

一、本案已向

國家(地區)申請專利	申請日期	案號	主張專利法第二十四條第一項優先權
德國 DE	2002/10/18	10248876.2	有

二、主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

申請案號：

無

日期：

三、主

日期：

四、有

寄存國家：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

無

有關微生物已寄存於國內(本局所指定之寄存機構)：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

無

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

五、發明說明 (1)

本發明係關於一種製備線型有機寡聚物之方法，含有此等寡聚物之半導體層及其使用於半導體技術。

隨著有機導體及半導體化合物之發現，分子電子學之領域於最近 15 年已快速地發展。此時，已發現許多具半導體或光電性質之化合物。通常可接受的是，分子電子學將無法取代以矽為基礎之習知半導體結構單元。確切地說，咸信分子電子元件將開啟需要適合塗覆大面積、結構撓性、低溫加工性及低成本之新應用。目前之半導體有機化合物正發展於諸如有機場效電晶體 (OFETs)、有機電致發光二極體 (OLEDs)、傳感器及光電池元件等應用。簡單結構及 OFET 整合於有機半導體積體電路使得獲致低廉解決智慧卡或價格標記(因價格及缺乏矽基礎材料適應性，故迄今不能藉矽技術實現) 成為可能。同樣地，OFETs 可用作大面積撓性基質顯示器中之開關單元。

於有機場效電晶體中，迄今已使用兩大類化合物。所有化合物具有長共軛單元且根據分子量及結構分為共軛聚合物及共軛寡聚物。在此，寡聚物通常異於聚合物之處在於寡聚物具均勻分子結構且分子量小於 10000 道爾頓，但聚合物通常具分子量分布。然而，寡聚物與聚合物間有連續轉變。寡聚物與聚合物間之區別亦通常反映處理此等化合物之差異性。寡聚物通常是可氣化的且可藉氣體沉積法施於基板。不再可氣化且因而必須藉其他方法施用之化合物通常稱為聚合物(不論其分子結構為何)。

五、發明說明 (2)

製備高純度有機半導體電路之重要需求為具極高純度之化合物。於半導體中，排序現象扮演主要角色。均勻對位的化合物之障礙及明顯顆粒邊界之形成導致半導體性質引人注目地惡化，以致於已使用不具極高純度的化合物建立之有機半導體電路通常無法使用。舉例來說，殘餘不純物可注入電荷於半導體化合物中（“摻雜”），且因而降低開/關比例，或可用作電荷清除劑，且引人注目地降低遷移性。再者，不純物可引發半導體化合物與氧之反應，且氧化不純物可氧化半導體化合物，因而降低可能的貯存、處理及操作壽命。

可氣化的化合物通常具優點為進一步純化作用係在氣化步驟期間出現，且不易氣化之不純物不適用。然而，受到少量其他化合物（極類似所欲化合物且以類似方式氣化）之污染作用無法依此方式消除。因此，提供不含此等不純物之可氣化的化合物特別必要。

寡聚半導體化合物之重要代表物為例如寡聚噻吩，尤其是具末端烷基取代基者(Adv. Mater., 2002, 第 14 卷, 第 99 頁)。使用此等寡聚噻吩於製造有機場效化合物係揭示於例如 WO-A 92/01313 及 JP-A 04 133 351。

已有完整系列製備具充足純度寡聚噻吩之嘗試。因此，EP-A 402 269 揭示藉氧化偶合作用(例如使用氯化鐵)製備寡聚噻吩(第 7 頁, 第 20-30 頁, 第 9 頁, 第 45-55 頁)。

然而，此合成方法導致以陽離子形式(專家中亦稱其為摻雜形式)存在之寡聚噻吩(EP-A 402 269, 第 8

五、發明說明 (3)

頁，第 28-29 行)。此等寡聚噻吩係為不可應用於半導體電子元件之結果，因為寡聚噻吩之陽離子形式可妥善地傳導電流，但未展現半導體效果。雖然例如藉電化學或化學反應降低陽離子寡聚噻吩是可能的，但這是複雜的且無法導致所欲的結果。

替代方法為使用鐵(III)鹽(例如氯化鐵(III))之有機鋰化合物的偶合作用。此反應通常得到未摻雜的(即無電荷的)寡聚噻吩，但伴隨此反應之二級反應導致重度受氯化鐵(III)污染之產物。除氯化鐵(III)外之鐵(III)化合物，例如乙醯基丙酮酸鐵(III)，已被揭示為偶合試劑(J. Am. Chem. Soc., 1993, 115, 12214)。然而，由於此偶合試劑之較低反應性，此變體具有在升溫下進行反應之缺點。較高溫促進鋰-氫交換，且因之出現二級反應使得甚至藉密集純化操作獲得高純度寡聚噻吩成為不可能(Chem. Mater., 1995, 7, 2235)。

於鎳觸媒存在下使用格里納(Grignard)化合物(JP-A 02 250 881)或有機鋅化合物(US-A 5,546,889)之合成作用同樣地導致必須以高成本純化之產物。

另一可能製備已揭示於文獻中之寡聚噻吩之方法為藉銅鹽(尤其藉氯化銅(II))之氧化偶合反應。

因此，Kagan 等人揭示於氯化銅(II)存在下，在二甲基甲醯胺/四氫呋喃中之 2-鋰噻吩的氧化偶合作用(Heterocycles, 1983, 20, 1937)。已揭示於此程序中之一些改良，例如使用絡合的鋰烷基化合物作為鋰化試劑。然而，於製備例如六噻吩過程中，頃發現於藉再結晶之

五、發明說明 (4)

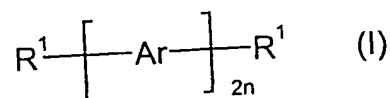
純化作用後，產物仍含有 0.77 重量% 氯及 0.033 重量% 銅。於此等不純物中，至少氯係至少部分地化學結合於寡聚噻吩且甚至無法進一步藉進一步複雜純化作用移除 (Katz 等人., Chem. Mater., 1995, 7, 2235)。

5 因此，有持續提供用於製備僅具少量污染物及因而具少數瑕疵的有機寡聚物(尤其是寡聚噻吩)之改良方法需求。確切地，有必要提供用作半導體之高純度寡聚物之製備有機寡聚物方法(無額外複雜的純化操作)。

因此，本發明係提供此一方法。

10 頃令人驚訝地發現使用氯化銅(II)之適當鋰化起始化合物的偶合作用使得可能以明顯改良的產率及品質製得有機寡聚物，尤其是寡聚噻吩(當使用氯化銅(II)與添加銅(II)化合物前以溶解形式存在之欲偶合的有機鋰前驅體進行偶合作用時)。

15 因此，本發明係提供一種製備式(I)化合物之方法，



20

其中

n 為整數 2 至 5，較佳為 2 或 3，

R¹ 為 H 或 C₁-C₂₀-烷基基團，較佳為 C₁-C₁₂-烷基基團，其可由一或多個 O 或 S 原子、亞矽烷基、磷醯基或磷醯基基團中斷，且

25

五、發明說明 (5)

Ar 為經取代或未經取代的 1,4-伸苯基、2,7-萸或 2,5-噻吩，Ar 可相同或不同，但較佳為相同，其特徵在於式(II)化合物，

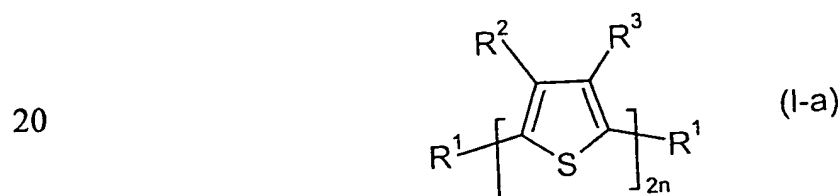


其中 n、R¹ 及 Ar 定義如式(I)，

10 係於溫度 -100°C 至 +20°C 下完全地溶解於有機溶劑或溶劑混合物中，且於溫度 -100°C 至 +20°C，於一或多種銅(II)化合物輔助下彼此混合。

Ar 之可能取代基為例如線型或分支鏈 C₁-C₂₀-烷基基團，較佳為 C₁-C₁₂-烷基基團，或由一或多個 O 原子中斷之線型 C₁-C₂₀-烷基基團。存在於 2,7-萸單元上之
15 任一取代基(一或多個)較佳為第 9 位置。

本發明之方法較佳為一種製備式(I-a)化合物之方法，



其中

n 為整數 2 至 4，較佳為 2 或 3，

25 R¹ 為 H 或 C₁-C₂₀-烷基基團，較佳為 C₁-C₁₂-烷基基

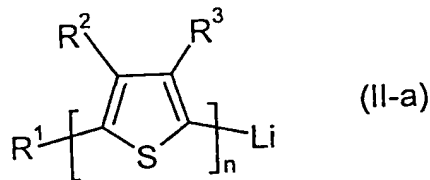
五、發明說明 (6)

團，其可由一或多個 O 或 S 原子、亞矽烷基、磷醯基或磷醯基基團中斷，且

R²、R³ 係每一彼此獨立地為 H 或經取代或未經取代的 C₁-C₂₀-烷基基團、經取代或未經取代的 C₁-C₂₀-烷氧基基團或一起形成經取代或未經取代的 C₁-C₆-二氧基伸烷基基團，較佳係每一彼此獨立地為 H 或 C₁-C₆-烷基基團，特佳為 H，

其特徵在於式(II-a)化合物，

10



其中 n、R¹、R² 及 R³ 定義如式(I-a)，

係於溫度 -100°C 至 +20°C 下完全地溶解於有機溶劑或溶劑混合物中，且於溫度 -100°C 至 +20°C，於一或多種銅(II)化合物輔助下彼此混合。

針對 R² 及 R³ 之適合的取代基為理論上不與有機鋰化合物在普遍反應條件下反應之取代基，例如線型或分支鏈、經取代或未經取代的 C₁-C₂₀-烷基基團、經取代或未經取代的 C₅-C₁₂-環烷基基團、經取代或未經取代的 C₆-C₁₄-芳基基團。

於本發明範圍內，C₁-C₂₀-烷基基團代表例如甲基、乙基、正丙基或異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基或第三丁基、正戊基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-

五、發明說明 (7)

甲基丁基、1-乙基丙基、1,1-二甲基丙基、1,2-二甲基丙基、2,2-二甲基丙基、正己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、正十三烷基、正十四烷基、正十六烷基或正十八烷基， C_5-C_{12} -環烷基基團代表例如環戊基、環己基、環庚基、環辛基、環壬基、環癸基， C_6-C_{14} -芳基基團代表例如苯基、鄰-苯基、間-苯基、對-苯基、苜基、2,3-二甲苯基、2,4-二甲苯基、2,5-二甲苯基、2,6-二甲苯基、3,4-二甲苯基、3,5-二甲苯基、萘基或蒽基。上述所列係適用於解釋本發明之例證且不應視為限定本發明。

適合的有機溶劑係理論上為所有不與有機鋰化合物(例如式(II)或(II-a)中者或於本專利申請案中所提到之額外化合物)反應之溶劑或溶劑混合物。此等通常為不帶對有機鋰化合物具反應性之鹵素原子或氫原子之化合物。適合的溶劑為例如烷類(例如戊烷、己烷及庚烷)、芳族化合物(例如苯、甲苯及二甲苯)以及含醚基團化合物(例如二乙醚、第三丁基甲基醚、二噁烷及四氫呋喃)。於本發明之方法中，較佳係使用含醚基團之溶劑。極特佳者為四氫呋喃。然而，亦可能使所用的溶劑為二或多種此等溶劑之混合物。舉例來說，可使用較佳使用的溶劑四氫呋喃與烷類(例如己烷)之混合物(例如存在於市售起始材料，例如有機鋰化合物，之溶液中)。為了本發明之目的，重要的是，溶劑或其混合物經選擇使得式(II)或(II-a)化合物係於添加銅(II)化合物

五、發明說明 (8)

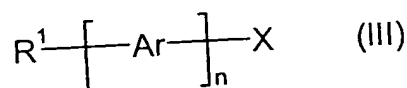
前以溶解形式存在。

就銅(II)化合物而言，可能使用例如鹵化銅(II)，較佳為氯化銅(II)、溴化銅(II)或碘化銅(II)，或至少部分地溶解於上述溶劑中之化合物，例如羧酸或磺酸之銅(II)鹽，較佳為醋酸銅(II)、檸檬酸銅(II)、乙醯基丙酮酸銅(II)、甘胺酸銅(II)、甲基磺酸銅(II)、三氟甲烷磺酸銅(II)或甲苯磺酸銅(II)，或烷氧化銅(II)，較佳為甲氧化銅(II)、乙氧化銅(II)，或於本發明方法中之此等物的化合物。較佳係使用氯化銅(II)。

銅(II)化合物係用作本發明方法中之偶合劑。其係以結晶、溶解或部分溶解的形式添加於反應溶液中。其較佳係以其無水形式使用。其可每次添加一些或一次添加全部。較佳係一次添加結晶無水形式之氯化銅(II)。可使用等莫耳銅(II)化合物對式(II)或(II-a)化合物或過量銅(II)化合物。

式(II)或(II-a)化合物可以呈分離形式使用，或者可直接地於反應溶液中(“原位”)製得且未進一步處理地適用。基於經濟理由，“原位”製備為較佳。

因此，本發明方法之一較佳具體例為其中式(II)化合物係藉式(III)化合物，



25

五、發明說明 (9)

其中 n 、 R^1 及 Ar 係定義如上，且

X 為 H 、 Cl 、 Br 或 I ，

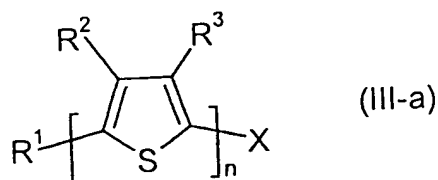
與有機鋰化合物係於溫度 $-100^{\circ}C$ 至 $+20^{\circ}C$ 下，於有機溶劑中反應而製得，

- 5 其中必要時於加熱至溫度 $-20^{\circ}C$ 至 $+40^{\circ}C$ 時或之後進一步攪拌反應混合物，且接著冷卻至溫度 $-100^{\circ}C$ 至 $+20^{\circ}C$ ，且
- 不需進一步處理而添加銅(II)化合物。

- 10 於進行上述較佳具體例中，亦可能使反應混合物首先於溫度 $-100^{\circ}C$ 至 $+20^{\circ}C$ 下進一步攪拌，接著加熱至溫度 $-20^{\circ}C$ 至 $+40^{\circ}C$ ，且接著冷卻至溫度 $-100^{\circ}C$ 至 $+20^{\circ}C$ 。於說明上述較佳具體例之溫度範圍重疊時，應理解為了能加熱至特殊溫度，溫度必須事先降低於此。此附帶條件
- 15 適用於介於”自 $-100^{\circ}C$ 至 $+20^{\circ}C$ ”與”自 $-20^{\circ}C$ 至 $+40^{\circ}C$ ”間重疊範圍之每一溫度，即適用於自 $-20^{\circ}C$ 至 $+20^{\circ}C$ 之每一溫度。

於本發明方法之特佳具體例中，式(III)之化合物係為式(III-a)之化合物

20



- 25 其中 n 、 R^1 、 R^2 及 R^3 係定義如上，且

五、發明說明 (10)

X 為 H、Cl、Br 或 I。

適合的有機鋰化合物為例如有機鋰化合物，例如烷基鋰化合物(例如正丁基鋰或第三丁基鋰、甲基鋰或具
5 其他烷基基團之鋰化合物)，必要時可於反應前經改質，俾降低其反應性且抑制二級反應(例如烷基化作用))。此等改質作用可例如藉著使烷基鋰化合物與胺類反應而達成，俾形成鹽胺鋰。適用於此目的之鹽胺含有至少一氮-氮鍵。此等可為例如二甲基胺、二乙基胺、
10 二丙基胺、二異丙基胺、二丁基胺、甲基乙基胺、甲基丙基胺、甲基丁基胺、乙基丙基胺及乙基丁基胺。進一步可能的改質方法為例如經由四甲基伸乙基二胺之烷基鋰化合物的絡合作用。

較佳係使用鹽胺鋰(例如二異丙基鹽胺鋰)或絡合或未絡合的烷基鋰化合物(較佳為正丁基鋰或第三丁基鋰
15 或甲基鋰)。

適用於製備式(II)或(II-a)化合物之溶劑理論上為以上針對接續偶合反應所述之相同溶劑或溶劑混合物。於"原位"製備式(II)或(II-a)化合物之過程中，較佳係使
20 用相同溶劑或者僅添加一或多種額外溶劑。

偶合反應係於溫度 -100°C 至 $+20^{\circ}\text{C}$ (較佳為 -80°C 至 -60°C)藉添加銅(II)化合物而引發。於添加銅(II)化合物後，使反應混合物進一步於溫度 -100°C 至 $+20^{\circ}\text{C}$ 攪拌一段例如5分鐘至5小時(必要時甚至更長)。藉著於溫度
25 -80°C 至 $+40^{\circ}\text{C}$ 下進一步反應以完成偶合反應可能是必要

五、發明說明 (11)

的。舉例來說，首先緩慢地提高反應混合物之溫度且最終藉著在較高溫下進一步攪拌完成反應是可能的。完成偶合反應所需之時間取決於選用的溫度。藉簡單方法(例如薄層色層分析)可檢查反應完成。當適當地選擇反應條件時，偶合反應進行實質上完成。為了本發明之目的，當未觀察到進一步轉化時，偶合反應實質上為完全。此係取決於所反應之起始化合物的莫耳含量。

藉本身已知的方法，例如藉稀釋、沉澱、過濾、萃取、洗滌、自適合溶劑再結晶、色層分析及/或昇華，處理反應混合物。舉例來說，於反應後可藉傾倒反應混合物於酸化水或冰水(例如自水或冰水與 1 M HCl 以體積比 20:1 製得)與二乙醚之混合物中、濾除有機相、以水清洗、濾出以固形物製得之產物、以二乙醚清洗此產物以及接著於減壓下乾燥此產物而進行處理。式(I)或(II-a)化合物係具半導體性且可以高品質及純度製得(甚至不需進一步接續純化操作)且僅含少量不純物(例如 0.5 重量%或更少氯，較佳為 0.3 重量%或更少氯，特佳甚至為 0.03 重量%或更少氯，及/或 0.1 重量%或更少銅，較佳 0.02 重量%或更少銅)。然而，進一步藉已知方法，例如藉再結晶、色層分析或昇華，純化此等產物是可能的。

因此，本發明之方法使得第一次製備有機寡聚物為可能，為了本發明目的，此等有機寡聚物係為式(I)或(I-a)化合物，尤其是僅含極少量不純物且因而具少量缺陷之寡聚噻吩(不需複雜的純化方法)。令人驚訝地，本

五、發明說明 (12)

發明之方法不會展現 Kagan 所述方法之缺點 (Heterocycle, 1983, 20, 1937), 即持續存在(除了藉再結晶作用純化外)0.77 重量%為不純物之氣, 其中至少部分氣係化學結合於寡聚噻吩且甚至藉進一步複雜方法無法再度移除 (Chem. Mater., 1995, 7, 2235)。

本發明方法之進一步優於 Kagan 等人之優勢在於”原位”製備尤其式 (II) 或 (II-a) 之較佳化合物是可能的, 因為必須沒有過量式 (III) 或 (III-a)。Kagan 等人使用二倍過量噻吩, 因為他們另外觀察到大量不想要的副產物 (例如二體)(僅可困難地自所欲產物分離)形成。然而, 過量噻吩必須在偶合反應前移除, 這不僅意味著額外的成本且亦導致損失 15%過量使用之噻吩。(Heterocycle, 1983, 20, 1937)。

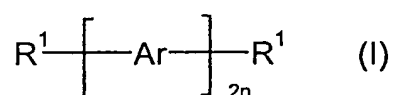
再者, 藉本發明之方法可製備式 (I) 或 (I-a) 化合物可不含具較高或較低分子量寡聚物之式 (I) 或 (I-a) 化合物, 其係以複雜純化不易分離的混合物而分配。

藉本發明方法製得的式 (I) 或 (I-a) 化合物是無電荷且具半導體性的, 且因其純度而特別適合用作主動及發光電子元件(例如場效電晶體、有機電致發光二極體、光電池、雷射或傳感器)中之半導體。為了使用藉本發明方法製得的式 (I) 或 (I-a) 化合物, 其係以層形式施於適合的基板, 例如施於矽晶圓、聚合物膜或玻璃板片(具有電或電子結構)。熟習本技藝之人士已知的所有施用方法用於施用此等化合物理論上是可能的。舉例來說, 式 (I) 或 (I-a) 化合物可自溶液施用(接著蒸發溶劑)。

五、發明說明 (13)

可藉已知方法，例如藉噴淋、浸泡、印刷及手術刀塗佈、旋轉塗佈及藉噴墨印刷，進行自溶液施用。式(I)或(I-a)化合物同樣地可自氣相施用(例如藉氣體沉積作用)。

5 因此，本發明提供包含，較佳大體上由式(I)化合物組成之層體



10

其中 n、R¹ 及 Ar 係定義如上，

其特徵在於其含有 0.5 重量%或更少氣(較佳為 0.3 重量%或更少氣，特佳為 0.03 重量%或更少氣)且具半導體

15

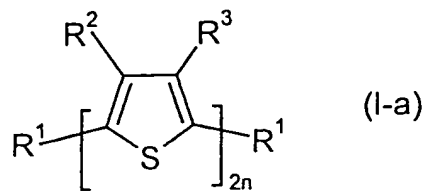
為了本發明之目的，0.5 重量%或更少氣、0.3 重量%或更少氣以及 0.03 重量%或更少氣分別代表 0 重量%至 0.5 重量%氣、0 重量%至 0.3 重量%氣以及、0.03 重量%氣。任一種所存在的氣不純物可為化學上結合的氣及/或未經化學結合的氣(例如呈氣化合物形式，例如氣鹽)中之一者或兩者。

20

此等層體較佳為其中式(I)化合物為式(I-a)化合物之層體，

25

五、發明說明 (14)



5

其中 n 、 R^1 、 R^2 及 R^3 係定義如上。

於本發明之特佳具體例中，層體係為適用於主動及發光電子元件(例如場效電晶體、有機電致發光二極體、光電池、雷射或傳感器)之層體。

10

本發明之層體可進一步於施用後改質，例如藉熱處理，例如使層體通過液晶相或用於結構化(例如藉雷射燒蝕)。

15 實施例

藉已知方法(Synthesis, 1993, 第 1099 頁; Chem. Mater., 1993, 第 5 卷, 第 430 頁)製備 5-乙基-2,2':5',2''-三噻吩及 5-乙基-2,2':5',2''-三噻吩。

烘烤所有反應容器，並且於使用前使用習知的保護氣體技術注入氮氣。

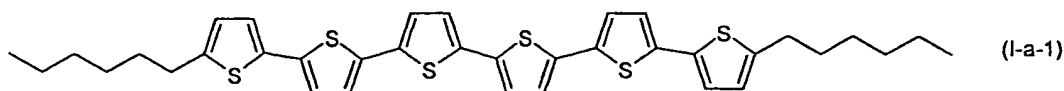
20

實施例 1:

5,5''''-二己基-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''':5''''',2''''''-六噻吩(I-a-1)之製備

25

五、發明說明 (15)



- 5 將 1.2 毫升正丁基鋰(BuLi, 2.5 莫耳(M)於己烷中之溶液, 3 毫莫耳)於 -78°C 添加於 10 毫升在氮氣下之無水四氫呋喃(abs. thf)。接著於 5 分鐘期間添加 334 毫克二異丙基胺(3.3 毫莫耳)於 5 毫升無水四氫呋喃之溶液中, 並且攪拌混合物另外 5 分鐘。接著, 於 20 分鐘期
- 10 間內, 逐滴添加 1.0 克 5-己基-2,2':5',2''-三噻吩(3 毫莫耳)於 20 毫升無水四氫呋喃之溶液中, 之後在澄清黃色溶液中未觀察到沉澱物及濁度。於 -78°C 攪拌反應溶液 30 分鐘, 且接著使其達到 0°C 。於冷卻至 -78°C 後, 一次添加全部 404 毫克 CuCl_2 (3 毫莫耳)至澄清黃色溶液
- 15 中, 並且於 -78°C 攪拌混合物 1 小時。移走冷浴(丙酮/乾冰), 接著使反應混合物溫度緩慢地達到室溫(23°C)。於在室溫下攪拌另外 16 小時後, 將反應混合物倒入 200 毫升二乙醚中, 並且添加 200 毫升去離子(蒸餾)水與 10 毫升 1 M HCl 之混合物。濾出有機相(含橙色沉澱物)、
- 20 以蒸餾水清洗及過濾。以無水二乙醚清洗已濾出之沉澱物, 並且於減壓下乾燥。此得到呈橙色粉末形式之 605 毫克(理論值之 61%)產物。

根據元素分析, 產物含有 0.02 重量%氯及 0.014 重量%銅。

- 25 FD MS 分析: $\text{M}^{+} 100\%$, $m/e=662.2$

五、發明說明 (16)

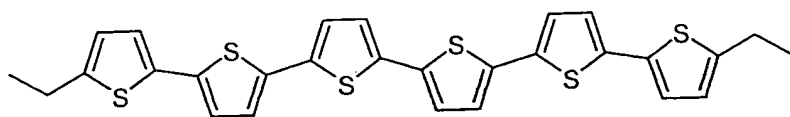
熔化特性(°C)：K297 SmX 304 N 312 I(K=結晶的，SmX=純液晶，N=向列型液晶，I=等向性液體；相代號間之數值代表轉變溫度(°C)，例如 K297 SmX=於 297°C 自結晶態轉變為向列型液晶態)

- 5 (熔化特性係藉 DSC(差示掃描量熱計)Mettler TA-4000 Thermosystem，以掃描速率 1K/分鐘測得)

實施例 2：

5,5''''-二乙基-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''':5''',2''''-六噻吩

- 10 (I-a-2)之製備



(I-a-2)

15

- 將 0.8 毫升正丁基鋰(BuLi，2.5 毫耳(M)於己烷中之溶液，2 毫莫耳)於-78°C 添加於 10 毫升在氮氣下之無水四氫呋喃(abs. thf)。接著於 5 分鐘期間添加 223 毫克二異丙基胺(2.2 毫莫耳)於 5 毫升無水四氫呋喃之溶液中，並且攪拌混合物另外 5 分鐘。接著，於 10 分鐘期間內，逐滴添加 553 毫克 5-乙基-2,2':5',2''-三噻吩(2 毫莫耳)於 20 毫升無水四氫呋喃之溶液中，之後在澄清黃色溶液中未觀察到沉澱物及濁度。於-75°C 攪拌反應溶液 30 分鐘，且接著使其達到 0°C。於冷卻至-78°C
- 20
- 25 後，一次添加全部 538 毫克 CuCl₂(4 毫莫耳)至澄清黃

五、發明說明 (17)

色溶液中，並且於 -78°C 攪拌混合物 10 分鐘。移走冷浴(丙酮/乾冰)，接著使反應混合物溫度緩慢地達到室溫(23°C)。於在室溫下攪拌另外 1 小時後，將反應混合物倒入 200 毫升二乙醚中，並且添加 200 毫升去離子(蒸餾)水與 10 毫升 1 M HCl 之混合物。濾出有機相(含橙色沉澱物)、以蒸餾水清洗及過濾。以無水二乙醚清洗已濾出之沉澱物，並且於減壓下乾燥至恆重。此得到呈橙色粉末形式之 422 毫克(理論值之 77%)產物。

根據元素分析，產物含有 0.13-0.14 重量%氮。

10 FD MS 分析： $\text{M}^{+} 100\%$ ， $m/e=550.1$

熔化特性($^{\circ}\text{C}$)：K300 I(K=結晶的，I=等向性液體)

裝

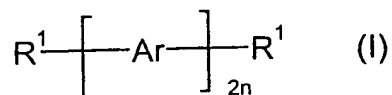
訂

線

四、中文發明摘要（發明之名稱：製備線型有機寡聚物之方法）

本案關於製備式(I)化合物之方法，

5



其中

10 n 為整數 2 至 5，

R¹ 為 H 或 C₁-C₂₀-烷基基團，其可由一或多個 O 或 S 原子、亞矽烷基、膦醯基或磷醯基基團中斷，且

Ar 為經取代或未經取代的 1,4-伸苯基、2,7-萸或 2,5-噻吩，

Ar 可相同或不同，

15 關於含有此等化合物之半導體層及其使用於半導體技術。

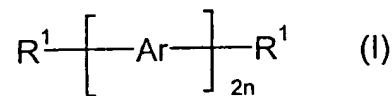
裝

訂

線

四、英文發明摘要 (發明之名稱: Process for preparing linear organic oligomers)

The present invention relates to a process for preparing
5 compounds of the formula (I),



10

where

n is an integer from 2 to 5,

15 R¹ is H or C₁-C₂₀-alkyl group which may be interrupted by one or more O or S atoms, silylene, phosphonoyl or phosphoryl groups and

Ar is substituted or unsaturated 1,4-phenylene, 2,4-fluorene or 2,5-thiophene, with Ar being able to be identical or different,

20 semiconductive layer comprising these compounds and their use in semiconductor technology.

裝
訂
線

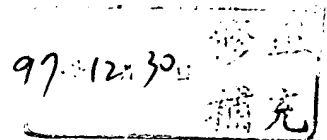
(一)、本案指定代表圖爲：第_____圖（無）

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

無

本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的
化學式：

無



發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 92128777

※ 申請日期： 92.10.17 ※IPC 分類： C07D 333/18

一、發明名稱：(中文/英文)

製備線型有機寡聚物之方法

PROCESS FOR PREPARING LINEAR ORGANIC OLIGOMERS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

H.C.史達克有限公司

H.C. STARCK GMBH

代表人：(中文/英文)

1. 克勞斯維茲/CLAUSWITZ, KAI-UWE

2. 普絲德涵/PRIESTERJAHN, CHRISTINE

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國古斯樂區史力克街 78-91 號

IM SCHLEEKE 78-91, 38642 GOSLAR, GERMANY

國 籍：(中文/英文)

德國/GERMANY

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 柯史帝/KIRCHMEYER, STEPHAN

2. 波攝傑/PONOMARENKO, SERGEI

國 籍：(中文/英文)

1. 為德國/GERMANY

2. 為俄羅斯聯邦/RUSSIAN FEDERATION

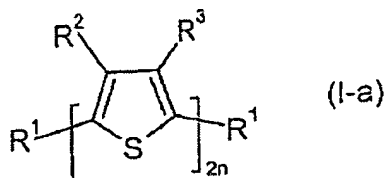
(民國 99 年 7 月 13 日送呈)

(Submitted on July 13, 2010)

六、申請專利範圍

1. 一種製備式 (I-a) 化合物之方法，

99-7-13

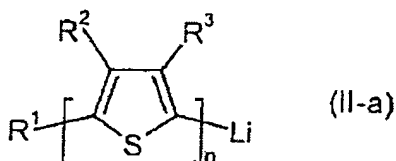
修正
補充

其中

n 為整數 2 至 4，

5 R^1 為 H 或 (C_1-C_{20}) -烷基基團， R^2 、 R^3 代表 H，

其特徵在於式 (II-a) 化合物，

其中 n、 R^1 、 R^2 及 R^3 定義如式 (I-a)，

10 係於溫度 -100°C 至 $+20^\circ\text{C}$ 下完全地溶解於有機溶劑或溶劑混合物中，且於溫度 -100°C 至 $+20^\circ\text{C}$ ，於一或多種銅 (II) 化合物輔助下彼此混合。

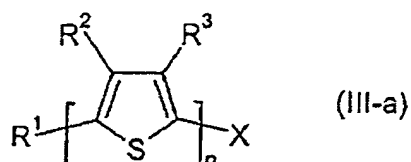
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵在於 n 為 2 或 3。

15 3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項中至少一項之方法，其特徵在於 R^1 為 C_1-C_{12} -烷基基團。

4. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其特徵在於烷類或含醚基團之化合物或二或多種此等溶劑之混合物係用作溶劑。

六、申請專利範圍

5. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其特徵在於四氫呋喃或四氫呋喃與烷類之混合物係用作溶劑。
6. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其特徵在於式 (II-a) 之化合物係由式 (III-a) 之化合物，



5

其中 n 、 R^1 、 R^2 及 R^3 係定義如申請專利範圍第 1 項，且

X 為 H、Cl、Br 或 I，

與一有機鋰化合物於溫度 -100°C 至 $+20^\circ\text{C}$ 下及一有機溶劑中反應製得，

10

其中視需要於加熱至溫度 -20°C 至 $+40^\circ\text{C}$ 時或加熱後進一步攪拌所得之反應混合物，接著冷卻至溫度 -100°C 至 $+20^\circ\text{C}$ ，且

不需進一步處理下，加入銅(II)化合物。

- 15 7. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其特徵在於該有機鋰化合物為醯胺鋰或絡合或未絡合的烷基鋰化合物。

8. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其特徵在於該有機鋰化合物為二異丙基醯胺鋰或正-或第三-丁基鋰或甲基鋰。

20

9. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其特徵在於該銅(II)化合物為鹵化銅(II)，銅(II)之羧酸或磺酸鹽類，或烷氧化銅(II)。

六、申請專利範圍

- 10.如申請專利範圍第 9 項之方法，其特徵在於該鹵化銅(II)係選自於溴化銅(II)或碘化銅(II)，銅(II)羧酸或磺酸鹽係選自醋酸銅(II)、檸檬酸銅(II)、乙醯基丙酮酸銅(II)、甘胺酸銅(II)、甲基磺酸銅(II)、三氟甲烷磺酸銅(II)或甲苯磺酸銅(II)，該烷氧化銅(II)係選自甲氧化銅(II)、乙氧化銅(II)。
- 5
- 11.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其特徵在於該反應混合物係於溫度 -80°C 至 $+40^{\circ}\text{C}$ 進一步攪拌，俾完成偶合反應。
- 10