

(此處由本局於收  
文時黏貼條碼)

# 發明專利說明書

公告本

103年12月15日 修正  
補充

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：096126945

※申請日期：96 年 07 月 24 日

※IPC 分類：

## 一、發明名稱：

(中) 經取代之苯並二噻吩及其應用

(英) Substituted benzodithiophenes and use thereof

C07D 495/04

517/04

C07F 7/08

C09K 19/40

H01L 51/00

## 二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 麥克專利有限公司

(英) MERCK PATENT GMBH

代表人：(中) 1. 瑞赫德 史卡特勒 2. 安娜特 華格納

(英) 1. SCHUTTLE, REINHARD 2. WAGNER, ANNETTE

地 址：(中) 德國達木士塔法蘭克福特路 2 5 0 號

(英) Frankfurter Strasse 250, D-64293 Darmstadt Germany

國籍：(中英) 德國 GERMANY

## 三、發明人：(共 4 人)

1. 姓 名：(中) 馬汀 席尼

(英) HEENEY, MARTIN

國 籍：(中) 英國

(英) UNITED KINGDOM

2. 姓 名：(中) 張衛民

(英) ZHANG, WEIMIN

國 籍：(中) 大陸地區

(英) CHINA

3. 姓 名：(中) 史蒂芬 堤爾尼

(英) TIERNEY, STEVEN

國 籍：(中) 英國

(英) UNITED KINGDOM

4. 姓 名：(中) 艾恩 麥克古洛奇

(英) MCCULLOCH, IAIN

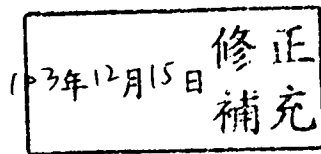
國 籍：(中) 英國

(英) UNITED KINGDOM

**四、聲明事項：**◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 歐洲 ; 2006/07/26 ; 06015563.7 ☒ 有主張優先權

**五、中文發明摘要**

發明之名稱：經取代之苯並二噻吩及其應用  
本發明係有關新穎經取代之苯並二噻吩  
，它們特別作為光學、電光或電子裝置中之半導體或電  
荷傳輸材料的用途及有關該等包含新穎材料之裝置。

**六、英文發明摘要**

發明之名稱：Substituted benzodithiophenes and use thereof

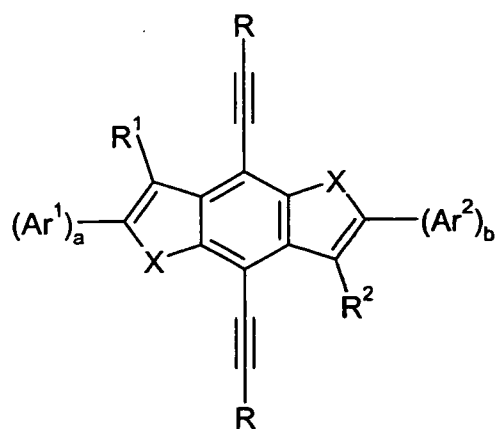
The invention relates to novel substituted benzodithiophenes, their use especially as semiconductors or charge transport materials in optical, electro-optical or electronic devices and to such devices comprising the novel materials.

七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：式 I



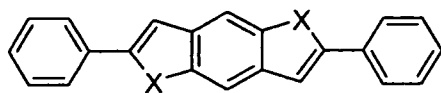
## 九、發明說明

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係有關新穎經取代之苯並二噻吩及苯並二硒吩。本發明進一步係有關它們於光學、電光或電子裝置的用途，特別是作為半導體或電荷傳輸材料。本發明進一步係有關該等包含新穎材料之裝置。

### 【先前技術】

已發現以未經取代之苯並二噻吩和苯並二硒吩（1）為基礎之分子作為有機薄膜半導體之用途（圖1，Takimiya等人，JACS 2004，126，第5084頁）。



X = Se 或 S ; 1

化合物1由於在1上缺乏溶解取代基而具有非常差的溶解性，且藉由昇華純化。電晶體應用的1之薄膜也藉由真空沈積製備。非常想要的是能夠藉由溶液加工形成有機半導體薄膜，因為此促進低成本、大面積沈積技術之發展。Takimiya沒有描述非苯基之芳基團連接至苯並二噻吩核心之方法。

以X射線繞射分析1之薄膜且發現以人字形圖案堆積，具邊對面和面對面分子交互作用之組合。預期邊對面堆積具有不良分子重疊，且可造成材料的電荷載體移動率

(charge carrier mobility) 之減少，因為在有機材料中藉由跳躍機制經由分子軌道的交互作用從一個分子電荷移動到相鄰分子。

過去 Anthony 和同事已證明一種藉由將巨型基團引進分子的邊緣改良五萘分子之堆積（其也以人字形圖案堆積）的方法，其阻礙邊對面堆積和激勵分子採用面對面堆積圖案（Adv. Mater. 2003, 15, 2009）。Anthony 和同事已進一步採用此方法至五萘類分子之範圍，其一些當從溶液製造時證明良好電荷載體移動率（JACS, 2005, 127, 4986）。然而經取代之五萘類於溶液和於固態皆顯示不良光安定性，進行 4+4 二聚作用和光氧化作用。（參見 Coppo & Yeates, Adv. Mater. 2005, 第 3001 頁；Maliakal 等人, Chem. Mater. 2004, 16, 4980）。

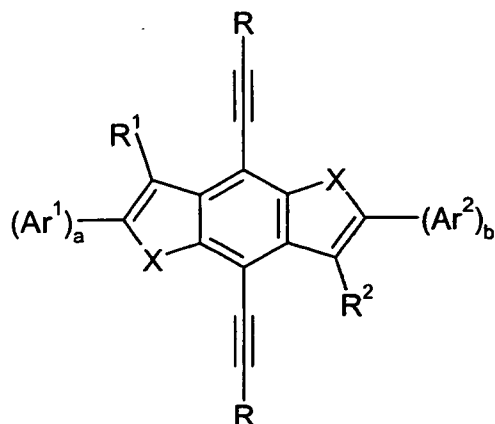
本發明目的之一為提供用作半導體或電荷傳輸材料之新穎有機材料，其容易合成、具有高電荷移動率和良好加工性。材料應該可容易地加工而形成用於半導體裝置之薄且大面積薄膜。特別是該材料應為氧化上安定的，但是保有或甚至改良所要之得自先前技藝的材料之性質。本發明之另一目的為提供新穎且改良之苯並二噻吩和苯並二硒吩衍生物，其在半導體裝置之製造中可更容易地加工、為安定的且允許以大規模容易地合成。EP 1 524 286 A1 揭示苯並二噻吩化合物，但沒有揭示根據本發明之化合物。

頃發現上述目的可藉由提供根據本發明之化合物達成。

【發明內容】

本發明概述

本發明係有關下式之化合物



其中

X 為 S 或 Se，

R 在每次出現時彼此獨立為  $R^3$  或  $-\text{Si}R'R''R'''$ ，

$\text{Ar}^1$  和  $\text{Ar}^2$  彼此獨立為隨意地經一或多個  $R^3$  基團取代之芳基或雜芳基基團，或表示  $-\text{CX}^1=\text{CX}^2-$  或  $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ，

a 和 b 彼此獨立為 1、2、3、4 或 5，

$R^1$ 、 $R^2$  和  $R^3$  彼此獨立為 H、鹵素或具有 1 至 40 個 C-原子之直鏈、支鏈或環狀烷基，其可未經取代、經 F、Cl、Br、I 或 CN 單-或多-取代，其也可能一或多個非相鄰  $\text{CH}_2$  基團可在各情形中以 O 及/或 S 原子彼此不直接地連接的方式彼此獨立地經  $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NR}^0-$ 、 $-\text{SiR}^0\text{R}^{00}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{OCO-O}-$ 、 $-\text{S-CO}-$ 、 $-\text{CO-S}-$ 、

-CH=CH- 或 -C $\equiv$ C- 替換，或隨意地經取代之芳基或雜芳基，或 P-Sp-

P 為可聚合或反應性基團，

Sp 為間隔基團或單鍵，

X<sup>1</sup> 和 X<sup>2</sup> 彼此獨立為 H、F、Cl 或 CN，

R<sup>0</sup> 和 R<sup>00</sup> 彼此獨立為 H 或具有 1 至 12 個 C-原子之烷基，及

R'、R'' 和 R''' 為選自 H、直鏈、支鏈或環狀 C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-烷基或 C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-烷氧基、C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>-芳基、C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>-芳烷基、或 C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>-芳烷氧基之相同或不同基團，其中所有這些基團隨意地經一或多個鹵素原子取代。

本發明進一步係有關一種可聚合介晶 (mesogenic) 或液晶材料，其包含一或多種包含至少一個可聚合基團的式 I 之化合物，和隨意地包含一或多種的進一步可聚合化合物。

本發明進一步係有關一種各向異性聚合物薄膜，其係藉由將根據本發明之可聚合液晶材料排列於其液晶相中成宏觀均勻取向和聚合或交聯以固定取向狀態而獲得。

本發明進一步係有關式 I 化合物作為電荷載體材料和有機半導體之用途。

本發明進一步係有關一種調配物，其包含一或多種式 I 之化合物、一或多種溶劑、及隨意地一或多種黏合劑，較佳地有機聚合黏合劑、或其前驅物。

本發明進一步係有關一種調配物，其包含一或多種式



I 之化合物、一或多種有機聚合物或有機聚合黏合劑、或其前驅物、及隨意地一或多種溶劑。

本發明進一步係有關一種包含如上下文所述之化合物、材料、聚合物或調配物之有機半導體層。

本發明進一步係有關一種製備如上下文所述之有機半導體層的方法，其包含下列步驟

(i) 在基材上沈積一調配物之液體層，該調配物包含一或多種式 I 化合物、一或多種有機黏合劑或其前驅物、和隨意地一或多種溶劑，

(ii) 從液體層形成一固體層，其為有機半導體層，

(iii) 從基材隨意地移除該層。

本發明進一步係有關一種如上下文所述之化合物、材料、聚合物、調配物或層於電子、光學或電光元件或裝置的用途。

本發明進一步係有關一種包含一或多種如上下文所述之化合物、材料、聚合物、調配物或層之電子、光學或電光元件或裝置。

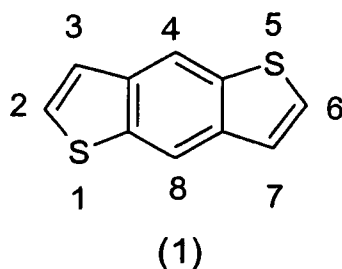
該等電子、光學或電光元件或裝置包括（沒有限制）一種有機場效電晶體（OFET）、薄膜電晶體（TFT）、積體電路（IC）之元件、射頻識別（RFID）標籤、有機發光二極體（OLED）、電激發光顯示器、平面顯示器、背光、光偵檢器、感測器、邏輯電路、記憶元件、電容器、光伏（PV）電池、電荷注入層、蕭特基二極體（Schottky diode）、平面化層、抗靜電薄膜、導電基板或圖型、光

導體、或電子照相元件。

本發明進一步係有關一種包含根據本發明之 FET 或 RFID 標籤的安全標記或裝置。

#### 本發明之詳細說明

根據本發明之化合物係以苯並 [1,2-b : 4,5-b'] 二噻吩，以下也簡稱為苯並二噻吩或 BDT，具有下列結構 (1)



或苯並 [1,2-b : 4,5-b'] 二硒吩，以下也簡稱為苯並二硒吩或 BDS，具有上示結構但其中 S 原子被 Se 原子替換，為基礎。

根據本發明之化合物當從溶液製造時顯示良好溶解性和高電荷載體移動率 (charge carrier mobility)。BDT/BDS 核心之在 4,8-位置併入巨型取代基產生溶解材料。併入巨型取代基的額外優點為材料之晶體堆積被改變，以便，邊對面交互作用為不利的和面對面堆積為有利的。此外，該 BDT/BDS 核心不進行光化學二聚作用，且顯示比五萘衍生物高很多的對光氧化作用之安定性。

芳族基團被迅速地併入 BDT/BDS 核心之 2,6-位置。

此提供調節分子之電子性質的容易路徑。藉由併入富電子部分例如噻吩或噻吩並[3,2-b]噻吩，可減少分子之電離勢，而貧電子芳族類例如吡啶增加分子之電離勢。

在式 I 中， $R'$ 、 $R''$ 和  $R'''$ 較佳選自  $C_1-C_4$ -烷基，最佳地甲基、乙基、正丙基或異丙基、或苯基，其中所有的這些基團隨意地經例如一或多個鹵素原子取代。較佳地， $R'$ 、 $R''$ 和  $R'''$ 各自獨立地選自隨意地經取代之  $C_{1-10}$ -烷基，更佳地  $C_{1-4}$ -烷基，最佳地  $C_{1-3}$ -烷基，例如異丙基，和隨意地經取代之  $C_{6-10}$ -芳基，較佳地苯基。進一步較佳者為式  $-SiR'R''R'''$ 之矽烷基基團，其中  $R'''$ 與 Si 原子一起形成環矽烷基基團，較佳地具有 1 至 8 個 C 原子。

在矽烷基基團之一較佳體系中， $R'$ 、 $R''$ 和  $R'''$ 為相同基團，例如相同的隨意地經取代之烷基基團，像三異丙矽基。極佳地基團  $R'$ 、 $R''$ 和  $R'''$ 為相同，隨意地經取代之  $C_{1-10}$ ，更佳地  $C_{1-4}$ ，最佳地  $C_{1-3}$  烷基基團。較佳烷基基團在此情形中為異丙基。

如上所述之式  $-SiR'R''R'''$ 或  $-SiR'R''$ 之矽烷基基團為  $C_1-C_{40}$ -二價碳基 (carbonyl) 或烴基基團之較佳隨意取代基。

較佳基團  $-SiR'R''R'''$ 包括 (沒有限制) 三甲矽基、三乙矽基、三丙矽基、二甲基乙矽基、二乙基甲矽基、二甲基丙矽基、二甲基異丙矽基、二丙基甲矽基、二異丙基甲矽基、二丙基乙矽基、二異丙基乙矽基、二乙基異丙矽基、三異丙矽基、三甲氧矽基、三乙氧矽基、三苯矽基、

二苯基異丙矽基、二異丙基苯矽基、二苯基乙矽基、二乙基苯矽基、二苯基甲矽基、三苯氧矽基、二甲基甲氧矽基、二甲基苯氧矽基，甲基甲氧基苯矽基、等等，其中烷基、芳基或烷氧基基團隨意地經取代。

在一些情形中希望可控制一種式 I 之半導體化合物在一般有機溶劑中的溶解性以便使裝置比較容易製造。此在製造 FET 可具有優點，例如，其中介電體溶液塗佈在半導體層上可具有溶解半導體之傾向。且，一旦形成裝置，一較不溶解的半導體可具有較少"滲"過有機層之傾向。在一控制上述式 I 之半導體化合物的溶解性之方法的體系中，化合物包含矽烷基基團  $-\text{SiR}'\text{R}''\text{R}'''$ ，其中  $\text{R}'$ 、 $\text{R}''$  和  $\text{R}'''$  之至少一個包含隨意地經取代之芳基（較佳地苯基）基團。因此， $\text{R}'$ 、 $\text{R}''$  和  $\text{R}'''$  之至少一個可為隨意地經取代之  $\text{C}_{6-18}$  芳基（較佳地苯基）基團、隨意地經取代之  $\text{C}_{6-18}$  芳氧基（較佳地苯氧基）基團、隨意地經取代之

$\text{C}_{6-20}$  芳烷基（例如苯甲基）基團、或隨意地經取代之  $\text{C}_{6-20}$  芳烷氧基（例如苯甲氧基）基團。在該等情形中其餘基團，如果有任何的， $\text{R}'$ 、 $\text{R}''$  和  $\text{R}'''$  之中較佳為  $\text{C}_{1-10}$ ，更佳地  $\text{C}_{1-4}$  烷基基團，其隨意地經取代。

進一步較佳為一種式 I 之化合物，其中

- X 為 S，

- X 為 Se，

-  $\text{Ar}^1$  及 / 或  $\text{Ar}^2$  選自苯基、萘-2-基、吡啶-4-基、噻吩-2-基、硒吩-2-基、聯苯-1-基、噻吩並[2,3b]噻吩-2-

基、苯並 (b) 噻吩 -2-基，其全部隨意地經取代，或 -CH=CH- 或 -C≡C-，

- (Ar<sup>1</sup>)<sub>a</sub> 和 (Ar<sup>1</sup>)<sub>b</sub> 為 -CH=CH-Ar 或 -C≡C-Ar，且 Ar 選自苯基、萘 -2-基、吡啶 -4-基、噻吩 -2-基、硒吩 -2-基、聯苯 -1-基 噻吩並 [2,3b]噻吩 -2-基、苯並 (b) 噻吩 -2-基，其全部隨意地經取代，

- R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> 和 R<sup>3</sup> 選自 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-烷基，其隨意地經一或多個氟原子、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-烯基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-炔基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-硫烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-烷矽基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-酯、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-胺基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-氟烷基、和隨意地經取代之芳基或雜芳基，極佳地 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-烷基或 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-氟烷基取代，

- R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 之一或二者表示 H，

- R 為烷基或環烷基，

- R 為 -SiR'R''R'''，

- a=b=1，

- a=b=2，

- a=b=3，

- Ar<sup>1</sup> 和 Ar<sup>2</sup> 為經一或多個基團 R<sup>3</sup> 取代，

- Ar<sup>1</sup> 和 Ar<sup>2</sup> 為經至少一個，較佳地一個表示 P-Sp-之基團 R<sup>3</sup> 取代。

如果 Ar<sup>1</sup> 和 Ar<sup>2</sup> 之一為芳基或雜芳基，其較佳地為具有最多至 25 個 C 原子之單-、二-或三環芳族或雜芳族基團，其中該環可稠合，且其中雜芳族基團包含至少一個雜環原子，較佳地選自 N、O 和 S。其隨意地經一或多個

F、Cl、Br、I、CN、和具有 1 至 20 個 C 原子直鏈、支鏈或環狀之烷基（其未經取代、經 F、Cl、Br、I、-CN 或 -OH 單-或多-取代）取代，且其中一或多個非相鄰 CH<sub>2</sub> 基團在各情形中彼此獨立地以使 O 和/或 S 原子彼此不直接相連之方式隨意地經 -O-、-S-、-NH-、-NR<sup>0</sup>-、-SiR<sup>0</sup>R<sup>00</sup>-、-CO-、-COO-、OCO-、-OCO-O-、-S-CO-、-CO-S-、-CH=CH-或 -C≡C-替換。

較佳芳基和雜芳基團係選自苯基，其中，除此之外，一或多個 CH 基團可經 N 替換，或萘、烷基萘或噁唑，其中這些全部經 L 單-或多取代，其中 L 為 F、Cl、Br、或具有 1 至 12 個 C 原子之烷基、烷氧基、烷羰基、烷羰氧基或烷氧羰基基團，其中一或多個 H 原子隨意地經 F 或 Cl 替換。進一步較佳基團為吡啶、萘、噻吩、硒吩、噻吩並噻吩和二噻吩並噻吩，其經一或多個鹵素（特別是氟）原子取代。

特佳之芳基和雜芳基基團為苯基、氟化苯基、吡啶、噻吩、聯苯、萘、氟化噻吩、硒吩、苯並[1,2-b:4,5-b']二噻吩、噻吩並[3,2-b]噻吩、噻唑和噁唑，其全部未經取代、經如上述所定義之 L 單-或多取代。

如果 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>或 R<sup>3</sup>為烷基或烷氧基基團，也就是其中終端 CH<sub>2</sub> 基團被 -O-替換，則此可為直鏈或支鏈。較佳者為直鏈，具有 2 至 8 個碳原子和因此較佳地為乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基、或辛氧基，此外例如

甲基、壬基、癸基、十一基、十二基、十三基、十四基、十五基、壬氧基、癸氧基、十一氧基、十二氧基、十三氧基或十四氧基。

進一步較佳基團  $R^{1-3}$  為環烷基基團像環己基、adamanthyl 和雙環[2.2.2]辛烷。

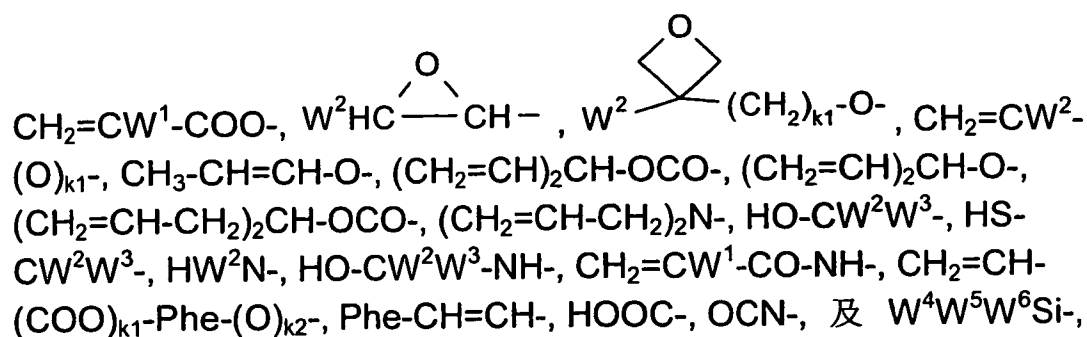
氟烷基或氟化烷基或烷氧基較佳地為直鏈  $(O)C_iF_{2i+1}$ ，其中  $i$  為 1 至 20 之整數，特別是 1 至 15，非常佳為  $(O)CF_3$ 、 $(O)C_2F_5$ 、 $(O)C_3F_7$ 、 $(O)C_4F_9$ 、 $(O)C_5F_{11}$ 、 $(O)C_6F_{13}$ 、 $(O)C_7F_{15}$  或  $(O)C_8F_{17}$ ，最佳為  $(O)C_6F_{13}$ 。

$CX^1=CX^2$  較佳地為  $-CH=CH-$ 、 $-CH=CF-$ 、 $-CF=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-CH=C(CN)-$  或  $-C(CN)=CH-$ 。

鹵素為較佳地為 F、Br、Cl 或 I。

雜原子較佳地選自 N、O 和 S。

可聚合或反應性基團 P 較佳地選自



且  $W^1$  為 H、Cl、CN、苯基或具有 1 至 5 個 C 原子之烷基，特別是 H、Cl 或  $CH_3$ 。 $W^2$  和  $W^3$  彼此獨立地為 H 或具有 1 至 5 個 C 原子之烷基，特別是甲基、乙基或正-丙基， $W^4$ 、 $W^5$  和  $W^6$  彼此獨立地為 Cl、具有 1 至 5 個 C 原子之氧雜烷基或氧雜羰基烷基，Phe 為 1,4-伸苯基和  $k_1$  和  $k_2$  彼此獨立地為 0 或 1。

特佳基團 P 爲  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-$ ,  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$   
 $\text{COO}-$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-$ ,  $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{CH}-\text{OCO}-$ ,  $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{CH}-$

$\text{O}-$ , 及  $\text{W}^2$    $(\text{CH}_2)_{k1}-\text{O}-$ 。

極佳者爲丙烯酸酯和氧雜環丁烷基團。氧雜環丁烷在聚合作用（交聯）時產生較少的收縮，其導致在薄膜內較少的應力發展，導致較高的次序保持和較少的缺點。氧雜環丁烷交聯也需要陽離子起始劑，其與自由基起始劑不同對氧是惰性的。

作爲間隔基團  $\text{Sp}$ ，可使用熟習該項技術者已知用於此目的之所有基團。間隔基團  $\text{Sp}$  較佳地爲式  $\text{Sp}'-\text{X}$  之基團，以使  $\text{P}-\text{Sp}-$  爲  $\text{P}-\text{Sp}'-\text{X}-$ ，其中

$\text{Sp}'$  爲具有最多至 20 個 C 原子之伸烷基，其可未經取代、經 F、Cl、Br、I 或 CN 單-或多取代，也可能一或多個非相鄰  $\text{CH}_2$  基團，在各情形中彼此獨立地，以 O 和/或 S 原子彼此不直接相連之方式經  $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NR}^0-$ 、 $-\text{SiR}^0\text{R}^{00}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $\text{OCO}-$ 、 $-\text{OCO}-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{S}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$  或  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  替換。

X 爲  $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{O}-\text{COO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{NR}^0-$ 、 $-\text{NR}^0-\text{CO}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{SCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{S}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{S}-$ 、 $-\text{SCF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{N}-$ 、 $-\text{N}=\text{CH}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CR}^0-$ 、 $-\text{CX}^1=\text{CX}^2-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}-$  或單鍵，和

$\text{R}^0$ 、 $\text{R}^{00}$ 、 $\text{X}^1$  和  $\text{X}^2$  具有上述所給予之意義。



X 較佳地爲  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-SCH_2-$ 、 $-CH_2S-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2S-$ 、 $-SCF_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CF_2CH_2-$ 、 $-CH_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-N=CH-$ 、 $-N=N-$ 、 $-CH=CR^0-$ 、 $-CX^1=CX^2-$ 、 $-C\equiv C-$ 或單鍵，特別是  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-CX^1=CX^2-$ 或單鍵，非常佳地爲一種能夠形成共軛系統之基團，例如  $-C\equiv C-$ 或  $-CX^1=CX^2-$ ，或單鍵。

典型基團  $Sp'$  爲（例如） $-(CH_2)_p-$ 、 $-(CH_2CH_2O)_q-$ 、 $CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-S-CH_2CH_2-$ 或  $-CH_2CH_2-NH-CH_2CH_2-$ 或  $-(SiR^0R^{00}-O)_p-$ ，且  $p$  爲 2 至 12 之整數， $q$  爲 1 至 3 之整數和  $R^0$  和  $R^{00}$  具有上述所給予之意義。

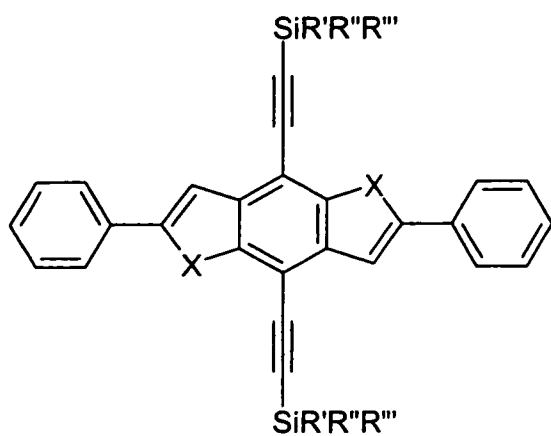
較佳之基團  $Sp'$  爲例如伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸戊基、伸己基、伸庚基、伸辛基、伸壬基、伸癸基、伸十一基、伸十二基、伸十八基、伸乙氧基伸乙基、伸甲氧基伸丁基、伸乙基-硫伸乙基、伸乙基-N-甲基-亞胺基伸乙基、1-甲基伸烷基、伸乙烯基、伸丙烯基和伸丁烯基。

進一步較佳者爲具有一或二個基團  $P-Sp-$ 之化合物，其中  $Sp$  爲單鍵。

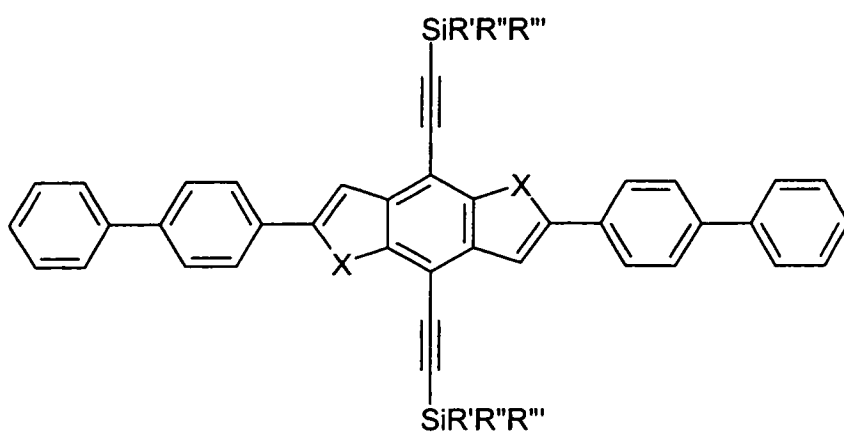
在具有二個基團  $P-Sp$  之化合物的情形中，二個可聚合基團  $P$  和二個間隔基團  $Sp$  各自可爲相同或不同。

藉由聚合或共聚從本發化合物或混合獲得之 SCLCP 具有由可聚合基團  $P$  形成之骨架。

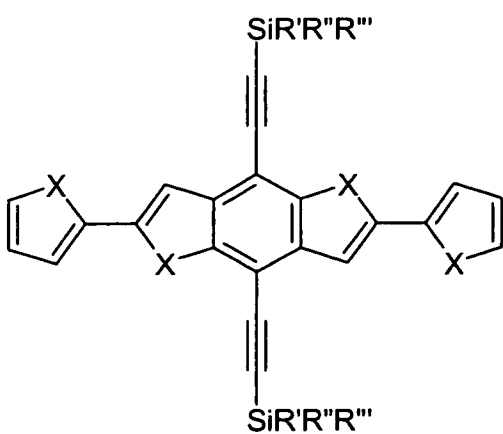
特佳爲下列亞式之化合物



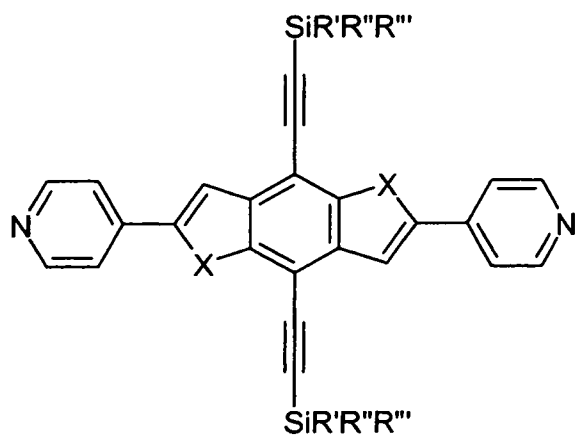
Ia



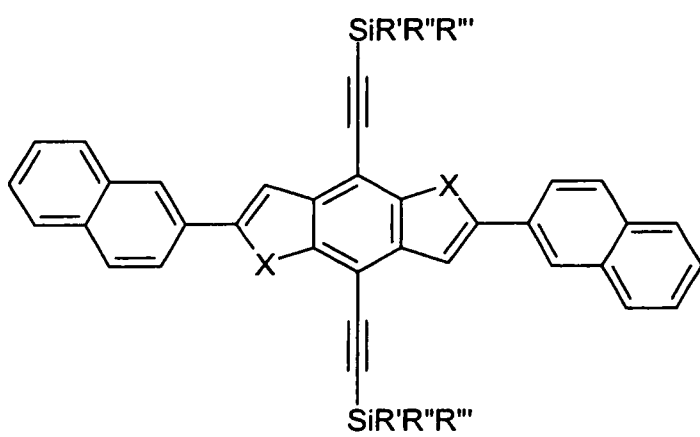
Ib



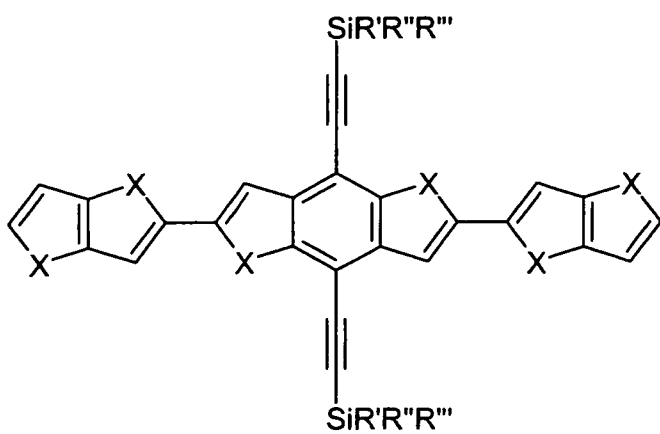
Ic



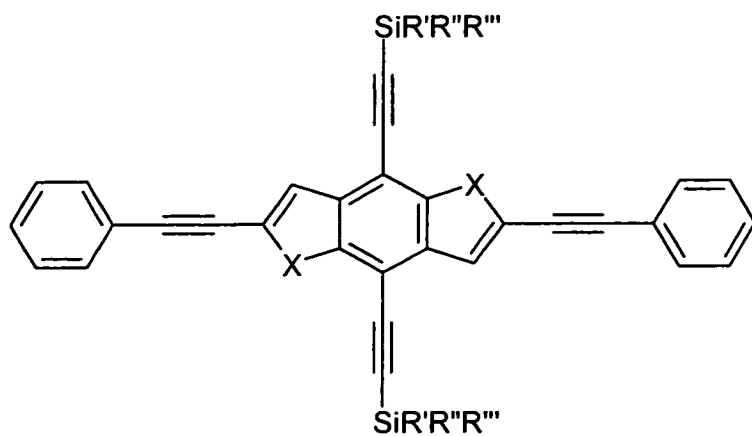
Id



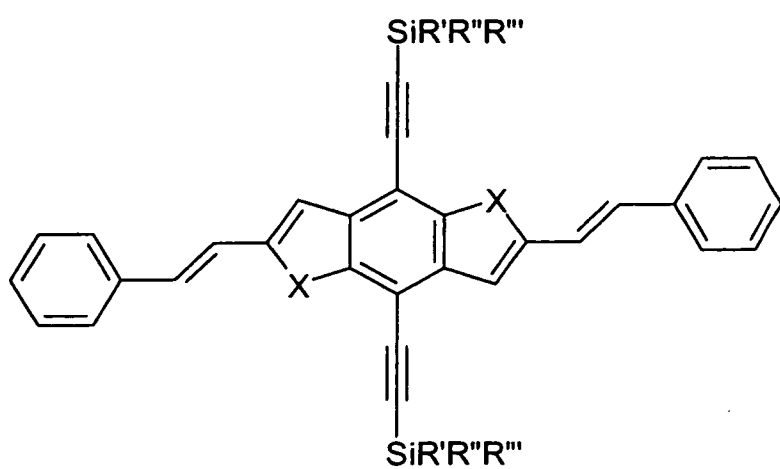
Ie



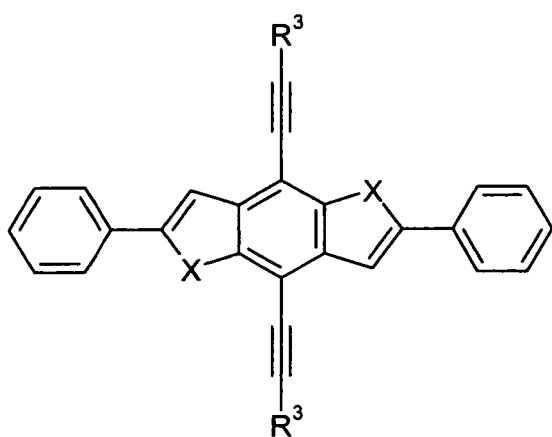
If



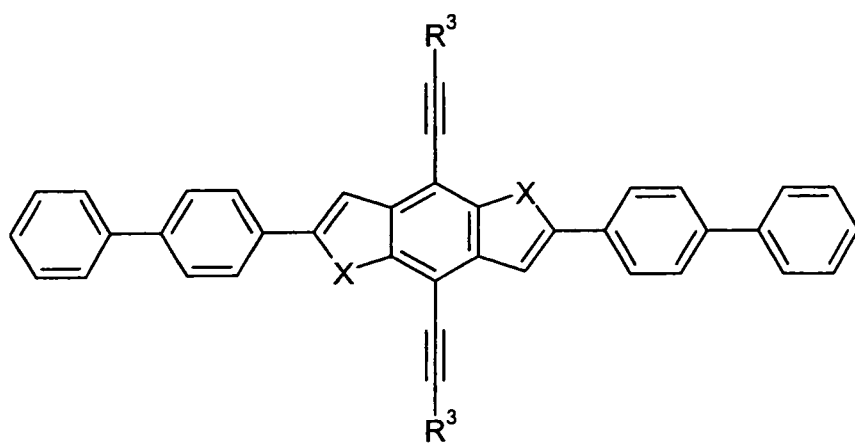
Ig



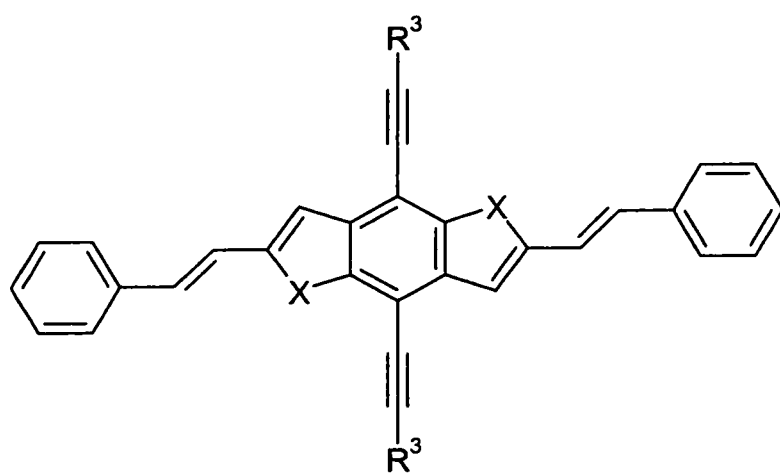
Ih



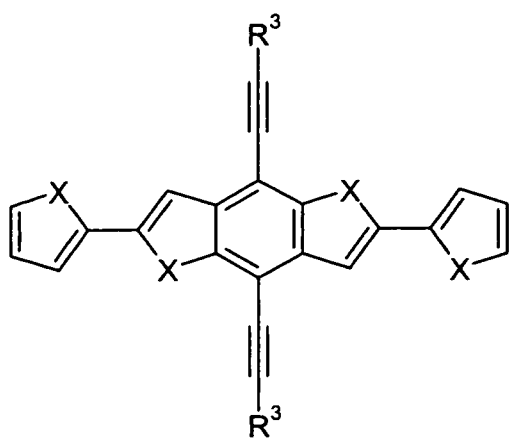
Ii



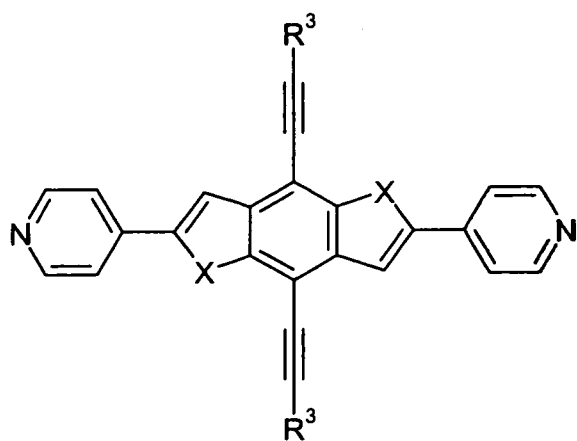
Ik



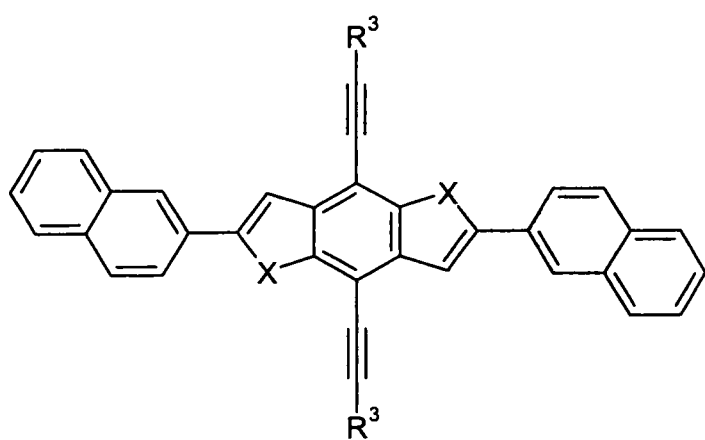
Im



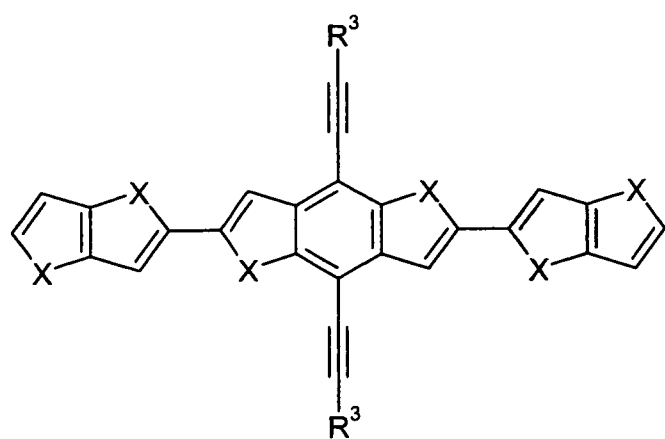
In



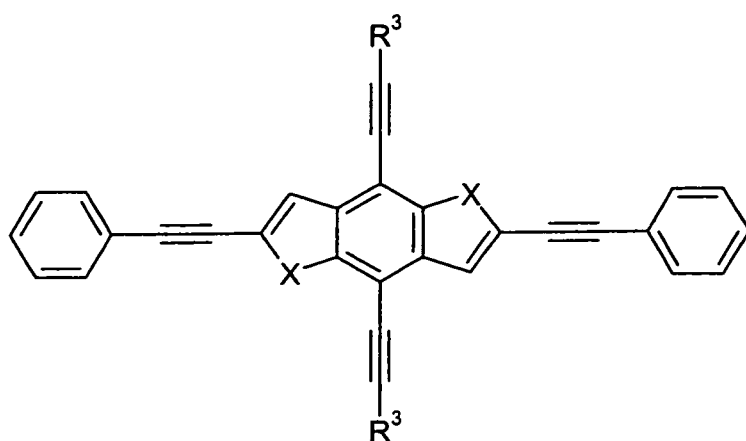
Io



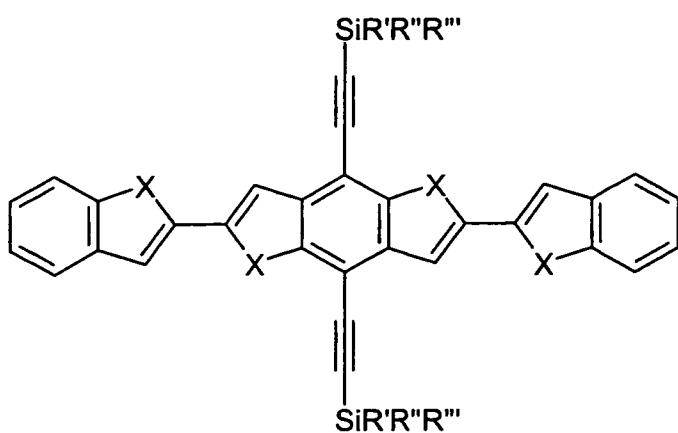
Ip



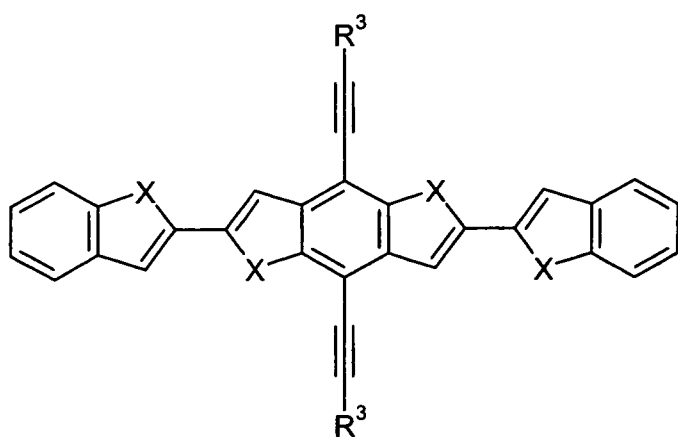
Iq



Ir



Is

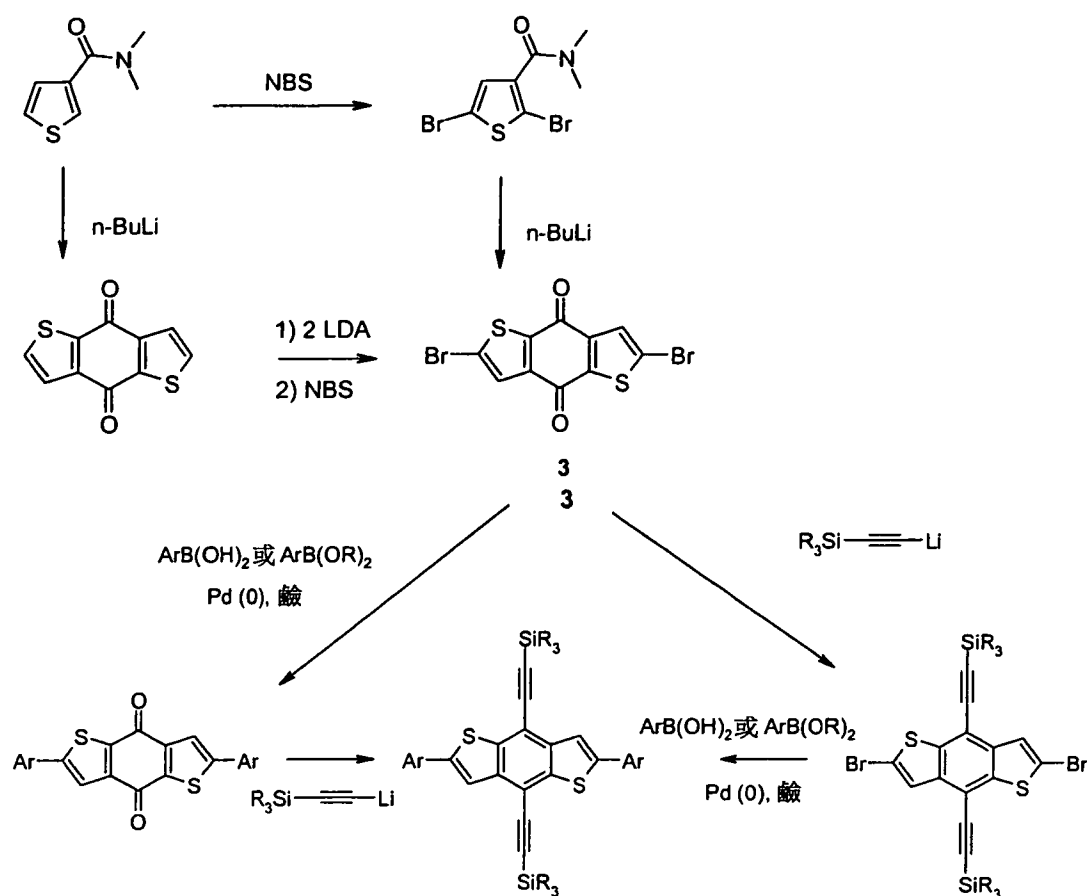


It

其中  $X$ 、 $R^3$ 、 $R'$ 、 $R''$  和  $R'''$  具給予於上之意義，且其中苯環和噻吩環隨意地經如上述所定義之  $R^3$  基團取代。特佳為其中  $X$  為  $S$  之化合物。

本發明之化合物可根據或類似於已知方法合成。一些較佳方法描述於下。

流程 1



化合物之合成概略說明於流程 1 中。主要中間物為 2,6-二溴-4,8-去氫苯並[1,2-b:4,5-b']二噻吩-4,8-二酮 (3)，其藉由使烷基、烯基或炔基有機鎂或有機鋰試劑之反應接著所得二醇中間物之還原作用，可於 4,8 位置輕易地反應而將炔基基團、烯基或烷基基團引進 4,8 位置。中間物 (3) 係藉由與位阻胺鹼例如 LDA (二異丙基醯胺鋰) 之雙鋰化反應接著與溴之親電子來源反應而從 4,8-去氫苯並[1,2-b:4,5-b']二噻吩-4,8-二酮開始合成 (Slocum 和 Gierer, J. Org. Chem. 1974, 3668)。或者藉由 2,5-二溴-3-噻吩羧酸二甲基醯胺與有機鋰試劑之反應直接從 2,6-



二溴-4,8-去氫苯並[1,2-b:4,5-b']二噻吩-4,8-二酮（類似於 Slocum 和 Gierer 在 J. Org. Chem. 1974, 3668 中所報告之方法）。引進如上所述之助溶基團之後，芳基團可藉由溴基團分別地與芳基硼酸或酯、芳基有機錫試劑、或芳基有機鋅試劑之標準 Suzuki、Stille、或 Negishi 偶合而引進 2,6-位置。類似於噻吩類合成式 I 之硒吩衍生物。

上述製備式 I 之化合物之方法為本發明之另一觀點。

化合物較佳地藉由下列合成

1a) 使 2,5-二溴-3-噻吩羧酸二烷基醯胺或 2,5-二溴-3-硒吩羧酸二烷基醯胺與有機鋰或有機鎂試劑反應以就地產生 2-噻吩或 2-硒吩有機鋰或有機鎂試劑，其與另一當量之噻吩或硒吩進行自縮合作用以產生 2,6-二溴-4,8-去氫苯並[1,2-b:4,5-b']二噻吩-4,8-二酮，或 2,6-二溴-4,8-去氫苯並[1,2-b:4,5-b']二硒吩-4,8-二酮，或

1b) 使 4,8-去氫苯並[1,2-b:4,5-b']二噻吩-4,8-二酮，或 4,8-去氫苯並[1,2-b:4,5-b']二硒吩-4,8-二酮，與二當量之位阻醯胺鋰鹼反應，接著與溴之親電子來源反應。

b) 藉由在適當的鈀或鎳催化劑存在下分別地與芳基硼酸或酯、芳基有機錫試劑、芳基有機鋅試劑或有機鎂試劑之標準 Suzuki、Stille、Negishi 或 Kumada 偶合而將芳基或雜芳基團引進步驟 a1) 或 a2) 之產物的 2,6-位置

及

c) 藉由使其與過量的適當烷基、烯基或炔基有機鋰或有機鎂試劑反應接著所得二醇中間物之還原作用而將烷基、烯基或炔基基團引進步驟 b) 之產物

或

b1) 藉由使其與過量的適當烷基、烯基或炔基有機鋰或有機鎂試劑反應及接著所得二醇中間物之還原作用而將烷基、烯基或炔基基團引進步驟 a1) 或 a2) 之產物

及

c1) 藉由在適當的鈀或鎳催化劑存在下分別地與芳基硼酸或酯、芳基有機錫試劑、芳基有機鋅試劑或有機鎂試劑之標準 Suzuki、Stille、Negishi 或 Kumada 偶合而將芳基或雜芳基團引進步驟 b1 之產物，

或

d) 藉由在適當的鈀或鎳催化劑存在下分別地與芳基烯基團、芳基炔基團或芳基烯基硼酸或酯之標準 Heck、Sonogashira、或 Suzuki 偶合而將烯基或炔基芳基或雜芳基團引進步驟 a1) 或 a2) 之產物。

本發明之另一觀點係有關根據本發明之化合物和材料的氧化和還原形式二者。電子的損失或增益導致高非定域化離子形式之形成，其具有高導電率。此在曝露於常用摻雜劑時發生。適當的摻雜劑和摻雜方法為熟習該項技術者已知的，例如從 EP 0 528 662、US 5,198,153 或 WO 96/21659。

摻雜方法典型地意味在氧化還原反應中用氧化或還原

劑處理半導體材料以在材料中形成非定域化離子中心，且對應相對離子從所使用之摻雜劑衍生。適當的摻雜方法包含例如在大氣壓或在減壓下曝露於摻雜蒸汽、在包含摻雜劑之溶液中電化摻雜、使摻雜劑與欲熱擴散之半導體材料進行接觸，和摻雜劑離子注入至半導體材料中。

當電子用作載體時，適當的摻雜劑為例如鹵素（例如， $I_2$ 、 $Cl_2$ 、 $Br_2$ 、 $ICl$ 、 $ICl_3$ 、 $IBr$  和  $IF$ ）、路易斯酸（例如， $PF_5$ 、 $AsF_5$ 、 $SbF_5$ 、 $BF_3$ 、 $BCl_3$ 、 $SbCl_5$ 、 $BBr_3$  和  $SO_3$ ）、質子酸、有機酸、或胺基酸（例如， $HF$ 、 $HCl$ 、 $HNO_3$ 、 $H_2SO_4$ 、 $HClO_4$ 、 $FSO_3H$  和  $ClSO_3H$ ）、過渡金屬化合物（例如， $FeCl_3$ 、 $FeOCl$ 、 $Fe(ClO_4)_3$ 、 $Fe(4-CH_3C_6H_4SO_3)_3$ 、 $TiCl_4$ 、 $ZrCl_4$ 、 $HfCl_4$ 、 $NbF_5$ 、 $NbCl_5$ 、 $TaCl_5$ 、 $MoF_5$ 、 $MoCl_5$ 、 $WF_5$ 、 $WCl_6$ 、 $UF_6$  和  $LnCl_3$ （其中  $Ln$  為類鑷元素）、陰離子（例如， $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ 、 $I_3^-$ 、 $HSO_4^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^-$ 、 $ClO_4^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $AsF_6^-$ 、 $SbF_6^-$ 、 $FeCl_4^-$ 、 $Fe(CN)_6^{3-}$ 、和各種磺酸之陰離子，例如芳基- $SO_3^-$ ）。當電洞用作載體時，摻雜劑之例子為陽離子（例如， $H^+$ 、 $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Rb^+$  和  $Cs^+$ ）、鹼金屬（例如， $Li$ 、 $Na$ 、 $K$ 、 $Rb$ 、和  $Cs$ ）、鹼土金屬（例如， $Ca$ 、 $Sr$ 、和  $Ba$ ）、 $O_2$ 、 $XeOF_4$ 、 $(NO_2^+)(SbF_6^-)$ 、 $(NO_2^+)(SbCl_6^-)$ 、 $(NO_2^+)(BF_4^-)$ 、 $AgClO_4$ 、 $H_2IrCl_6$ 、 $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、 $FSO_2OOSO_2F$ 、 $Eu$ 、乙醯膽鹼、 $R_4N^+$ 、（ $R$  為烷基基團）、 $R_4P^+$ （ $R$  為烷基基團）、 $R_6As^+$ （ $R$  為烷基基團）、和  $R_3S^+$ （ $R$  為烷基基團）。

本發明之化合物和材料的導電形式在應用中可用作有機"金屬"，例如（但不限制於）有機發光二極體應用中之電荷注入層和ITO平面化層、平面顯示器和觸控式螢幕之薄膜、抗靜電薄膜、印刷導電基板、電子應用例如印刷電路板和聚光器（condensers）中的圖案或軌跡。

本發明較佳之體系有關式 I 之化合物和其較佳亞式，其為介晶或液晶，和極佳地包含一或多個可聚合基團。此類型之極佳的材料為式 I 和其較佳亞式，其中一或多個之  $R^1$ 、 $R^2$  及 / 或  $R^3$  表示 P-Sp-。

這些材料特別是用作半導體或電荷傳輸材料，當他們藉由已知的技術在其液晶相可配向成均勻高有序定向時，因此顯示導致特別地高的電荷載體移動率之較高度度的次序。高有序液晶態可藉由就地經由基團 P 之聚合作用或交聯固定以產生具有高電荷載體移動率和高熱、機械和化學安定性之聚合物薄膜。

也可能共聚合根據本發明之可聚合化合物與其他從先前技術知道的可聚合介晶（mesogenic）或液晶單體，以便誘導或提高液晶相性質。

因此，本發明之另一觀點係有關一種可聚合液晶材料，其包含一或多種如上下文所述之包含至少一個可聚合基團的本發明化合物，和視需要包含一或多個進一步可聚合化合物，其中至少一個本發明之可聚合化合物及 / 或進一步可聚合化合物為介晶（mesogenic）或液晶。

特佳者為具有向列及 / 或近晶相之液晶材料。對於

FET 應用近晶材料為特佳。對於 OLED 應用向列或近晶材料為特佳。

本發明之另一觀點係有關一種具有電荷傳輸性質之各向異性聚合物薄膜，其可得自在其液晶相中被配向成巨觀均勻定向且被聚合或交聯以固定定向態的如上述所義之可聚合液晶材料。

較佳地聚合作用係以材料之塗佈層的就地聚合作用進行，較佳地在包含本發明半導體材料之電子或光學裝置的製造期間。在液晶材料之例子中，這些較佳地在聚合作用之前在其液晶態中配向成垂直定向，其中共軛  $\pi$ -電子系統垂直於電荷傳輸的方向。此確定分子間距離被減到最少和因此則分子之間的傳輸電荷所需能量被減到最少。分子然後被聚合或交聯以固定液晶態之均勻定向。配向和硬化係在材料之液晶相或介相中進行。此技術在技藝中為已知的且一般描述於例如 D.J. Broer, 等人, *Angew. Makromol. Chem.* 183, (1990), 45-66。

液晶材料之配向可例如藉由將材料塗佈在基板上之處理、藉由在塗佈期間或之後剪切材料、藉由將磁或電場施加至塗佈材料、或藉由將表面活性化合物加至液晶材料達成。配向技術的檢討例如由 I. Sage 給予於 “Thermotropic Liquid Crystals”, G. W. Gray 編輯, John Wiley & Sons, 1987, 75-77 頁, 和由 T. Uchida 和 H. Seki 給予於 “Liquid Crystals - Applications and Uses 第 3 冊”, B. Bahadur 編輯, World Scientific Publishing, Singapore

1992, 1-63 頁。配向材料和技術之檢討由 J. Cognard 給予, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 78, Supplement 1(1981), 1-77 頁。

聚合作用藉由曝露於熱或光化輻射發生。光化輻射表示用光, 像 UV 光、IR 光或可見光照射、用 X-射線或  $\gamma$  射線照射或用高能量粒子, 例如離子或電子照射。較佳地聚合作用藉由於非吸收波長之 UV 照射進行。可使用光化輻射例如單一 UV 燈或一組 UV 燈作為光源。當使用高燈功率時, 硬化時間可被減少。另一光化輻射的可能光源為雷射, 像例如 UV 雷射、IR 雷射或可見光雷射。

聚合作用較佳地在吸收光化輻射之波長的起始劑在存在下進行。例如, 當聚合利用 UV 光時, 可使用在 UV 照射下分解而產生開始聚合反應之自由基或離子的光起始劑。當硬化具有丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯基團之可聚合材料時, 較佳地使用自由基光起始劑, 當硬化具有乙烯基、環氧化物和氧雜環丁烷基團之可聚合材料時, 較佳地使用陽離子光起始劑。也可能使用一種當加熱時分解而產生起始聚合作用的自由基或離子之聚合起始劑。可使用例如商業上可得之 Irgacure 651、Irgacure 184、Darocure 1173 或 Darocure 4205 (全得自 Ciba Geigy AG) 作為自由基聚合作用之光起始劑, 而在陽離子光聚合作用之例子中可使用商業上可得之 UVI 6974 (Union Carbide)。

可聚合材料可額外地包含一或多種其他適當成分如例如催化劑、敏化劑、安定劑、抑制劑、鏈轉移劑、共反應

單體、界面活性化合物、潤滑劑、濕潤劑、分散劑、疏水劑、黏著劑、流動改良劑、去泡劑、除氣劑、稀釋劑、反應性稀釋劑、輔助劑、著色劑、染料或顏料。

包含一或多個基團 P-Sp-之化合物也可與可聚合介晶 (mesogenic) 化合物共聚合以誘發或增加液晶相特性。適合作為共聚單體之可聚合介晶化合物在先前技術中為已知的且揭示於例如 WO 93/22397; EP 0.261,712; DE 195.04,224; WO 95/22586 和 WO 97/00600 中。

本發明之另一觀點係有關一種藉由聚合作用或聚合物類似反應得自如上所述之可聚合液晶材料之液晶側鏈聚合物 (SCLCP)。特佳者為得自一或多種式 I 和其較佳亞式之化合物，其中  $R^{1-3}$  之一或多個，較佳一或二個  $R^3$ ，為可聚合或反應性基團，或得自包含一或多個該單體之可聚合混合物的 SCLCP。

本發明之另一觀點係有關一種藉由與一或多個額外介晶 (mesogenic) 或非介晶共聚單體之共聚合作用或聚合物類似反應而得自一或多種式 I 和其較佳亞式之可聚合化合物，或得自一種如上述所定義之可聚合液晶混合物的 SCLCP。

側鏈液晶聚合物或共聚物 (SCLCP)，其中半導體成分位於側鏈基團，藉由脂肪族間隔基團與撓性骨架分開，提供獲得高有序薄片狀形態之可能性。此結構由緊密堆積之共軛芳香族液晶原 (mesogen) 組成，其中非常接近 (典型地  $<4\text{\AA}$ ) 的  $\pi$ - $\pi$  堆疊可發生。此堆疊使分子間電荷傳

輸更容易地發生，導致高電荷載體移動率。SCLCP 當其可在加工之前快速地合成且然後例如從在有機溶劑中之溶液加工時對於特定應用是有利的。如果 SCLCP 以溶液使用，其當塗佈在適當表面上時和當在其介相溫度時可自發地定向，其可產生大面積、高有序區域。

SCLCP 可藉由上述方法或藉由熟習該項技術者已知的習知聚合技術（包括例如自由基、陰離子或陽離子鏈聚合作用，加成聚合或聚縮作用）從根據本發明之可聚合化合物或混合物製備。聚合作用可以例如在溶液中之聚合作用，而不需要塗佈和先配向，或就地聚合作用進行。也可能藉由接枝根據本發明之化合物與適當反應性基團，或其混合物形成 SCLCP，以在聚合物類似反應中預合成各向同性或各向異性聚合物骨架。例如，具有終端羥基基團之化合物可連接至具有側羧酸或酯基團之聚合物骨架。具有終端異氰酸酯基團之化合物可加至具有游離羥基基團之骨架，具有終端乙烯基或乙烯氧基基團之化合物可加至（例如）具有 Si-H 基團之聚矽氧烷之骨架。也可能藉由共聚合作用或聚合物類似反應從本發明化合物與習知介晶或非介晶共聚單體一起形成 SCLCP。適當的共聚單體為熟習該項技術者已知的。原則上可能使用所有該技藝中習知的共聚單體，其具有能夠進行所要之形成聚合物的反應之反應性或可聚合基團，像例如如上所述之可聚合或反應性基團 P。典型的介晶（mesogenic）共聚單體為例如該等在 WO 93/22397、EP 0 261 712、DE 195 04 224、



WO 95/22586、WO 97/00600 和 GB 2 351 734 中所提及者。典型的非介晶共聚單體爲例如具有 1 至 20 個 C 原子之烷基基團之丙烯酸烷酯類或甲基丙烯酸烷酯類，像丙烯酸烷甲酯或甲基丙烯酸甲酯。

根據本發明之化合物顯示允許製備方法使用這些化合物之溶液的有利溶解性性質。因此薄膜，包括層和塗層，可藉由低成本製造技術（例如，旋轉塗佈）產生。適當的溶劑或溶劑混合物包含烷類和/或芳烴類，特別是其氟化衍生物。

本發明之化合物可用作光學、電子和半導體材料，特別是作為場效電晶體（FET）中之電荷傳輸材料、（例如）作為積體電路、ID 標籤或 TFT 應用之元件。或者，它們可使用於電激發光顯示器應用中之有機發光二極體（OLED）或作為（例如）液晶顯示器之背光、作為光伏或感測器材料、用於電子照像記錄、和用於其他半導體應用。

該等 FET（其中有機半導體材料排列成介於閘介電層與汲極和源極之間的薄膜）通常例如，從 US 5,892,244、WO 00/79617、US 5,998,804，和從背景和先前技術章中所列和下列參考資料可知。由於優點，像使用根據本發明化合物之溶解性性質和因此大表面之加工性的低成本製備，這些 FET 之較佳應用爲例如積體電路、TFT-顯示器和安全應用。

在安全應用中，場效電晶體和其他具有半導體材料之

裝置，像電晶體或二極體，可使用於證明和預防仿造價值文件像鈔票、信用卡或 ID 卡、國民 ID 文件、執照或任何具有貨幣價值之產品，像郵票、車票、股票、支票等等之 ID 標籤或安全標記。

或者，根據本發明之化合物可使用於有機發光裝置或二極體（OLED）中，例如，使用於顯示器應用中或作為例如液晶顯示器之背光。一般 OLED 係使用多層結構實現。發光層通常插在一或多個電子傳輸和/或電洞傳輸層之間。藉由施加一電壓電子和電洞作為電荷載體移向發光層，其中它們的復合（recombination）導致激發且因此導致包含在發光層中之生光團（lumophor）單元的發光。本發明化合物、材料和薄膜可使用於一或多個電荷傳輸層中和/或於發光層中，對應於其電和/或光學性質。

此外如果根據本發明之化合物、材料和薄膜本身顯示電激發光性質或包含電激發光基團或化合物，他們在發光層內的使用是特別有利的。用於 OLED 之適當單體、寡聚和聚合化合物或材料的選擇、示性和處理通常為熟習該項技術者已知的，參見，例如，Meerholz, Synthetic Materials, 111-112, 2000, 31-34, Alcala, J. Appl. Phys., 88, 2000, 7124-7128 和其中所引用之文獻。

根據另一用途，本發明之化合物、材料或薄膜，尤其是該等顯示光致發光性質者，可用作例如顯示裝置之光源的材料，例如描述於 EP 0 889 350 A1 或 C. Weder 等人，Science, 279, 1998, 835-837 中。

式 I 之化合物也可與有機黏合劑樹脂（以下也稱為“黏合劑”）組合，具有一點點或沒有減少其電荷移動率，甚至在一些情形中增加。舉例來說，式 I 之化合物可溶解在黏合劑樹脂（例如聚（ $\alpha$ -甲基苯乙烯）中和沈積（例如藉由旋轉塗佈），以形成一種產生高電荷移動率之有機半導體層。

本發明也提供一種包含有機半導體層調配物之有機半導體層。

本發明進一步提供一種製備有機半導體層之方法，該方法包含下列步驟：

（i）在基材上沈積一調配物之液體層，該調配物包含一或多種如上下文所述之式 I 化合物、一或多種有機黏合劑樹脂或其前驅物、和隨意地一或多種溶劑，

（ii）從液體層形成一固體層，其為有機半導體層，

（iii）從基材隨意地移除該層。

該方法被更詳細地描述於下文中。

本發明額外地提供一種包含該有機半導體層之電子裝置。該電子裝置可包括（沒有限制）有機場效電晶體（OFET）、有機發光二極體（OLED）、光偵檢器、感測器、邏輯電路、記憶元件、電容器或光伏（PV）電池。例如，在 OFET 中汲極（drain）和源極（source）之間活化半導體通道可包含本發明之層。作為其他例子，OLED 裝置中電荷（電洞或電子）注入或傳輸層可包含本發明之層。根據本發明之調配物和從其所形之層特別是在本文中

所述之較佳體系相關的 OFET 中具有特殊應用性。

在本發明一較佳體系中，式 I 之半導體化合物具有大於  $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ，較佳地大於  $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ，特別是大於  $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ，特佳地大於  $10^{-2} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  和最佳地大於  $10^{-1} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  之電荷載體移動率 (charge carrier mobility)， $\mu$ 。

根據本發明之調配物可為一種摻合物，其包含一或多種式 I 之寡聚物聚並苯 (polyacene) (等) 和另外包含一或多種聚合物或聚合黏合劑，較佳地合成有機聚合物 (等)，像例如熱塑性聚合物、熱固性聚合物、duromers、彈性物、導電聚合物、工程塑膠等等。聚合物也可為共聚物。

熱塑性聚合物的例子包括聚烯烴例如聚乙烯、聚丙烯、聚環烯烴、乙烯-丙烯共聚物、等等、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚乙酸乙烯酯、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚苯乙烯、聚醯胺、聚酯、聚碳酸酯、等等。熱固性聚合物的例子包括酚樹脂、尿素樹脂、三聚氰胺樹脂、醇酸樹脂、不飽和聚酯樹脂、環氧樹脂、矽氧樹脂、聚胺甲酸酯樹脂、等等。工程塑膠的例子包括聚醯亞胺、聚苯醚、聚砜、等等。合成有機聚合物也可為合成橡膠例如苯乙烯-丁二烯、等等、或氟樹脂例如聚四氟乙烯、等等。導電聚合物包括共軛聚合物例如聚乙炔、聚吡咯、聚烯丙乙烯 (polyallylenevinylene)、聚噻吩乙烯 (polythienylenevinylene)、等等和該等其中摻雜供電子

分子或接受電子分子者。

黏合劑典型地為聚合物且可包含絕緣黏合劑或半導體黏合劑、其混合物。這些在本文稱為‘有機黏合劑’、‘聚合黏合劑’或簡稱為‘黏合劑’。

根據本發明之較佳黏合劑為低介電係數之材料，即，該等於 1,000 Hz 具有 3.3 或更少之介電係數  $\epsilon$  的材料。有機黏合劑較佳地於 1,000 Hz 具有 3.0 或更少，更佳地 2.9 或更少之介電係數  $\epsilon$ 。較佳地有機黏合劑於 1,000 Hz 具有 1.7 或更多之介電係數  $\epsilon$ 。特佳的是黏合劑的介電係數在從 2.0 至 2.9 之範圍。而不願受到任何特別理論約束，咸信使用於 1,000 Hz 具有大於 3.3 的介電係數之黏合劑可導致電子裝置（例如 OFET）中 OSC 層移動率之減少。除此之外，高介電係數黏合劑也可以造成增加之裝置的電流滯後，其為不良的。

一適當有機黏合劑的例子為聚苯乙烯。進一步例子給予於下。

在一較佳體系之類型中，有機黏合劑為其中至少 95%，更佳地至少 98% 和特別是全部原子由氫、氟和碳原子組成之有機黏合劑。

較佳者為黏合劑正常地包含共軛雙鍵，特別是共軛雙鍵及/或芳族環類。

黏合劑較佳地應能夠形成薄膜，更佳地可撓性薄膜。可適合地使用苯乙烯和  $\alpha$ -甲基苯乙烯之聚合物，例如包括苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯和丁二烯之共聚物。

使用於本發明中的低介電係數之黏合劑具有很少的永久偶極性，其可以導致分子位置能源中之隨機變動。介電係數  $\epsilon$ （介電常數）可藉由 ASTM D150 試驗方法測定。

在本發明中較佳的也是使用具有黏合劑，其具有低極性和氫鍵貢獻之溶解性參數，作為此類型材料具有低永久雙極性。根據本發明使用之黏合劑的溶解性參數（‘Hansen 參數’）之較佳範圍提供於下表 1 中。

表 1

|      | Hansen 參數                    |                              |                              |
|------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
|      | $\delta_d \text{ MPa}^{1/2}$ | $\delta_p \text{ MPa}^{1/2}$ | $\delta_h \text{ MPa}^{1/2}$ |
| 較佳範圍 | 14.5+                        | 0-10                         | 0-14                         |
| 更佳範圍 | 16+                          | 0-9                          | 0-12                         |
| 最佳範圍 | 17+                          | 0-8                          | 0-10                         |

上列三維溶解度參數包括：分散性（ $\delta_d$ ）、極性（ $\delta_p$ ）和氫鍵（ $\delta_h$ ）成分（C.M. Hansen, Ind. Eng. and Chem., Prod. Res. and Devl, 9, 第 3 號, 第 282 頁, 1970）。這些參數可憑經驗地決定或如 Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters ed. (A.F.M. Barton 編輯, CRC 出版社, 1991) 中所述從已知的莫耳基團貢獻計算。許多已知聚合物之溶解度參數也列於此出版品中。

希望黏合劑之介電係數對頻率具有很小的依賴性。此為非極性材料的典型。可經由取代基基團之介電係數選擇聚合物及/或共聚物作為黏合劑。適當且較佳的低極性黏

合劑之名單給予（不限制於這些例子）於表 2 中：

表 2

| 黏合劑                                             | 典型低頻介電係數( $\epsilon$ ) |
|-------------------------------------------------|------------------------|
| 聚苯乙烯                                            | 2.5                    |
| 聚( $\alpha$ -甲基苯乙烯)                             | 2.6                    |
| 聚( $\alpha$ -乙烯基萘)                              | 2.6                    |
| 聚(乙烯基甲苯)                                        | 2.6                    |
| 聚乙烯                                             | 2.2-2.3                |
| 順式-聚丁二烯                                         | 2.0                    |
| 聚丙烯                                             | 2.2                    |
| 聚異戊二烯                                           | 2.3                    |
| 聚(4-甲基-1-戊烯)                                    | 2.1                    |
| 聚(4-甲基苯乙烯)                                      | 2.7                    |
| 聚(氯三氟乙烯)                                        | 2.3-2.8                |
| 聚(2-甲基-1,3-丁二烯)                                 | 2.4                    |
| 聚(對-苯二甲基)                                       | 2.6                    |
| 聚( $\alpha$ - $\alpha'$ - $\alpha'$ -四氟-對-苯二甲基) | 2.4                    |
| 聚[1,1-(2-甲基丙烷)雙(4-苯基)碳酸酯]                       | 2.3                    |
| 聚(甲基丙烯酸環己酯)                                     | 2.5                    |
| 聚(氯苯乙烯)                                         | 2.6                    |
| 聚(2,6-二甲基-1,4-伸苯基醚)                             | 2.6                    |
| 聚異丁烯                                            | 2.2                    |
| 聚(乙烯基 環己烷)                                      | 2.2                    |
| 聚(乙烯基桂皮酸酯)                                      | 2.9                    |
| 聚(4-乙烯基聯苯)                                      | 2.7                    |

其他適合作為黏合劑之聚合物包括聚（1,3-丁二烯）或聚苯撐（polyphenylene）。

特佳為其中黏合劑選自聚- $\alpha$ -甲基苯乙烯、聚苯乙烯和聚三芳基胺或這些之任何共聚物，和溶劑選自二甲苯

(等)、甲苯、四氫萘和環己酮之調配物。

包含上述聚合物之重複單元的共聚物也適合作為黏合劑。共聚物提供改良與式 I 聚並苯 (polyacene) 之相容性、改良最後層組成物的形態及/或玻璃轉移溫度之可能性。應了解在上表中某些材料不能溶解在一般用於製備該層之溶劑中。在這些情況中，可使用類似物作為共聚物。一些共聚物的例子給予於表 3 中 (不限制於這些例子)。可使用隨機或嵌段共聚物。也可能加入一些較大極性單體成分，只要整體組成物在極性上保持於低的。

表 3

| 黏合劑                        | 典型低頻介電係數 ( $\epsilon$ ) |
|----------------------------|-------------------------|
| 聚(乙烯/四氟乙烯)                 | 2.6                     |
| 聚(乙烯/氯三氟乙烯)                | 2.3                     |
| 氟化乙烯/丙烯共聚物                 | 2-2.5                   |
| 聚苯乙烯-共聚- $\alpha$ -甲基苯乙烯   | 2.5-2.6                 |
| 乙烯/丙烯酸乙酯共聚物                | 2.8                     |
| 聚(苯乙烯/10%丁二烯)              | 2.6                     |
| 聚(苯乙烯/15%丁二烯)              | 2.6                     |
| 聚(苯乙烯/2,4-二甲基苯乙烯)          | 2.5                     |
| Topas <sup>TM</sup> (所有等級) | 2.2-2.3                 |

其他共聚物可包括：支鏈或非支鏈聚苯乙烯-嵌段-聚丁二烯、聚苯乙烯-嵌段(聚乙烯-ran-丁烯)-嵌段-聚苯乙



烯、聚苯乙烯-嵌段-聚丁二烯-嵌段-聚苯乙烯、聚苯乙烯-(乙烯-丙烯)-二嵌段-共聚物(例如 KRATON®-G1701E, Shell)、聚(丙烯-共聚-乙烯)和聚(苯乙烯-共聚-甲基甲基丙酸酯)。

使用於根據本發明之有機半導體層調配物中的較佳絕緣黏合劑為聚( $\alpha$ -甲基苯乙烯)、聚乙炔基桂皮酸酯、聚(4-乙炔基聯苯)、聚(4-甲基苯乙烯)、和 Topas™ 8007(可得自德國 Ticona 之直鏈烯烴、環烯烴(降莖烯)共聚物)。最佳絕緣黏合劑為聚( $\alpha$ -甲基苯乙烯)、聚乙炔基桂皮酸酯和聚(4-乙炔基聯苯)。

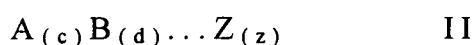
黏合劑也可選自可交聯黏合劑，像例如丙酸酯類、環氧化物類、乙炔基醚類、thiolenes 等等，較佳地具有足夠低的介電係數，極佳地 3.3 或更少的介電係數。黏合劑也可為介晶(mesogenic)或液晶。

有機黏合劑本身也可能為半導體，在該情形中其在此處將稱為半導體黏合劑。半導體黏合劑較佳仍為如本文定義的低介電係數之黏合劑。使用於本發明中之半導體黏合劑較佳具有至少 1500-2000，更佳地至少 3000，甚至更佳地至少 4000 和最佳地至少 5000 之數量平均分子量( $M_n$ )。半導體黏合劑較佳具有至少  $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，更佳地至少  $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  之電荷載體移動率， $\mu$ 。

適當且較佳的半導體黏合劑包括(沒有限制)如 WO 99/32537 A1 和 WO 00/78843 A1 中所述之芳基聚合物、如 WO 2004/057688 A1 中所述之半導體聚合物、如

WO 99/54385 A1 中所述之萸-芳基胺共聚物、如 WO 2004/041901 A1、Macromolecules 2000, 33(6), 2016-2020 和 Advanced Materials, 2001, 13, 1096-1099 中所述之茛並萸聚合物、如 Dohmara 等人 (Phil. Mag. B. 1995, 71, 1069) 所述之聚矽烷聚合物、如 WO 2004/057688 A1 中所述之聚噻吩類、和如 JP 2005-101493 A1 中所述之聚芳基胺-丁二烯共聚物。

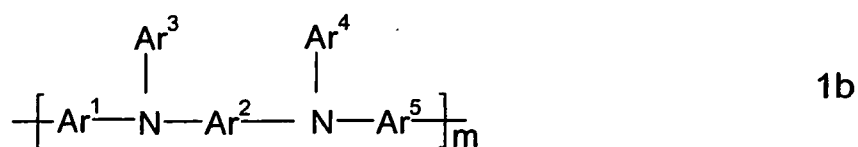
通常，適當且較佳的黏合劑選自實質上包含共軛重複單元之聚合物，例如通式 II 之均聚物或共聚物（包括嵌段共聚物）



其中 A、B、...、Z 在隨機聚合物中各自表示單體單元和嵌段聚合物中各自表示嵌段，和 (c)、(d)、... (z) 各自表示各個單體單元在聚合物中的莫耳分率，即 (c)、(d)、... (z) 各自為從 0 至 1 之值和 (c) + (d) + ... + (z) 之總數 = 1。

適當且較佳的單體單元或嵌段 A、B、...Z 的例子包括該等給予於下之式 1 至 8。其中 m 如式 1a 中所定義且，如果 >1，也可指示取代單一單體單元之嵌段單元。

1. 三芳基胺單元，較佳地式 1a（如 US 6,630,566 中所述）或 1b 之單元



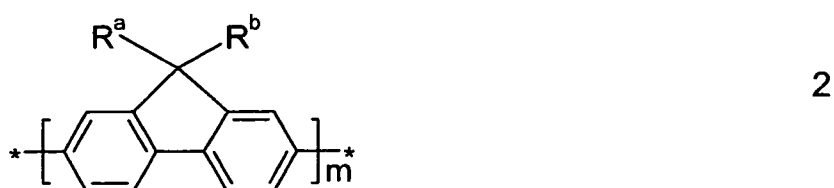
其中

$\text{Ar}^{1-5}$  (其可為相同或不同) 如果在不同的重複單元中, 獨立地表示隨意地經取代之芳族基團, 其為單環或多環, 和

$m$  為 1 或  $> 1$ , 較佳地  $\geq 10$ , 更佳地  $\geq 20$  之整數。

就  $\text{Ar}^{1-5}$  而論, 單環芳族基團只具有一個芳族環, 例如苯基或伸苯基。多環芳族基團具有二或多個芳族環, 其可稠合 (例如萘基或伸萘基), 個別地共價連接 (例如聯苯基) 及 / 或稠合和個別連接之芳族環的組合。較佳地  $\text{Ar}^{1-5}$  各自為芳族基團, 其實質上共軛涵蓋實質上全部基團。

## 2. 式 2 之第單元



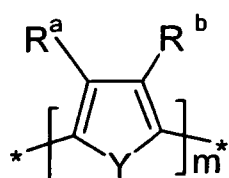
其中  $\text{R}^a$  和  $\text{R}^b$  彼此獨立選自  $\text{H}$ 、 $\text{F}$ 、 $\text{CN}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $-\text{N}(\text{R}^c)(\text{R}^d)$

或隨意地經取代之烷基、烷氧基、硫烷基、醯基、芳基，

$R^c$  和  $R^d$  獨立或彼此選自 H、隨意地經取代之烷基、芳基、烷氧基或聚烷氧基或其他取代基，

和其中星號（\*）為任何包括 H 之終端或封端基團，和烷基和芳基團隨意地經氟化。

### 3. 式 3 之雜環單元



3

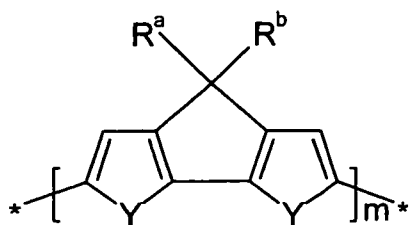
其中

Y 為 Se、Te、O、S 或  $-N(R^e)-$ ，較佳地 O、S 或  $-N(R^e)-$ ，

$R^e$  為 H、隨意地經取代之烷基或芳基，

$R^a$  和  $R^b$  如式 2 中所定義。

### 4. 式 4 之單元

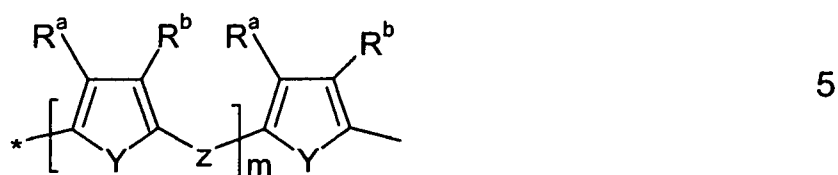


4

其中

$R^a$ 、 $R^b$  和  $Y$  如式 2 和 3 中所定義。

5. 式 5 之單元



其中

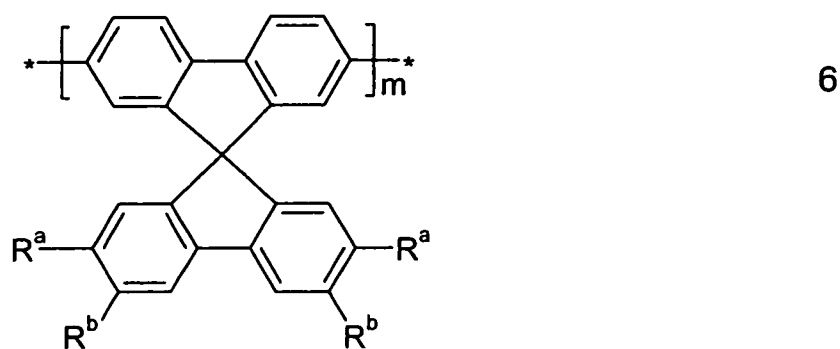
$R^a$ 、 $R^b$  和  $Y$  如式 2 和 3 中所定義，

$z$  為  $-C(T^1)=C(T^2)-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-N(R^f)-$ 、 $-N=N-$ 、 $(R^f)=N-$ 、 $-N=C(R^f)-$ ，

$T^1$  和  $T^2$  彼此獨立地表示  $H$ 、 $Cl$ 、 $F$ 、 $-CN$  或具有 1 至 8 個  $C$  原子之低級烷基，

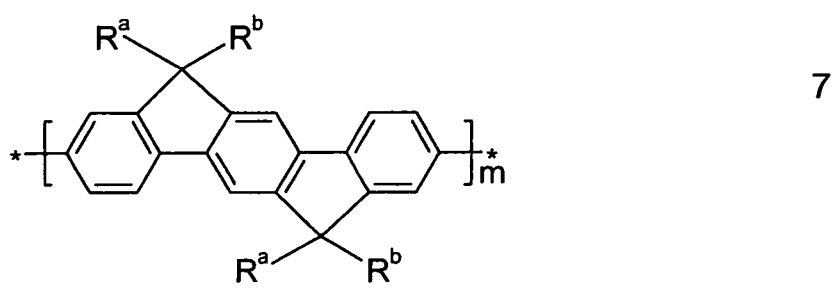
$R^f$  為  $H$  或隨意地經取代之烷基或芳基。

6. 式 6 之螺聯萘單元



其中  $R^a$  和  $R^b$  如式 2 中所定義。

7. 式 7 之茚並萘單元



其中  $R^a$  和  $R^b$  如式 2 中所定義。

8. 式 8 之噻吩並 [2,3-b] 噻吩單元



其中  $R^a$  和  $R^b$  如式 2 中所定義。

9. 式 9 之噻吩並 [3,2-b] 噻吩單元

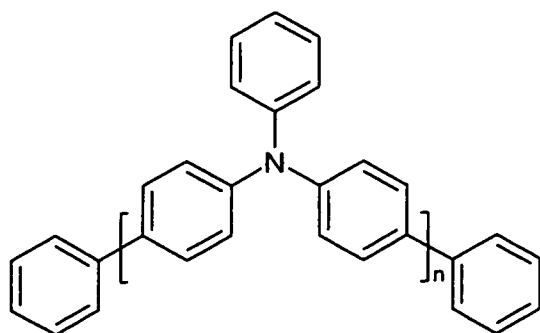


其中  $R^a$  和  $R^b$  如式 2 中所定義。

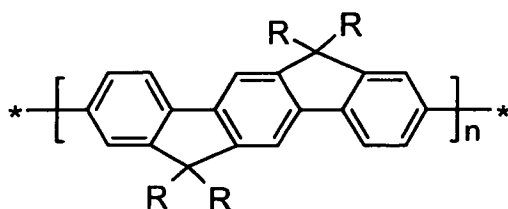
在本文所述之聚合式的情形中，例如式 1 至 9，聚合物可藉由任何終端基（其為任何端基封端基或離去基，包括 H）終止。

在嵌段共聚物的情形中，各單體 A、B、...Z 可為式 1-9 之單元的包含數目  $m$ （例如 2 至 50）之共軛寡聚物或聚合物。

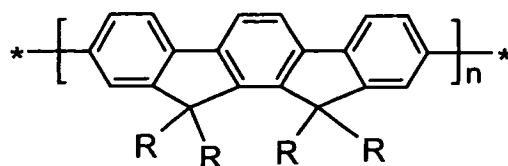
特佳半導體黏合劑為 PTAA 和其共聚物、萸聚合物及其與 PTAA 之共聚物、聚矽烷，特別是聚苯基三甲基二矽烷、和順式-及反式-茛並萸聚合物及其與具有烷基或芳族取代之 PTAA 之共聚物，特別是下式之聚合物：



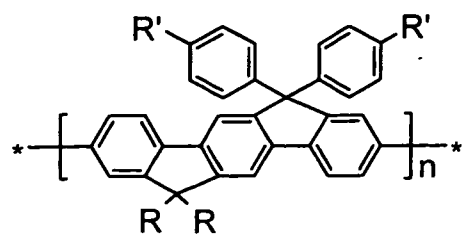
II1



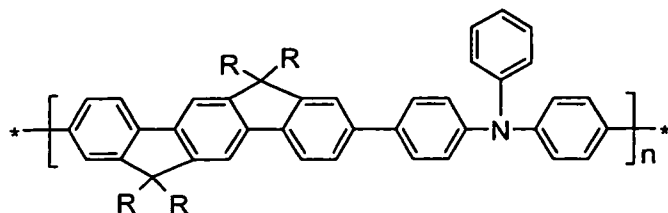
II2



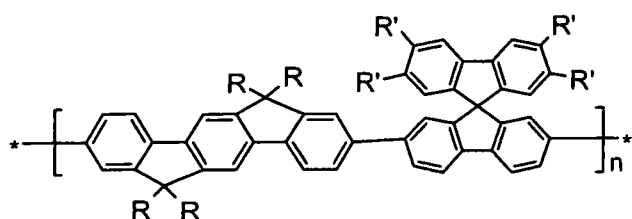
II3



II4



II5



II6

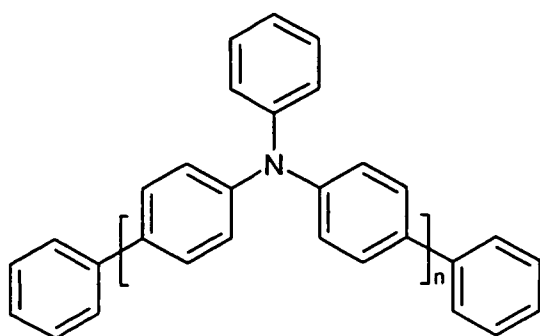
其中

R 具有式 2 之  $R^a$  的意義之一，和較佳為具有 1 至 20 個，較佳地 1 至 12 個 C 原子之直鏈或支鏈烷基或烷氧基，或具有 5 至 12 個 C 原子之芳基，較佳地苯基，其隨意地經取代，

$R'$  具有 R 的意義之一，和

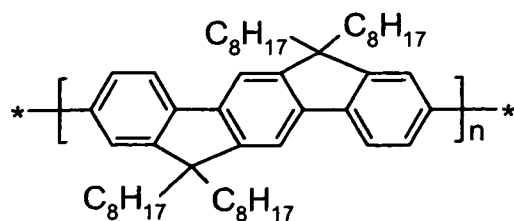
n 為 > 1 之整數。

典型且較佳之聚合物的例子包括（沒有限制）下列聚合物：

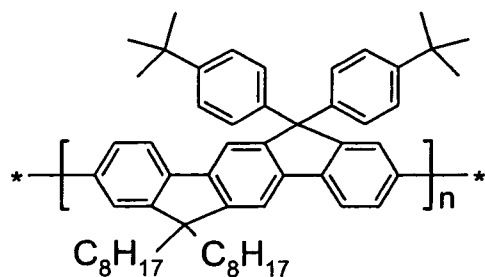


II1a

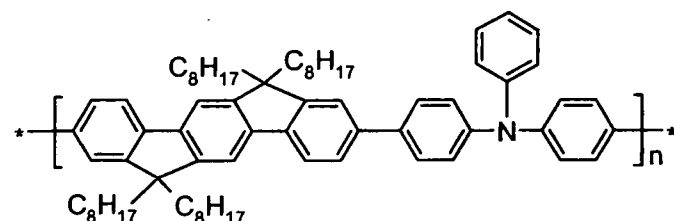




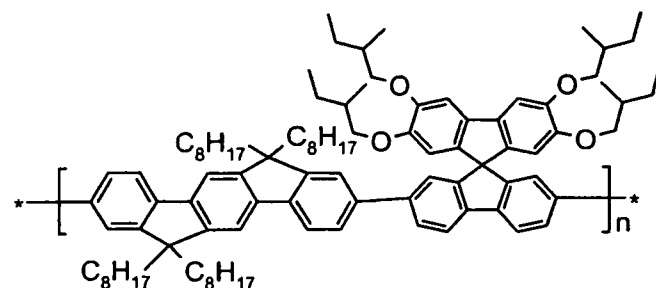
II2a



II4a



II5a



II6a

較佳地半導體黏合劑具有  $\geq 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ，更佳地  $\geq 5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ，最佳地  $\geq 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ，和較佳地  $\leq 1 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  的電荷載體移動率。較佳地黏合劑具有接近結晶小分子 OSC 的之電離勢的電離勢，最佳地在小分子 OSC 之電離勢的  $\pm 0.6 \text{ eV}$ ，甚至更佳地  $\pm 0.4 \text{ eV}$  之範圍內。黏合劑聚合物的分子量較佳地為介於 1000 和  $10^7$ ，更佳地 10,000 和  $10^6$ ，最佳地 20,000 和 500,000 之間。聚伸苯基-伸乙烯 (Polyphenylene vinylene) (PPV) 聚合物為較不

佳，因為它們由於其低電荷載體移動率（典型地  $<10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ）而提供小的或沒有利益。同樣地聚乙炔基吡啶（PVK）通常為有效的黏合劑，但在本發明中為較不較佳，因為其低移動率，該聚合物在改良短通道裝置之接觸上為較無效率的。在本發明中通常希望使用具有高電荷載體移動率之聚合物作為黏合劑。半導體聚合物較佳地具有低極性，介電係數在與上述對於絕緣黏合劑所定義之範圍相同之範圍內。

為了調整半導體黏合劑/OSC 小分子組成物之流變性質，也可加入小量之惰性黏合劑。適當惰性黏合劑描於例如 WO 02/45184 A1 中。乾燥之後惰性黏合劑含量較佳地介於總組成的固體重量之 0.1% 至 10% 之間。

最佳黏合劑對半導體比例之最適當的黏合劑和調配物的選擇允許半導體層的形態被控制。實驗已經顯示從無定形到結晶範圍之形態可藉由改變調配物參數例如黏合劑樹脂、溶劑、濃度、沈積方法、等等而獲得。

黏合劑樹脂之重要因素如下：黏合劑正常地包含共軛鍵及/或芳族環類、黏合劑較佳地應能夠形成可撓性薄膜、黏合劑應溶解在普遍使用的溶劑中、黏合劑應具有適當玻璃轉移溫度和黏合劑之介電係數應對頻率具有很少的依賴性。

對於半導體層在 p-通道 FET 中之應用，希望半導體黏合劑應具有相似或高於 OSC 之電離勢，否則黏合劑可形成電洞陷阱。在 n-通道材料中半導體黏合劑應具有相似

或低於 n-型半導體之電子親和力以避免電子俘獲。

根據本發明之調配物和 OSC 層可藉由一種方法製備，該方法包含：

(i) 首先混合 OSC 化合物（等）和黏合劑（等）或其前驅物。較佳地該混合包含在溶劑或溶劑混合物中混合成分，

(ii) 將包含 OSC 化合物（等）和黏合劑（等）之溶劑（等）塗覆至基材；且隨意地蒸發溶劑（等）以形成根據本發明之固體 OSC 層，

(iii) 和隨意地從基材移除固體 OSC 層或從固體層移除基材。

在步驟 (i) 中該溶劑可為單一溶劑，或 OSC 化合物（等）和黏合劑（等）各自可溶解在分開之溶劑中接著混合二個所得溶液以混合該等化合物。

黏合劑可藉由隨意地在溶劑存在下將 OSC 化合物（等）混合或溶解在黏合劑之前驅物（例如液體單體、寡聚物或可交聯聚合物）而就地形成，和將混合物或溶液沈積（例如藉由將其浸漬、噴霧、塗刷或印刷）在基材上以形成液體層且然後硬化液體單體、寡聚物或可交聯聚合物，（例如藉由曝露於輻射、熱或電子束）以產生固體層。如果使用預先形成的黏合劑，其可與式 I 化合物一起溶解在適當溶劑中，和例如溶液藉由將其浸漬、噴霧、塗刷或印刷而沈積在基材上以形成液體層和然後移除溶劑以留下固體層。應了解選擇能夠溶解黏合劑和 OSC 化合物

(等)二者且其一旦從溶液摻合物蒸發能夠產生互相密合著的無缺點層之溶劑。

用於黏合劑或 OSC 化合物之適當溶劑可如 ASTM 方法 D 3132 中所述藉由製備於使用混合物之濃度的材料之等高線圖決定。如 ASTM 方法中所述該材料加至廣泛種類的溶劑。

根據本發明之調配物也可包含二或多種 OSC 化合物及/或二或多種黏合劑或黏合劑前驅物，和上述方法也可適用於該類調配物。

適當且較佳的有機溶劑之例子包括（沒有限制）、二氯甲烷、三氯甲烷、單氯苯、鄰-二氯苯、四氫呋喃、苯甲醚、嗎福林、甲苯、鄰-二甲苯、間-二甲苯、對-二甲苯、1,4-二噁烷、丙酮、甲基乙基酮、1,2-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、乙酸乙酯、乙酸正丁酯、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、二甲亞碲、四氫萘、十氫化萘、二氫茚及/或其混合物。

在適當的混合和老化之後，溶液被評估為下列種類之一：完全溶液、邊界（borderline）溶液或不溶。畫出等高線（contour line）以描繪分開溶解性和不溶性之溶解度參數-氫鍵結極限的輪廓。落在該溶解性區域內之‘完全’溶劑可從例如出版在 “Crowley, J.D., Teague, G.S. Jr 和 Lowe, J.W. Jr., Journal of Paint Technology, 38, 第 496 號, 296(1966)”中之文獻值選擇。溶劑摻合物也可被使用且可定義如 “Solvents, W.H.Ellis, Federation of

Societies for Coatings Technology, 第 9-10 頁, 1986”中所述。該類步驟可導致將溶解黏合劑和式 I 化合物兩者的‘非’溶劑之摻合物, 雖然希望在摻合物中具有至少一種真實溶劑。

與半導體黏合劑及其混合物一起使用於根據本發明中之調配物中的特佳溶劑為二甲苯(類)、甲苯、四氫萘、氯苯和鄰-二氯苯。

在根據本發明之調配物或層中 OSC 化合物(等)對黏合劑之比例典型為從 20:1 至 1:20 (以重量計), 例如 1:1 (以重量計)。在一較佳體系中, OSC 化合物(等)對黏合劑之比例為 10:1 或更多, 較佳地 15:1 或更多(以重量計)。最多至 18:1 或 19:1 之比例也已經證明是適合的。

根據本發明進一步頃發現在有機半導體層調配物中之固體含量的程度在達成電子裝置例如 OFET 之改良移動率值中也為一因素。調配物之固體含量一般表示如下:

$$\text{固體含量}(\%) = \frac{a+b}{a+b+c} \times 100$$

其中 a=式 I 化合物之質量, b=黏合劑之質量和 c=溶劑之質量。

調配物之固體含量較佳地為 0.1 至 10 重量%, 更佳地 0.5 至 5 重量%。

在現代微電子品中希望產生小結構以減少成本(更多

裝置 / 單元面積 ) 和電力消耗。本發明之層的圖案化可藉由光刻法或電子束光刻法、雷射製圖進行。

有機電子裝置例如場效電晶體之液體塗佈比沈積技術更為理想。本發明之調配物能夠使用許多的液體塗佈技術。有機半導體層可藉由 ( 例如且沒有限制 ) 浸塗、旋轉塗佈、噴墨印刷、印字機印刷、絲網印刷、刮刀片塗佈、滾筒印刷法、反轉滾輪印刷、平版印刷、柔版印刷、網印刷、噴塗、刷塗或移印合併於最後裝置結構中。本發明特別適合使用於將有機半導體層旋轉塗佈至最後裝置結構中。

經選擇之本發明調配物可藉由噴墨印制或微分散塗覆至預先製造之裝置基材。較佳地工業壓電式印刷頭例如但不限制於該等由 Aprion、Hitachi-Koki、InkJet Technology、On Target Technology、Picojet、Spectra、Trident、Xaar 所供應者可用以將有機半導體層塗覆至基材。可使用額外地半工業頭例如該等由 Brother、Epson、Konica、Seiko Instruments Toshiba TEC 所製造者或單一噴嘴微分散器例如該等由 Microdrop 和 Microfab 生產者。

爲了藉由噴墨印制或微分散塗覆，式 I 化合物和黏合劑的混合物首先應溶解在適當溶劑中。溶劑必須符合上述需求且必須對所選擇之印刷頭不具有任何有害的效果。額外地，溶劑應具有  $>100^{\circ}\text{C}$ ，較佳地  $>140^{\circ}\text{C}$  且更佳地  $>150^{\circ}\text{C}$  之沸點以便防止溶液在印刷頭內側以外乾掉所引起之操作性問題。適當溶劑包括經取代及非經取代之二甲苯衍生

物、二-C<sub>1-2</sub>-烷基甲醯胺、經取代及非經取代之苯甲醚和其他酚-醚衍生物、經取代之雜環例如經取代之吡啶類、吡嘰類、嘧啶類、吡咯啉酮類、經取代及非經取代之 N,N-二-C<sub>1-2</sub>-烷基苯胺類和其他氟化或氯化芳族類。

用於藉由噴墨印刷沈積根據本發明之調配物的較佳溶劑包含苯衍生物，其具有經一或多個取代基取代之苯環，其中在一或多個取代基之中碳原子之總數為至少三。例如，苯衍生物可經一丙基基團或三個甲基基團取代，在任一情況總數上有至少三個碳原子。該類溶劑准許欲形成之噴墨液體包含溶劑與黏合劑和 OSC 化合物，其減少或防止在噴霧期間噴嘴之堵塞和成分之分開。溶劑（等）可包括該等選自下列實例之名單：十二基苯、1-甲基-4-第三-丁基苯、松油醇萆烯、異杜烯（isodurene）、異松油烯、異丙基甲苯、二乙基苯。溶劑可為溶劑混合物，即二或多種溶劑之組合物，各溶劑較佳地具有  $>100^{\circ}\text{C}$ ，更佳地  $>140^{\circ}\text{C}$  之沸點。該溶劑（等）也增加在沈積之層中的薄膜形成和減少層中的缺點。

噴墨液體（其為溶劑、黏合劑和半導體化合物之混合物）較佳地於  $20^{\circ}\text{C}$  具有於 1-100 mPa·s，更佳地 1-50 mPa·s 和最佳地 1-30 mPa·s 之黏度。

在本發明中黏合劑之使用也允許塗佈溶液之黏度被調節至符合特殊印刷頭的需求。

本發明之半導體層典型地為最多 1 微米（ $=1\mu\text{m}$ ）厚，雖然如果需要其可為較厚。層的精確厚度將視（例如）其

中所使用該層之電子裝置的需求而定。爲了使用於 OFET 或 OLED 中，層厚度典型地可爲 500 nm 或小。

製備 OSC 層所使用之基材可包括任何下裝置層、電極或分開基材例如矽晶圓、玻璃或聚合物基材。

在本發明之特殊體系中，黏合劑可爲可排列的，例如能夠形成液晶相。在黏合劑可協助 OSC 化合物（等）的排列之情形中，例如致使其長分子軸優先地沿著電荷傳輸的方向排列。用於排列適當黏合劑之方法包括該等用以排列聚合有機半導體且描述於先前技藝中，例如於 WO 03/007397 中之方法。

根據本發明之調配物可額外地包含一或多種另外的成分，像例如界面活性化合物潤滑劑、濕潤劑、分散劑、疏水劑、黏著劑、流動改良劑、去泡劑、除氣劑、稀釋劑、反應性或非反應性稀釋劑、輔助劑、著色劑、染料、顏料或奈米粒子，此外，特別是在使用可交聯黏合劑之情形中，催化劑、敏化劑、安定劑、抑制劑、鏈轉移劑、共聚反應單體。

本發明進一步係有關一種包含 OSC 層電子之裝置。電子裝置可包括（沒有限制）有機場效電晶體（OFET）、有機發光二極體（OLED）、光偵檢器、感測器、邏輯電路、記憶元件、電容器或光伏（PV）電池。例如，在 OFET 中介於汲極和源極之間的活化半導體通道可包含本發明之層。作爲另一例子，OLED 裝置中的電荷（電洞或電子）注入或傳輸層可包含本發明之層。根據本



發明之 OSC 調配物和從其所形成之 OSC 層具有在 OFET 特別是有關本文中所述之較佳體系的特殊應用性。

根據本發明之 OFET 裝置較佳地包含：

- 源極，
- 汲極，
- 閘極，
- 如上所述之 OSC 層，
- 一或多個閘極絕緣層，
- 隨意地基材，

OFET 裝置中的閘極、源極和汲極及絕緣和半導體層可以任何順序排列，其先決條件為源極和汲極以絕緣層和閘極分開，閘極和半導體層二者皆與絕緣層接觸，和源極和汲極二者皆與半導體層接觸。

OFET 裝置可為為頂閘極裝置或底閘極裝置。OFET 裝置之適當結構和製造方法為熟習該項技術者已知的且描述在文獻中，在例如 WO 03/052841 中。

閘極絕緣層較佳地包含氟聚合物，像例如商業上可獲得之 Cytop 809M®或 Cytop 107M®（來自 Asahi Glass）。較佳地閘極絕緣層係例如藉由旋轉塗佈、刮刀片塗佈、環棒式塗佈、噴塗或浸塗或其他已知方法從包含絕緣材料和一或多種具有一或多個氟原子之溶劑（氟溶劑），較佳地全氟溶劑的調配物而沈積。適當全氟溶劑為例如 FC75®（可得自 Acros，目錄號 12380）。其他適當氟聚合物和氟溶劑在先前技藝中為已知的，像例如全氟聚合物 Teflon

AF® 1600 或 2400 (來自 DuPont) 或 Fluropel® (來自 Cytonix) 或全氟溶劑 FC 43® (Acros, 第 12377 號)。

除非上下文清楚地指示，否則如本文使用中，術語的複數形式在此解釋為包括單數形式和反之亦然。

在本說明書的說明和申請專利範圍整篇中，字“包含 (comprise)”和“包含 (contain)”和該等字之變化，例如“包含 (comprising)”和“包含 (comprises)”，表示“包括但不限制於”，且不意欲（且不）排除其成分。

應了解可進行前述本發明體系的變化而仍落在本發明的範圍內。本說明書中所揭示之各特徵，除非另有指示，否則可被用作一樣、相同或相似目的之替代性特徵取代。因此，除非另有指示，否則所揭示之各特徵只為相同或相似的特徵之一般系列的例子之一。

本說明書中所揭示之所有特徵可以任何組合合併，除了其中該等特徵及／或步驟之至少一些為互斥的組合之外。特別地，本發明之較佳特徵可適用於本發明的所有觀點且可以任何組合使用。同樣地，在非必要的組合中所述特徵可分開地使用（不以組合使用）。

應了解許多上述特徵，特別地較佳體系之特徵，進步性在於其本身權利且不只作為本發明體系的部份。尋求這些特徵的獨立保護，除了或替代目前所主張的任何發明。

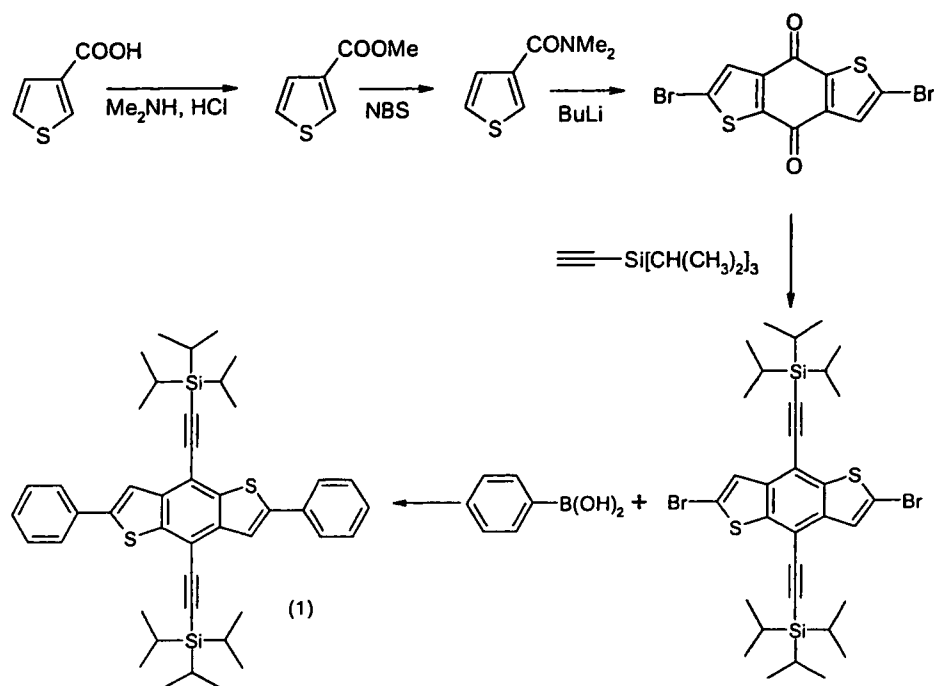
## 【實施方式】

將參考下列實施例更詳細地描述本發明，下列實施只

用以說明且不限制本發明之範圍。

# 實例 1

如下製備化合物 (1)：



## 步驟 1-1：噻吩-3-羧酸二甲基醯胺

於室溫下將 3-噻吩羧酸 (20.0 克, 156.1 毫莫耳) 溶解在 DCM (250 毫升) 中, 接著加入 DMAP (0.5 克)、N,N-二甲胺鹽酸鹽 (12.72 克, 156.1 毫莫耳) 和 DCC (32.21 克, 156.1 毫莫耳) 並攪拌。10 分鐘之後, 慢慢地加入三乙胺 (50 毫升)。於室溫下攪拌此所得混合物過夜 (15 小時)。過濾沈澱物和減壓下蒸發濾液。藉由管柱層析法純化殘餘物, 用石油/乙酸乙酯 (從 9:1 到 3:2) 溶析, 以產生淡黃色油 (19.71 克, 81%)。<sup>1</sup>H NMR (300Hz, CDCl<sub>3</sub>) : δ (ppm) 7.53 (dd, J=2.8,

1.1 Hz, 1H, Ar-H), 7.72 (dd,  $J=5.1, 2.8$  Hz, 1H, Ar-H), 7.23 (dd,  $J=5.1, 1.1$  Hz, 1H, Ar-H), 3.09 (s, 6H, CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (75 Hz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) 167.0 (C=O), 136.8, 127.3, 126.5, 125.6。

#### 步驟 1.2: 2,5-二溴噻吩-3-羧酸二甲基醯胺

於室溫下將 N-溴琥珀醯亞胺 (15.95 克, 88.7 毫莫耳) 加至噻吩-3-羧酸二甲基醯胺 (6.26 克, 40.3 毫莫耳) 在 DMF 中的溶液。在缺乏光下攪拌此混合物 2 小時, 倒進水 (200 毫升) 中和用乙酸乙酯 (3×100 毫升) 萃取產物。合併有機層且用水 (3×150 毫升)、鹽水 (150 毫升) 洗滌然後經過硫酸鈉乾燥。在減壓下除去溶劑。藉由管柱層析法純化殘餘物, 用石油/乙酸乙酯 (9:1 至 4:1) 溶析, 以產生黃色油 (10.05 克, 80%)。<sup>1</sup>H NMR (300 Hz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) 6.92 (s, 1H), Ar-H), 3.10 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.99 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (75 Hz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) 164.3 (C=O), 138.2, 129.6, 112.6, 109.7, 38.3, 35.0。

#### 步驟 1.3: 2,6-二溴-1,5-二硫雜-s-引達省 (indacene) - 4,8-二酮

在氮氣下於 -78°C 將 BuLi (在己烷中之 2.5 M, 10 毫升, 25.0 毫莫耳) 逐滴加至 2,5-二溴噻吩-3-羧酸二甲基醯胺 (8.03 克, 25.7 毫莫耳) 在無水乙醚 (70 毫升) 中

的溶液，並攪拌。完全加入之後，使反應混合物加溫至室溫且攪拌另 1 小時，然後倒進飽和氯化銨溶液中。藉由過濾收集沈澱物和用乙醚洗滌，以產生黃色固體，其用乙腈/THF 再結晶以產生黃色結晶（2.79 克，58%）。 $^1\text{H}$  NMR（300Hz， $\text{CDCl}_3$ ）： $\delta$ （ppm）7.56（2H，Ar-H）； $^{13}\text{C}$  NMR（75Hz， $\text{CDCl}_3$ ）： $\delta$ （ppm）172.1（C=O），144.9，142.5，129.2，123.6。

步驟 1.4：2,6-二溴-4,8-雙[(三異丙矽基)乙炔基]-1,5-二硫雜-s-引達省(indacene)

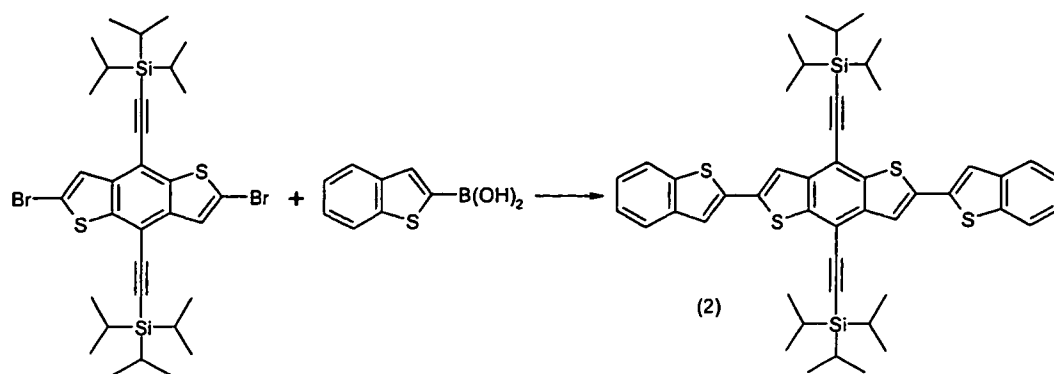
在 RT 下將  $n\text{-BuLi}$ （1.60 M 在己烷中，5.5 毫升，8.8 毫莫耳）逐滴加至三異丙矽基乙炔（1.77 克，9.7 毫莫耳）在 1,4-二噁烷（150 毫升）中的溶液。攪拌此溶液 10 分鐘，接著加入 2,6-二溴-1,5-二硫雜-s-引達省(indacene)-4,8-二酮（3.34 克，8.8 毫莫耳）。在回流下加熱所得混合物過夜（~15 小時）。冷卻之後，加入固體  $\text{SnCl}_2$ （7.0 克），然後濃  $\text{HCl}$  溶液（15 毫升），且攪拌混合物 1 小時。藉由過濾收集沈澱物和用二乙基乙基洗滌以產生產物的白色固體（2.66 克，42%）。 $^1\text{H}$  NMR（300Hz， $\text{CDCl}_3$ ）： $\delta$ （ppm）7.52（s，2H，Ar-H），1.21（m，42H，CH 及  $\text{CH}_3$ ）； $^{13}\text{C}$  NMR（75Hz， $\text{CDCl}_3$ ）： $\delta$ （ppm）141.9，137.8，125.9，117.6，110.4，103.1，101.4，18.8，11.3。

步驟 1.5：2,6-二苯基-4,8-雙[(三異丙矽基)乙炔基]-1,5-二硫雜-s-引達省(indacene)

將 2,6-二溴-4,8-雙[(三異丙矽基)乙炔基]-1,5-二硫雜-s-引達省(indacene) (0.43 克, 0.61 毫莫耳)、肆(三苯膦)鈀(0.05 克)和 THF (10 毫升), 然後苯基硼酸(0.17 克, 1.39 毫莫耳)和碳酸鉀溶液(0.77 克, 9.2 毫莫耳, 在 3 毫升水中)進料至 20-毫升微波反應管。此反應混合物用氮除氣 5 分鐘, 然後在微波反應器(Personal Chemistry Creator)中加熱於 100°C 經 120 秒、120°C 經 120 秒和 140°C 經 600 秒。將混合物倒進水中, 然後用乙酸乙酯(3×50 毫升)萃取。用水和鹽水洗滌合併之有機層, 然後經過硫酸鈉乾燥。在減壓下除去溶劑。藉由管柱層析法純化殘餘物, 用石油/乙酸乙酯(10:0 至 9:1)溶析, 以產生黃色固體, 其用石油醚(b.p. 80-100°C)再結晶, 以產生黃色結晶(0.39 克, 91%)。<sup>1</sup>H NMR (300Hz, CDCl<sub>3</sub>) : δ (ppm) 7.80 (s, 2H, Ar-H), 7.76 (m, 4H, Ar-H), 7.47 (m, 4H, Ar-H), 7.38 (tt, 2H, J=7.3, 1.1Hz, Ar-H), 1.26 (m, 42H, CH 及 CH<sub>3</sub>) ; <sup>13</sup>C NMR (75Hz, CDCl<sub>3</sub>) : δ (ppm) 145.7, 140.5, 139.5, 134.1, 129.1, 128.7, 126.6, 118.6, 111.6, 102.5, 101.9, 18.8, 11.4。

## 實例 2

如下製備化合物 (2)，2,6-雙苯並 (b) 噻吩-2-基-4,8-雙[(三異丙矽基)乙炔基]-1,5-二硫雜-s-引達省 (indacene)：

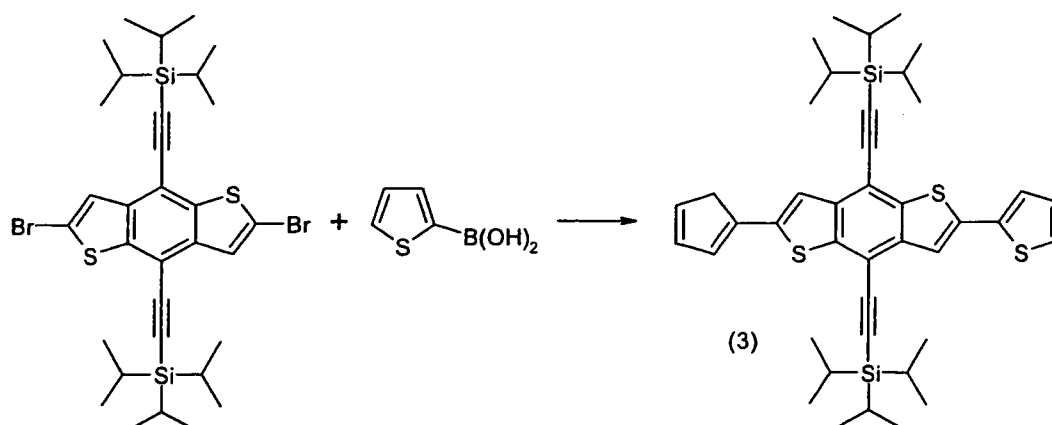


將 2,6-二溴-4,8-雙[(三異丙矽基)乙炔基]-1,5-二硫雜-s-引達省 (indacene) (0.19 克, 0.27 毫莫耳)、肆(三苯膦)鈀 (0.05 克) 和 THF (8 毫升)、然後苯並 (b) 噻吩-2-硼酸 (0.15 克, 0.84 毫莫耳) 和碳酸鉀溶液 (0.9 克, 6.52 毫莫耳, 在 3 毫升水中) 進料至 20-毫升微波反應管。此反應混合物用氮除氣 5 分鐘, 然後在微波反應器 (Personal Chemistry Creator) 中加熱於 100°C 經 120 秒、120°C 經 120 秒和 140°C 經 720 秒。將混合物倒進水中且攪拌 10 分鐘。藉由過濾收集沈澱物且用水和乙醚洗滌, 以產生黃色固體 (0.18 克, 82%)。<sup>1</sup>H NMR (300Hz, CDCl<sub>3</sub>) : δ (ppm) 7.78-7.84 (m, 4H, Ar-H), 7.76 (s, 2H, Ar-H), 7.56 (s, 2H, Ar-H), 7.30-7.40 (m, 4H, Ar-H), 1.29 (m, 42H, CH 及 CH<sub>3</sub>) ; <sup>13</sup>C NMR (75Hz, CDCl<sub>3</sub>) : δ (ppm) 146.3,

141.2 , 140.6 , 140.3 , 139.9 , 139.5 , 139.0 , 137.1 ,  
125.2 , 124.8 , 123.9 , 122.18 , 122.15 , 120.6 , 111.7 ,  
18.8 , 11.5 。

### 實例 3

如下製備化合物 (3) , 2,6-二噻吩-2-基-4,8-雙[(三異丙矽基)乙炔基]-1,5-二硫雜-s-引達省(indacene) :



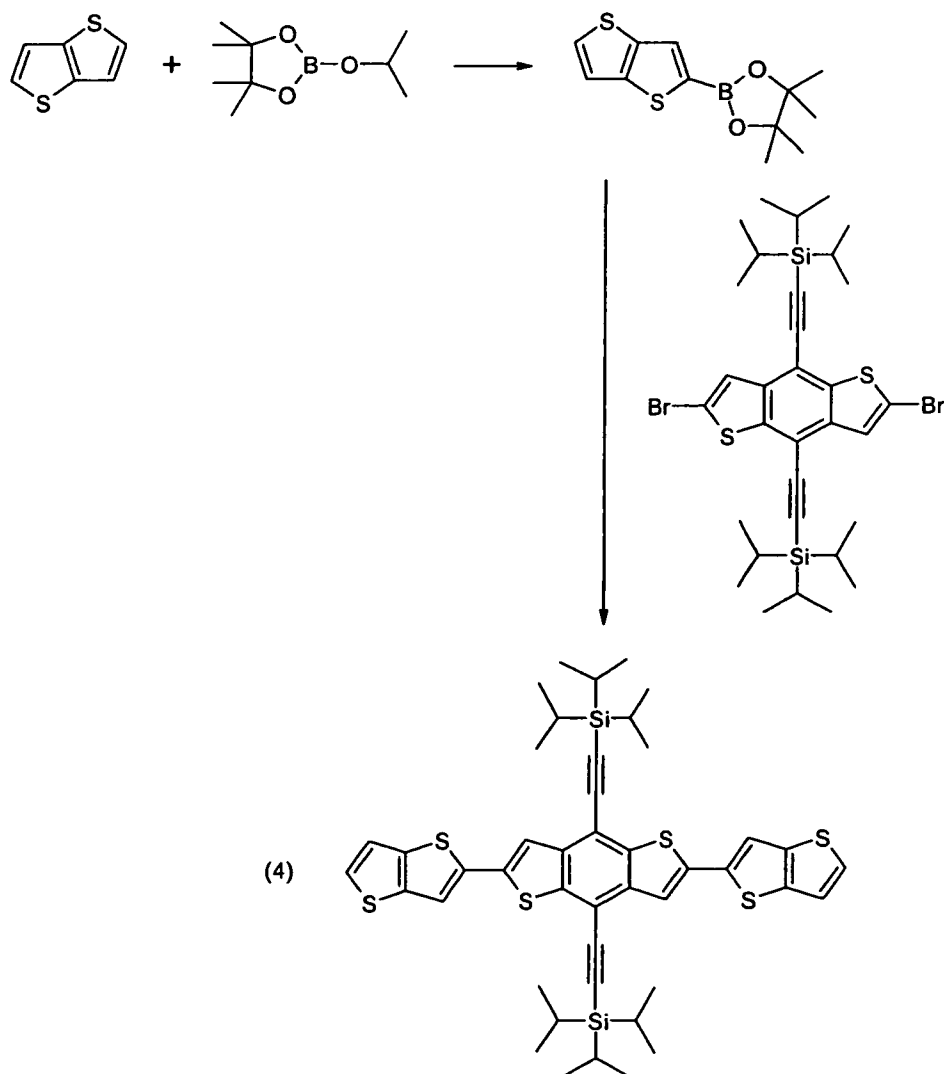
將 2,6-二溴-4,8-雙[(三異丙矽基)乙炔基]-1,5-二硫雜-s-引達省(indacene) (0.25 克, 0.35 毫莫耳)、肆(三苯膦)鈰(0.05 克)和 THF (10 毫升)、然後噻吩-2-硼酸(0.19 克, 1.48 毫莫耳)和碳酸鉀溶液(0.60 克, 4.4 毫莫耳, 在水 3 毫升中)進料至 20-毫升反應管。此反應混合物用氮除氣 5 分鐘, 然後在微波反應器中加熱於 100℃ 經 120 秒、120℃ 經 120 秒和 140℃ 經 720 秒。混合物倒進水中然後用乙酸乙酯(3 x 50 毫升)萃取。用水和鹽水洗滌合併之有機層, 然後經過硫酸鈉乾燥。在減壓下除



去溶劑。藉由管柱層析法純化殘餘物，用汽油/乙酸乙酯（10：0 至 9：1）溶析，以產生黃色固體，用汽油（bp 80-100℃）將其再結晶，以產生黃色結晶（0.17 克，68%）。<sup>1</sup>H NMR（300Hz，CDCl<sub>3</sub>）：δ（ppm）7.63（s，2H，Ar-H），7.33（m，4H，Ar-H），7.08（m，2H，Ar-H），1.25（m，42H，CH 及 CH<sub>3</sub>）。

#### 實例 4

如下製備化合物（4）：



步驟 4.1：4,4,5,5-四甲基-2-(噻吩並[3,2-b]噻吩-2-基)-[1,3,2]-二雜氧戊硼烷 (dioxaborolane)

在  $-78^{\circ}\text{C}$  下將 BuLi (在己烷中之 2.5 M, 10.5 毫升, 26.3 毫莫耳) 逐滴加至噻吩並[3,2-b]噻吩 (4.08 克, 29.1 毫莫耳) 在 THF (70 毫升) 中的溶液, 並攪拌, 在  $\text{N}_2$  下。完全加入之後, 在相同溫度下攪拌混合物 30 分鐘, 接著加入 2-異丙氧基-4,4,5,5-四甲基-[1,3,2]-二雜氧戊硼烷 (dioxaborolane) (4.89 克, 26.3 毫莫耳)。使混合物加溫至室溫和攪拌過夜 (~15 小時), 然後倒進飽和氯化銨水溶液中。用萃取乙酸乙酯 (3×70 毫升) 產物。合併萃取物且用鹽水洗滌, 然後乾燥 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )。在減壓下除去溶劑。用乙腈再結晶殘餘物, 以產生深藍色結晶 (5.14 克, 73%)。 $^1\text{H}$  NMR (300 Hz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  (ppm) 7.76 (s, 1H, Ar-H), 7.42 (d,  $J=5.3\text{Hz}$ , 1H, Ar-H), 7.21 (d,  $J=5.3\text{Hz}$ , 1H, Ar-H), 1.32 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ) ;  $^{13}\text{C}$  NMR (75 Hz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  (ppm) 145.7, 140.9, 130.2, 129.1, 119.5, 84.3, 24.8。

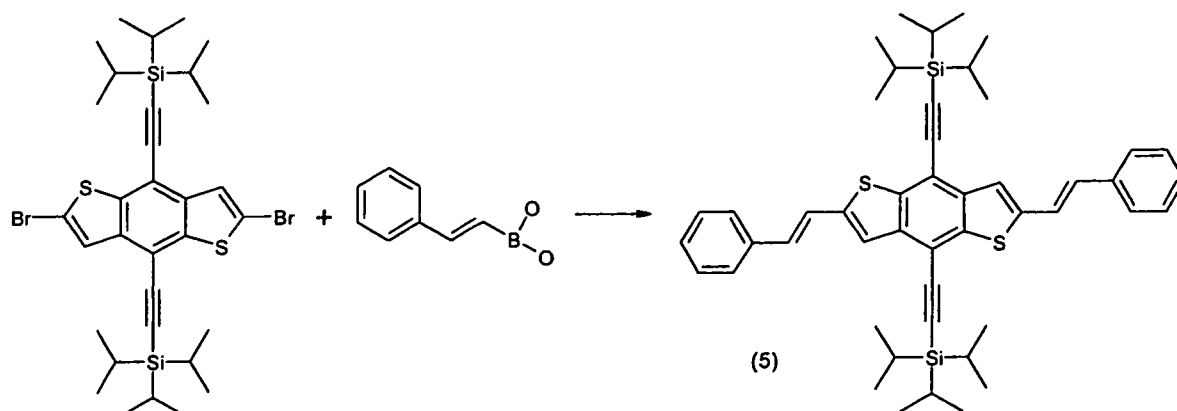
步驟 4.2：2,6-雙(噻吩並[3,2-b]噻吩-2-基)-4,8-雙[(三異丙矽基)-乙炔基]-1,5-二硫雜-s-引達省 (indacene)

將 2,6-二溴-4,8-雙[(三異丙矽基)-乙炔基]-1,5-二硫雜-s-引達省 (indacene) (0.20 克, 0.28 毫莫耳)、肆(三苯膦)鈹 (0.05 克) 和 THF (10 毫升)、然後

4,4,5,5-四甲基-2-(噻吩並[3,2-6]噻吩-2-基)-[1,3,2]-二雜氧戊硼烷 (dioxaborolane) (0.23 克, 0.86 毫莫耳) 和碳酸鉀溶液 (0.48 克, 3.5 毫莫耳, 在 3 毫升水中) 進料至 20-毫升微波反應管。此反應混合物用氮除氣 5 分鐘, 然後在微波反應器中加熱於 100℃ 經 120 秒、120℃ 經 120 秒和 140℃ 經 900 秒。混合物倒進水中藉由過濾收集沈澱物且藉由管柱層析法純化, 用 THF 溶析以產生棕色固體, 用 THF/乙腈將其再結晶, 以產生棕色結晶 (0.19 克, 83%)。<sup>1</sup>H NMR (300Hz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 7.65 (s, 2H, Ar-H), 7.51 (s, 2H, Ar-H), 7.39 (d, J=5.1Hz, 2H, Ar-H), 7.24 (d, J=5.1Hz, 2H, Ar-H), 1.27 (m, 42H, CH 及 CH<sub>3</sub>) ; <sup>13</sup>C NMR (75Hz, CDCl<sub>3</sub>) : 140.2, 139.9, 139.32, 139.28, 139.1, 138.9, 128.3, 119.6, 118.9, 117.8, 111.3, 102.4, 102.2, 18.8, 11.5。

#### 實例 5

如下製備化合物 (5), 2,6-雙(苯基乙烯基)-4,8-雙[(三異丙矽基)-乙炔基]-1,5-二硫雜-s-引達省 (indacene) :

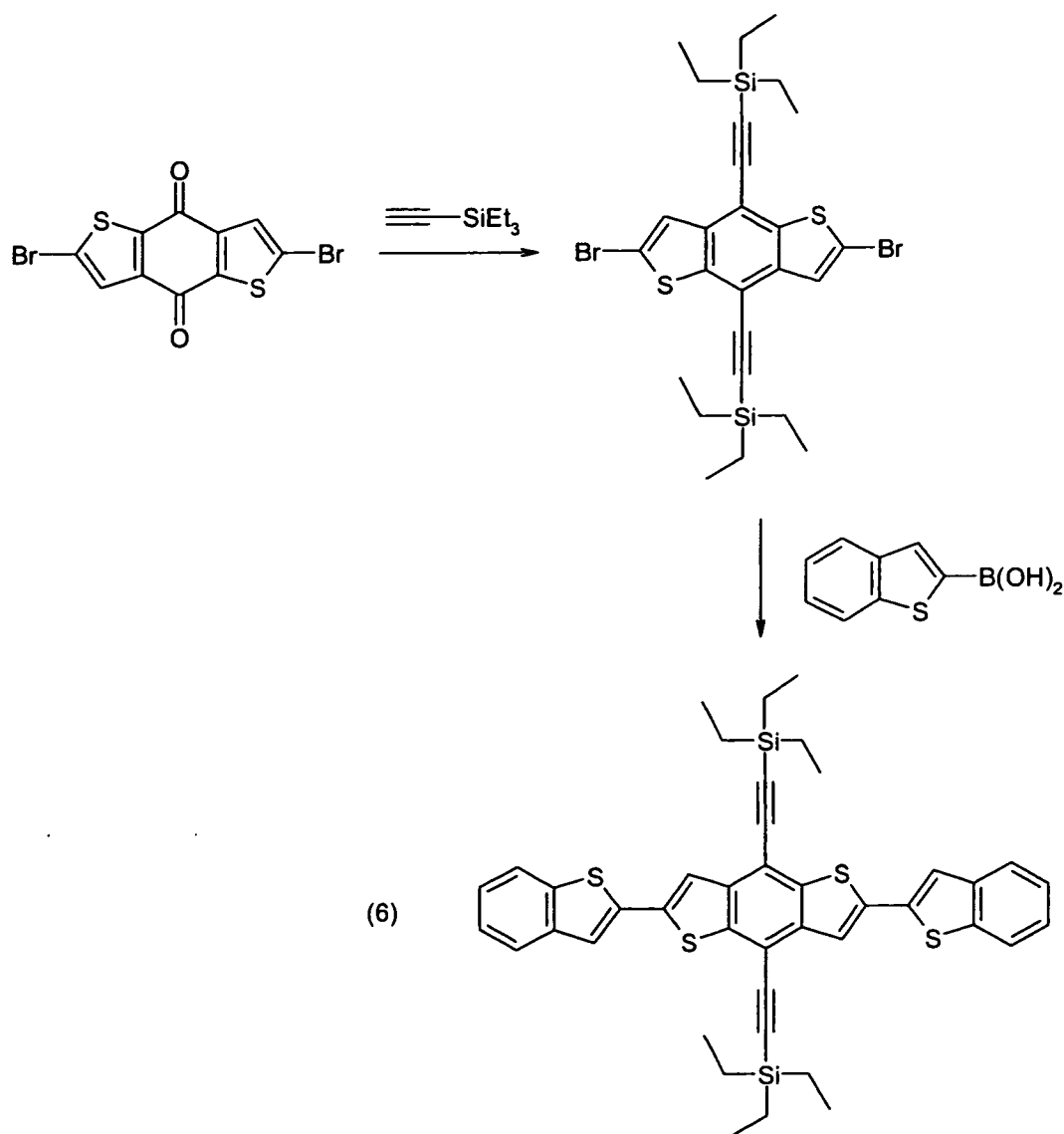


將 2,6-二溴-4,8-雙〔(三異丙矽基)乙炔基]-1,5-二硫雜-s-引達省(indacene) (0.20 克, 0.28 毫莫耳)、肆(三苯膦)鈰(0.05 克)和 THF (10 毫升)、然後反式-2-苯基乙烯基硼酸(0.13 克, 0.88 毫莫耳)和碳酸鉀溶液(0.5 克, 3.5 毫莫耳, 在 3 毫升水中)進料至 20-毫升微波反應管。此反應混合物用氮除氣 5 分鐘, 然後在微波反應器(Personal Chemisty Creator)中加熱於 100℃ 經 120 秒、120℃ 經 120 秒和 140℃ 經 900 秒。將混合物倒進水中且攪拌 10 分鐘。藉由過濾收集沈澱物和藉由管柱層析法純化, 用 THF 溶析以產生棕色固體, 用 THF/乙腈將其再結晶, 以產生棕色結晶(0.15 克, 71%)。<sup>1</sup>H NMR (300Hz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 7.56 (m, 4H, Ar-H), 7.47 (s, 2H, Ar-H), 7.29-7.41 (m, 8H, Ar-H 及 =CH), 7.03 (d, 2H, J=16.1Hz, =CH), 1.26 (m, 42H, CH 及 CH<sub>3</sub>) ; <sup>13</sup>C NMR (75Hz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 144.4, 140.0, 139.3, 136.5, 131.9, 128.8, 128.3, 126.8, 122.5, 122.4, 111.3, 102.4, 101.8,

18.9, 11.4。

## 實例 6

如下製備化合物 (6)：



步驟 6.1：2,6-二溴-4,8-雙[(三乙矽基)乙炔基]-1,5-二硫  
雜-s-引達省(indacene)

在 RT 下將 n-BuLi (在己烷中之 1.60M, 33.2 毫升,

53.1 毫莫耳) 逐滴加至三乙矽基乙炔 (7.70 克, 53.2 毫莫耳) 在 1,4-二噁烷 (200 毫升) 中的溶液。攪拌此溶液 30 分鐘, 接著加入 2,6-二溴-1,5-二硫雜-s-引達省 (indacene)-4,8-二酮 (4.01 克, 10.6 毫莫耳)。在回流下加熱所得混合物過夜 (~17 小時)。冷卻之後, 加入固體  $\text{SnCl}_2$  (10.0 克), 然後濃  $\text{HCl}$  溶液 (15 毫升), 及攪拌混合物 1 小時。加水 and 藉由過濾收集沈澱物且用乙腈洗滌以產生產物之棕色固體 (3.23 克, 49%)。  $^1\text{H}$  NMR (300Hz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  (ppm) 7.52 (s, 2H, Ar-H), 1.13 (t,  $J=7.7\text{Hz}$ , 18H,  $\text{CH}_3$ ), 0.78 (q,  $J=7.7\text{Hz}$ , 12H,  $\text{CH}_2$ ) ;  $^{13}\text{C}$  NMR (75Hz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  (ppm) 141.9, 137.8, 125.9, 117.5, 110.4, 104.1, 100.7, 7.5, 4.5。

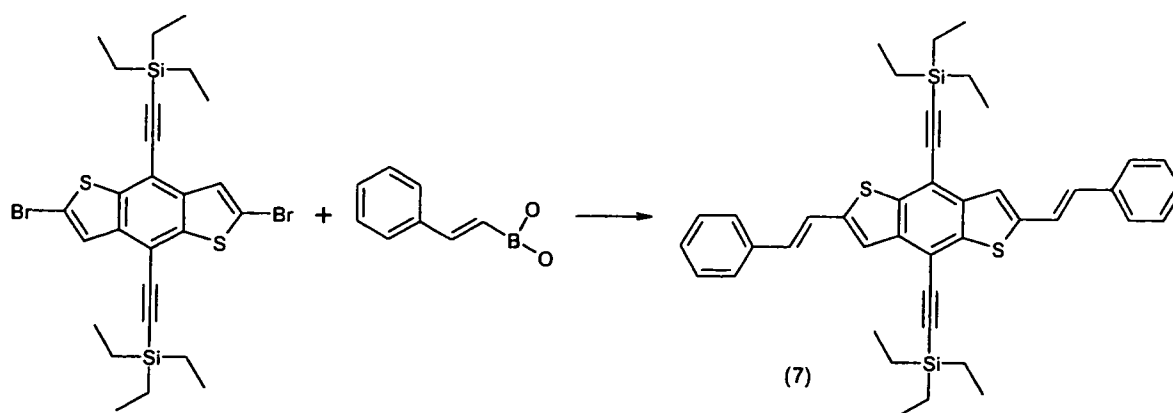
步驟 6.2 : 2,6-雙苯並 (b) 噻吩-2-基-4,8-雙[(三乙矽基)乙炔基]-1,5-二硫雜-s-引達省 (indacene)

將 2,6-二溴-4,8-雙[(三乙矽基)乙炔基]-1,5-二硫雜-s-引達省 (indacene) (0.31 克, 0.50 毫莫耳)、肆(三苯膦)鈰 (0.05 克) 和 THF (10 毫升)、然後苯並 (b) 噻吩-2-硼酸 (0.26 克, 1.46 毫莫耳) 和碳酸鉀溶液 (0.8 克, 5.80 毫莫耳, 在 3 毫升水中) 進料至 20-毫升微波反應管。此反應混合物用氮除氣 5 分鐘, 然後在微波反應器 (Personal Chemistry Creator) 中加熱於  $100^\circ\text{C}$  經 120 秒、 $120^\circ\text{C}$  經 120 秒和  $140^\circ\text{C}$  經 900 秒。將混合物倒進

水中且攪拌 10 分鐘。藉由過濾收集沈澱物且用水和乙醚洗滌，以產生紅色固體（0.27 克，75%）。 $^1\text{H}$  NMR（300Hz， $\text{CDCl}_3$ ）： $\delta$ （ppm）7.82（m，4H，Ar-H），7.72（s，2H，Ar-H），7.59（s，2H，Ar-H），7.37（m，4H，Ar-H），1.21（t， $J=7.7\text{Hz}$ ，18H， $\text{CH}_3$ ），0.84（q， $J=7.7\text{Hz}$ ，12H， $\text{CH}_2$ ）； $^{13}\text{C}$  NMR（75Hz， $\text{CDCl}_3$ ）： $\delta$ （ppm）140.5，140.2，139.8，139.3，138.9，137.0，125.2，124.9，123.9，122.24，122.21，120.5，111.5，103.6，101.4，7.8，4.5。

#### 實例 7

如下製備化合物（7），2,6-雙（苯基乙烯基）-4,8-雙[（三乙矽基）乙炔基]-1,5-二硫雜-s-引達省（indacene）：



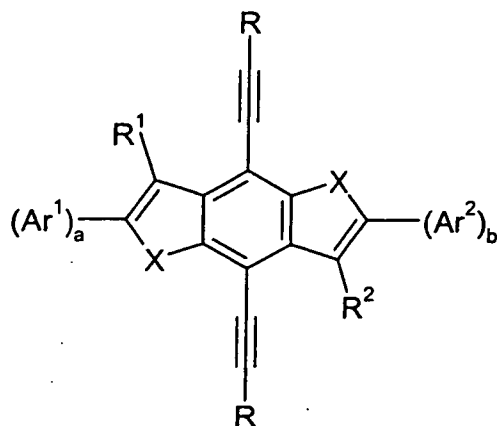
將 2,6-二溴-4,8-雙[（三乙矽基）乙炔基]-1,5-二硫雜-s-引達省（indacene）（0.31 克，0.50 毫莫耳）、肆（三苯膦）鈀（0.05 克）和 THF（10 毫升）、然後反式-

2-苯基乙烯基硼酸 ( 0.23 克 , 1.6 毫莫耳 ) 和碳酸鉀溶液 ( 0.8 克 , 5.8 毫莫耳 , 在 3 毫升水中 ) 進料至 20-毫升微波反應管。此反應混合物用氮除氣 5 分鐘 , 然後在微波反應器 ( Personal Chemisty Creator ) 中加熱於 100℃ 經 120 秒、120℃ 經 120 秒和 140℃ 經 900 秒。將混合物倒進水中且攪拌 10 分鐘。藉由過濾收集沈澱物且用水和乙醚洗滌, 以產生紅色固體, 用 THF/乙腈將其再結晶, 以產生紅色結晶 ( 0.18 克 , 55% ) 。  $^1\text{H}$  NMR ( 300Hz ,  $\text{CDCl}_3$  ) :  $\delta$  ( ppm ) 7.55 ( d ,  $J=7.2\text{Hz}$  , 4H , Ar-H ) , 7.47 ( s , 2H , Ar-H ) , 7.29-7.41 ( m , 8H , Ar-H 及 =CH ) , 7.03 ( d ,  $J=16.0\text{Hz}$  , 2H , =CH ) , 1.18 ( t ,  $J=7.5\text{Hz}$  , 18H ,  $\text{CH}_3$  ) , 0.82 ( q ,  $J=7.5\text{Hz}$  , 12H ,  $\text{cH}_2$  ) ;  $^{13}\text{C}$  NMR ( 75Hz ,  $\text{CDCl}_3$  ) :  $\delta$  ( ppm ) 144.4 , 139.9 , 139.2 , 136.5 , 131.9 , 128.8 , 128.3 , 126.8 , 122.6 , 122.4 , 111.2 , 102.8 , 101.7 , 7.8 , 4.6 。



## 十、申請專利範圍

1. 一種式 I 之化合物，



其中

X 為 S，

R 在每次出現時彼此獨立為  $-\text{SiR}'\text{R}''\text{R}'''$ ，

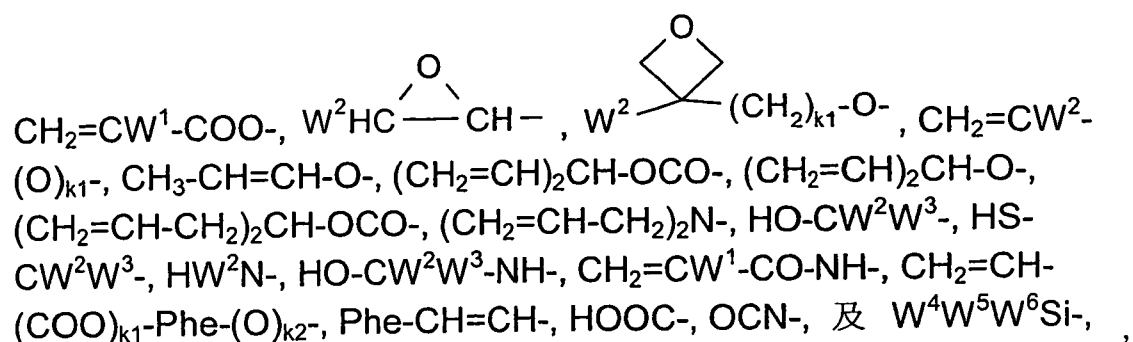
$\text{Ar}^1$  和  $\text{Ar}^2$  彼此獨立選自苯基、萘-2-基、吡啶-4-基、噻吩-2-基、硒吩-2-基、聯苯-1-基、噻吩並[2,3-b]噻吩-2-基、及苯並(b)噻吩-2-基中，其隨意地經一或多個  $\text{R}^3$  基團取代；或

$(\text{Ar}^1)_a$  和  $(\text{Ar}^1)_b$  為  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ar}$  或  $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ar}$ ，其中 Ar 選自苯基、萘-2-基、吡啶-4-基、噻吩-2-基、硒吩-2-基、聯苯-1-基、噻吩並[2,3-b]噻吩-2-基、及苯並(b)噻吩-2-基中，其隨意地經  $\text{R}^3$  取代，

a 和 b 彼此獨立為 1、2、3、4 或 5，

$\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  和  $\text{R}^3$  彼此獨立為 H、鹵素或具有 1 至 40 個 C-原子之直鏈、支鏈或環狀烷基，其可未經取代、經 F、Cl、Br、I 或 CN 單-或多-取代，或 P-Sp-，

P 為選自以下之基團：



其中  $\text{W}^1$  為 H、Cl、CN、苯基或具有 1 至 5 個 C 原子之烷基， $\text{W}^2$  和  $\text{W}^3$  彼此獨立地為 H 或具有 1 至 5 個 C 原子之烷基， $\text{W}^4$ 、 $\text{W}^5$  和  $\text{W}^6$  彼此獨立地為 Cl、具有 1 至 5 個 C 原子之氧雜烷基或氧雜羰基烷基，Phe 為 1,4-伸苯基，且  $k_1$  和  $k_2$  彼此獨立地為 0 或 1，

$\text{Sp}$  為間隔基團或單鍵，

$\text{R}'$ 、 $\text{R}''$  和  $\text{R}'''$  為選自 H、直鏈、支鏈或環狀  $\text{C}_1-\text{C}_{40}$ -烷基或  $\text{C}_1-\text{C}_{40}$ -烷氧基、 $\text{C}_6-\text{C}_{40}$ -芳基、 $\text{C}_6-\text{C}_{40}$ -芳烷基、或  $\text{C}_6-\text{C}_{40}$ -芳烷氧基之相同或不同基團，其中所有這些基團隨意地經一或多個鹵素原子取代。

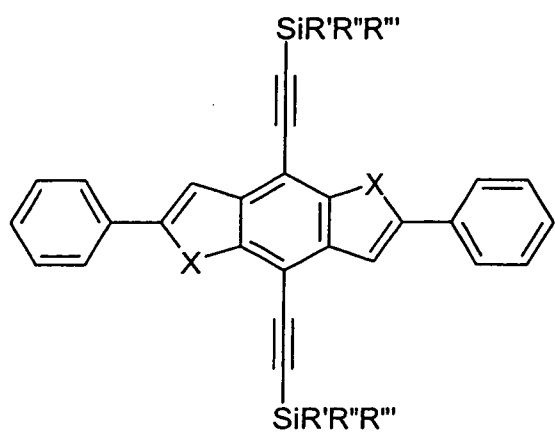
2. 根據申請專利範圍第 1 項之化合物，其中  $\text{R}'$ 、 $\text{R}''$  和  $\text{R}'''$  各自獨立地選自隨意地經取代之  $\text{C}_{1-10}$ -烷基和隨意地經取代之  $\text{C}_{6-10}$ -芳基。

3. 根據申請專利範圍第 1 項之化合物，其中  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  和  $\text{R}^3$  選自隨意地經一或多個氟原子、 $\text{C}_1-\text{C}_{20}$ -烯基、 $\text{C}_1-\text{C}_{20}$ -炔基、 $\text{C}_1-\text{C}_{20}$ -硫烷基、 $\text{C}_1-\text{C}_{20}$ -矽烷基、 $\text{C}_1-\text{C}_{20}$ -酯、 $\text{C}_1-\text{C}_{20}$ -胺基、 $\text{C}_1-\text{C}_{20}$ -氟烷基、和隨意地經取代之芳基或雜芳基取代之  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$ -烷基。

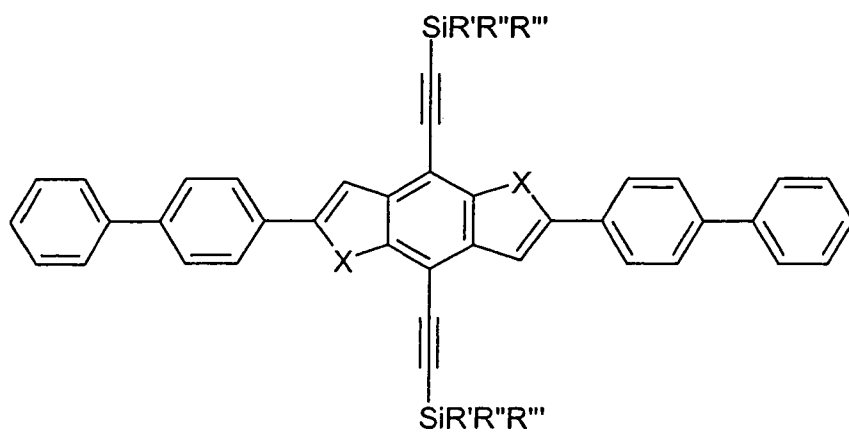
4. 根據申請專利範圍第 1 項之化合物，其中  $\text{Ar}^1$  和

$Ar^2$  經至少一個表示 P-Sp-之基團  $R^3$  取代。

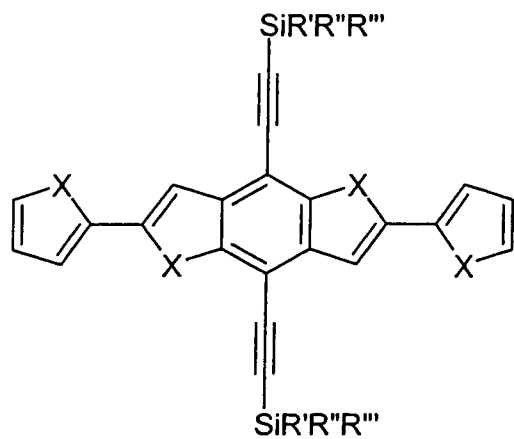
5. 根據申請專利範圍第 1 項之化合物，其中它們係選自下列亞式



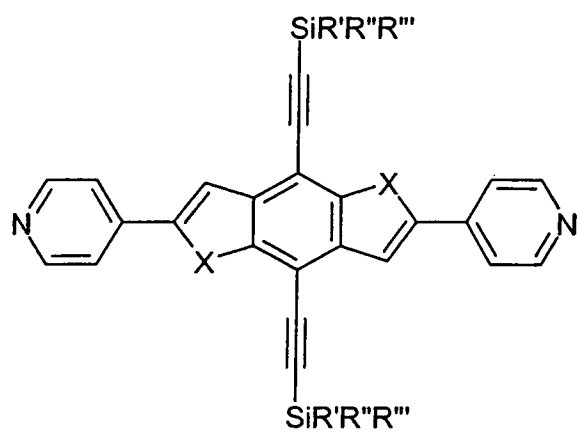
Ia



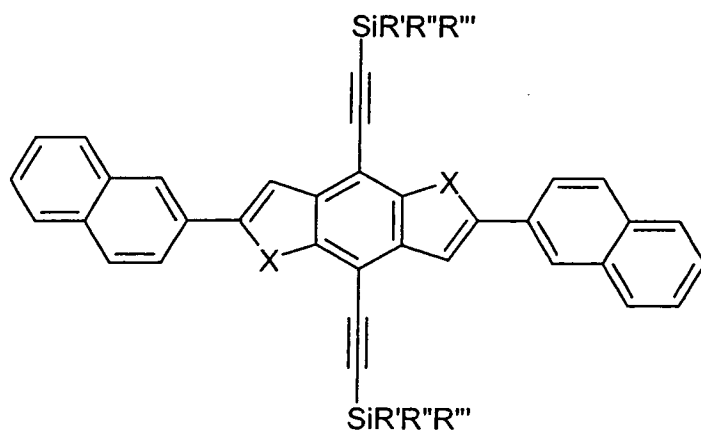
Ib



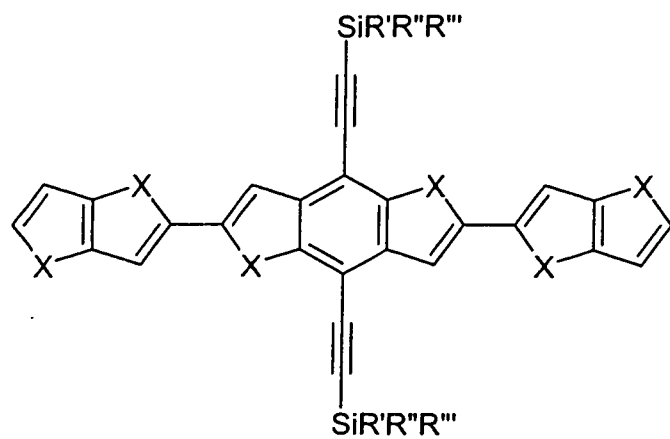
Ic



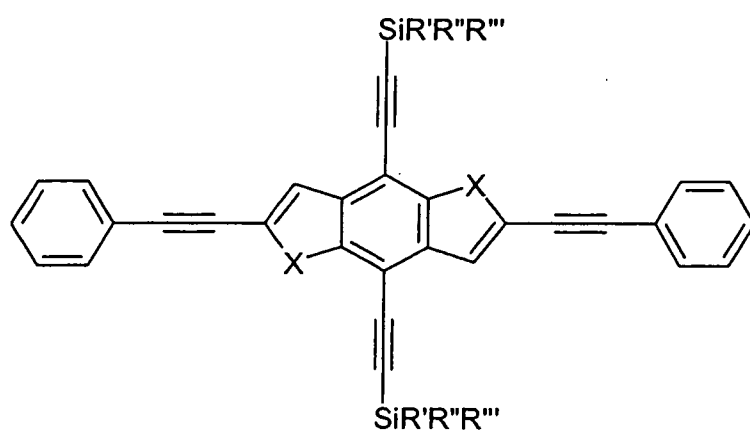
Id



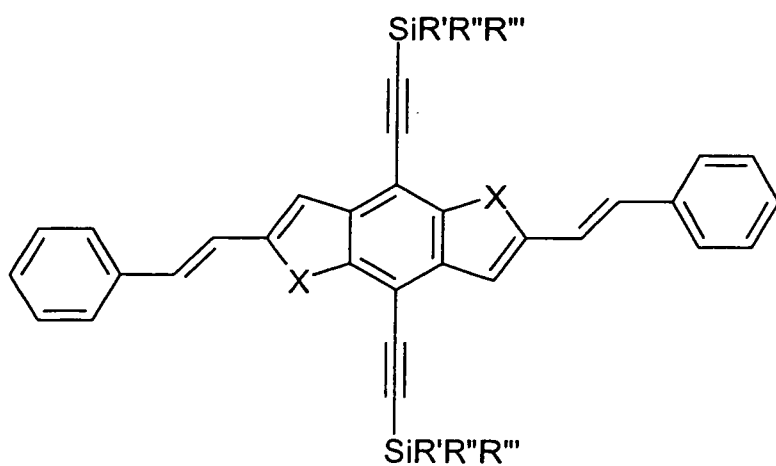
Ie



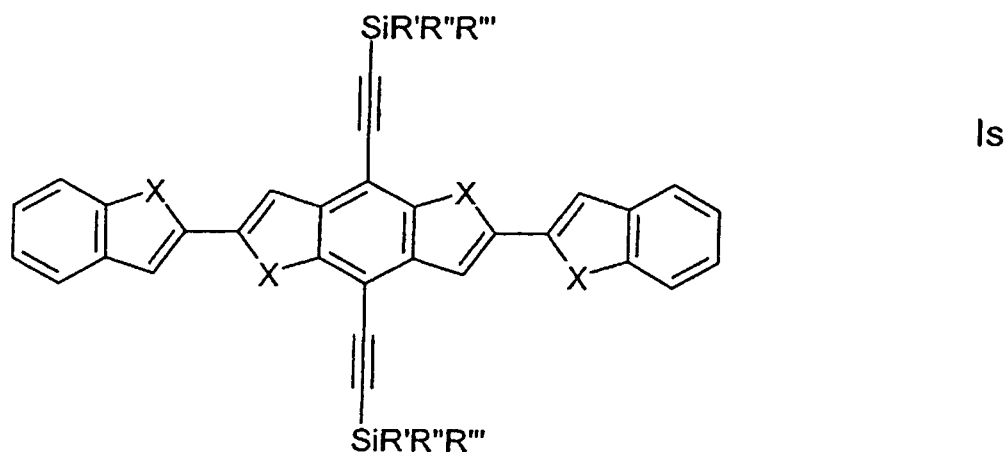
If



Ig



Ih



其中 X、R<sup>3</sup>、R'、R''和 R'''具給予於申請專利範圍第 1 項中之意義，且其中苯環和噻吩環隨意地經一或多個如申請專利範圍第 1 項中所定義之 R<sup>3</sup> 基團取代。

6.一種可聚合介晶材料，其包含一或多種根據申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之化合物，該化合物包含至少一個可聚合基團。

7.一種可聚合液晶材料，其包含一或多種根據申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之化合物，該化合物包含至少一個可聚合基團。

8.一種各向異性聚合物薄膜，其係藉由將根據申請專利範圍第 6 項之可聚合介晶材料或根據申請專利範圍第 7 項之可聚合液晶材料排列於其液晶相中成宏觀均勻取向和聚合或交聯以固定取向狀態而獲得。

9.一種根據申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之化合物在用於製造調配物之用途，其中該調配物可用於於電子、光學或電光元件或裝置中，及該調配物包含申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之化合物、一或多種溶劑、及隨意地一或多種有機黏合劑。

10. 根據申請專利範圍第 9 項之用途，其中該調配物包含一或多種半導體黏合劑。

11. 一種根據申請專利範圍第 1 項之化合物於電子、光學或電光元件或裝置之用途。

12. 一種根據申請專利範圍第 6 項之可聚合介晶材料於電子、光學或電光元件或裝置之用途。

13. 一種根據申請專利範圍第 7 項之可聚合液晶材料於電子、光學或電光元件或裝置之用途。

14. 一種根據申請專利範圍第 8 項之聚合物薄膜於電子、光學或電光元件或裝置之用途。

15. 一種電子、光學或電光元件，其包含根據申請專利範圍第 1 項之化合物、第 6 項之可聚合介晶材料、第 7 項之可聚合液晶材料、或第 8 項之聚合物薄膜。

16. 一種電子、光學或電光裝置，其包含根據申請專利範圍第 1 項之化合物、第 6 項之可聚合介晶材料、第 7 項之可聚合液晶材料、或第 8 項之聚合物薄膜。

17. 根據申請專利範圍第 16 項之裝置，其中其為有機場效電晶體（OFET）、薄膜電晶體（TFT）、積體電路（IC）之元件、射頻識別（RFID）標籤、有機發光二極體（OLED）、電激發光顯示器、平面顯示器、背光、光偵檢器、感測器、邏輯電路、記憶元件、電容器、光伏（PV）電池、電荷注入層、蕭特基二極體（Schottky Diode）、平面化層、抗靜電薄膜、導電基板或圖型、光導體或電子照相元件。

18.根據申請專利範圍第 1 項之化合物，其中其被氧化或還原地摻雜以形成導電離子種類。

19.根據申請專利範圍第 6 項之可聚合介晶材料，其中其被氧化或還原地摻雜以形成導電離子種類。

20.根據申請專利範圍第 7 項之可聚合液晶材料，其中其被氧化或還原地摻雜以形成導電離子種類。

21.根據申請專利範圍第 8 項之聚合物薄膜，其中其被氧化或還原地摻雜以形成導電離子種類。

22.一種電荷注入層、平面化層、抗靜電薄膜或電子應用或平面顯示器用之導電基板，其包含根據申請專利範圍第 18 項之化合物、第 19 項之可聚合介晶材料、第 20 項之可聚合液晶材料或第 21 項之聚合物薄膜。

23.一種電荷注入層、平面化層、抗靜電薄膜或電子應用或平面顯示器用之導電圖型，其包含根據申請專利範圍第 18 項之化合物、第 19 項之可聚合介晶材料、第 20 項之可聚合液晶材料或第 21 項之聚合物薄膜。