

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-137502

(P2004-137502A)

(43) 公開日 平成16年5月13日(2004.5.13)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
CO8G 61/00	CO8G 61/00	4J032
CO7D 333/18	CO7D 333/18	5FO41
HO1L 33/00	HO1L 33/00	A

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2003-356372 (P2003-356372)	(71) 出願人	303036245
(22) 出願日	平成15年10月16日 (2003.10.16)		ハー ツェー シュタルク ゲゼルシャフ
(31) 優先権主張番号	10248876.2		ト ミット ベシュレンクテル ハフツング
(32) 優先日	平成14年10月18日 (2002.10.18)		ドイツ連邦共和国 ゴスラー イム シュレーケ 78-91
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100061815
			弁理士 矢野 敏雄
		(74) 代理人	100094798
			弁理士 山崎 利臣
		(74) 代理人	100099483
			弁理士 久野 琢也
		(74) 代理人	100114890
			弁理士 アインゼル・フェリックス=ラインハルト
			最終頁に続く

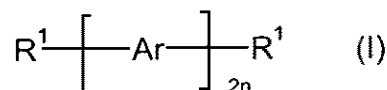
(54) 【発明の名称】 有機オリゴマーの製法、それを含む層、この層の使用ならびに製法

(57) 【要約】

【課題】 僅かのコンタミしか有さず従って欠点のほとんどない、有機オリゴマーを製造するための方法を提供すること。

【解決手段】 式 (I) :

【化 1】



[式中、n、R¹ および Ar は、明細書に記載の意味を有する] の化合物の製法、この化合物を含む半導性の層ならびにその層の半導体技術への利用。

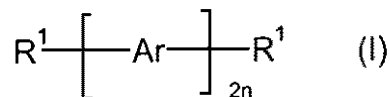
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (I) :

【化 1】

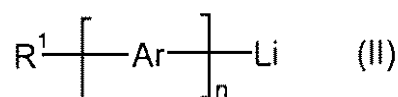


[式中、

n は、2 ~ 5 の整数であり、

R¹ は、H または 1 つ以上の O または S 原子、シリレン、ホスホノイルまたはホスホリル 10
基で中断されていてよい C₁ ~ C₂₀-アルキル基であり、Ar は、置換されていてよい 1,4-フェニレン、2,7-フルオレンまたは 2,5-チオ
フェンであり、Ar は同じでも異なってもよい] の化合物を製造する方法であって、
式 (II) :

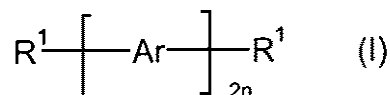
【化 2】

[式中、n、R¹ および Ar は、式 (I) で定義した通りである] の化合物を、有機溶剤ま 20
たは有機溶剤混合物中に、-100 ~ +20 の温度で完全に溶解し、1 種以上の銅 (II)
化合物の助成下に、-100 ~ +20 の温度で相互に連結させることを特徴と
する、式 (I) の化合物の製法。

【請求項 2】

塩素を 0.5 質量% 以下で含有し、半導性であることを特徴とする、式 (I) :

【化 3】

[式中、n、R¹ および Ar は、請求項 1 で定義した通りである] の化合物を含む層。 30

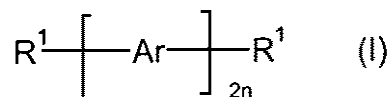
【請求項 3】

活性電子材料および発光電子材料、例えば電界効果トランジスター、有機電界発光ダイ
オード、光電池、レーザーまたはセンサーにおける半導体としての、請求項 2 に記載の層
の使用。

【請求項 4】

式 (I) :

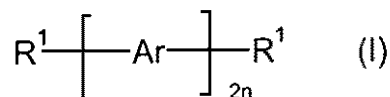
【化 4】

[式中、n、R¹ および Ar は、請求項 1 で定義した通りである] の化合物を溶液としてま
たは気相の形で好適な基板へ適用することを特徴とする、請求項 2 に記載の層の製法。 40

【請求項 5】

塩素を 0.5 質量% 以下で含有することを特徴とする、式 (I) :

【化 5】

[式中、n、R¹ および Ar は、請求項 1 で定義した通りである] の化合物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、直鎖有機オリゴマー、このオリゴマーを含む半導性の層およびそれらの半導体技術への利用に関する。

【背景技術】

【0002】

分子エレクトロニクス分野は、有機伝導性および半導性化合物の発見により、過去15年で著しい発展を遂げた。この時期に、半導性または電気光学性を有する多くの化合物が見いだされた。一般的に、分子エレクトロニクスが従来のシリコンをベースとする半導体のビルディングブロックに取って変わることはないと考えられている。むしろ、分子エレクトロニクスの材料は、広域の被覆に適し、構造的に耐屈曲性であり、低温で加工性であり、安価であることが要求される新しい利用分野に向けて開かれていくであろうと信じられている。半導性有機化合物は、現在、例えば有機電界効果トランジスター(OFEET)、有機電界発光ダイオード(OLED)、センサーおよび光起電力素子への利用が模索されている。OFEETは、有機半導体集積回路へ容易に構造化して組み込むことができるので、これまでシリコンビルディングブロックではその価格と耐屈曲性の欠如とが理由でシリコン技術により実現することが不可能であったスマートカードまたはプライスサインに関して、予算をかけずに解決できる。OFEETはまた、広面積の屈曲性マトリクスディスプレイのスイッチ素子として使用できるであろう。

【0003】

これまで有機電界効果トランジスターでは、2つの大きな化合物クラスが利用されてきた。全ての化合物は長い共役単位を有し、その分子量と構造とから共役ポリマーと共役オリゴマーとに分類される。ここでは、通常、オリゴマーとポリマーとを区別し、オリゴマーは均一な分子構造を有しかつ分子量は10000ダルトンを下回り、ポリマーは一般的に分子量分布を有する。しかし、オリゴマーとポリマーには連続した遷移性が認められる。オリゴマーとポリマーを区別する特徴は、しばしば、これらの化合物における加工性の違いを招く。オリゴマーは多くが気化し、蒸着法により基板へ適用することができる。気化せず他の方法で適用しなければならない化合物が、多くの場合、その分子構造に関わらずポリマーに属する。

【0004】

質の高い有機半導体回路を製造するのに重要とされる前提条件は、化合物の純度が極めて高いことである。半導体では、配列現象が重要な役割を果たす。化合物の一定なアラインメントと明らかな結晶粒界の形成が障害されると半導体の特性が著しく低下するので、純度のあまり高くない化合物を使用して形成された有機半導体回路は一般的に使用することができない。残留性の不純物は、例えば半導体化合物に電荷を注入して(ドーピング)On/Off比を低下させることができるし、または、電荷スクベンジャーとして機能して移動度を顕著に低下させることができる。そのうえ、不純物は反応性化合物と酸素との反応を開始させることができ、酸化不純物は半導体化合物を酸化でき、これにより貯蔵、加工および操作寿命は低下する。

【0005】

気化化合物では一般的に気化行程で更なる精製が起き、気化の困難な不純物は適用されないという利点を有する。しかし、所望の化合物に酷似しかつ同様に気化する別の化合物が僅かにコンタミしても、この方法では除去することができない。従って、特に、このような不純物を含まない気化化合物を提供する必要がある。

【0006】

オリゴマー半導体化合物として重要かつ代表的なものは、例えば、オリゴチオフエンであり、特に末端にアルキル置換基を有するものである(Adv. Mater., 2002, Volume 14, p. 99)。有機電界効果トランジスターを製造するためにこのようなオリゴチオフエンを使用することは、WO-A92/01313およびJP-A04133351に記載される。

10

20

30

40

50

【0007】

十分な純度を有するオリゴチオフエンを製造する一連の試みはすでに記載されている。すなわち、EP - A 4 0 2 2 6 9には、例えば塩化鉄を使用して酸化的にカップリングさせることにより、オリゴチオフエンを製造することが記載されている（7ページ、20～30行、9ページ、45～55行）。

【0008】

しかしこの合成法では、専門家の中でドーブ形と称される、カチオン形で存在するオリゴチオフエンが導かれる（EP - A 4 0 2 2 6 9、8ページ、28～29行）。オリゴチオフエンのカチオン形は電流を良く伝えるが半導体効果を示さず、従ってこの種のオリゴチオフエンを半導体エレクトロニクスに使用することはできない。カチオン性のオリゴチオフエンを電気化学的にまたは化学反応により減少させることはできるが、複雑で、望ましい結果を得ることはできない。

10

【0009】

また、塩化鉄（III）等の鉄（III）塩を用いて、有機リチウム化合物をカップリングさせる方法がある。この反応では一般的に、ドーブされていない、すなわち荷電していないオリゴチオフエンが導かれるが、この反応に伴う二次反応において、鉄と塩素とでひどくコンタミされた生成物が生じる。塩化鉄（III）以外の鉄（III）化合物、例えば鉄（III）アセチルアセトネートがカップリング剤として好ましい（J. Am. Chem. Soc., 1993, 115, 12214）。しかしこのカップリング剤は反応性が低いので、この種の化合物は高温でないと反応が起こらないという欠点を有する。高温だとリチウム - 水素交換が促進され、その結果二次反応が起き、集中精製操作（Chem, Mater., 1995, 7, 2235）を行ったとしても、質の高いオリゴチオフエンを得ることができない。

20

【0010】

グリニャール化合物（JP - A 0 2 2 5 0 8 8 1）または有機化合物（US - A 5 5 4 6 8 8 9）をニッケル触媒の存在下に使用する合成でも、同様に、費用をかけて精製しなければならぬ生成物が誘導されてしまう。

【0011】

文献に記載されるオリゴチオフエンの別の可能な製造法は、銅塩、特に塩化銅（II）を用いて酸化的にカップリングするものである。

【0012】

Kaganらは、ジメチルホルムアミド/テトラヒドロフラン中の塩化銅（II）の存在下に2 - リチオチオフエンを酸化的にカップリングすることを記載している（Heterocycles, 1983, 20, 1937）。例えばリチオ化剤として錯化リチウムアルキル化合物を使用して、方法のある程度改善することが推奨されてきた。しかし、例えばセクシチオフエンの製造では、再結晶による精製後に、生成物がまだ0.77質量%の塩素と0.033質量%の銅とを含有することが分かった。これらの不純物のうち少なくとも塩素は、少なくとも一部がオリゴチオフエンと化学結合し、更に複雑な精製を行ってもそれ以上除去することができない（Katz et al., Chem. Mater., 1995, 7, 2235）。

30

【0013】

従って、ほんの僅かのコンタミしか有さず従って欠点のほとんどない有機オリゴマー、特にオリゴチオフエンを製造するための改良の進んだ方法が依然として求められている。特に、付加的で複雑な精製操作を行わなくても半導体として使用できる、質の高いオリゴマーを生じる有機オリゴマーの製造方法が必要とされている。

40

【特許文献1】WO - A 9 2 / 0 1 3 1 3

【特許文献2】JP - A 0 4 1 3 3 3 5 1

【特許文献3】EP - A 4 0 2 2 6 9

【特許文献4】JP - A 0 2 2 5 0 8 8 1

【特許文献5】US - A 5 5 4 6 8 8 9

【非特許文献1】Adv. Mater., 2002, Volume 14, p. 99

【非特許文献2】Chem, Mater., 1995, 7, 2235

50

【非特許文献3】Heterocycles, 1983, 20, 1937

【非特許文献4】Katz et al., Chem. Mater., 1995, 7, 2235

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

従って、本発明の課題は、前記のような方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0015】

銅(II)化合物の添加前に溶解した形で存在する被カップリング有機リチウム前駆体を使用して、銅(II)化合物を用いたカップリングを実施する場合、意外にも、適切にリチオ化された出発物質を塩化銅(II)でカップリングすると、有機オリゴマー、特にオリゴチオフェンが非常に好ましい収量および質で得られることが分かった。

10

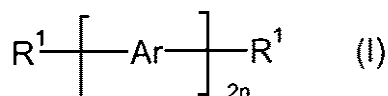
【発明の効果】

【0016】

本発明は、従って、式(I)：

【0017】

【化1】



20

[式中、

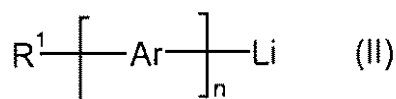
nは、2～5の整数、有利には2または3であり、

R¹は、Hまたは1つ以上のOまたはS原子、シリレン、ホスホノイルまたはホスホリル基で中断されていてよいC₁～C₂₀-アルキル基、有利にはC₁～C₁₂-アルキル基であり、

Arは、置換されていてよい1,4-フェニレン、2,7-フルオレンまたは2,5-チオフェンであり、Arは同じでも異なってもよいが、同一であるのが望ましい]の化合物を製造する方法を提供し、この方法は、式(II)：

【0018】

【化2】



30

[式中、n、R¹およびArは、式(I)に定義した通りである]の化合物を、有機溶剤または有機溶剤混合物中に、-100～+20の温度で完全に溶解し、1種以上の銅(II)化合物の助成下に、-100～+20の温度で相互に連結させることを特徴とする。

【0019】

Arの可能な置換基は、例えば、直鎖または分枝鎖C₁～C₂₀-アルキル基、有利にC₁～C₁₂-アルキル基、または1つ以上のO原子で中断されている直鎖C₁～C₂₀-アルキル基である。2,7-フルオレン単位上に存在する(1つ以上の)任意の置換基は、有利に9-位に位置する。

40

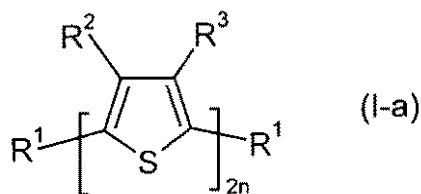
【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

本発明の方法は、有利に式(I-a)：

【0021】

【化 3】



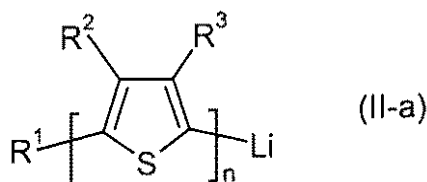
[式中、

n は、2 ~ 4 の整数、有利には 2 または 3 であり、

R¹ は、H または 1 つ以上の O または S 原子、シリレン、ホスホノイルまたはホスホリル基で中断されていてよい C₁ ~ C₂₀ - アルキル基、有利には C₁ ~ C₁₂ - アルキル基であり、R²、R³ はそれぞれ相互に独立して、H または置換されていてよい C₁ ~ C₂₀ - アルキル基、置換されていてよい C₁ ~ C₂₀ - アルコキシ基であるかまたは、一緒になって置換されていてよい C₁ ~ C₆ - ジオキシアルキレン基を形成し、それぞれ相互に独立して H または C₁ ~ C₆ - アルキル基であることが好ましく、特に H が好ましい] の化合物を製造する方法であり、この方法は、式 (II-a) :

【0022】

【化 4】

[式中、n、R¹、R² および R³ は、式 (I-a) で定義した通りである] の化合物を、有機溶剤または有機溶剤混合物に -100 ~ +20 の温度で完全に溶解させ、1 種以上の銅 (II) 化合物の助成下に -100 ~ +20 の温度で相互に連結させることを特徴とする。

【0023】

R² および R³ の好適な置換基は、原則として、一般的な反応条件では有機リチウム化合物と反応しない置換基であり、例えば、直鎖または分枝鎖の、置換されていてよい C₁ ~ C₂₀ - アルキル基、置換されていてよい C₅ ~ C₁₂ - シクロアルキル基、置換されていてよい C₆ ~ C₁₄ - アリール基である。

【0024】

本発明において、C₁ ~ C₂₀ - アルキル基は、例えば、メチル、エチル、n - プロピルまたはイソプロピル、n -、iso -、sec - または tert - ブチル、n - ペンチル、1 - メチルブチル、2 - メチルブチル、3 - メチルブチル、1 - エチルプロピル、1,1 - ジメチルプロピル、1,2 - ジメチルプロピル、2,2 - ジメチルプロピル、n - ヘキシル、n - ヘプチル、n - オクチル、2 - エチルヘキシル、n - ノニル、n - デシル、n - ウンデシル、n - ドデシル、n - トリデシル、n - テトラデシル、n - ヘキサデシルまたは n - オクタデシルを表し、C₅ ~ C₁₂ - シクロアルキル基は、例えば、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロデシルを表し、C₆ ~ C₁₄ - アリール基は、例えば、フェニル、o -、m -、p - トリル、ベンジル、2,3 -、2,4 -、2,5 -、2,6 -、3,4 -、3,5 - キシリル、メシチルまたはナフチルを表す。先に列挙したものは本発明を例示的に説明するものであって、これに限定しない。

【0025】

好適な有機溶剤は、原則として、例えば式 (II) または (II-a) の有機リチウム

10

20

30

40

50

化合物または明細書中に言及される別の化合物と反応しない、全ての溶剤または溶剤混合物である。これらの溶剤は、一般的に、有機リチウム化合物と反応性の、ハロゲン原子または水素原子を有さない化合物である。好適な溶剤は、例えば、アルカン、例えば、ペンタン、ヘキサンおよびヘプタン、芳香族、例えば、ベンゼン、トルエンおよびキシレン、ならびにエーテル基を有する化合物、例えばジエチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル、ジオキサンおよびテトラヒドロフランである。本発明の方法では、エーテル基を有する溶剤を使用するのが好ましい。テトラヒドロフランが特に好ましい。しかし、これらの溶剤の2種類以上の混合物を使用した溶剤であってもよい。例えば、好んで使用される溶剤のテトラヒドロフランとアルカン、例えばヘキサンとの混合物（例えば、有機リチウム化合物等の出発材料の市販溶液中に存在する）も使用できる。本発明において、銅(II)化合物の添加前に式(II)または(II-a)の化合物が溶解した形で存在できるように、1種または数種の溶剤またはそれらの混合物を選択することが重要である。

10

【0026】

銅(II)化合物として、例えば、ハロゲン化銅(II)、有利には塩化銅(II)、臭化銅(II)またはヨウ化銅(II)または少なくとも部分的に前記溶剤に溶解する化合物、例えば、カルボン酸またはスルホン酸の銅(II)塩、有利には銅(II)アセテート、銅(II)シトレート、銅(II)アセチルアセトネート、銅(II)グリシネート、銅(II)メチルスルホネート、銅(II)トリフルオロメタンスルホネートまたは銅(II)トルエンスルホネートまたは銅(II)アルコキシド、有利には銅(II)メトキシド、銅(II)エトキシドまたはこれらの混合物を、本発明の方法で使用することができる。塩化銅(II)を使用するのが好ましい。

20

【0027】

本発明の方法では、銅(II)化合物がカップリング剤として使用される。銅(II)化合物は、結晶性の溶解したまたは部分的に溶解した形で、反応溶液へ添加される。銅(II)化合物は、有利に無水形で使用される。銅(II)化合物は、時間毎に少量ずつ添加しても一度に全部添加してもよい。塩化銅(II)を結晶質の無水形で一度に全部添加するのが好ましい。銅(II)化合物は、式(II)または(II-a)の化合物と等モル比で使用しても過剰で使用してもよい。

【0028】

式(II)または(II-a)の化合物は、単離された形態で使用してもよいし、反応溶液中で直接製造して("in situ")後処理することなく使用してもよい。"in situ"製造が経済的に好ましい。

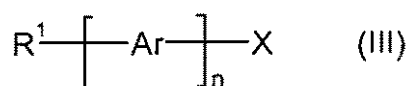
30

【0029】

従って本発明の方法の好ましい形態は、式(III)：

【0030】

【化5】



[式中、

n 、 R^1 および Ar は、前記した定義の通りであり、

X は、 H 、 Cl 、 Br または I である]の化合物と有機リチウム化合物とを、有機溶剤中で $-100 \sim +20$ の温度で反応させることにより式(II)の化合物を製造する方法であり、この際、反応混合物を $-20 \sim +40$ の温度でまたは該温度に加熱した後さらに攪拌し、その後、 $-100 \sim +20$ の温度に再冷却し、銅(II)化合物を添加し、後処理を行わない。

40

【0031】

先の好ましい形態を実施するにあたり、反応混合物を $-100 \sim +20$ の温度で最初に攪拌し、次に $-20 \sim +40$ に加熱し、その後、 $-100 \sim +20$ に再冷却してもよい。前記の好ましい形態での温度範囲の重複を解釈する際、特定の温度まで加熱

50

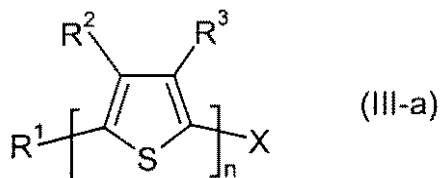
できるようにするには、予めその特定温度よりも低い温度でなければならないということ
を認識しておく必要がある。このことは、“ - 100 ~ + 20 ”と“ - 20 ~ + 40 ”とで重複している温度範囲、すなわち - 20 ~ + 20 の全ての温度に当てはまる。

【0032】

本発明の方法の特に好ましい形態では、式(III)の化合物は、式(III-a)：

【0033】

【化6】



10

[式中、

n 、 R^1 、 R^2 および R^3 は前記した定義の通りであり、

X は、 H 、 Cl 、 Br または I であり、有利には H である]の化合物である。

【0034】

好適な有機リチウム化合物は、例えば、アルキルリチウム化合物等の有機リチウム化合物で、例えば、 n -または *tert*-ブチルリチウム、メチルリチウムまたは場合により、所望であれば、その反応性を減じ且つアルキル化等の二次反応を抑制するために反応に先だって修飾されていてよい、別のアルキル基を有するリチウム化合物である。このような修飾は、例えばアルキルリチウム化合物をアミンと反応させてリチウムアミドを形成することにより実現できる。この目的に適したアミンは少なくとも1つの水素-窒素結合を有する。その例は、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、メチルエチルアミン、メチルプロピルアミン、メチルブチルアミン、エチルプロピルアミンおよびエチルブチルアミンである。別の可能な修飾法は、例えばテトラメチルエチレンジアミンを用いたアルキルリチウム化合物の錯化である。

20

【0035】

リチウムアミド、有利にリチウムジイソプロピルアミドを使用するのが好ましく、または、錯化または非錯化アルキルリチウム、有利に n -または *tert*-ブチルリチウムまたはメチルリチウムを使用するのが好ましい。

30

【0036】

式(II)または(II-a)の化合物を製造するのに適した溶剤は、原則として、その後のカップリング反応のために前記したのと同じの溶剤または溶剤混合物である。式(II)または(II-a)の化合物の“*in situ*”製造では、同一の溶剤を使用するかまたは1種以上の別の溶剤を添加するだけであるのが好ましい。

【0037】

カップリング反応は、-100 ~ +20、有利には -80 ~ -60 の温度で、銅(II)化合物を添加することにより開始される。銅(II)化合物の添加後、反応混合物を、-100 ~ +20 の温度で、例えば5分~5時間、場合によりそれ以上の時間、さらに攪拌する。-80 ~ +40 でさらに反応させてカップリング反応を終了させなければならない場合もある。例えば、反応混合物の温度をまずゆっくりと上昇させ、高い温度でさらに攪拌することにより、最終的に反応を終了させる。カップリング反応を終了させるのに必要な時間は、選択された温度によって決まる。反応の終了は、単純な方法、例えば薄層クロマトグラフィーにより確認できる。反応条件が適切に選択されれば、カップリング反応は実質的に終了へ向かう。本発明で新たな変換が起こらなければ、カップリング反応は事実上終了している。反応の終了は、反応に参与する出発化合物のモル量とは無関係である。

40

【0038】

50

反応混合物を、自体公知の方法、例えば、希釈、沈殿、濾過、抽出、洗浄、可溶性溶剤からの再結晶、クロマトグラフィーおよび/または昇華により後処理する。例えば、反応終了後に反応混合物を酸性の水または氷水（例えば水または氷水と1 M HClとを20 : 1の体積比で準備する）とジエチルエーテルとの混合物へ注入し、有機相を分離し、これを水で洗浄し、固体として得られた生成物を濾別し、これをジエチルエーテルで洗浄し、次に減圧下に乾燥させることにより後処理できる。式(I)または(II-a)の化合物は半導性であり、引続き精製操作を行わなくても質および純度の高いものが得られ、ほんの僅かな不純物しか含まない（例えば塩素0.5質量%以下、有利には塩素0.3質量%以下、特に有利には塩素0.03質量%以下および/または銅0.1質量%以下、有利には銅0.02質量%以下）。しかしこれらの生成物を、例えば再結晶、クロマトグラフィーまたは昇華といった公知の方法でさらに純化できる。

10

【0039】

従って本発明の方法により初めて、本発明の式(I)または(I-a)の化合物である、非常に微量の不純物しか含有せず、それ故に複雑な精製工程を行わなくてもほとんど欠点を有さない有機オリゴマー、特にオリゴチオフェンを製造することができる。意外にも、本発明の方法は、Kagan (Heterocycles, 1983, 20, 1937)の記載する方法の欠点を示さず、すなわち、再結晶化による精製を行わなくても不純物である塩素はやはり0.77質量%しか存在せず、その少なくとも一部はオリゴチオフェンと化学的に結合しており、さらに複雑な精製を実施してもこれ以上除去することはできない (Chem. Matter., 1995, 7, 2235)。

20

【0040】

Kagan等と比較した際の本発明の更なる利点は、式(III)または(III-a)の化合物が過剰量である必要がないので、特に式(II)または(II-a)で示される好ましい化合物を“in situ”製造できる点である。Kagan等は二倍過剰のチオフェンを使用しており、そうしなければ、所望の生成物から分離することが難しい不所望な副生成物（例えば、二量体）が大量に形成されてしまう。しかし、過剰量のチオフェンはカップリング反応の前に除去しなければならず、この操作は費用がかかるばかりか、過剰に使用したチオフェンの15%の損失を導くことになる (Heterocycles, 1983, 20, 1937)。

【0041】

さらに本発明では、分子量のより高いまたはより低いオリゴマーをほとんど含むことなしに式(I)または(I-a)の化合物を製造でき、このため、分離の困難な混合物を手間暇かけて精製する必要がない。

30

【0042】

本発明の方法により製造される式(I)または(I-a)の化合物は、非荷電で半導性であり、純度の高いことから特に活性電子材料および発光電子材料、例えば電界効果トランジスター、有機電界発光ダイオード、光電池、レーザーまたはセンサーにおいて半導体として使用するのに適している。本発明で製造された式(I)または(I-a)の化合物を使用する際、これらの化合物は層の形で好適な基板、例えば電気または電子構造を備えたシリコンウェハ、ポリマーフィルムまたはガラスシートへ適用される。例えば、式(I)または(I-a)の化合物を溶液として適用し、溶剤を後から蒸発させることもできる。溶液の適用は、公知の方法、例えば噴霧、浸漬、プリントおよびドクターブレードコーティング、スピン-コーティングおよびインキジェットプリントにより実施できる。式(I)または(I-a)の化合物はまた、蒸着により、気相として適用することもできる。

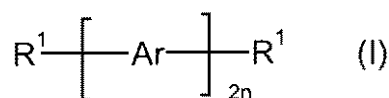
40

【0043】

本発明は従って、式(I)：

【0044】

【化 7】



[式中、 n 、 R^1 および A は前記した定義の通りである]の化合物を含有する(有利には、式(I)の化合物を本質的に含有する)層を提供し、この層は、塩素を0.5質量%以下、有利には塩素を0.3質量%以下、特に有利に塩素を0.03質量%以下しか含有せず、半導性であることを特徴とする。

10

【0045】

本発明において、塩素0.5質量%以下、塩素0.3質量%以下、および塩素0.03質量%以下とは、それぞれ、塩素0~0.5質量%、塩素0~0.3質量%、および塩素0~0.03質量%であることを意味する。不純物として存在する塩素は、化学結合した塩素または/および化学結合していない塩素、例えば塩化物塩等の塩素化合物の形のいずれかまたは両方であってよい。

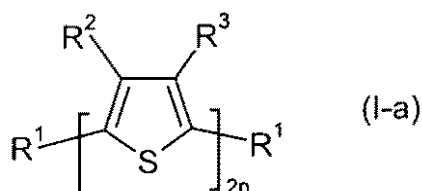
【0046】

これらの層では、式(I)の化合物が式(I-a)：

【0047】

20

【化 8】



[式中、 n 、 R^1 、 R^2 および R^3 は、前記した定義の通りである]の化合物である層が好ましい。

30

【0048】

特に好ましい形態において、層は、活性電子化合物および発光電子化合物、例えば電界効果トランジスター、有機電界発光ダイオード、光電池、レーザーまたはセンサーに使用するのに適した層である。

【0049】

本発明の層は、適用後にさらに、熱処理(例えば、層を液体-結晶相に通す)または構造化(レーザー摩耗)により改変させることができる。

【実施例】

【0050】

40

5-ヘキシル-2,2':5',2''-テルチオフエンおよび5-エチル-2,2':5',2''-テルチオフエンを、公知の方法により製造する(Synthesis, 1993, p. 1099; Chem. Matter., 1993, Volume 5, p. 430)。

【0051】

全ての反応容器は、使用前に、焼き付けと慣用の保護ガス技術による窒素のフラッシュングとを施されている。

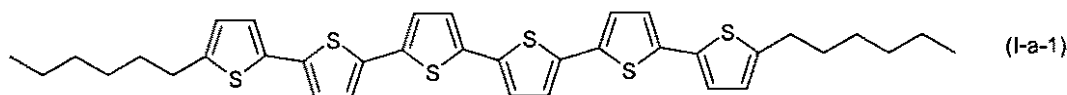
【0052】

例1: 5,5''''''-ジヘキシル-2,2':5',2''':5'',2''':5''',2''''':5''''',2''''':5''''''-セクシチオフエン(I-a-1)

【0053】

50

【化9】



【0054】

n - ブチルリチウム 1.2 ml (BuLi、ヘキサン中の 2.5 モル (M) 溶液、3 mmol) を -78 で無水テトラヒドロフラン (abs. thf) 10 ml へ窒素下に添加した。Abs. thf 5 ml 中のジイソプロピルアミン 334 mg (3.3 mmol) 溶液を次に 5 分かけて添加し、混合物をさらに 5 分攪拌した。Abs. thf 20 ml 中の 5 - ヘキシル - 2, 2' : 5', 2'' - テルチオフェン 1.0 g (3 mmol) 溶液を次に 20 分かけて滴下し、その後、透明な黄色溶液中に沈殿および混濁は見られなかった。反応溶液を -78 で 30 分攪拌し、次いで 0 とした。-78 に再度冷却し、CuCl₂ 404 mg (3 mmol) を透明で黄色の溶液へ一度に全部加え、混合物を -78 で 1 時間攪拌した。氷浴 (アセトン/ドライアイス) を除き、反応混合物の温度をゆっくりと室温にした (23)。さらに室温で 16 時間攪拌した後、反応混合物を、ジエチルエーテル 200 ml 中に注入し、脱イオン (蒸留) 水 200 ml と 1 M HCl 10 ml との混合物を添加した。橙色の沈殿物を含む有機相を分離し、蒸留水で洗浄し、濾過した。濾別された沈殿物を無水ジエチルエーテルで洗浄し、減圧下に乾燥させた。これにより、生成物 605 mg (理論値 61%) を橙色粉末の形で得た。元素分析によれば、この生成物は塩素 0.02 質量% および銅 0.014 質量% を含有した。

10

20

FD MS 分析: M⁺ 100%、m/e = 662.2

融点挙動 () : K 297 SmX 304 N 312 I (K = 結晶、SmX = スメクチック液晶、N = ネマチック液晶、I = 等方性液体; 相の名称の間に示される数値は、転移温度を示したものである。例えば K 297 SmX = 結晶状態からスメクチック液晶状態への転移は 297 である)

(DSC (示差走査熱量測定) による融点挙動の測定、Mettler TA - 4000 Thermosystem、スキャン速度 1 K/min)。

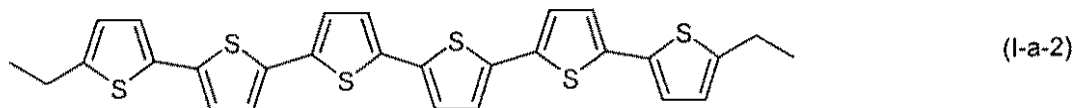
【0055】

例 2 : 5, 5' - ジエチル - 2, 2' : 5', 2'' : 5'', 2''' : 5''', 2'''' : 5'''' - セクシチオフェン (I - a - 2)

30

【0056】

【化10】



【0057】

n - ブチルリチウム 0.8 ml (BuLi、ヘキサン中の 2.5 モル (M) 溶液、2 mmol) を -78 で無水テトラヒドロフラン (abs. thf) 10 ml へ窒素下に添加した。Abs. thf 5 ml 中のジイソプロピルアミン 223 mg (2.2 mmol) 溶液を次に 5 分かけて滴下し、混合物をさらに 5 分攪拌した。Abs. thf 20 ml 中の 5 - エチル - 2, 2' : 5', 2'' - テルチオフェン 553 mg (2 mmol) 溶液を次に 10 分かけて滴下し、その後、透明な黄色溶液中に沈殿および混濁は見られなかった。反応溶液を -75 で 30 分攪拌し、次いで 0 とした。-78 に再度冷却し、CuCl₂ 538 mg (4 mmol) を透明で黄色の溶液へ一度に全部加え、混合物を -78 で 10 分攪拌した。氷浴 (アセトン/ドライアイス) を除き、反応混合物の温度をゆっくりと室温にした (23)。さらに室温で 1 時間攪拌した後、反応混合物を、ジエチルエーテル 200 ml 中に注入し、氷水 200 ml と 1 M HCl 10 ml との混合物を添加した。橙色の沈殿物を含む有機相を分離し、蒸留水で洗浄し、濾過した。濾別された沈殿物を無水ジエチルエ

40

50

ーテルで洗浄し、減圧下に恒量まで乾燥させた。これにより、生成物 422 mg (理論値 77%) を橙色粉末の形で得た。元素分析によれば、この生成物は塩素 0.13 ~ 0.14 質量% を含有した。

FD MS 分析: M^+ 100%、 $m/e = 550.1$

溶融挙動 () : K 300 I (K = 結晶、I = 等方性液体)。

フロントページの続き

(74)代理人 230100044

弁護士 ラインハルト・アインゼル

(72)発明者 シュテファン キルヒマイヤー

ドイツ連邦共和国 レーフェルクーゼン エルンスト - ルートヴィヒ - キルヒナー - シュトラーセ
4 5

(72)発明者 セルゲイ ボノマレンコ

ロシア国 モスクワ クラスノヤルスカーイェ 17 - 199

Fターム(参考) 4J032 BA03 BC03 CA03 CA43 CB01 CC01 CC03 CD02 CE03 CG01

5F041 CA45