

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
12. Februar 2004 (12.02.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/013122 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07D 333/00**

KLAUK, Hagen [DE/DE]; Täublingstr. 39, 91058 Erlangen (DE). **SCHMID, Günter** [DE/DE]; Lange Str. 13, 91334 Hemhofen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/008157

(22) Internationales Anmeldedatum:
24. Juli 2003 (24.07.2003)

(74) **Anwalt: BEHNISCH, Werner**; Reinhard, Skuhra, Weise & Partner GbR Friedrichstr. 31, 80801 München (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) **Bestimmungsstaaten (national):** CN, JP, KR, SG, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(30) **Angaben zur Priorität:**
102 34 188.5 26. Juli 2002 (26.07.2002) DE

Veröffentlicht:

(71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): INFINEON TECHNOLOGIES AG** [DE/DE]; St.-Martin-Str. 53, 81669 München München (DE).

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder (nur für US): HALIK, Marcus** [DE/DE]; Am Wolfsmantel 12, 91058 Erlangen (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title:** OCTUPOLAR MOLECULES USED AS ORGANIC SEMI-CONDUCTORS

(54) **Bezeichnung:** OKTUPOLARE MOLEKÜLE ALS ORGANISCHE HALBLEITER

(57) **Abstract:** The invention relates to novel octupolar compounds and the production and use thereof as organic semi-conductors, particularly for organic field effect transistors.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft neue oktopolare Verbindungen sowie deren Herstellung und Verwendung als organische Halbleiter und insbesondere für organische Feldeffekttransistoren.



WO 2004/013122 A2

Oktupolare Moleküle als organische Halbleiter

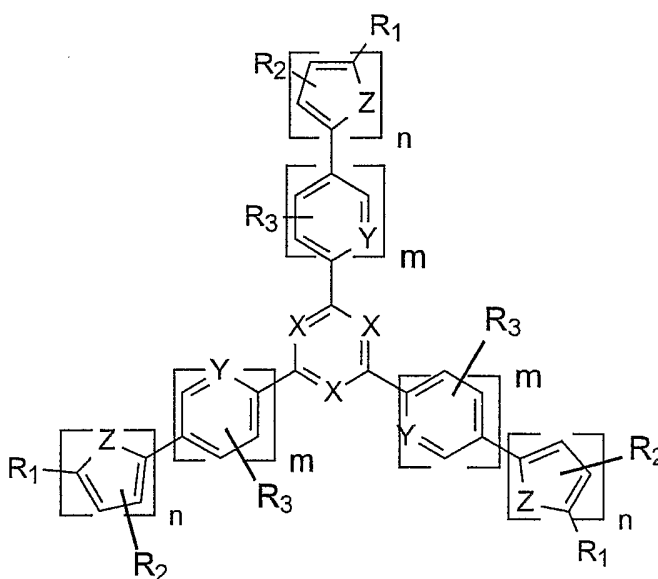
- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft neue oktapolare Verbindungen sowie deren Herstellung und Verwendung als organische Halbleiter und insbesondere für organische Feldeffekttransistoren.
- 10 Die Mobilitäten von Ladungsträgern in organischen Halbleitern liegen derzeit bei maximal 1-2 cm²/Vs. Die maximale Arbeitsfrequenz von Transistoren und damit der elektronischen Schaltung wird durch die Mobilität der Ladungsträger (Löcher oder Elektronen) begrenzt. Zwar sind Mobilitäten in der
- 15 Größenordnung von 10⁰cm²/Vs für Treiberanwendungen bei der Herstellung von TFT-Aktiv-Matrix-Displays ausreichend, Hochfrequenzanwendungen scheiden jedoch im allgemeinen aus.
- Eine drahtlose Informationsübertragung (RF-ID Systeme) kann
- 20 aus technischen Gründen nur oberhalb einer bestimmten Mindestfrequenz erfolgen. In Systemen, die direkt aus dem elektromagnetischen Wechselfeld gespeist werden und damit auch keine eigene Spannungsversorgung besitzen, sind die Trägerfrequenzen 125 kHz bzw. 13,56 MHz weit verbreitet.
- 25 Anwendungsgebiete sind die Identifikations- und Kennzeichnungstechnologie (Smart Cards, Ident-Tags (Barcode-Ersatz), elektronische Briefmarke etc.).
- Einerseits sind Produkte, die einen siliziumbasierten Chip
- 30 enthalten, für viele Anwendungen zu teuer. Beispielsweise kommt für die Kennzeichnung von Lebensmitteln (Preis, Verfallsdatum etc.) ein siliziumbasiertes Ident-Tag nicht in Betracht.
- 35 Polymere bzw. organische Halbleiter bieten andererseits das Potential, dass billige Drucktechniken zu ihrer Strukturierung und Applikation eingesetzt werden können.

Allerdings sind für die oben diskutierten Anwendungen die Mobilitäten der Ladungsträger in diesen Materialien zu gering.

- 5 Bisher wurden Verfahren entwickelt, um die halbleitenden Moleküle (beispielsweise Pentazen, Oligothiophene) möglichst geordnet, beispielsweise durch Vakuumsublimation, aufzubringen. Ein geordnetes Abscheiden des organischen Halbleiter führt zu einer Erhöhung der Kristallinität des
- 10 Halbleitermaterial und senkt durch eine verbesserte π - π -Überlappung zwischen den Molekülen bzw. den Seitenketten die Energiebarriere [1]. Hierbei handelt es sich im wesentlichen um Moleküle mit linearer Struktur.
- 15 Eine Substitution der halbleitenden Moleküleinheiten durch sperrige Gruppen führt zur Ausbildung von flüssigkristallin-ähnlichen Domänen bei der Abscheidung des organischen Halbleiters aus der Flüssig- oder Gasphase [2].
- 20 Im Bereich der Polymere wurden Syntheseverfahren entwickelt, bei denen eine möglichst hohe Regioregularität durch den Einsatz asymmetrischer Monomere erreicht wird [3].
- In [4] sind verschiedene oktapolare Oligothierylverbindungen
- 25 beschrieben. Diese weisen aber eine nur relativ geringe Ladungsträgerbeweglichkeit auf, um als organische Halbleiter vorteilhaft eingesetzt werden zu können und sind zum Großteil nicht reversibel oxidierbar bzw. reduzierbar.
- 30 In Kotha et al., Synlett 1999, No. 10, 1621-1623, sind oktapolare Moleküle auf der Basis von Benzol mit kurzen Thiophenseitenketten offenbart.
- In dieser Erfindung werden neuartige Verbindungen für
- 35 Anwendungen als organische Halbleiter beschrieben. Die molekulare Struktur dieser Verbindungen ermöglicht eine hohe

Mobilität der Ladungsträger in entsprechend präparierten
Filmen.

1. Gemäß Anspruch 1 werden oktapolare Verbindungen der
5 nachfolgenden allgemeinen Formel bereit gestellt, wobei
die oktapolaren Moleküle in Form von Stapeln oder
Molekülclustern vorliegen:



10

wobei für X gilt: CH oder N;

wobei für Y gilt: CH oder N;

wobei für Z gilt: O, S oder N-R, wobei R = H, Alkyl oder Aryl sein kann;

15

wobei für n gilt: $n = 2 - 6$;

wobei für m gilt: $m = 0 - 6$;

für R₁ gilt: n-Alkyl, sec-Alkyl, tert-Alkyl, Fluoralkyl,
und/oder Perfluoralkyl;

20

für R₂ gilt: H, Halogen, n-Alkyl, sec-Alkyl, tert-Alkyl, Cycloalkyl, Fluoralkyl, Perfluoralkyl, Aryl, Fluoraryl, Perfluoraryl, Alkoxy, Fluoralkoxy, Aryloxy, Fluoraryloxy, Perfluoralkoxy und/oder Perfluoraryloxy;

für R₃ gilt: H, Halogen, n-Alkyl, sec-Alkyl, tert-Alkyl, Cycloalkyl, Fluoralkyl, Perfluoralkyl, Aryl, Fluoraryl,

25

Perfluoraryl, Alkoxy, Fluoralkoxy, Aryloxy, Fluoraryloxy, Perfluoralkoxy und/oder Perfluoraryloxy.

5 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist $m=0$, so daß die erfindungsgemäße Verbindung aus einem zentralen Benzol oder Triazin und fünfgliedrigen ungesättigten Ringen in den Seitenketten aufgebaut ist.

10 Bevorzugt ist weiterhin, daß $n = 3 - 6$ ist. Dies ist insbesondere bevorzugt, wenn $m = 0$ ist.

Wenn m ungleich 0 ist, ist m bevorzugt 2-6, noch bevorzugter 3-6.

15 Z ist in einer bevorzugten Ausführungsform gleich S. Dies ist sowohl der Fall, wenn $m=0$ ist als auch wenn m ungleich 0 ist. Für $Z = N-R$ und $R = \text{Alkyl}$ weist R bevorzugt 1-18 C-Atome auf, bevorzugter 2-8 C-Atome. R kann n-Alkyl, sec-Alkyl, tert-Alkyl und/oder Cycloalkyl sein, wobei n-Alkyl bevorzugt ist.
20 Beispiele sind Methyl, Ethyl, Butyl, Propyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl oder Decyl, jeweils bevorzugt als n-Alkyle.

X ist erfindungsgemäß gleich CH oder N. Beide Möglichkeiten
25 sind für die Verbindungen der vorliegenden Erfindung gleichermaßen geeignet.

Y kann erfindungsgemäß ebenfalls CH oder N sein, wobei beide Möglichkeiten erfindungsgemäß gleichermaßen geeignet sind.

30 Der Rest R_1 befindet sich bei den erfindungsgemäßen Verbindungen an dem der Gruppe Z benachbarten Kohlenstoffatom. Dies ist wichtig, damit die erfindungsgemäßen Verbindungen stabil und reversibel oxidierbar sind und somit
35 zur Verwendung als organische Halbleiter besser geeignet sind.

Wenn R_1 n-Alkyl, sec-Alkyl, tert-Alkyl, Fluoralkyl oder Perfluoralkyl ist, beträgt die Anzahl der C-Atome in der Alkylkette bevorzugt 1-18 C-Atome, bevorzugter 2-8 Kohlenstoffatome.

5

Die erfindungsgemäßen Reste für R_1 können bevorzugt teil- oder perfluoriert, d.h. vollständig fluoriert, sein. Bevorzugt ist eine Perfluorierung. Unter Fluorierung ist erfindungsgemäß zu verstehen, daß H-Atome durch ein oder
10 mehrere Fluorreste ersetzt sind.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist R_1 ein n-Alkyl-, n-Fluoralkyl- und/oder n-Perfluoralkylrest. Hierbei ist besonders bevorzugt, dass R_1 1-18, bevorzugter 2-8,
15 Kohlenstoffatome aufweist. Besonders bevorzugt ist auch, wenn R_1 ein Ethyl und/oder Hexylrest ist. Wenn R_1 einer der genannten Alkyl, n-Alkyl, Fluoralkyl-, n-Fluoralkyl-, Perfluoralkyl- und/oder n-Perfluoralkylreste ist, sind die erfindungsgemäßen Verbindungen stabiler und besser reversibel
20 oxidierbar. Hinsichtlich der Verwendung für organische Feldeffekttransistoren wurden mit derartigen Verbindungen besonders gut Ergebnisse erzielt. In diesen Fällen ist vermutlich die Organisation der Moleküle nach Aufbringen auf ein Substrat besser, so dass eine bessere
25 Ladungsträgerbeweglichkeit erreicht wird. Dies ist z.B. nicht der Fall, wenn $R_1 = H$, Halogen oder S-Alkyl ist, daher sind für R_1 erfindungsgemäß die Reste H, Halogen oder S-Alkyl nicht vorgesehen.

30 R_2 ist für n-Alkyl, sec-Alkyl, tert-Alkyl, Cycloalkyl, Fluoralkyl, Perfluoralkyl, Aryl, Fluoraryl, Perfluoraryl, Alkoxy, Fluoralkoxy, Aryloxy, Fluoraryloxy, Perfluoralkoxy und Perfluoraryloxy hinsichtlich der bevorzugten Ausführungsformen wie folgt definiert:

35

Wenn R_2 n-Alkyl, sec-Alkyl, tert-Alkyl, O-Alkyl (Alkoxy), Fluoralkyl, Perfluoralkyl, Alkynyl, Alkylthiol oder

Alkylnitrid ist, beträgt die Anzahl der C-Atome in der Alkylkette bevorzugt 1-18 C-Atome, bevorzugter 2-8 Kohlenstoffatome.

- 5 Für R_2 = Cycloalkyl sind Cycloalkylreste mit 4-6 C-Atomen bevorzugt, noch bevorzugter mit 5-6 C-Atomen, die jeweils auch teil- oder perfluoriert sein können.

- 10 Wenn R_2 ein Arylrest, O-Arylrest oder S-Arylrest ist, sind sechsgliedrige Arylreste wie Phenyl, Thiophenyl oder Pyridylreste bevorzugt, die auch teil- oder perfluoriert sein können. Hinsichtlich O-Aryl und S-Aryl sind O-Phenyl und S-Phenyl bevorzugt, die auch teil- oder perfluoriert sein können.

15

Es ist besonders bevorzugt, daß R_2 ein H, Alkyl-, Fluoralkyl- und/oder Perfluoralkylrest ist.

- 20 Es ist weiterhin bevorzugt, daß R_2 ein n-Alkyl, n-Fluoralkyl- und/oder n-Perfluoralkylrest ist.

R_2 weist in diesen Fällen bevorzugt 1-18 Kohlenstoffatome, bevorzugter 2-8 Kohlenstoffatome auf.

- 25 Für R_2 = Halogen kann der Halogenrest Cl, Br, und/oder I sein. Bevorzugte Halogenide sind Br und I.

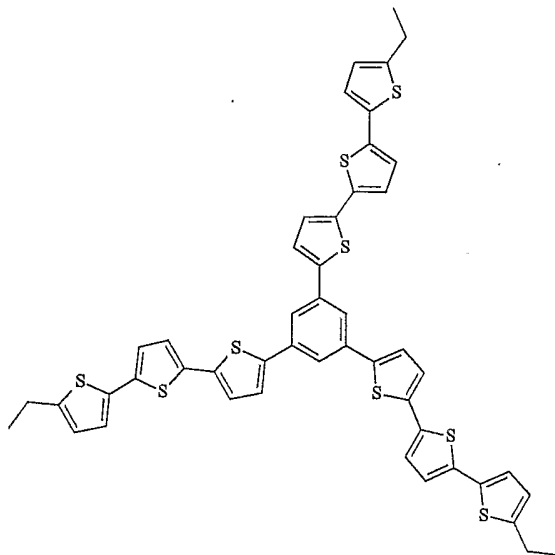
- R_3 ist hinsichtlich n-Alkyl, sec-Alkyl, tert-Alkyl, Cycloalkyl, Fluoralkyl, Perfluoralkyl, Aryl, Fluoraryl, 30 Perfluoraryl, Alkoxy, Fluoralkoxy, Aryloxy, Fluoraryloxy, Perfluoralkoxy und Perfluoraryloxy wie R_2 definiert, auch hinsichtlich der bevorzugten Ausführungsformen von R_1 . In einer bevorzugten Ausführungsform ist R_3 jedoch H. Die chemische Natur des Rests R_3 ist für die vorliegende 35 Erfindung nach derzeitigem Kenntnistand weniger kritisch als die Reste R_1 und R_2 , insbesondere R_1 .

Für R_3 = Halogen kann der Halogenrest Cl, Br, und/oder I sein. Bevorzugte Halogenide sind Br und I.

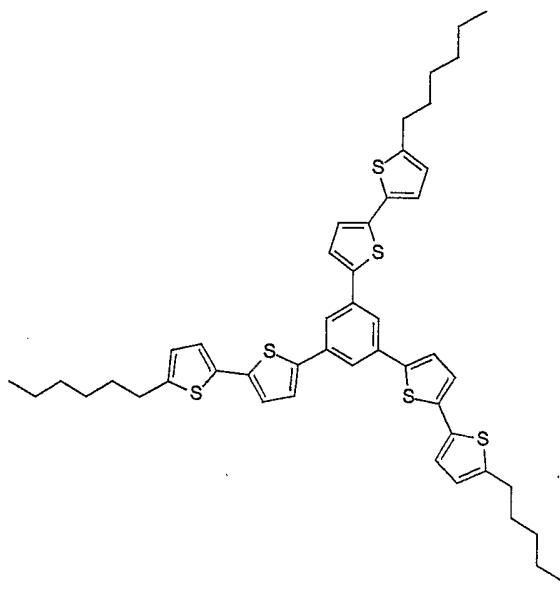
Besonders bevorzugt sind die Reste R_2 und/oder R_3 ein H oder
5 eine kurzkettige Alkylgruppe wie Methyl und/oder Ethyl.

Die nachfolgenden Verbindungen haben sich für die vorliegende Erfindung als besonders bevorzugt herausgestellt:

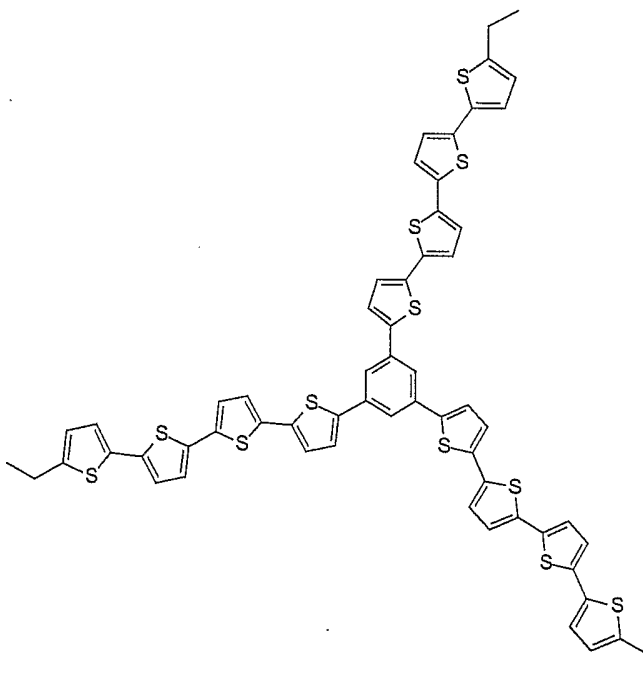
10 1,3,5-Tris[5-(5"-ethyl)- 2,2':5',2"-terthiophen]benzen



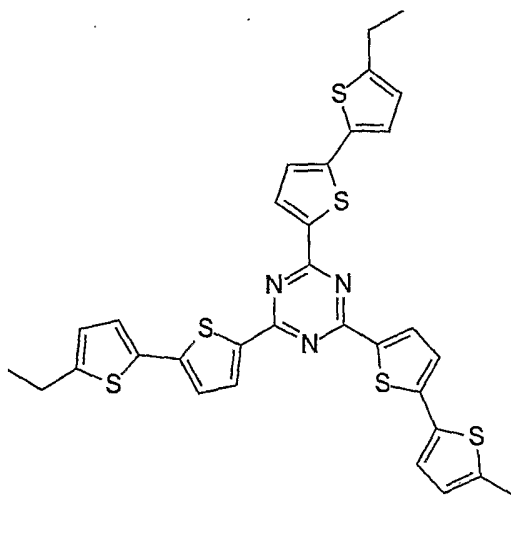
1,3,5-Tris[5-(5'-hexyl)-2,2'-bithienyl]-benzen



5 1,3,5-Tris[-(5''-ethyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-quartthiophen]
benzen

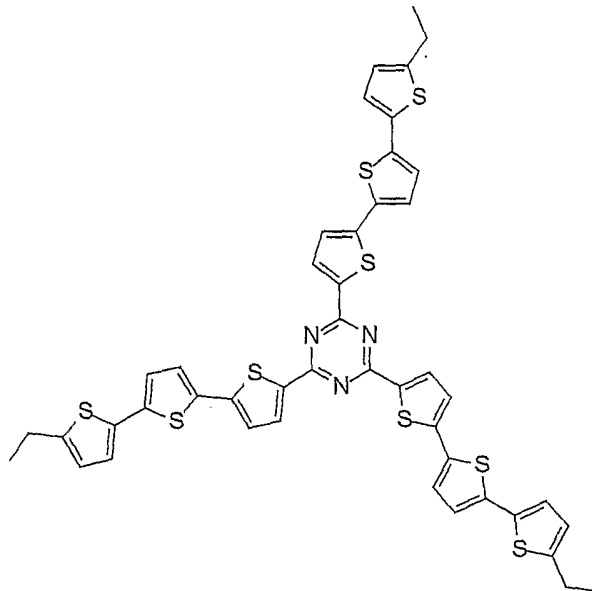


2,4,6-Tris-[5-(5'-ethyl)-2,2'-bithienyl]-1,3,5-triazin



5

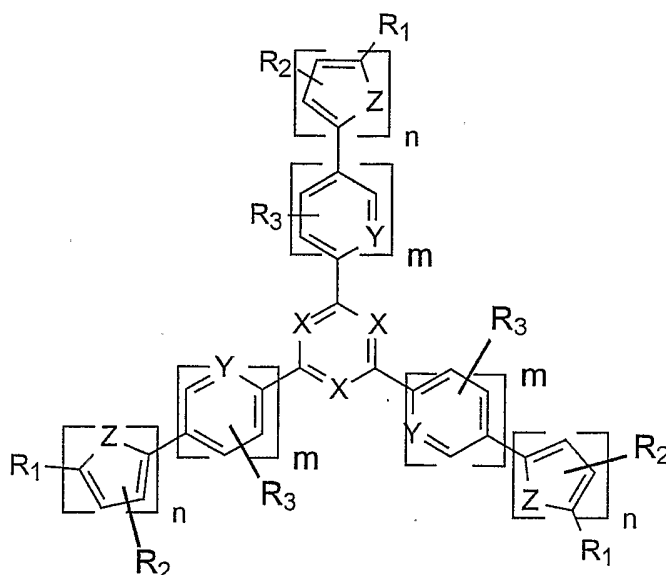
2,4,6-Tris-[5-(5''-ethyl)-2,2':5',2''-terthiophen]-1,3,5-triazin



10

Die oktopularen Moleküle der vorliegenden Erfindung liegen in Form von Stapeln oder Molekülclustern vor. In dieser Form können sie intramolekular miteinander wechselwirken und Ladungen mit hoher Mobilität übertragen.

Gemäß der vorliegenden Erfindung können Verbindungen der nachfolgenden Formel, wobei die oktapolaren Moleküle in Form von Stapeln oder Molekülclustern vorliegen:



5

wobei für X gilt: CH oder N;

wobei für Y gilt: CH oder N;

10 wobei für Z gilt: O, S oder N-R, wobei R = H, Alkyl oder Aryl sein kann;

wobei für n gilt: $n = 2 - 6$;

wobei für m gilt: $m = 0 - 6$;

15 für R_1 gilt: n-Alkyl, sec-Alkyl, tert-Alkyl, Fluoralkyl, und/oder Perfluoralkyl;

für R_2 gilt: H, Halogen, n-Alkyl, sec-Alkyl, tert-Alkyl, Cycloalkyl, Fluoralkyl, Perfluoralkyl, Aryl, Fluoraryl, Perfluoraryl, Alkoxy, Fluoralkoxy, Aryloxy, Fluoraryloxy, Perfluoralkoxy und/oder Perfluoraryloxy;

20 für R_3 gilt: H, Halogen, n-Alkyl, sec-Alkyl, tert-Alkyl, Cycloalkyl, Fluoralkyl, Perfluoralkyl, Aryl, Fluoraryl, Perfluoraryl, Alkoxy, Fluoralkoxy, Aryloxy, Fluoraryloxy, Perfluoralkoxy und/oder Perfluoraryloxy;

25 als organische Halbleiter verwendet werden. Dabei sind bzgl.

weiterer Ausgestaltungen und bevorzugter Verwendungen die Reste X, Y, Z, n, m, R₁, R₂ und R₃ wie oben definiert.

Es ist sowohl eine Verwendung als p-Halbleiter, als auch als
5 n-Halbleiter bevorzugt. Diese Verbindungen können bevorzugt in Transistoren, bevorzugter in Feldeffekt-Transistoren, eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können nach bekannten
10 Verfahren hergestellt werden, wie bspw. in Lit. [4] (dreifache Ketolisierung und Dehydratisierung von drei Äquivalenten Acetyl-aromatischer Moleküle mit Tetrachlorsilan-Ethanol (1:1)), [5] (Aryl-Aryl-Kupplung) und [6] (Aryl-Aryl-Kupplung), beschrieben. Erfindungsgemäße Triazinverbindungen
15 können z.B. durch nukleophile Substitution der entsprechenden Lithiumsalze mit Cyanurchlorid hergestellt werden.

In der vorliegenden Erfindung wird auf die folgenden Figuren Bezug genommen.

20

Fig. 1a zeigt schematisch eine erfindungsgemäße Verbindung, bei der die Seitenketten durch Rechtecke symbolisiert sind.

Fig. 1b zeigt schematisch einen Stapel mehrerer der in Fig.
25 1a dargestellten Moleküle sowie mögliche Wege für den intermolekularen Ladungstransport und intramolekulare Wechselwirkungswege zwischen verschiedenen Molekülteilen.

Fig. 2 zeigt schematisch intermolekulare Wechselwirkungen
30 zwischen verschiedenen Molekülstapeln.

Fig. 3a zeigt eine Ausgangskennlinienschar eines Transitors der Verbindung 4, prozessiert nach Bsp. 9.

35 Fig. 3b zeigt Durchgangskennlinien eines Transitors der Verbindung 4, prozessiert nach Bsp. 9.

Ausführliche Beschreibung

Bei den erfindungsgemäßen Materialien wird die Ladungsträgermobilität in entsprechend präparierten Filmen dadurch erreicht, dass die Moleküle so aufgebaut sind, dass
5 an einem zentralen aromatischen oder heteroaromatischen Ring, Seitenketten - bestehend aus konjugierten aromatischen oder heteroaromatischen Systemen - in direkter Konjugation angebracht sind, so dass das Gesamtmolekül eine oktapolare
10 Struktur erhält. Diese oktapolare Struktur ermöglicht eine effektive π - π -Wechselwirkung der Moleküle untereinander in der Weise, dass eine Stapelung mehrerer Moleküle entlang einer gedachten Achse (zentraler Ring) erfolgen kann und verschiedene dieser Stapel durch Verzahnung der Seitenketten
15 miteinander wechselwirken können. Die elektronischen Eigenschaften der Materialien werden sowohl durch die Anordnung der Moleküle in einer Schicht als auch durch das Moleküldesign bestimmt. Hierfür ist die Art der Seitenketten und des zentralen Ringes, der elektronisch mit den
20 Seitenketten gekoppelt ist und im Idealfall eine Verstärkung der Effekte im Vergleich zu isoliert betrachteten Seitenketten bewirkt, wichtig.

Die Verbindungen der vorliegenden Erfindung bieten
25 verschiedene Vorteile:

1. Die Mobilität der Ladungsträger gegenüber vergleichbaren isoliert betrachteten Seitenketten wird erheblich verbessert.
2. Die Materialien sind aufgrund ihrer Struktur gut löslich in konventionellen Lösungsmitteln und eignen sich daher für
30 preiswerte Applikationstechniken wie Drucken, Coaten etc.
3. Die Materialien lassen sich wahlweise auch verdampfen.
4. Die Synthese der Materialien ist vergleichsweise einfach.
5. Es lassen sich Materialien mit einer großen strukturellen Variationsbreite herstellen.
- 35 6. Es lassen sich sowohl p-Halbleiter als auch n-Halbleiter darstellen.

Die Verbindungen der vorliegenden Erfindung sind als organische Halbleiter verwendbar, wobei eine Verwendung als n- und p-Halbleiter möglich ist. Insbesondere sind die Verbindungen der vorliegenden Erfindung in elektronischen Bauelementen wie Transistoren, bevorzugt Feldeffekttransistoren, verwendbar. Als Anwendungsmöglichkeiten kommen insbesondere Identifikations- und Kennzeichnungschips in Smart Cards, Ident-Tags (als Barcode-Ersatz) in Frage.

Dabei zeichnen sich die erfindungsgemäßen Materialien durch eine hohe Mobilität der Ladungsträger in einem entsprechend präparierten Film aus. Dies beruht auf der Struktur der erfindungsgemäßen Verbindungen und ihrer Anordnung zueinander in einer Schicht, welche idealerweise eine Stapelung der Moleküle darstellt, wobei die Einzelmoleküle mit ihren Nachbarn im Stapel elektronisch wechselwirken (vgl. Fig. 1b). Diese Wechselwirkung ist bei dieser Molekülklasse deutlich effektiver als bei vergleichbaren linear gebauten organischen Halbleitern, sofern diese keine einkristalline Struktur aufweisen. Des weiteren gewährleistet die elektronische Wechselwirkung der einzelnen Molekülfragmente (zentraler Ring, Seitenketten) untereinander eine Vergrößerung des π -Systems des Moleküls mit dem Effekt, dass mit relativ kurzen Seitenketten, welche chemisch wesentlich leichter und preiswerter zugänglich sind, höhere Mobilitäten erzielt werden können als mit Molekülen, die aus einer linearen Verknüpfung zweier vergleichbarer Seitenkettenfragmente zugänglich sind.

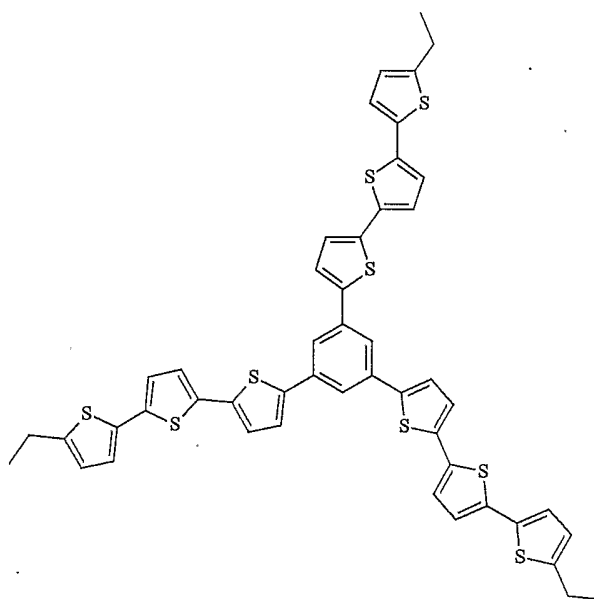
Die effektive Wechselwirkung verschiedener Stapel oder Molekülcluster untereinander (Verzahnung - Fig. 2) ermöglicht einen guten Ladungstransport durch Übertragen der Ladung von einem Stapel auf einen anderen. Somit kann der Ladungstransport auch über längere Distanzen (1 - 100 μm) wie sie als Gatelängen in organischen Feldeffekt-Transistoren üblich sind erfolgen, ohne dass eine direkte Konjugation

mittels chemischer Bindung wie in konjugierten Polymeren
nötig ist.

Die Erfindung wird im Folgenden anhand von Beispielen näher
5 erläutert, die den Umfang der Erfindung jedoch nicht
beschränken.

Beispiele:

- 10 Beispiel 1: 1,3,5-Tris[5-(5"-ethyl)-2,2':5',2"-
terthiophen]benzen (1)



15

Verbindung (1) läßt sich nach mindestens zwei alternativen
Routen darstellen:

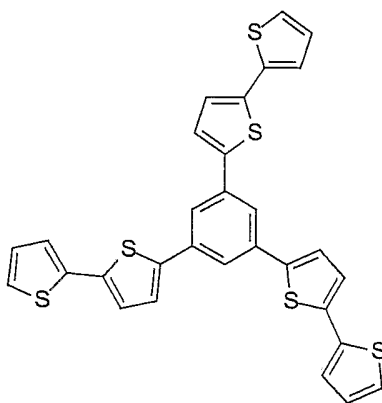
- 20 a) Trimerisierung von 2-Acetyl-(5"-ethyl)-2,2':5',2"-
terthiophen mittels Siliziumtetrachlorid in Toluol/EtOH
als Lösungsmittel analog Literatur [4]
b) Aryl-Aryl-Kupplung von 1,3,5-Tris[2-(5-bromo)-
thiophen]benzen [4] mit 2-Tributylstannyl-(5'-ethyl)-2,2'-
25 bithiophen mittels Pd⁰-Katalysator in THF analog Literatur
[5].

In beiden Fällen erfolgt die Reinigung säulenchromatographisch über Kieselgel mit n-Hexan/CH₂Cl₂ (1:1) als Eluent (R_f = 0,8) zum gleichen Produkt.

- 5 ¹H-NMR(CDCl₃): δ [ppm] = 1.33 (9H, t, CH₃); 2.83 (6H, q, CH₂); 6.70 (6H, dd, CH, J₁ = 3.5 Hz, J₂ = 1.1 Hz); 6.99 (6H, d, CH, J = 3.6 Hz); 7.01 (6H, d, CH, J = 4 Hz); 7.11 (6H, d, CH, J = 4 Hz); 7.16 (6H, d, CH, J = 3.6 Hz); 7.33 (6H, d, CH, J = 4 Hz); 7.67 (3H, s, CH)

10

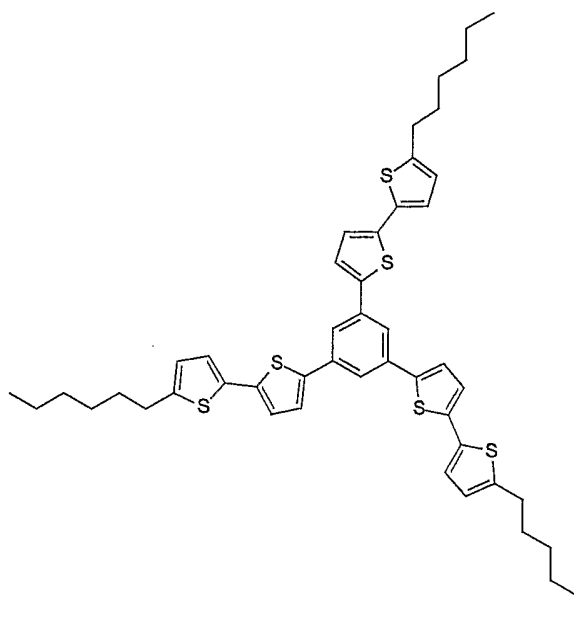
Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel): 1,3,5-Tris[5-(2,2'-bithienyl)]benzen (2)



15

- Verbindung (2) wurde nach Literaturvorschrift [4] hergestellt und entspricht einer der dort offenbarten Verbindungen. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch mit n-Hexan /
20 CH₂Cl₂ als Eluent (R_f = 0,9). m.p. = 135°C (Lit. [4] = 136°C)

Beispiel 3: 1,3,5-Tris[5-(5'-hexyl)- 2,2'-bithienyl]-benzen (3)



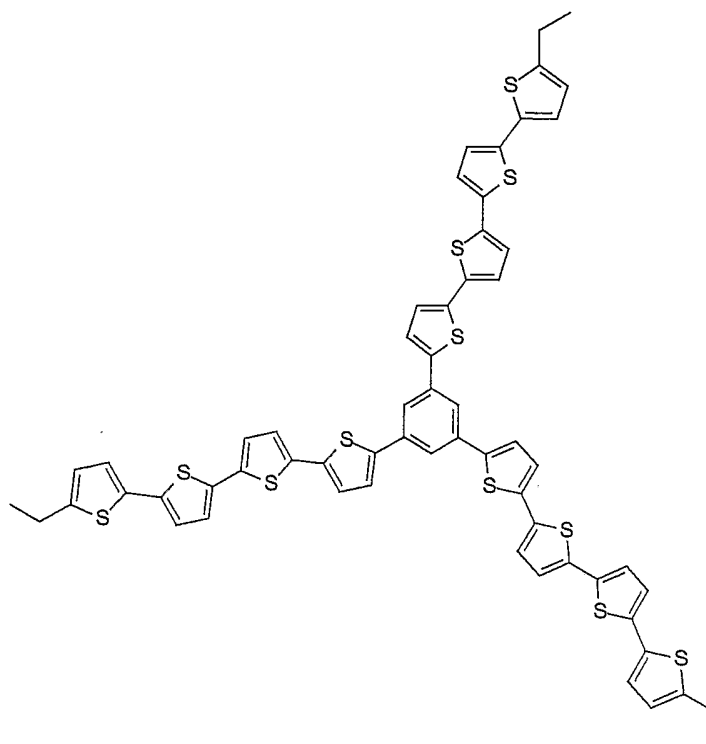
Verbindung (3) lässt sich nach mindestens zwei alternativen
5 Routen darstellen:

- a) Trimerisierung von 2-Acetyl-(5'-hexyl)-2,2'-bithiophen
mittles Siliziumtetrachlorid in Toluol/EtOH als Lösungsmittel
analog Literatur [4]
- 10 b) Aryl-Aryl-Kupplung von 1,3,5-Tris[2-(5-bromo)-
thiophen]benzen [4] mit 2-[(5-hexyl-thienyl)]-magnesiumbromid
mittels Ni^{II} -Katalysator in THF analog Literatur [6].

In beiden Fällen erfolgt die Reinigung
15 säulenchromatographisch über Kieselgel mit n-Hexan/ CH_2Cl_2
(4:1) als Eluent ($R_f = 0,6$) zum gleichen Produkt.

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: 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, $J_1 = 3.6$ Hz, $J_2 = 1.2$ Hz); 7.04 (6H, d, $J = 3.8$ Hz, CH),
20 7.18 (6H, d, $J = 3.9$ Hz, CH), 7.23 (6H, d, $J = 3.9$ Hz, CH);
7.31 (6H, d, $J = 3.8$ Hz, CH); 7.69 (3H, s, CH).

Beispiel 4: 1,3,5-Tris[-(5''-ethyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-
quartthiophen]benzen (4)

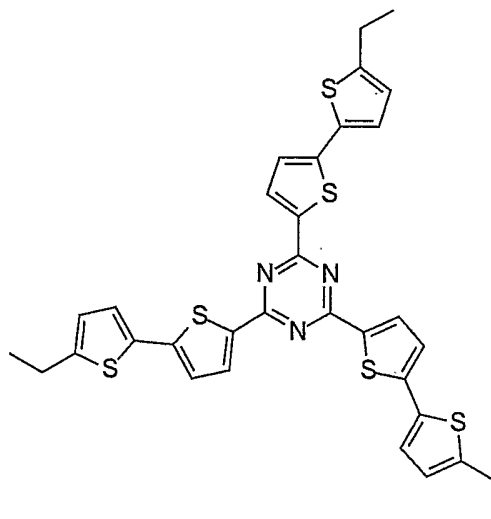


Verbindung (4) wurde durch Aryl-Aryl-Kupplung von 1,3,5-Tris[2-(5-bromo)-thiophen]benzen [4] mit 2-Tributylstannyl-(5"-ethyl)- 2,2':5',2"-terthiophen mittels Pd⁰-Katalysator in THF analog Literatur [5].

Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit n-Hexan/CH₂Cl₂ (1:1) als Eluent (R_f = 0,8).

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).

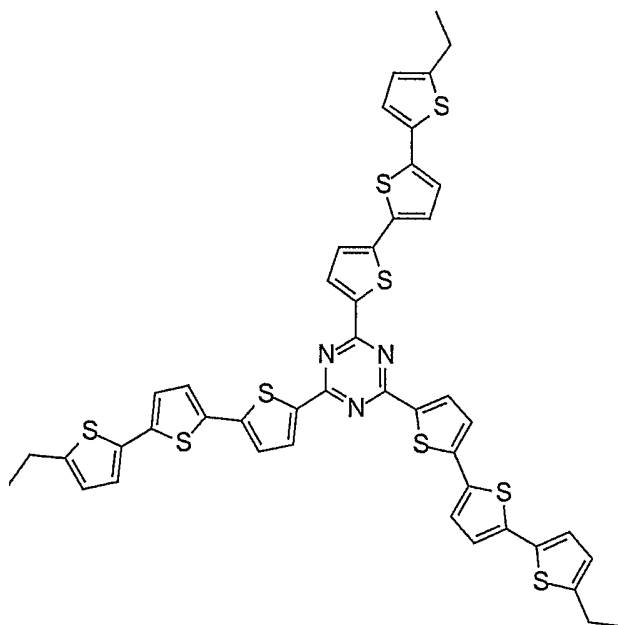
Beispiel 5: 2,4,6-Tris-[5-(5"-ethyl)- 2,2'-bithienyl]-1,3,5-triazin (5)



Verbindung (5) wurde durch nukleophile aromatische

- 5 Substitution von 2-[(5'-ethyl)-2,2'-bithienyl]-lithiumsalz mit Cyanurchlorid in THF dargestellt. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit n-Hexan / CH₂Cl₂ (1:1) als Eluent (R_f = 0,8).

- 10 Beispiel 6: 2,4,6-Tris-[5-(5''-ethyl)-2,2':5',2''-terthiophen]-1,3,5-triazin (6)



Verbindung (6) wurde durch nukleophile aromatische Substitution von 2-[(5''-ethyl)-2,2':5',2''-terthienyl]-lithiumsalz mit Cyanurchlorid in THF dargestellt. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit
5 n-Hexan / CH₂Cl₂ (1:1) als Eluent (R_f = 0,75).

Beispiel 7: Herstellung einer Substratlösung

Als Lösungsmittel zur Schichtpräparation eignen sich
10 prinzipiell alle organischen Lösungsmittel, deren Siedepunkt kleiner als die Zersetzungstemperatur der Verbindungen 1 - 6 ist und in denen diese eine Löslichkeit von mindestens 0,1 Masseprozent haben, z. B. Chloroform, Dichlormethan, THF, Aceton, Cyclohexanon, Ethylacetat, Toluol, Kresol, γ -
15 Butyrolacton, NMP, DMF.

100 mg einer unter Beispiel 1 - 6 beschriebenen Verbindung wurden in 10 g Chloroform gelöst, indem die Mischung beider Komponenten in einem abgeschlossenen Probenglas auf einer
20 Rüttelapparatur für 1 Stunde geschüttelt wurde. Anschließend wurde die Lösung mittels einer Druckfiltration in ein ausgedampftes Probenglas (Filtergröße 0,2 μ m) partikelfrei gemacht.

25 Beispiel 8: Filmpräparation (Schleudertechnik)

Auf ein geeignetes Substrat, auf dem zuvor Transistoren und/oder Schaltungsstrukturen definiert wurden (z.B. Si-Wafer, Glas oder flexible Folie) wurde eine wie unter
30 Beispiel 7 präparierte Lösung aufgeschleudert (1000 - 5000 rpm, 20s, Stickstoffatmosphäre). Anschließend wurde das Substrat für 2 Minuten bei 80°C unter Schutzgas getrocknet.

Beispiel 9: Filmpräparation (Aufdampfen)

35 Eine Verbindung (Beispiele 1 - 6) wurde unter Hochvakuum (10^{-6} - 10^{-7} torr) mittels Verdampfer auf ein Substrat, wie

unter Bsp. 15, gedampft. Die Verdampfungszeiten und Substrattemperaturen richteten sich hierbei nach den Eigenschaften der Verbindungen und der gewünschten Schichtdicke.

5

Beispiel 10: Filmpräparation (Drucken)

Auf ein geeignetes Substrat wird eine, wie unter Beispiel 7 präparierte Lösung mit entsprechenden Additiven, mittels geeigneter Schablone in einer Siebdruckmaschine gedruckt und anschließend bei 80°C getrocknet.

10

Beispiel 11: Messung der Ladungsträger-Beweglichkeiten

Ein wie unter Bsp. 8 - 10 prozessierter Feldeffekttransistor, bestehend aus Gate-Elektrode, Gate-Dielektrikum, und Metall oder Polymer-Source- und Drain-Kontakten wird auf einem analytischen Prober mittels Metallspitzen kontaktiert. Unter Verwendung eines elektrischen Parameter-Messgerätes (z.B. Agilent 4156) wird eine Transistorkennlinie gemessen. Aus den Kennlinien wird die Ladungsträgerbeweglichkeit berechnet. Für Verbindungen der Beispiele 1 - 6 wurden Ladungsträgerbeweglichkeiten von etwa 10^{-2} bis über 10^{-1} cm^2/Vs bestimmt, welche in Tabelle 1 dargestellt sind.

20

25

Tabelle 1: Ladungsträgermobilitäten der Beispiele 1-6.

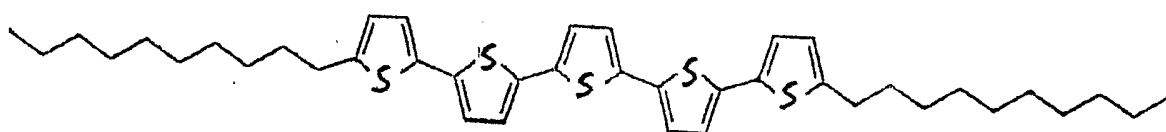
Verbindung	Filmpräparation	$\mu[\text{cm}^2 / \text{Vs}]$	Filmpräparation	$\mu[\text{cm}^2 / \text{Vs}]$
1	Bsp. 8	0,04	Bsp. 9	0,3
2	Bsp. 8	0,0005	Bsp. 9	0,006
3	Bsp. 8	0,02	Bsp. 9	0,1
4	Bsp. 8	0,05	Bsp. 9	0,4
5	Bsp. 8	0,01	Bsp. 9	0,09
6	Bsp. 8	0,05	Bsp. 9	0,15

Tabelle 1 zeigt, dass die Ladungsträgerbeweglichkeit der Verbindung (2) deutlich geringer ist als die der erfindungsgemäßen Verbindungen. Überdies wurde beobachtet, dass Feldeffekttransistoren und andere „Devices“ innerhalb von Stunden degradieren und eine nur geringe Redox-Stabilität aufweisen, während die Feldeffekttransistoren und Devices mit den erfindungsgemäßen Verbindungen über Wochen stabil sind.

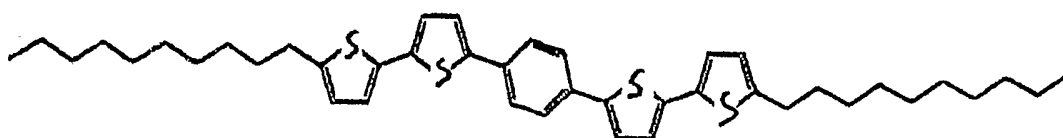
Beispiel 12

Um die erfindungsgemäße Eignung von oktapolaren Verbindungen mit μ ungleich 0 zu demonstrieren, wurden die oben beschriebenen Versuche zur Bestimmung der Ladungsträgerbeweglichkeit auf Feldeffekttransistoren mit folgenden Modellverbindungen wiederholt, wobei die Filmpräparation gemäß Beispiel 9 erfolgte:

Dec-5T-Dec (lineare Verbindung aus Decyl, 5 Thiophenringen und Decyl in dieser Reihenfolge):



Dec-2T-Ph-2T-Dec (lineare Verbindung aus Decyl, 2 Thiophenringen, Phenyl, 2 Thiophenringen, Decyl in dieser Reihenfolge):



Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

5	μ [cm^2/Vs]
Dec-5T-Dec:	0,5
Dec-2T-Ph-2T-Dec:	0,3

Es konnte so gezeigt werden, dass auch eine Konjugation über
10 Phenylringe hinweg die Ladungsträgermobilität in Transistoren
nicht negativ gegenüber entsprechenden Verbindungen mit einem
Thiophen anstelle des Phenylrings beeinflusst.

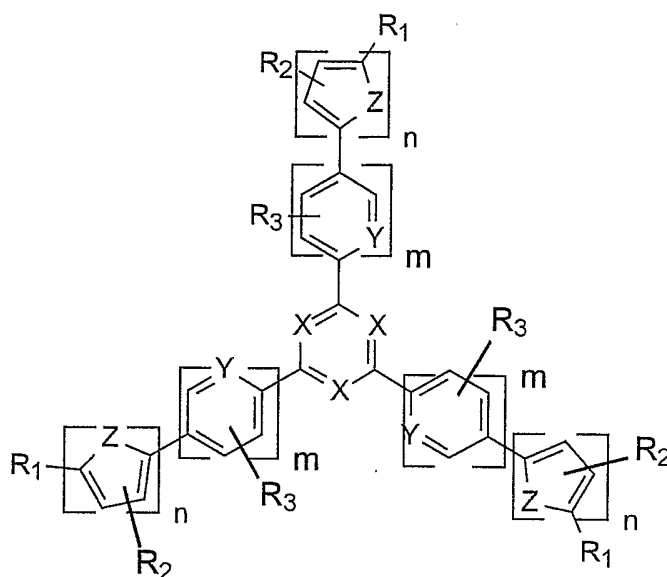
15

Literatur:

- [1] D. J. Gundlach, C. C. Kuo, S. F. Nelson, and T. N. Jackson 57th Annual Device Research Conference Digest; S. 164-165, Juni 1999.
5 H.E.Katz et al. Nature, Vol. 404, 2000, 478.
- [2] P. Bäuerle et al, Synthetic Metals, 101, 1999, 544; Adv. Mater. 4, 1992, 102.
- [3] Z. Boa et al, Macromol. Symp. 2000, 1180.
10 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.

Patentansprüche

1. Oktupolare Verbindungen der nachfolgenden allgemeinen
 5 Formel, wobei die oktopolaren Moleküle in Form von Stapeln
 oder Molekülclustern vorliegen:



- 10 wobei für X gilt: CH oder N;
 wobei für Y gilt: CH oder N;
 wobei für Z gilt: O, S oder N-R, wobei R = H, Alkyl oder
 Aryl sein kann;

wobei für n gilt: $n = 2 - 6$;

15 wobei für m gilt: $m = 0 - 6$;

für R_1 gilt: n-Alkyl, sec-Alkyl, tert-Alkyl, Fluoralkyl,
 und/oder Perfluoralkyl;

20 für R_2 gilt: H, Halogen, n-Alkyl, sec-Alkyl, tert-Alkyl,
 Cycloalkyl, Fluoralkyl, Perfluoralkyl, Aryl, Fluoraryl,
 Perfluoraryl, Alkoxy, Fluoralkoxy, Aryloxy, Fluoraryloxy,
 Perfluoralkoxy und/oder Perfluoraryloxy;

für R_3 gilt: H, Halogen, n-Alkyl, sec-Alkyl, tert-Alkyl,
 Cycloalkyl, Fluoralkyl, Perfluoralkyl, Aryl, Fluoraryl,

Perfluoraryl, Alkoxy, Fluoralkoxy, Aryloxy, Fluoraryloxy,
Perfluoralkoxy und/oder Perfluoraryloxy.

2. Verbindungen nach Anspruch 1,

5 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
 dass $m = 0$ ist.

3. Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2,

10 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
 dass $n = 3 - 6$.

4. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 3,

15 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
 dass $Z = S$ ist.

5. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 - 5,

20 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
 dass R_1 ein n-Alkyl-, n-Fluoralkyl- und/oder
 n-Perfluoralkylrest ist.

6. Verbindungen nach Anspruch 5,

25 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
 dass R_1 1 - 18, bevorzugter 2 - 8, Kohlenstoffatome
 aufweist.

7. Verbindungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

30 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
 dass R_2 ein H, Alkyl-, Fluoralkyl- und/oder
 Perfluoralkylrest ist.

8. Verbindungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

35 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
 dass R_2 ein n-Alkyl-, n-Fluoralkyl- und/oder
 n-Perfluoralkylrest ist.

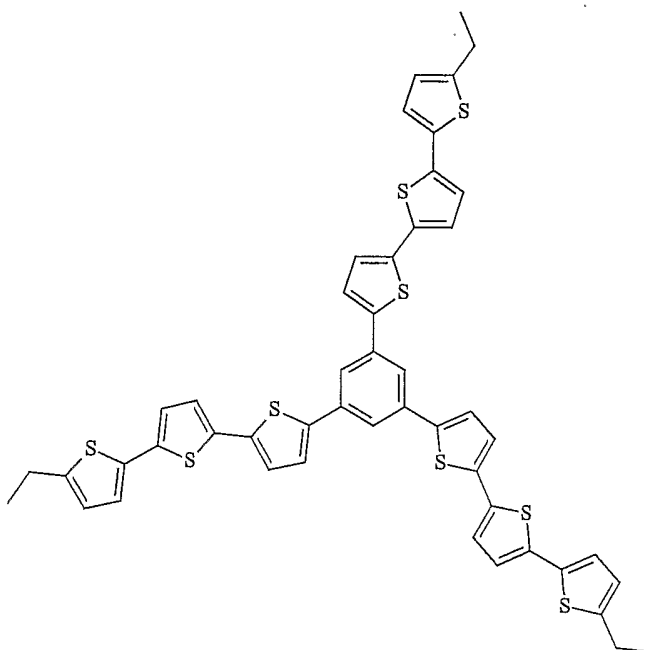
9. Verbindungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,

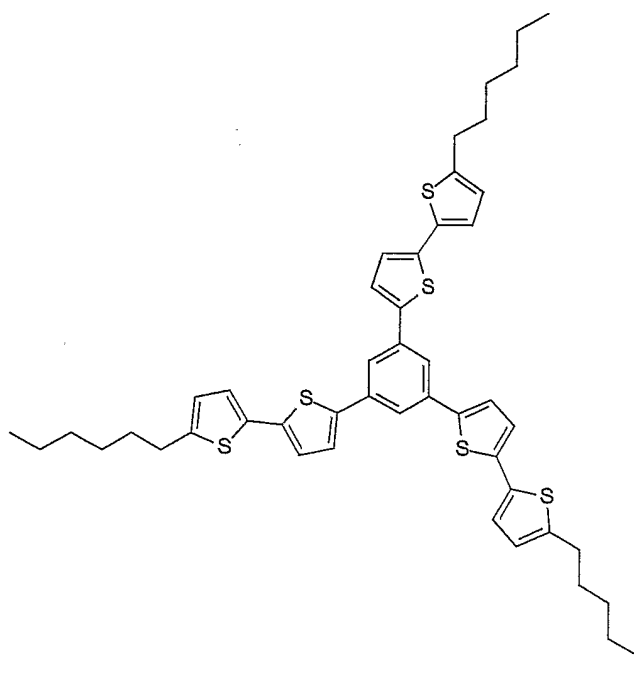
dass R_2 1 - 18 Kohlenstoffatome, bevorzugter 2 - 8 Kohlenstoffatome, aufweist.

10. Verbindungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
5 ausgewählt aus der nachfolgenden Gruppe:

1,3,5-Tris[5-(5"-ethyl)- 2,2':5',2"-terthiophen]benzen

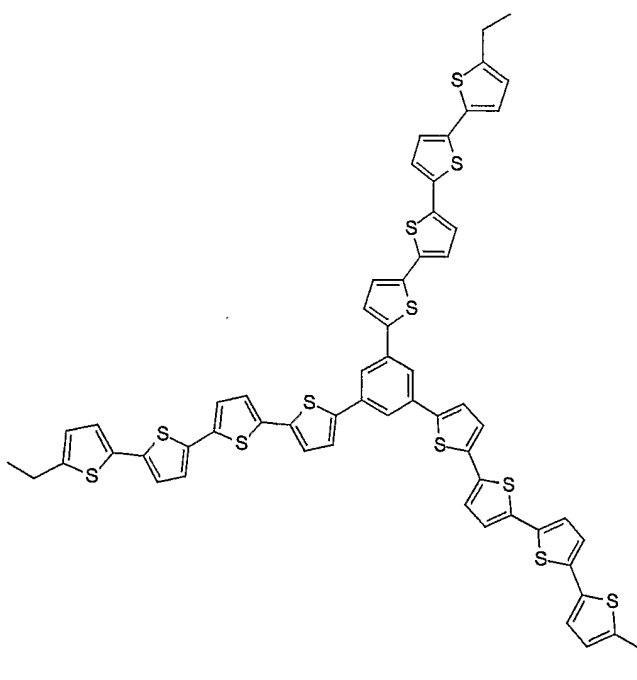


1,3,5-Tris[5-(5'-hexyl)-2,2'-bithienyl]-benzen



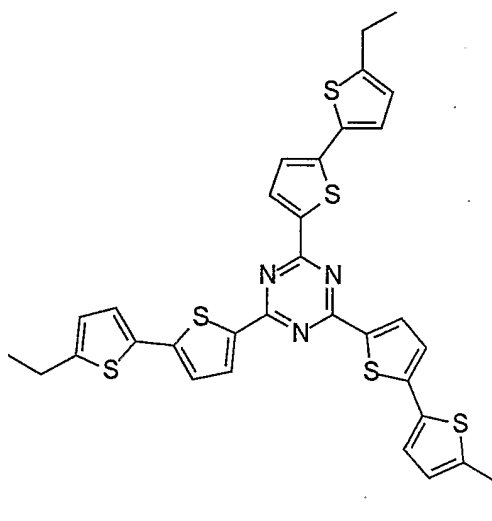
5

1,3,5-Tris[-(5''-ethyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-quartthiophen]
benzen



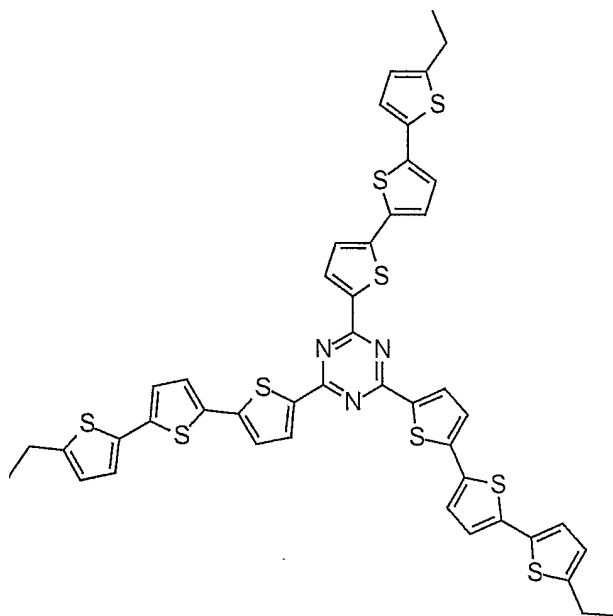
10

2,4,6-Tris-[5-(5'-ethyl)-2,2'-bithienyl]-1,3,5-triazin



5

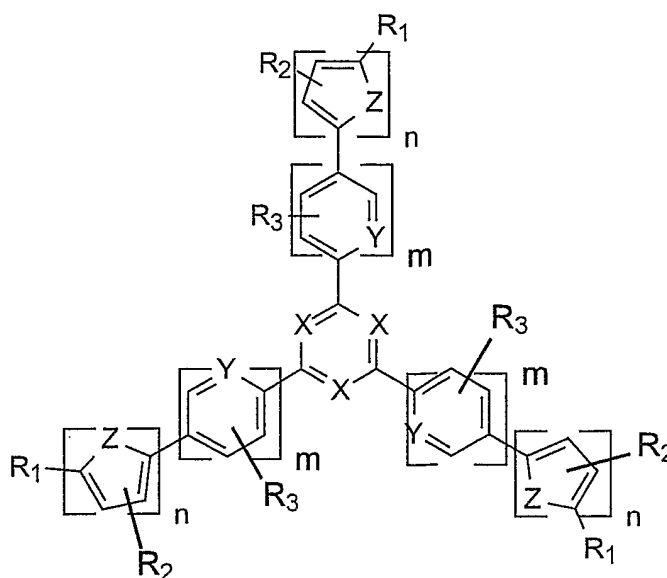
2,4,6-Tris-[5-(5''-ethyl)-2,2':5',2''-terthiophen]-1,3,5-triazin



10

11. Verwendung von oktapolaren Verbindungen der nachfolgenden allgemeinen Formel, wobei die oktapolaren Verbindungen in Form von Stapeln oder Molekülclustern vorliegen:

15



wobei für X gilt: CH oder N;

wobei für Y gilt: CH oder N;

wobei für Z gilt: O, S oder N-R, wobei R = H, Alkyl oder Aryl sein kann;

5 wobei für n gilt: $n = 2 - 6$;

wobei für m gilt: $m = 0 - 6$;

für R_1 gilt: n-Alkyl, sec-Alkyl, tert-Alkyl, Fluoralkyl und/oder Perfluoralkyl;

10 für R_2 gilt: H, Halogen, n-Alkyl, sec-Alkyl, tert-Alkyl, Cycloalkyl, Fluoralkyl, Perfluoralkyl, Aryl, Fluoraryl, Perfluoraryl, Alkoxy, Fluoralkoxy, Aryloxy, Fluoraryloxy, Perfluoralkoxy, Perfluoraryloxy;

15 für R_3 gilt: H, Halogen, n-Alkyl, sec-Alkyl, tert-Alkyl, Cycloalkyl, Fluoralkyl, Perfluoralkyl, Aryl, Fluoraryl, Perfluoraryl, Alkoxy, Fluoralkoxy, Aryloxy, Fluoraryloxy, Perfluoralkoxy, Perfluoraryloxy;

als organischer Halbleiter.

20

12. Verwendung nach Anspruch 11,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,

dass der Halbleiter ein p-Halbleiter oder n-Halbleiter ist.

25

13. Verwendung nach Anspruch 11 oder 12 in Transistoren.

14. Verwendung nach Anspruch 13 in Feldeffekt-Transistoren.

1/3

FIG 1A

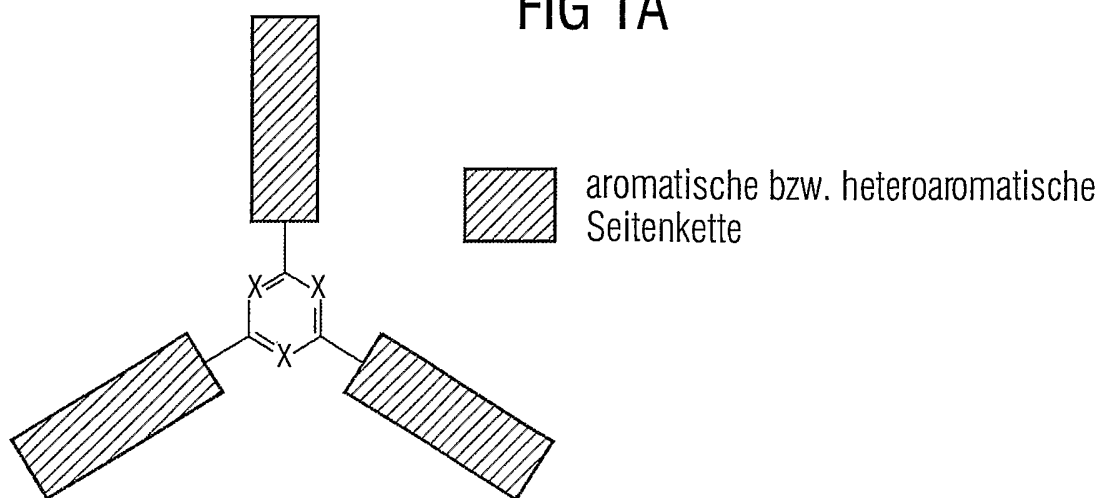
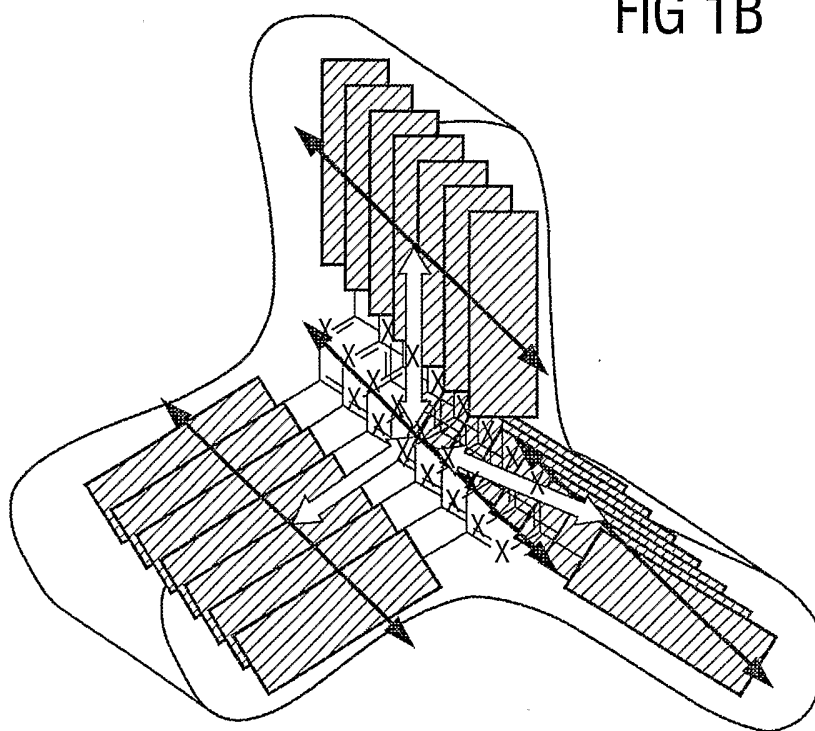


FIG 1B



↔ Mögliche Kanäle für Ladungstransport

↔ Wechselwirkungen der verschiedenen Molekülfragmente untereinander

FIG 2

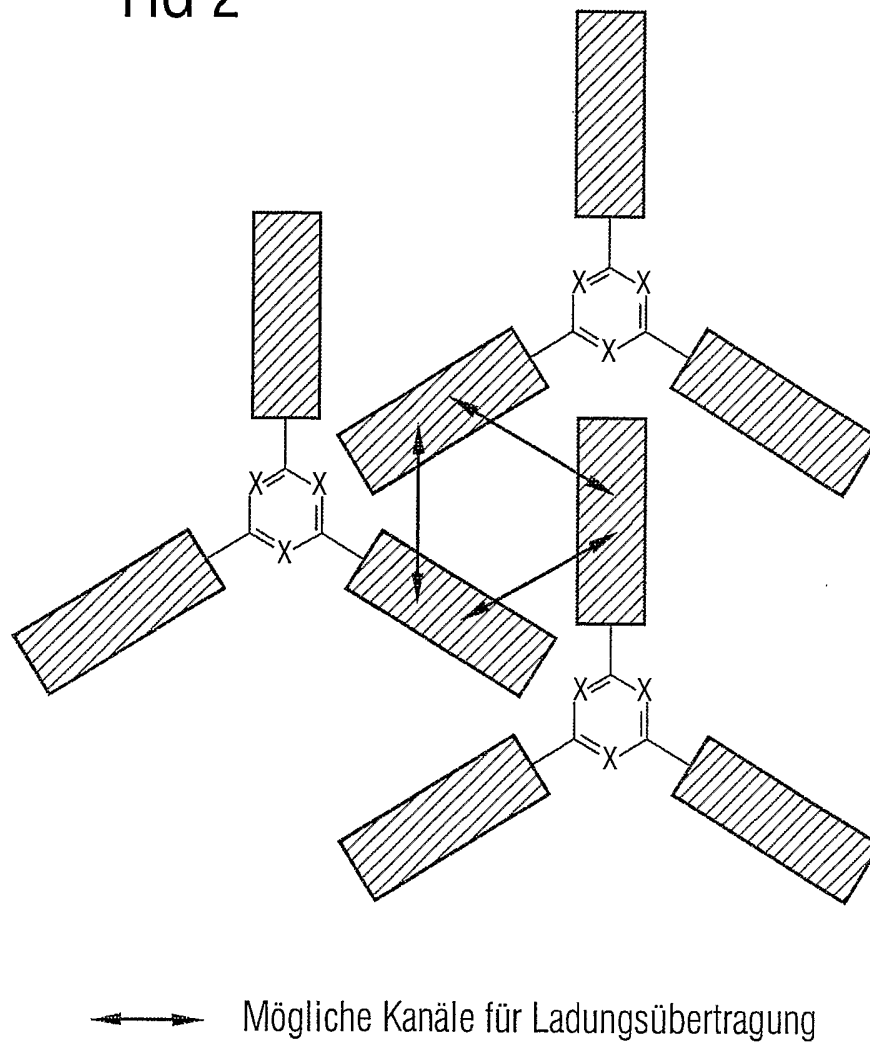


FIG 3A

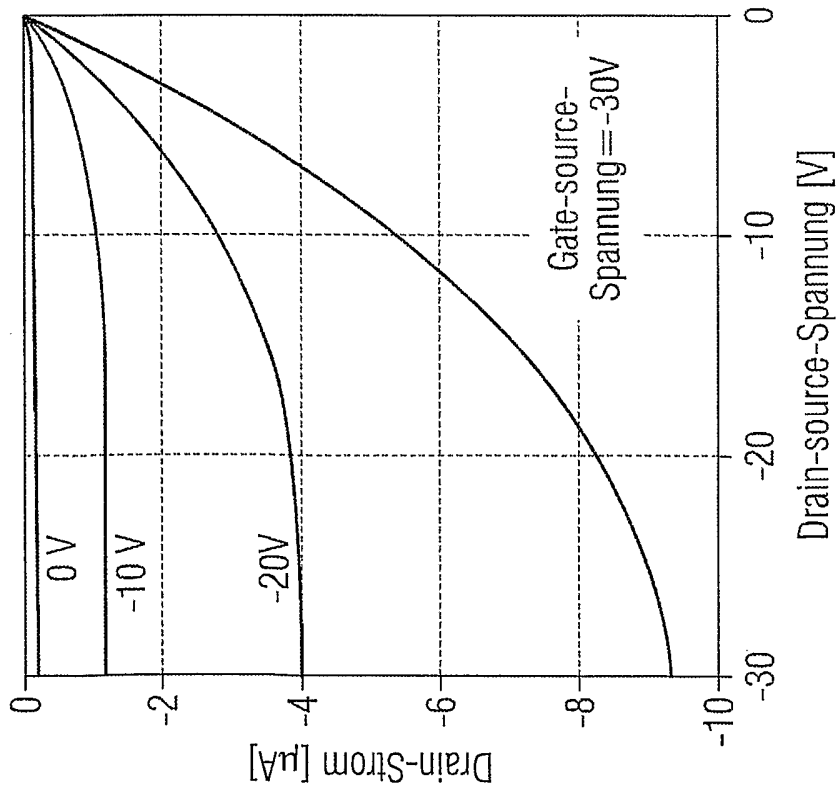


FIG 3B

