ml)에 녹인 후 증류수(1.1ml) 및 아세톤 (1.6ml)에 녹인 아지화나트륨(0.09g, 1.4mmol, 4eq)을 첨가하였다. 그리고 -78°C 온도로 24시간 동안 반응시킨 후, 용매를 제거하고 증류수와 클로로포름으로 추출하여 무수 황산 마그네슘으로 건조시켰다. 정제는 실리카겔을 이용한 크로마토그래피와 재결정으로 진행하였다.

[0278] ¹H NMR (500 MHz, Chloroform) δ 4.46 - 4.42 (m, 3H), 3.05 - 3.01 (m, 3H), 2.43 - 2.39 (m, 3H), 1.87 -

1.83 (m, 3H), 1.45 - 1.31 (m, 21H).

[0279] [반응식 25]



[0280]

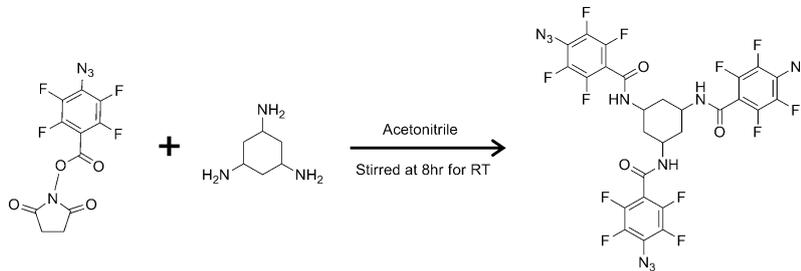
[0281] **실시예 13: 화합물 45의 합성**

[0282] 단계 1(반응식 26 참조)

[0283] 질소 분위기 하에서 N-숙신이미딜-4-아지도-2,3,5,6-테트라 플루오로 벤조에이트(1g, 2.9mmol, 3.8eq)를 무수 아세트니트릴(4ml)에 녹인다. 그리고 질소 분위기 하에서 무수 아세트니트릴(4ml)에 녹인 시클로헥산-1,3,5-트리아민(0.1g, 0.8mmol, 1eq)을 첨가하고 상온에서 6시간 동안 반응시켰다. 반응이 완료된 후 백색 고체를 필터 하여 수득하고 증류수와 클로로포름으로 추출하여 무수 황산 마그네슘으로 건조시켰다. 정제는 재결정으로 진행하였다.

[0284] ¹H NMR (500 MHz, Chloroform) δ 5.43 - 5.39 (m, 3H), 3.57 - 3.53 (m, 3H), 2.52 - 2.48 (m, 3H), 2.34 - 2.30 (m, 3H).

[0285] [반응식 26]



[0286]

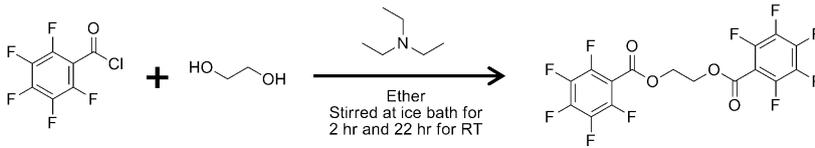
[0287] **비교예 1: FPA-1의 합성**

[0288] 단계 1(반응식 27 참조)

[0289] 질소 분위기 하에서 1,2,3,4,5-펜타 플루오로 벤조일 클로라이드(0.9g, 3.9mmol, 2.2eq)를 무수다이에틸에터 (8ml)에 녹여준다. 그리고 에틸렌글라이콜(0.1g, 1.6mmol, 1eq)과 함께 트리에틸아민(0.4g, 4mmol, 2.2eq)을 질소 분위기 하에서 무수 다이에틸에터(8ml)에 녹인 용액을 얼음 중탕으로 천천히 첨가하였다. 얼음 중탕으로 2 시간 동안 반응시킨 후, 추가로 상온에서 22시간 동안 반응시켰다. 반응이 완료된 후 하얀 고체들은 필터로 제거하고 용매를 제거한 뒤 증류수와 클로로포름으로 추출하여 무수 황산 마그네슘으로 건조시켰다. 정제는 실리카겔을 이용한 크로마토그래피를 이용하여 부 반응물을 제거하였다.

[0290] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 4.71 (s, 4H).

[0291] [반응식 27]



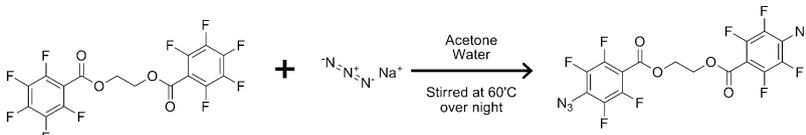
[0292]

[0293] 단계 2(반응식 28 참조)

[0294] 상기 단계 1에서 제조된 물질(0.5g, 1.1mmol, 1eq)을 아세톤(1.1ml)에 녹인 후 증류수(1.1ml) 및 아세톤(1.5ml)에 녹인 아지화나트륨(0.15g, 2.3mmol, 2.1eq)을 첨가하였다. 그리고 -78°C 온도로 24시간 동안 반응시킨 후, 용매를 제거하고 증류수와 클로로포름으로 추출하여 무수 황산 마그네슘으로 건조시켰다. 정제는 실리카 겔을 이용한 크로마토그래피와 재결정으로 진행하였다.

[0295] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 4.69 (s, 4H).

[0296] [반응식 28]



[0297]

[0298] **시험예 1: 가교효율(용매 저항성) 분석**

[0299] 가교효율 분석은 스타이렌 고분자(Mn 11,000, PDI ≤1.1)을 10mg/1ml의 농도로 클로로벤젠에 녹인 용액에 비교 화합물인 비교예 1의 FPA-1, 실시예 2, 3, 6, 9, 10 및 11의 화합물 4, 12, 22, 34, 36, 39의 가교제를 고분자 대비 각 1%의 중량비로 첨가한 후, 스펀코팅으로 두께가 100 nm 정도의 필름을 형성하고 클로로벤젠을 증발시킨 필름을 질소 분위기 하에서 254 nm, 300 mJ/cm²의 UV 광을 가해서 광가교 시켜 준다. 그리고 가교 직후 UV 강도와 클로로벤젠에 5분 담그고 UV 흡광도를 비교하여 필름 유지 비율을 관찰하였으며, 이를 토대로 가교 효율을 분석하였다. 이에 따른 용매 저항성 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0300]

구분	중량에 따른 가교 작용기의 상대 비	가교효율(%)
비교예 1	1.00	78
실시예 1	0.95	99
실시예 2	0.90	95
실시예 3	0.78	87
실시예 4	0.91	90
실시예 5	1.00	85
실시예 6	0.65	87
실시예 7	0.87	95

[0301] 상기 표 1을 살펴보면, 같은 중량 조건에서의 비교 화합물과 비교하여 몰수를 고려한 상대적인 가교 작용기수의 비율에 따른 가교 효율을 분석한 것으로 한 분자 구조 내에 여러 개의 가교 작용기가 존재할 경우에는 가교 시 가교 밀도가 높아져 높은 가교 효율을 가지는 것을 알 수 있다. 하지만 화합물 34, 화합물 36을 비교해봤을 때, 서로 비슷한 분자구조에서 화합물 36이 화합물 34보다 가교 작용기가 많지만 가교 효율이 낮은 것으로 확인되었다. 이에 따라 높은 가교 효율을 얻기 위한 분자 구조 내 적정 가교 작용기 수가 존재하며 위 결과표를 봤을 때, 적정 가교 작용기 수는 3개 내지 4개로 보인다. 이러한 결과는 본원발명의 다작용기 가교제 화합물은 높은 가교 효율에 의해 상대적으로 적은 양을 사용하면서도 동일한 용매 저항성을 확보 할 수 있으므로, 용액 공정시 불순물로 작용 되어질 수 있는 가교제의 양을 줄 일 수있어, 용액 공정에 더 적합한 물질임을 나타낸다.

[0302] 따라서, 본 발명의 여러 구현예에 따르면, 불순물로 작용할 수 있는 광가교 개시제의 양을 현저히 줄이면서도

가교 효율이 높은 가교제를 제공할 수 있다.

[0303]

또한, 상기 가교제는 전자소자 분야에서 활발히 연구되고 있는 용액 공정에서의 가교 효율이 뛰어난 뿐만 아니라 충분한 용매 저항성을 유지할 수 있어 다양한 소자 분야에 응용이 가능한 효과를 나타낸다.