

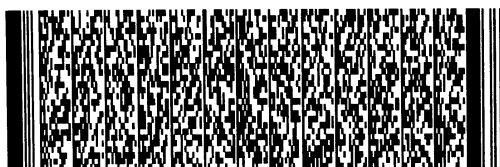
申請日期： 92-07-24	IPC分類
申請案號： 92120290	Co1D 409/14

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

200403238

一、 發明名稱	中 文	八極分子作為有機半導體
	英 文	
二、 發明人 (共3人)	姓 名 (中文)	1. 馬爾庫斯·哈里克 2. 哈根·克勞克 3. 岡特·施密特
	姓 名 (英文)	1. Marcus Halik 2. Hagen Klauk 3. Guenter Schmid
	國 籍 (中英文)	1. 德國 DE 2. 德國 DE 3. 德國 DE
	住居所 (中 文)	1. 德國埃爾朗根91058沃爾夫林12號 2. 德國埃爾朗根91058陶貝林街39號 3. 德國埃爾朗根91334朗格街13號
	住居所 (英 文)	1. Am Wolfsmantel 12, 91058 Erlangen, Germany 2. Taeublingstrasse 39, 91058 Erlangen, Germany 3. Lange Strasse 13, 91334 Erlangen, Germany
三、 申請人 (共1人)	名稱或 姓 名 (中文)	1. 億恆科技股份有限公司
	名稱或 姓 名 (英文)	1. Infineon Technologies AG
	國 籍 (中英文)	1. 德國 DE
	住居所 (營業所) (中 文)	1. 德國慕尼黑D-81669馬丁塊街53號 (本地址與前向貴局申請者相同)
	住居所 (營業所) (英 文)	1. St.-Martin-Str. 53, D-81669 Muenchen, Germany
	代表人 (中文)	1. 米夏埃爾·戈爾維茨爾; 2. 霍斯特·舍費爾
	代表人 (英文)	1. Michael Gollwitzer; 2. Dr. Horst Schaefer



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

2002/07/26

102 34 188.5

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、主張本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間

日期：

四、☐有關微生物已寄存於國外：

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)

本發明的內容包括提出新的八極化合物及其製造方法，以及這些八極化合物作為有機化合物的應用，特別是作為有機場效應電晶體的應用。

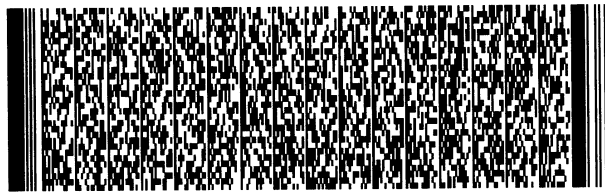
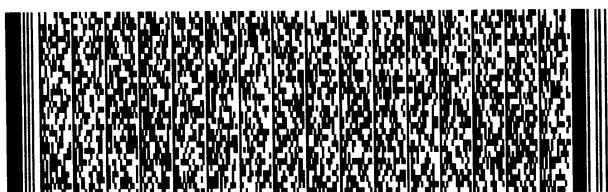
目前載流子在有機半導體內的最大遷移率為 $1-2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 。電晶體及電子電路的最大工作頻率均受限於載流子(空穴或電子)的遷移率。雖然對TFT主動矩陣顯示器(TFT-Aktiv-Matrix-Display)的製造而言，數量級在 $10^0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 的遷移率對驅動器的應用已經足夠，但是這個數量級的遷移率在高頻率的應用則通常不會被考慮。

由於技術上的原因，無線資料傳輸(RF-ID系統)只能在一個特定的最低頻率以上的頻率才能進行。本身並未擁有電源而是直接由電磁交變場供電的系統內的載波頻率範圍是125kHz及/或13.56MHz，主要應用範圍是在辨識技術及標示技術，例如智慧卡(Smart Card)、取代條碼(Barcode)用的辨識標籤(Ident-Tag)、電子郵票。

另外一方面，對許多應用範圍而言，含有矽晶片的產品的價格過高。例如含有矽晶片的辨識標籤(標示價格、有效日期等資料)對食品而言就顯得成本過於昂貴，因此不會被考慮採用。

另外一方面，聚合物及/或有機半導體提供了一種可使用便宜的印刷技術的可能性。不過對上面提及的應用範圍而言，載流子在此類材料(聚合物及/或半導體)內的遷移率仍顯得過低。

為解決以上的問題，目前業界已發展出多種盡可能將



五、發明說明 (2)

半導體分子(例如Pentazen(五氮苯)或寡噻吩)以整齊、有規律的方式塗上的方法,例如真空昇華法。以整齊、規律的方式析出的有機半導體不但可以提高半導體材料的結晶度,也可以經由分子及/或旁鏈之間 $\pi-\pi$ 重疊的改善使能量壘降低[1]。此處提及之分子主要是指具有線性結構的分子。

在從液相或氣相析出有機半導體時,以巨大的基團取代半導體分子單元會導致類似液晶疇的形成[2]。

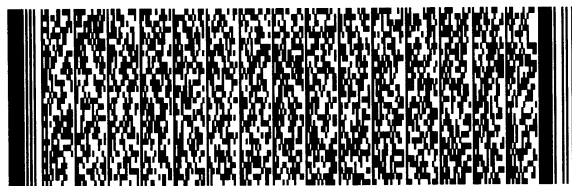
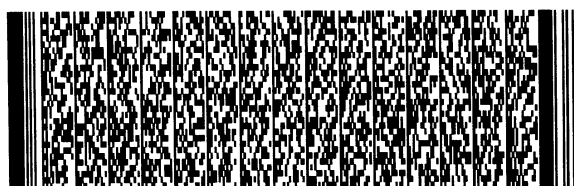
至於對聚合物的處理則是發展出多種合成方法,這些合成方法都是利用反對稱單體(單基物)以盡可能提高區域規律性[3]。

[4]提出多種不同的寡噻噁基化合物。但如果要用來作為有機半導體使用,這些寡噻噁基化合物的載流子送移率都顯得過低,其中大部分都無法被還原及/或被可逆氧化。

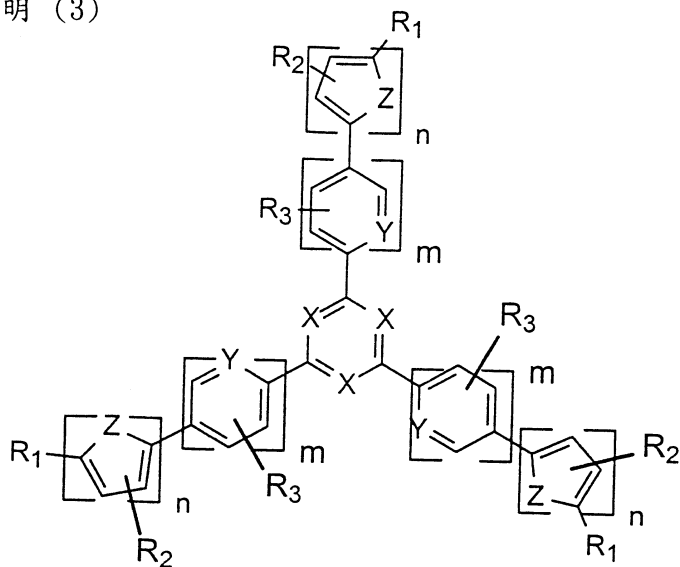
Kotha et. al., Synlett 1999, No. 10, 1621-1623 提出以苯為基礎的具有噻吩旁鏈的八極分子。

本發明的內容是提出作為有機半導體的新的化合物。在經適當製備的薄膜內,這些化合物的分子結構可以使載流子具有足夠大的遷移率。

1. 按照申請專利範圍第1項的方式製備具有以下通式的八極化合物,八極分子可以聚集成堆疊狀或分子團狀:



五、發明說明 (3)



在以上通式中： $X = \text{CH}$ 或 N ；

在以上通式中： $Y = \text{CH}$ 或 N ；

在以上通式中： $Z = \text{O}$ 、 S 、或 N-R ，其中 $\text{R} = \text{H}$ 、烷基、或芳基；

在以上通式中： $n = 2 \text{ -- } 6$ ；

在以上通式中： $m = 0 \text{ -- } 6$ ；

在以上通式中： $\text{R}_1 = n$ 烷基、第二烷基、第三烷基、氟烷基、及/或全氟烷基；

在以上通式中： $\text{R}_2 = \text{H}$ 、Halogen(鹵素)、 n 烷基、第二烷基、第三烷基、環烷基、氟烷基、全氟烷基、芳基、氟芳基、全氟芳基、烷氧基、氟烷氧基、芳氧基、氟芳氧基、全氟烷氧基、及/或全氟芳氧基；

在以上通式中： $\text{R}_3 = \text{H}$ 、Halogen(鹵素)、 n 烷基、第二烷基、第三烷基、環烷基、氟烷基、全氟烷基、芳基、氟芳基、全氟芳基、烷氧基、氟烷氧基、芳氧基、氟芳氧基



五、發明說明 (4)

基、全氟烷氧基、及/或全氟芳氧基。

在本發明的一種有利的實施方式中 $m = 0$ ，這樣本發明的化合物就是由一個位於中央的苯或是三嗪及位於旁鏈上的不飽和5節環所構成。

另外一種有利的實施方式是 $n = 3 \text{ -- } 6$ 。尤其是在 $m = 0$ 的時候，這個實施方式會特別有利。

如果 m 不等於0，則較佳的方式是 $m = 2 \text{ -- } 6$ ，更好的方式是 $m = 3 \text{ -- } 6$ 。

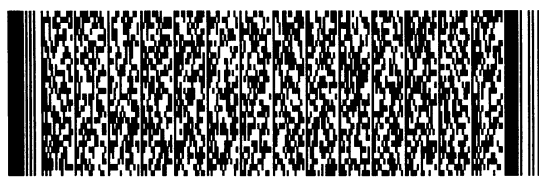
在本發明的一種有利的實施方式中 $Z = S$ (不論 m 等於0或是不等於0)。當 $Z = N-R$ 且 $R =$ 烷基，則較佳的方式是 R 具有 $1 \text{ -- } 18$ 個碳原子，更好的方式是 R 具有 $2 \text{ -- } 8$ 個碳原子。 R 可以是 n 烷基、第二烷基、第三烷基、及/或環烷基，其中又以 R 是 n 烷基為最佳，例如甲基、乙基、丁基、丙基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、或是癸基等 n 烷基。

在本發明中， $X = CH$ 或 N 。對本發明的化合物而言，這兩種可能性都是適當的。

同樣的，在本發明中， $Y = CH$ 或 N 。對本發明的化合物而言，這兩種可能性都是適當的。

在本發明的化合物中， R_1 位於靠近 Z 的碳原子旁邊。這一點是很重要的，因為唯有如此本發明的化合物才會是穩定且是可以可逆氧化的，而穩定且是可以可逆氧化的特性則有利於將本發明的化合物作為有機半導體使用。

如果 R_1 是 n 烷基、第二烷基、第三烷基、氟烷基、或是



五、發明說明 (6)

基)、氟烷基、全氟烷基、炔烴基、或是烷基腈，則較佳的方式是烷基鏈具有1 -- 18個碳原子，更好的方式是具有2 -- 8個碳原子。

如果 R_2 是環烷基，則較佳的方式是環烷基原子團具有4 -- 6個碳原子，更好的方式是具有5 -- 6個碳原子，而且可以部分或全部被氟。

如果 R_2 是芳基原子團、O-芳基原子團、或是S-芳基原子團，則以6節的芳基原子團(例如苯基、苯硫基、或是吡啶基原子團)為佳，而且也可以部分或全部被氟。如果是O-芳基或S-芳基，則以O-苯基或S-苯基為佳，而且可以部分或全部被氟。

在本發明的一種特別有利的實施方式中， R_2 是H、烷基原子團、氟烷基原子團、及/或全氟烷基原子團。

在本發明的另外一種特別有利的實施方式中， R^2 是n烷基原子團、n-氟烷基原子團、及/或n-全氟烷基原子團。

在這些情況下，較佳的方式是 R_2 具有1 -- 18個碳原子，更好的方式是具有2 -- 8個碳原子。

如果 R_2 是Halogen(鹵素)，則鹵素原子可以是Cl(氯)、Br(溴)、及/或I(碘)。

鹵化物最好是Br(溴)及I(碘)。

R_2 是n烷基、第二烷基、第三烷基、環烷基、氟烷基、全氟烷基、芳基、氟芳基、全氟芳基、烷氧基、氟烷氧基、芳氧基、氟芳氧基、全氟烷氧基、全氟芳氧基時的定義與 R_2 相同，也與 R_1 的有利的實施方式的定義相同。不過



五、發明說明 (5)

全氟烷基，則較佳的方式是 R_1 具有1 -- 18個碳原子，更好的方式是 R_1 具有2 -- 8個碳原子。

在本發明的化合物中， R_1 可以被部分氟或是飽合氟(也就是全氟)，其中又以被全氟為佳。在本發明中，所謂氟是指氫原子被一個或數個殘餘氟原子(氟原子團)取代。

在本發明的一種特別有利的實施方式中， R_1 是n烷基原子團、n-氟烷基原子團、及/或n-全氟烷基原子團。較佳的方式是 R_1 具有1 -- 18個碳原子，更好的方式是 R_1 具有2 -- 8個碳原子。另一種有利的方式為 R_1 是乙基及/或Hexyl原子團。如果 R_1 是前面提及的烷基、n烷基、氟烷基原子團、n-氟烷基原子團、全氟烷基原子團、及/或n-全氟烷基原子團中的任何一個，則本發明的化合物會變得更穩定且可逆氧化的效果會更好。以此種化合物作為有機場效應電晶體的應用可以達到特別好的效果。推測其原因可能是在此情況下化合物被塗覆在基材上之後分子的組織獲得改善，因此達到較好的載流子遷移率之故。如果 R_1 是H、Halogen(鹵素)、或是S烷基，則沒有這種效果，因此在本發明的化合物中，H、Halogen(鹵素)、或是S烷基均不適合作為 R_1 。

如果 R_2 是n烷基、第二烷基、第三烷基、環烷基、氟烷基、全氟烷基、芳基、氟芳基、全氟芳基、烷氧基、氟烷氧基、芳氧基、氟芳氧基、全氟烷氧基、全氟芳氧基，則其有利的實施方式定義如下：

如果 R_2 是n烷基、第二烷基、第三烷基、O烷基(烷氧



五、發明說明 (7)

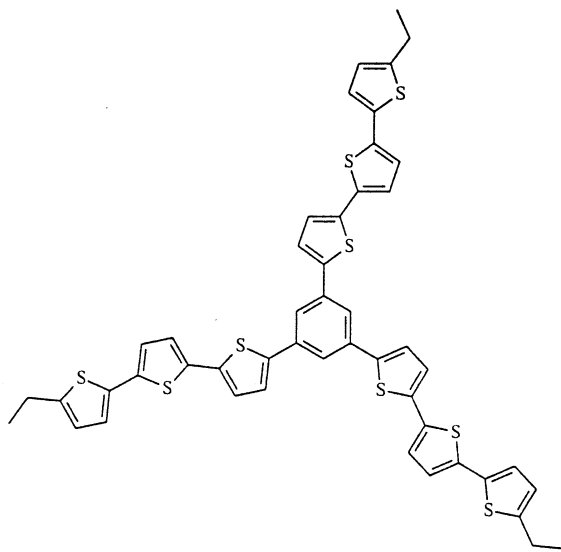
在一種有利的實施方式中， R_3 是H。就目前所知而言，殘餘 R_2 的化學性質對本發明而言並不是特別重要，重要的是殘餘 R_1 及殘餘 R_2 ，尤其以殘餘 R_1 最為重要。

如果 R_2 是Halogen(鹵素)，則鹵素原子可以是Cl(氯)、Br(溴)、及/或I(碘)。鹵化物最好是Br(溴)及I(碘)。

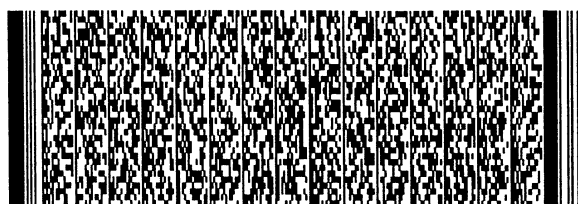
一種特別有利的實施方式是殘餘 R_2 及/或殘餘 R_3 最好是H或短鏈的烷基，例如甲基及/或乙基。

以下的化合物均為本發明之特別有利的化合物：

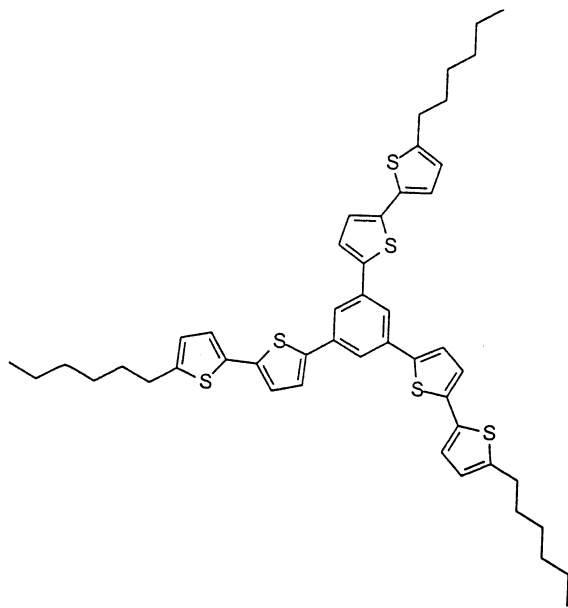
1, 3, 5-三[5 - 5(5'' - 乙基) - 2, 2':5', 2'' - 三噻吩] - 苯



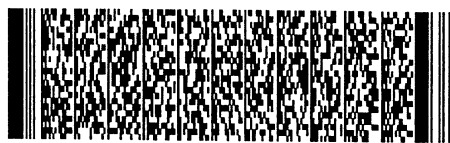
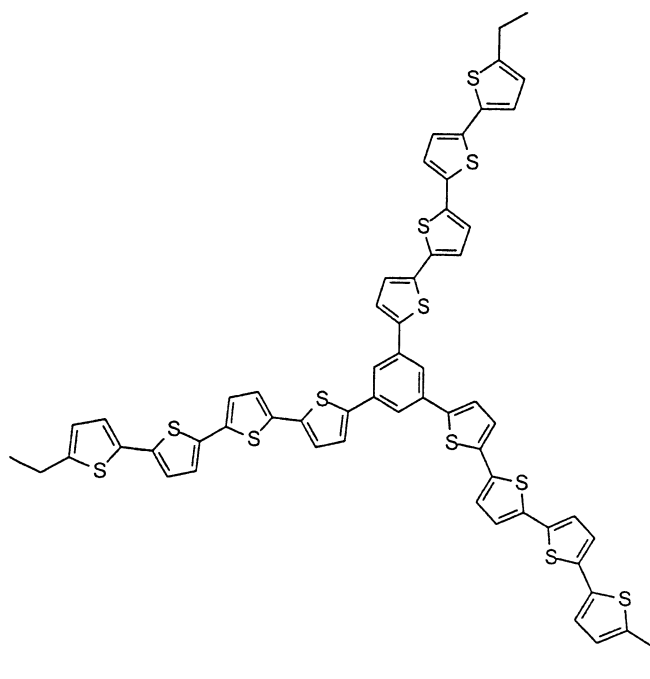
1, 3, 5-三[5 - 5(5'' - 己基) - 2, 2':5', 2'' - 二噻
噁基] - 苯



五、發明說明 (8)

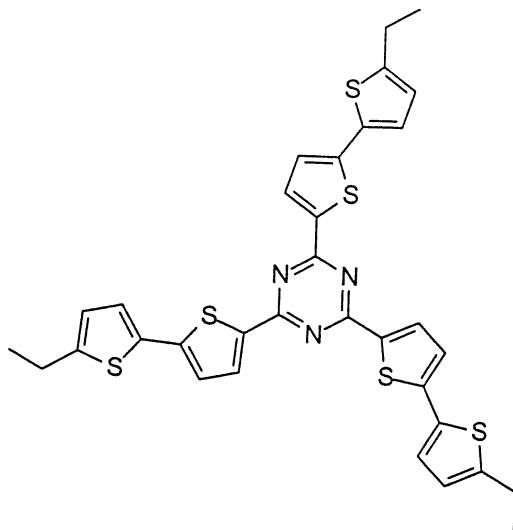


1, 3, 5-三 [- (5' '' - 乙基) -
2, 2' : 5' , 2' ' : 5' ' , 2' ' ' - quartthiophen(第四噻吩)] - 苯 .

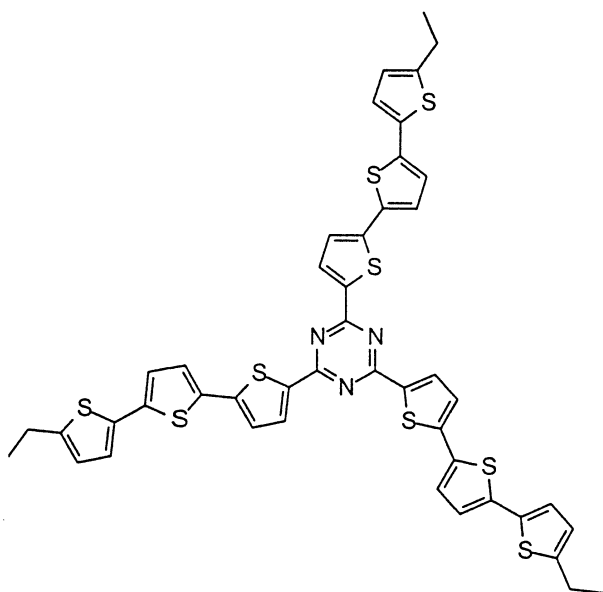


五、發明說明 (9)

2, 4, 6-三-[5-(5'-乙基)-2,2'-二噻吩基]-
1, 3, 5-三嗪



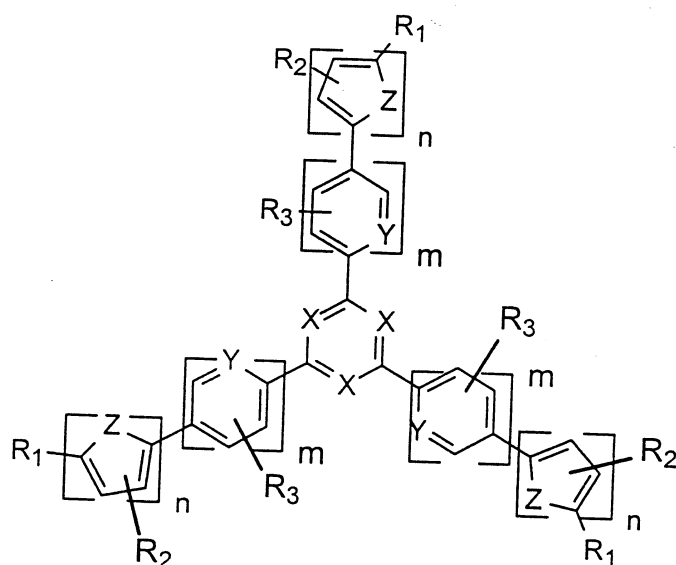
2, 4, 6-三-[5-(5''-乙基)-2,2':5', 2''-三
噻吩]-1, 3, 5-三嗪



五、發明說明 (10)

本發明的八極分子聚集成堆疊狀或分子團狀。聚集成堆疊狀或分子團狀的八極分子可以在分子內彼此交互作用，並以很高的遷移率傳輸電荷。

按照本發明的方式可以將具有以下通式且聚集成堆疊狀或分子團狀的八極化合物作為有機半導體使用：



在以上通式中： $X = CH$ 或 N ；

在以上通式中： $Y = CH$ 或 N ；

在以上通式中： $Z = O$ 、 S 、或 $N-R$ ，其中 $R = H$ 、烷基、或芳基；

在以上通式中： $n = 2 \sim 6$ ；

在以上通式中： $m = 0 \sim 6$ ；

在以上通式中： $R_1 = n$ 烷基、第二烷基、第三烷基、氟烷基、及/或全氟烷基；



五、發明說明 (11)

在以上通式中： $R_2 = H$ 、Halogen(鹵素)、 n 烷基、第二烷基、第三烷基、環烷基、氟烷基、全氟烷基、芳基、氟芳基、全氟芳基、烷氧基、氟烷氧基、芳氧基、氟芳氧基、全氟烷氧基、及/或全氟芳氧基；

在以上通式中： $R_3 = H$ 、Halogen(鹵素)、 n 烷基、第二烷基、第三烷基、環烷基、氟烷基、全氟烷基、芳基、氟芳基、全氟芳基、烷氧基、氟烷氧基、芳氧基、氟芳氧基、全氟烷氧基、及/或全氟芳氧基。

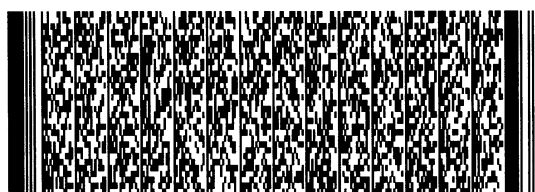
在其他有利的實施方式及應用方式中，以上通式中 X 、 Y 、 Z 、 n 、 m 、 R_1 、 R_2 、 R_3 的定義均與前面的說明相同。

具有以上通式之八極化合物不論是作為 p 型半導體或是 n 型半導體均適合。這些八極化合物可用於電晶體，特別是用於場效應電晶體。

利用現有已知的技術即可製造出本發明的化合物，例如參考文獻[4]以1:1之四氯矽烷乙醇(Tetrachlorsilan-Ethanol)使三等價乙醯基芳香族分子三次酮化及脫水、參考文獻[5]芳香基--芳香基--偶合、參考文獻[6]芳香基--芳香基--偶合的方法。例如以三聚氰氯化物(Cyanurichlorid)使鋰鹽發生親核性反應置換即可製造出本發明的三嗪化合物。

以下為詳細的說明：

在以本發明的材料經適當製備成的薄膜內之所以能夠使載流子達到足夠的遷移率是因為其分子構造方式為：將由共軛的芳香族或雜芳香族系統構成的旁鏈以直接共軛的



五、發明說明 (12)

方式接在一個位於中央的芳香族或雜芳香族環上，以便使整個分子獲得一個八極結構。這種八極結構可以經由以下的方式使分子之間形成有效的 $\pi-\pi$ 交互作用：多個分子沿著一個想像的中心軸(中央環)可以形成一個分子堆疊，這個分子堆疊中的不同分子部分可以經由旁鏈的內聚合作用彼此交互作用。材料的電學特性是由分子在層內的排列方式及分子結構決定。因此在本發明中，旁鏈及與旁鏈形成導電耦合關係的中央環的形式非常重要，而且在理想情況下，這種形式產生的效果加強作用(相對於單獨的旁鏈而言)是很大的。

本發明的化合物/材料具有以下優點：

1. 相較於可與之比較的單獨的旁鏈，載流子的遷移率可獲得大幅提高。

2. 這些材料的結構使其在傳統的溶劑中即可達到很大的溶解度，因此適於多種價廉物美的應用技術，例如印刷及塗層。

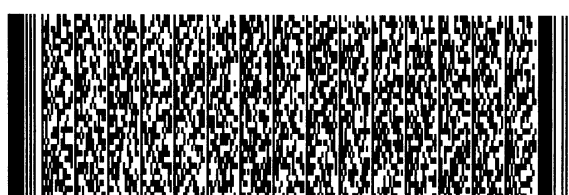
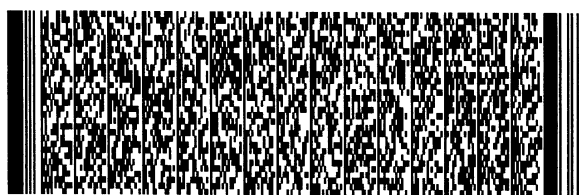
3. 這些材料亦可選擇性的進行蒸鍍。

4. 相對而言，這些材料的合成較為容易。

5. 可以製造出許多具有不同結構的材料。

6. 可以作為p型半導體，亦可作為n型半導體。

本發明的化合物可以作為有機半導體使用，也就是可以作為p型半導體，亦可作為n型半導體。本發明的化合物特別適於作為電子元件(例如電晶體，尤其是場效應電晶體)使用。特別是作為智慧卡(Smart Card)及取代條碼



五、發明說明 (13)

(Barcode) 用的辨識標籤 (Ident-Tag) 內的辨識晶片 / 標示晶片等均為其具體的應用範圍。

本發明之材料的特徵是在經適當製備的薄膜內具有很大的載流子遷移率。這種效果係建立在本發明之化合物的結構，以及化合物在層內的相互排列關係，理想的方式是在層內排列成堆疊狀的分子，且在這個堆疊內的每一個分子均與其相鄰分子產生電子交互作用 (參照圖式 1b)。此種分子等級的交互作用遠比可與之比較之不具單晶結構的線性有機半導體的分子之間的交互作用有效。此外，各分子部分 (中央環，旁鏈) 之間的電子交互作用可以使分子的 π 系統放大，其作用是只需以旁鏈比較短的分 (旁鏈比較短的分在化學上較易接近，接近成本亦較低) 即可比由兩個可與之比較的旁鏈部分以線性聯結方式形成的分子達到較高的遷移率。

不同堆疊或分子團之間的有效交互作用 (內聚合--參見圖式 2) 可以經由將電荷從一個堆疊傳輸到另外一個堆疊的方式使電荷傳輸變得非常有效率。因此即使是相當長的傳輸距離，例如有機場效應電晶體的典型閘長 (1--100 μm)，也可以輕易完成電荷傳輸，而無需像在共軛聚合物內一般需要經由化學聯結形成直接共軛。

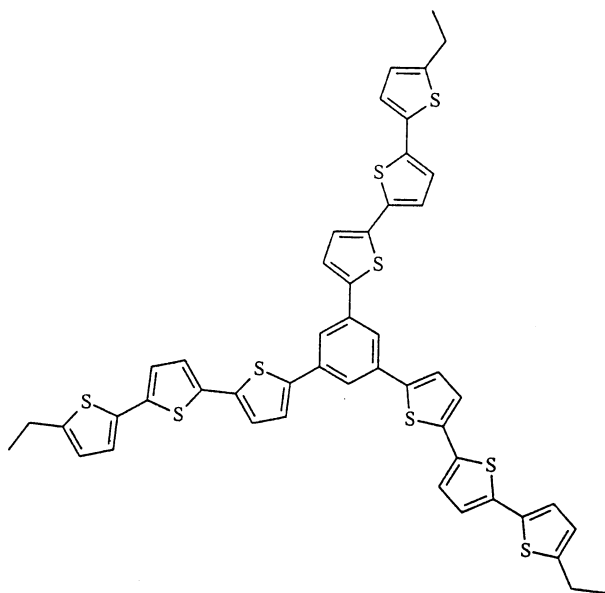
以下配合若干範例對本發明作進一步的說明，但在此必需事先說明的一點是本發明的範圍並不僅限於這些範例涉及的範圍。

範例



五、發明說明 (14)

範例1：1, 3, 5-三 [5 - 5(5'' - 乙基) - 2, 2':5', 2'' - 三噻吩] - 苯 (1)

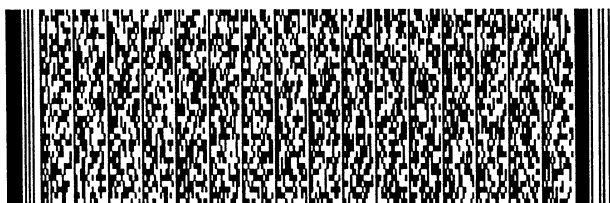


至少有兩種不同的方法可以用來製備化合物(1)：

a) 按照參考文獻[4]的方法，以甲苯/EtOH為溶劑，利用四氯化矽(Siliumtetrachlorid)使2 - 乙基 - (5'' - 乙基) - 2, 2':5', 2'' - 三噻吩三聚化。

b) 按照參考文獻[5]的方法，利用溶解於THF的Pd⁰催化劑使參考文獻[4]的1, 3, 5-三 [2 - (5-溴) - 噻吩] - 苯與2 - 三丁基甲錫烷基 - (5' - 乙基) - 2, 2' - 二噻吩形成芳香基--芳香基--偶合。

以上兩種方法均以帶有1:1之正己烷(n-Hexan)/CH₂Cl₂的石英凝膠作為洗滌液(R_f = 0.8)經柱式色層分離清洗出

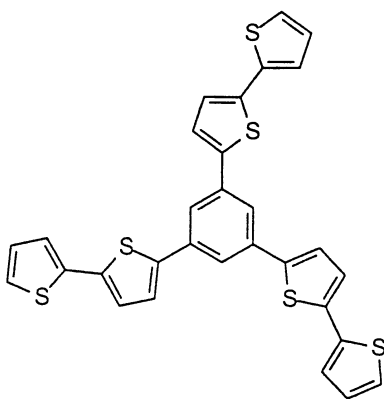


五、發明說明 (15)

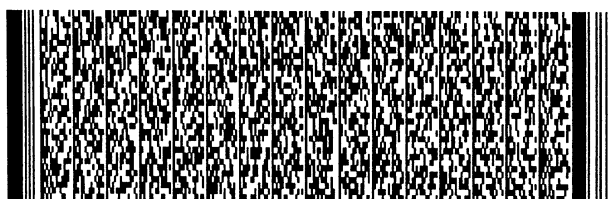
相同的產物。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ [ppm] = 1.33 (9H, t, CH_3) ; 2.83 (6H, q, CH_2) ; 6.70 (6H, dd, CH, $J_1 = 3.5 \text{ Hz}$, $J_2 = 1.1 \text{ Hz}$) ; 6.99 (6H, d, CH, $J = 3.6 \text{ Hz}$) ; 7.01 (6H, d, CH, $J = 4 \text{ Hz}$) ; 7.11 (6H, d, CH, $J = 4 \text{ Hz}$) ; 7.16 (6H, d, CH, $J = 3.6 \text{ Hz}$) ; 7.33 (6H, d, CH, $J = 4 \text{ Hz}$) ; 7.67 (3H, s, CH)。

範例2(供比較之用的範例) : 1, 3, 5-三 [5 - (2, 2' - 二噻噁基) - 苯 (2)]

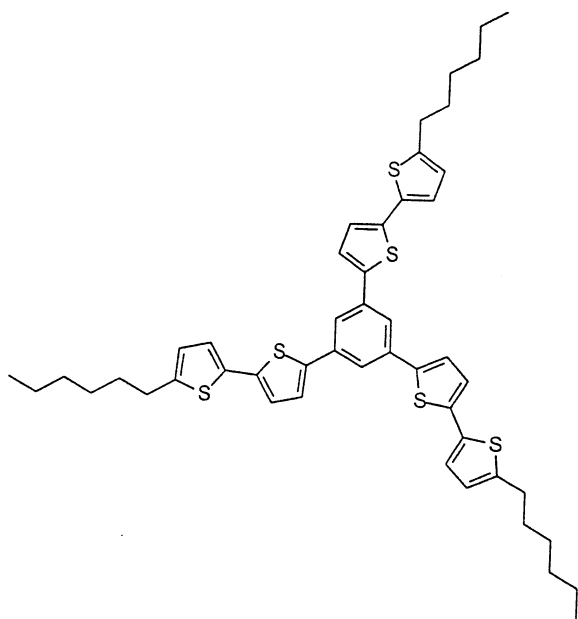


化合物(2)係按照參考文獻[4]提出的方式製作而成，且其性質與參考文獻[4]提出的一種化合物相同。以正己烷($n\text{-Hexan}$)/ CH_2Cl_2 作為洗滌液($R_f = 0.9$)經柱式色層分離清洗化合物(2)。m. p. = 135°C (參考文獻[4]提出的 m. p. = 136°C)。



五、發明說明 (16)

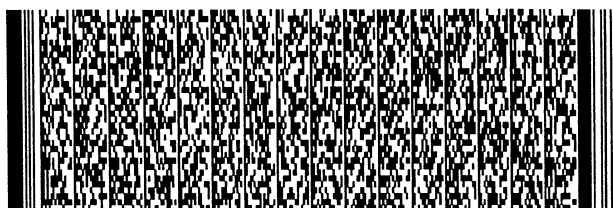
範例3：1, 3, 5-三 [5 - (5'-己基) - 2, 2'-二噻吩基] - 苯 (3)



至少有兩種不同的方法可以用來製備化合物(3)：

- a) 按照參考文獻[4]的方法，以甲苯/EtOH為溶劑，利用四氯化矽(Siliumtetrachlorid)使2-乙醯-(5'-己基)-2,2'-二噻吩三聚化。
- b) 按照參考文獻[6]的方法，利用溶解於THF的NiII催化劑使參考文獻[4]的1, 3, 5-三 [2 - (5-溴) - 噻吩] - 苯與2 - [(5-己基-噻吩基) - magnesiumbromid(溴化鎂)]形成芳香基--芳香基--偶合。

以上兩種方法均以帶有4:1之正己烷(n-Hexan)/CH₂Cl₂的石英凝膠作為洗滌液(R_f = 0.6)經柱式色層分離清洗出相同的產物。

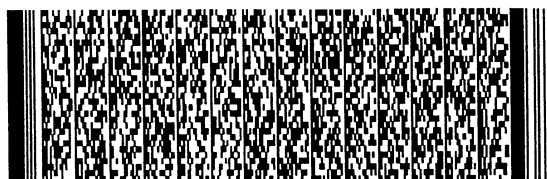
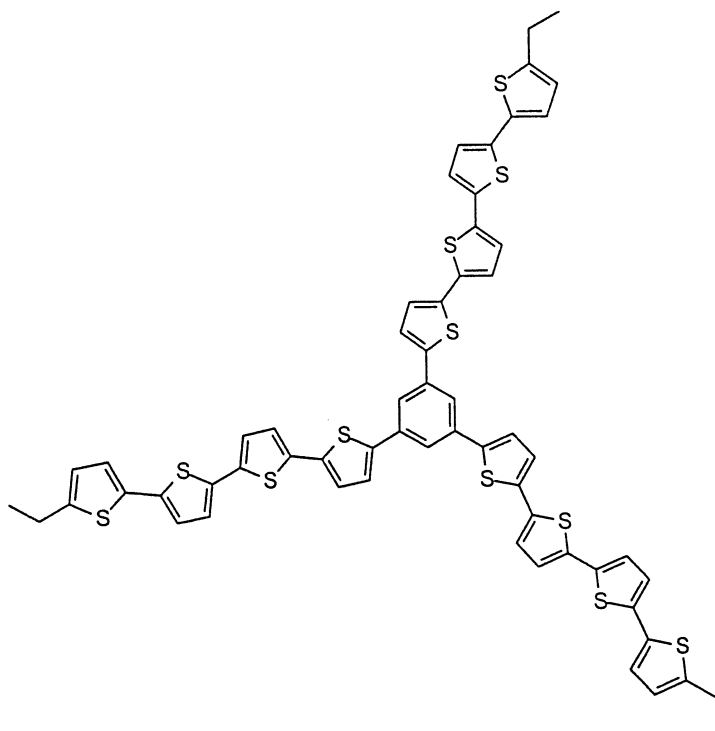


五、發明說明 (17)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ [ppm] = 0.88 (9H, t, CH_3) ; 1.30--1.36 (18H, m, CH_2) ; 1.66 (6H, tt, CH_2) ; 2.77 (6H, t, CH_2) ; 6.69 (6H, dd, CH, $J_1 = 3.6\text{Hz}$, $J_2 = 1.2\text{Hz}$) ; 7.04 (6H, d, $J = 3.8\text{Hz}$, CH) ; 7.18 (6H, d, $J = 3.9\text{Hz}$, CH) ; 7.23 (6H, d, $J = 3.9\text{Hz}$, CH) ; 7.31 (6H, d, $J = 3.8\text{Hz}$, CH) ; 7.69 (3H, s, CH)。

範例4：

1, 3, 5-三 [- (5' '' - 乙基) -
2, 2' : 5', 2' '' : 5' '' , 2' '' ' - quartthiophen (第四噻吩)] - 苯
(4)



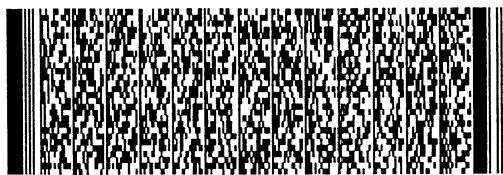
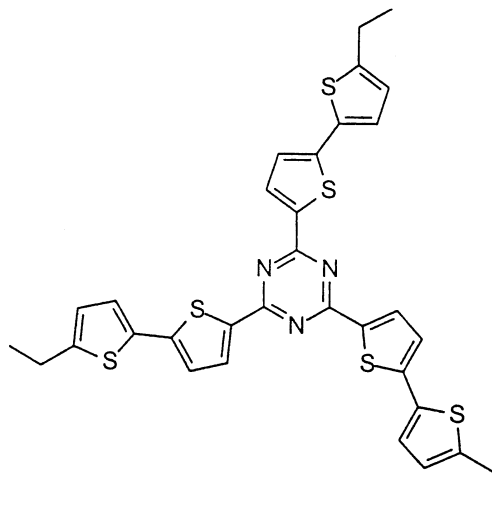
五、發明說明 (18)

化合物(4)係按照參考文獻[5]的方法，利用溶解於THF的Pd0催化劑使參考文獻[4]的1, 3, 5-三[2-(5-溴)-噻吩]-苯與2-三丁基甲錫烷基-(5''-乙基)-2, 2':5', 2''-三噻吩形成芳香基--芳香基--偶合製造而成。

以帶有1:1之正己烷(n-Hexan)/CH₂Cl₂的石英凝膠作為洗滌液(R_f = 0.8)經柱式色層分離清洗化合物(4)。

¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 1.35 (9H, t, CH₃); 2.84 (6H, q, CH₂); 6.81 (6H, dd, CH, J₁ = 3.4 Hz, J₂ = 1.2 Hz); 6.98 (6H, d, J = 3.6 Hz, CH); 7.01 (6H, d, J = 3.9 Hz, CH); 7.03 (6H, d, J = 3.9 Hz, CH); 7.05 (6H, d, J = 3.9 Hz, CH); 7.16 (6H, d, J = 3.8 Hz, CH); 7.25 (6H, d, J = 3.9 Hz, CH); 7.34 (6H, d, J = 3.9 Hz, CH); 7.69 (3H, s, CH)。

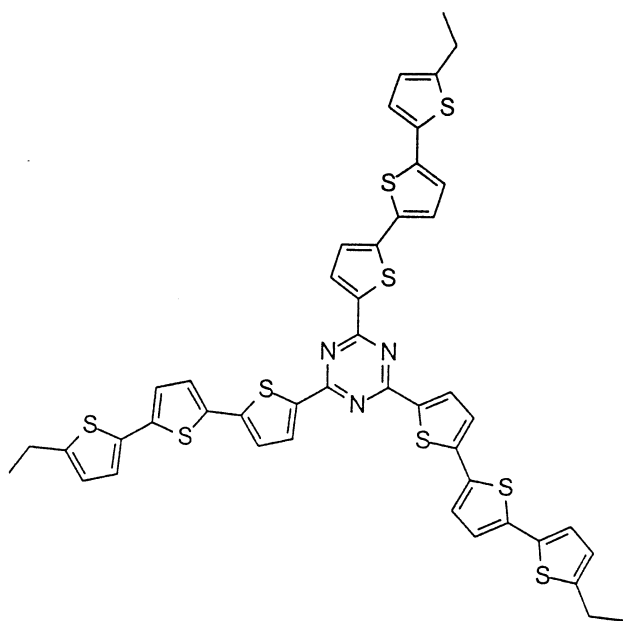
範例5: 2, 4, 6-三[5-(5'-乙基)-2, 2'-二噻吩基]-三嗪(5)



五、發明說明 (19)

化合物(5)是經由以溶解於THF的三聚氰氯化物(Cyanurichlorid)使2 - [(5' - 乙基) - 2, 2' - 二噻吩基] - lithiumsalz(鋰鹽)發生親核性芳香族反應置換製造而成。以正己烷(n-Hexan)/CH₂Cl₂作為洗滌液(R_f = 0.8)經柱式色層分離清洗化合物(5)。

範例6：2, 4, 6-三[5 - (5'' - 乙基) - 2, 2':5', 2'' - 三噻吩] - 1, 3, 5-三嗪 (6)



化合物(6)是經由以溶解於THF的三聚氰氯化物(Cyanurichlorid)使2 - [(5'' - 乙基) - 2, 2':5', 2'' - 三噻吩] - lithiumsalz(鋰鹽)發生親核性芳香族反應置換製造而成。以正己烷(n-Hexan)/CH₂Cl₂作為洗滌液(R_f = 0.7₅)經柱式色層分離清洗化合物(6)。

範例7：製造一種基質溶液



五、發明說明 (20)

原則上只要是沸點低於化合物(1)--(6)的分解溫度、且化合物(1)--(6)在其內的溶解度至少可以達到0.1重量百分數的有機溶劑均可作為化合物(1)--(6)之層狀製備用的溶劑，例如氯仿、二氯甲烷、THF、丙酮、環己酮、乙酸乙酯(Ethylacetat)、甲苯、甲酚(Kresol)、 γ -丁內酯(γ -Butyrolacton)、NMP、DMF等均為適當的溶劑。

將範例1--6中的一種化合物100 mg溶解在10 g的氯仿中，並將裝有這兩種成分構成的混合液的封閉試樣杯放在攪拌設置內攪拌及搖動1小時。接著經過加壓過濾將溶液過濾至不含粒狀物的程度，並引入一個蒸發的試樣杯內(過濾尺寸 $0.2\ \mu\text{m}$)。

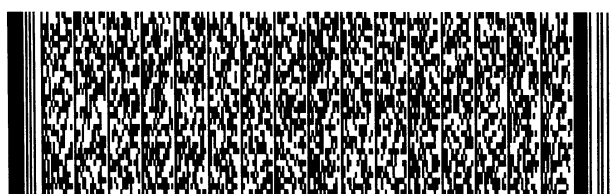
範例8：薄膜製備(利用離心塗布技術)

利用離心塗布方式(轉數1000--5000rpm，20秒，在充滿氮氣的環境中)將按照範例7的方法製備的溶液塗在一種已事先定義電晶體及/或電路結構的適當的基質(例如矽晶圓、玻璃、或是彈性薄膜)上。接著將塗有溶液的基質置於保護氣體中並加熱至 $80\ ^\circ\text{C}$ (持續時間2分鐘)使其變乾燥。

範例9：薄膜製備(利用蒸鍍技術)

在高真空(10^{-6} -- 10^{-7} torr)環鏡^{中利}勿|弁[]]發器將範例1--6中的一種化合物蒸鍍到一種適當的基質上(例如範例15的基質)。蒸鍍時間及基質溫度由化合物的性質及想要獲得的鍍膜層厚度決定。

範例10：薄膜製備(利用印刷技術)



五、發明說明 (21)

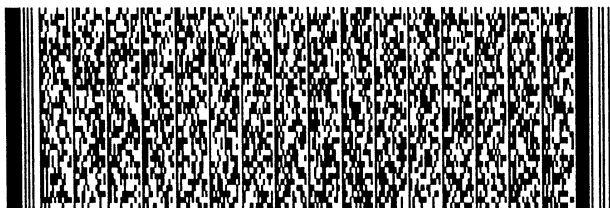
在篩網印刷機內經由適當的印刷模板將按照範例7的方法製備並摻有適當添加物的溶液印刷在一種適當的基質上，接著加熱至80℃使其變乾燥。

範例11：量測載流子的遷移率

將一種按照範例8--10的方法製備成的場效應電晶體(由閘電極、閘極介質材料、以及金屬或聚合物--源極接點及汲極接點所構成)經由金屬觸針接觸一個分析試體。利用一種電動參數量測儀器(例如Agilent 4156)量測出電晶體特徵曲線。從這個電晶體特徵曲線即可計算出載流子的遷移率。依此種方法計算出範例1--6的化合物的載流子遷移率介於 10^{-2} 至 $10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 之間(英|p_算結氮|G詳列於表1)。

表1：範例1--6的化合物的載流子遷移率

化合物	薄膜製備技術	$\mu [\text{cm}^2 / \text{Vs}]$	薄膜製備技術	$\mu [\text{cm}^2 / \text{Vs}]$
1	範例 8	0.04	範例 9	0.03
2	範例 8	0.0005	範例 9	0.006
3	範例 8	0.02	範例 9	0.1
4	範例 8	0.05	範例 9	0.4
5	範例 8	0.01	範例 9	0.09
6	範例 8	0.05	範例 9	0.15



五、發明說明 (22)

從表1可以看出，化合物(2)的載流子遷移率明顯小於其他化合物的載流子遷移率。另外還可以觀察到的是，一般場效應電晶體及其他"裝置"在數小時的時間內就會裂解，而且氧化還原穩定性很低，但是以本發明的化合物構成的場效應電晶體及其他"裝置"的氧化還原穩定性則長達數星期。

範例12

為了展示m不等於0之本發明的八極化合物的適用性，故以下面的模型化合物重覆上例中測定場效應電晶體的載流子遷移率的試驗(本範例係採用範例8的薄膜製備技術)：

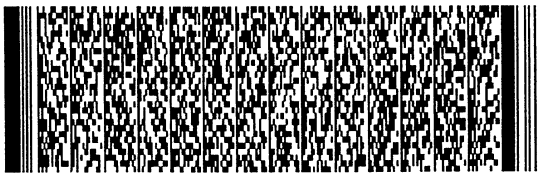
Dec - 5T - Dec(一種源自癸基的線性化合物，5個噻吩環及癸基按照Dec - 5T - Dec的順序排列)：

Dec - 2T - ph - 2T - Dec(一種源自癸基的線性化合物，2個噻吩環、苯基、2個噻吩環、以及癸基按照Dec - 2T - ph - 2T - Dec的順序排列)：

試驗結果如下：

	$\mu [cm^2 / Vs]$
Dec - 5T - Dec	0.5
Dec - 2T - ph - 2T - Dec	0.3

從以上的試驗結果可以看出，相較於由一個噻吩取代一個苯環的與之相當的化合物而言，經由苯環形成的共軛

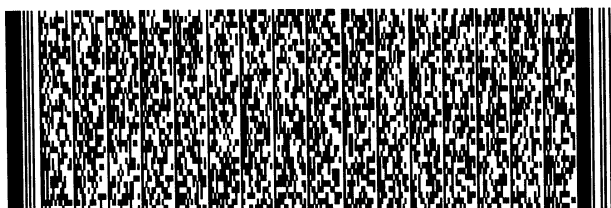


五、發明說明 (23)

對於電晶體內載流子的遷移率並不會造成不利的影響。

參考文獻：

- [1] D. J. Gundlach, C. C. Kuo, S. F. Nelson, and T. N. Jackson 57th Annual Device Research Conference Digest, 164--165 頁, 1999 年6 月。
H.E.Katz et al. Nature, Vol. 404, 2000, 478.
- [2] P. Bauerle et al, Synthetic Metals, 101, 1999, 544; Adv. Mater. 4, 1992, 102.
- [3] Z. Boa et al, Macrmol. Symp. 2000, 1180.
M.M. Bouman et al, Adv. Mater. 7, 1995, 385.
- [4] F. Cherioux et al, Adv. Funct. Mater. 11/4, 2001, 305--309.
- [5] H.E. Katz et al, Chem. Mater. 10, 1998, 457--459.
- [6] R.D. McCullough et al, J. Org. Chem. 58, 1993, 904--912.



圖式簡單說明

第1a圖以示意方式顯示一種本發明的化合物在這個示意圖中的長方形是代表此種化合物的旁鏈。

第1b圖以示意方式顯示由多個圖式1a之分子形成的堆疊、內分子電荷可能的傳輸路徑、以及不同的分子部分之間內分子交互作用的可能路徑。

第2圖以示意方式顯示不同的分子堆之間的內分子交互作用。

第3a圖顯示按照範例9的方式處理以範例4之化合物作為電晶體所得之輸出特性曲線族。

第3b圖顯示按照範例9的方式處理以範例4之化合物作為電晶體所得之渡越輸出特性曲線。



四、中文發明摘要 (發明名稱：八極分子作為有機半導體)

本發明的內容包括提出新的八極化合物及其製造方法，以及這些八極化合物作為有機化合物的應用，特別是作為有機場效應電晶體的應用。

五、(一)、本案代表圖為：第 1A 圖

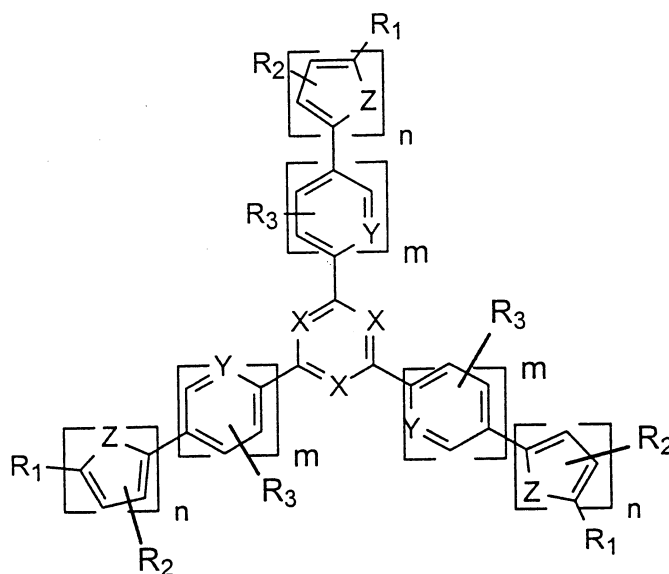
(二)、本案代表圖之元件代表符號簡單說明：

六、英文發明摘要 (發明名稱：)



六、申請專利範圍

1. 具有以下通式的八極化合物，八極分子可以聚集成堆疊狀或分子團狀：



在以上通式中： $X = CH$ 或 N ；

在以上通式中： $Y = CH$ 或 N ；

在以上通式中： $Z = O$ 、 S 、或 $N-R$ ，其中 $R = H$ 、烷基、或芳基；

在以上通式中： $n = 2 \text{ -- } 6$ ；

在以上通式中： $m = 0 \text{ -- } 6$ ；

在以上通式中： $R_1 = n$ 烷基、第二烷基、第三烷基、氟烷基、及/或全氟烷基；

在以上通式中： $R_2 = H$ 、Halogen(鹵素)、 n 烷基、第二烷基、第三烷基、環烷基、氟烷基、全氟烷基、芳基、氟芳基、全氟芳基、烷氧基、氟烷氧基、芳氧基、氟芳氧基、全氟烷氧基、及/或全氟芳氧基；



六、申請專利範圍

在以上通式中： $R_3 = H$ 、Halogen(鹵素)、 n 烷基、第二烷基、第三烷基、環烷基、氟烷基、全氟烷基、芳基、氟芳基、全氟芳基、烷氧基、氟烷氧基、芳氧基、氟芳氧基、全氟烷氧基、及/或全氟芳氧基。

2. 如申請專利範圍第1項的化合物，其特徵為： $m = 0$ 。

3. 如申請專利範圍第1或第2項的化合物，其特徵為： $n = 3 \text{ -- } 6$ 。

4. 如申請專利範圍第1--3項中任一項或數項的化合物，其特徵為： $Z = S$ 。

5. 如申請專利範圍第1--3項中任一項的化合物，其特徵為： $R_1 = n$ 烷基原子團、 n -氟烷基原子團、及/或 n -全氟烷基原子團。

6. 如申請專利範圍第5項的化合物，其特徵為： R_1 具有1 -- 18個碳原子，且最好是 R_1 具有2 -- 8個碳原子。

7. 如前述申請專利範圍中任一項的化合物，其特徵為： R_2 是 H 、烷基原子團、氟烷基原子團、及/或全氟烷基原子團。

8. 如前述申請專利範圍中任一項的化合物，其特徵為： R_2 是 n 烷基原子團、 n -氟烷基原子團、及/或 n -全氟烷基原子團。

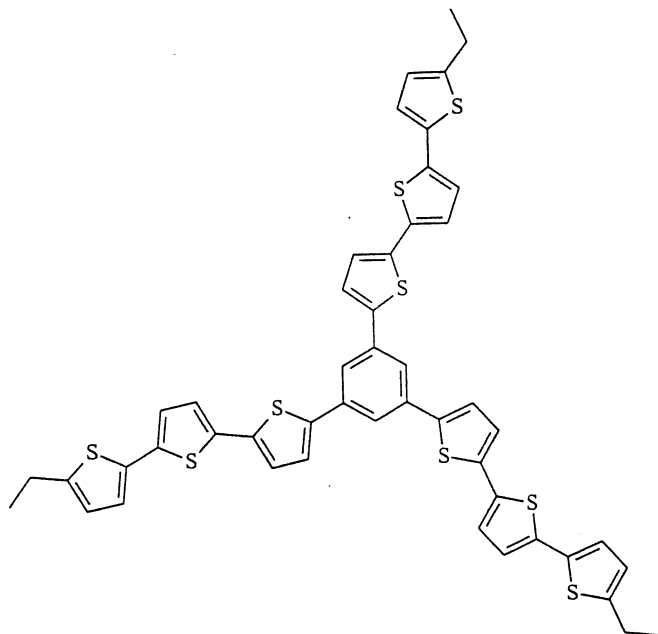
9. 如前述申請專利範圍中任一項的化合物，其特徵為： R_2 具有1 -- 18個碳原子，且最好是 R_2 具有2 -- 8個碳原子。

10. 自以下化合物中選出之如前述申請專利範圍中任一項的化合物：

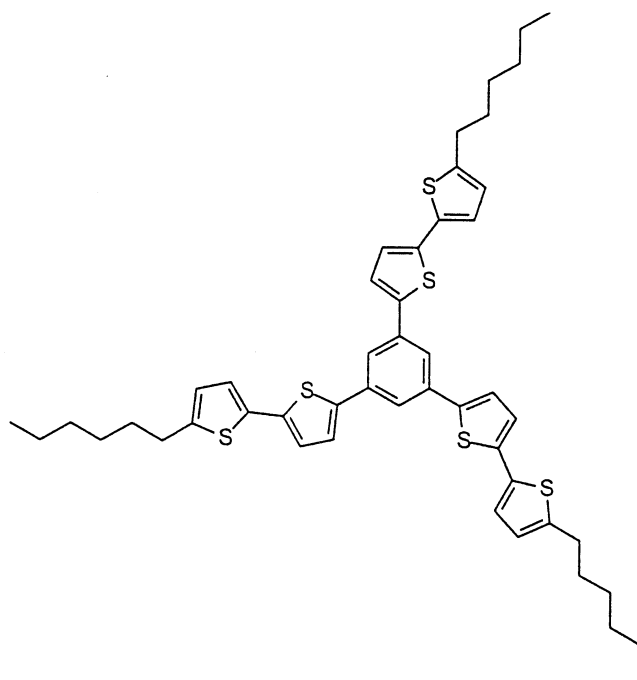


六、申請專利範圍

1, 3, 5-三 [5 - 5(5'' - 乙基) - 2, 2':5', 2'' - 三噻吩] - 苯



1, 3, 5-三 [5 - 5(5'' - 己基) - 2, 2':5', 2'' - 二噻吩基] - 苯

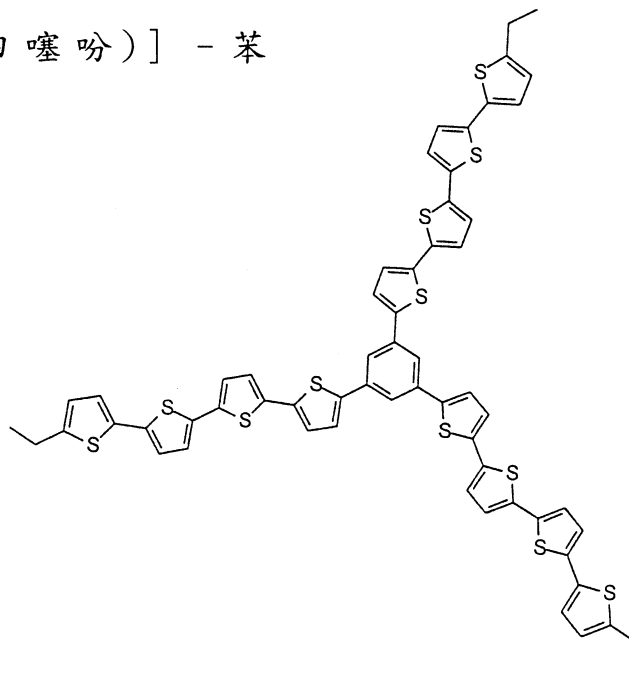


1, 3, 5-三 [- (5' '' - 乙基) - 2, 2':5', 2'' :5' '' , 2' ''

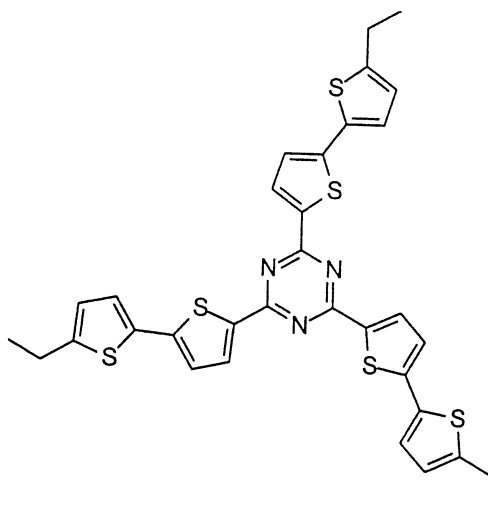


六、申請專利範圍

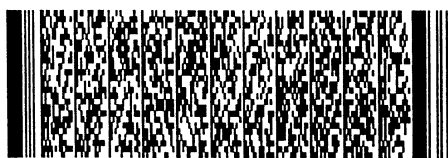
'-quarttthiophen(第四噻吩)] - 苯



2, 4, 6-三 - [5 - (5'-乙基) - 2, 2'-二噻唎基] -1,
3, 5-三噻

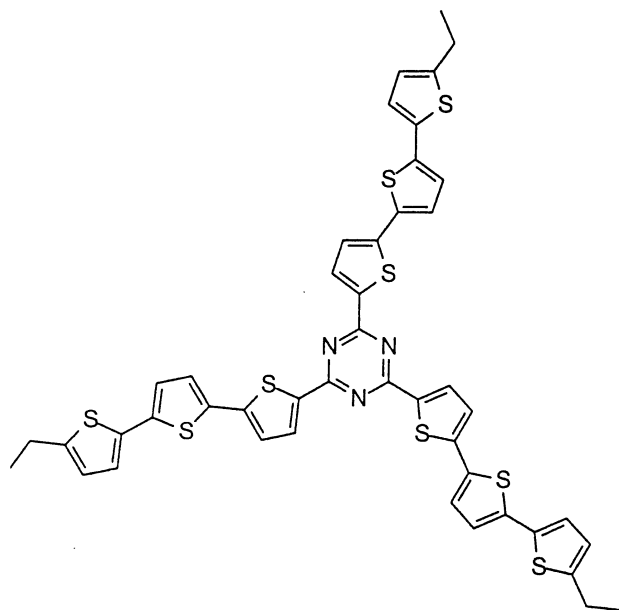


2, 4, 6-三 - [5 - (5''-乙基) - 2, 2':5', 2''-三噻

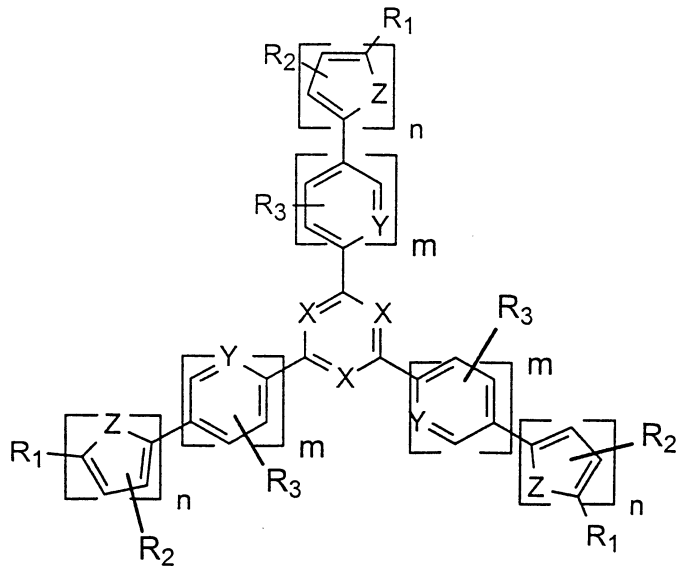


六、申請專利範圍

吩] -1, 3, 5-三嗪



11. 將具有以下通式且聚集成堆疊狀或分子團狀之八極化合物作為有機半導體使用：



在以上通式中：X = CH 或 N；



六、申請專利範圍

在以上通式中： $Y = CH$ 或 N ；

在以上通式中： $Z = O$ 、 S 、或 $N-R$ ，其中 $R = H$ 、烷基、或芳基；

在以上通式中： $n = 2 \sim 6$ ；

在以上通式中： $m = 0 \sim 6$ ；

在以上通式中： $R_1 = n$ 烷基、第二烷基、第三烷基、氟烷基、及/或全氟烷基；

在以上通式中： $R_2 = H$ 、Halogen(鹵素)、 n 烷基、第二烷基、第三烷基、環烷基、氟烷基、全氟烷基、芳基、氟芳基、全氟芳基、烷氧基、氟烷氧基、芳氧基、氟芳氧基、全氟烷氧基、及/或全氟芳氧基；

在以上通式中： $R_3 = H$ 、Halogen(鹵素)、 n 烷基、第二烷基、第三烷基、環烷基、氟烷基、全氟烷基、芳基、氟芳基、全氟芳基、烷氧基、氟烷氧基、芳氧基、氟芳氧基、全氟烷氧基、及/或全氟芳氧基。

12. 如申請專利範圍第11項的應用方式，其特徵為：此半導體為一種p型半導體或n型半導體。

13. 將申請專利範圍第11或第12項的應用方式用於電晶體。

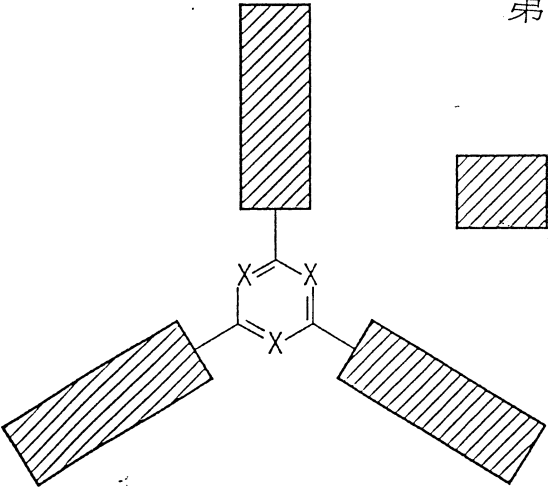
14. 將申請專利範圍第13項的應用方式用於場效應電晶體。



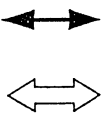
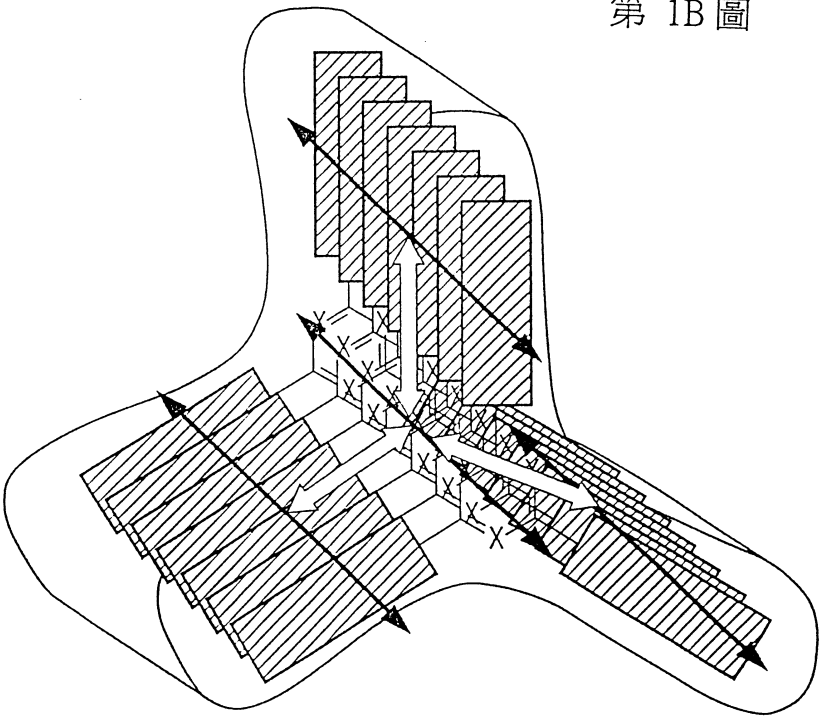
圖式

1/3

第 1A 圖



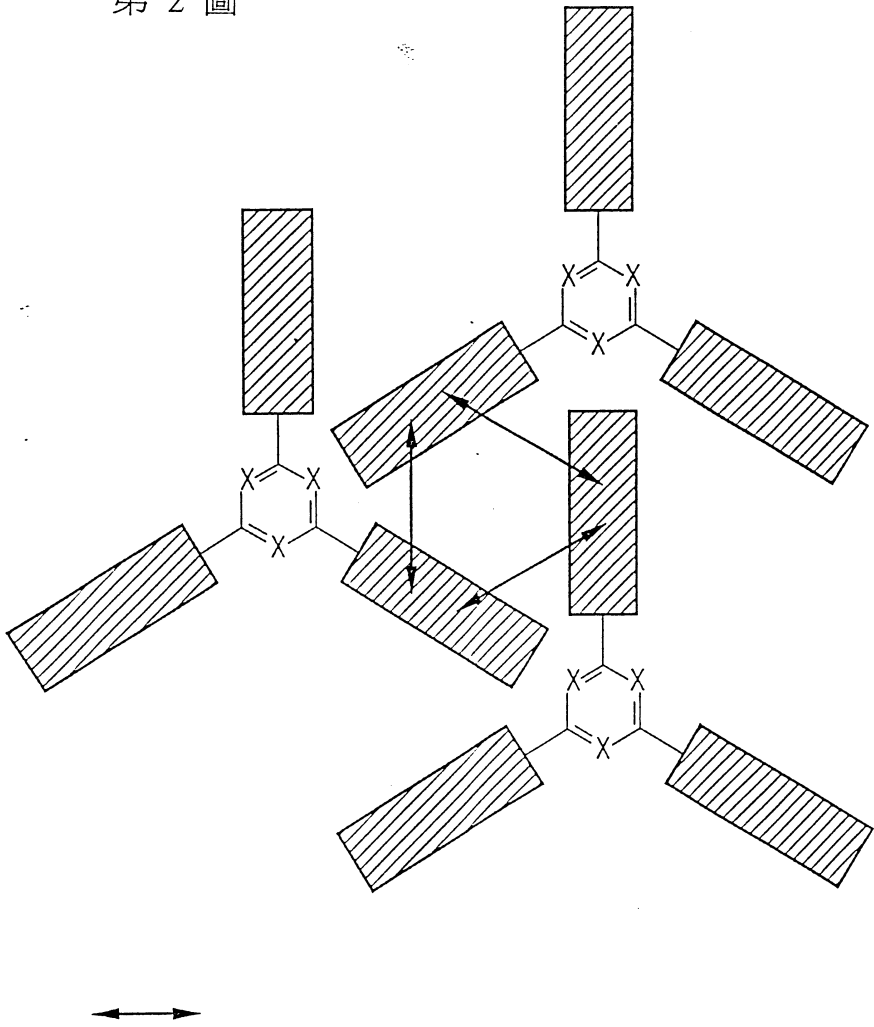
第 1B 圖



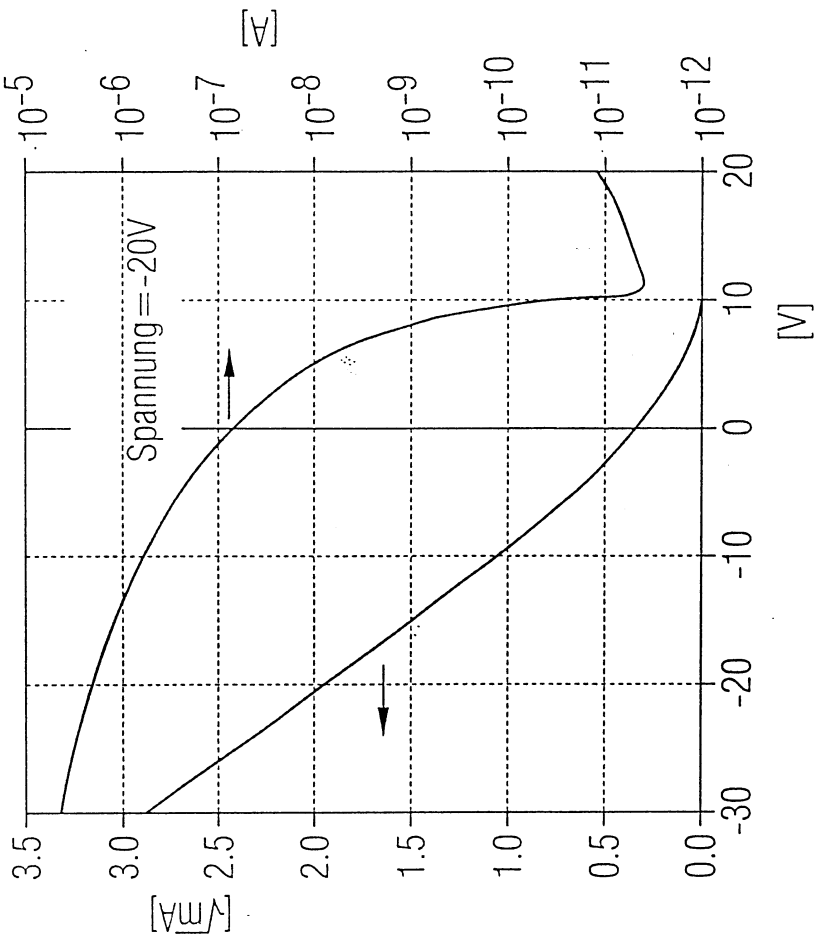
圖式

2/3

第 2 圖



第3B圖



第3A圖

