



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101356662 B

(45) 授权公告日 2014. 08. 06

(21) 申请号 200680046536. 0

(22) 申请日 2006. 12. 04

(30) 优先权数据

05111963. 4 2005. 12. 12 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2008. 06. 11

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2006/069281 2006. 12. 04

(87) PCT国际申请的公布数据

W02007/068618 EN 2007. 06. 21

(73) 专利权人 西巴控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

(72) 发明人 U·贝伦斯 F·比恩瓦尔德

H·J·柯纳

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 刘锴 韦欣华

(51) Int. Cl.

H01L 51/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

JP 04164037 A, 1992. 06. 09,

JP 2002275384 A, 2002. 09. 25,

LANE PAUL A ET AL.. Energy transfer and
excitation migration in a doped organic
semiconductor. 《THE INTERNATIONAL SOCIETY
FOR OPTICAL ENGINEERINGORGANIC LIGHT-EMITTING MATERIALS AND
DEVICES IX 2005》. 2005, 第 5937 卷 1-10.LI B ET AL.. Utilization of a PPP method
to study the structure and colour of
aromatics having symmetrically substituted
phenylethynyl groups. 《DYES AND PIGMENTS,
ELSEVIER APPLIED》. 2004, 第 62 卷 (第 3
期), 299-304.SHERAW ET AL.. Functionalized Penpacene
Active Layer Organic Thin-Film Transistors.
《ADVANCED MATERIALS》. 2003, 第 15 卷 (第 23
期), 2009-2011.

审查员 车晓璐

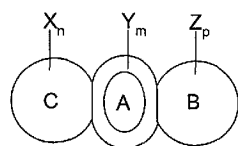
权利要求书17页 说明书35页 附图1页

(54) 发明名称

二(取代乙炔基)化合物和包含它们的半导体器件

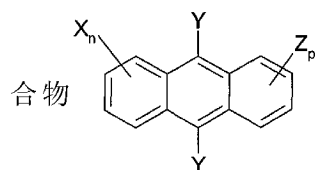
(57) 摘要

本发明涉及半导体器件,其包含式 I 化合物



和式 XXI 化

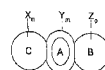
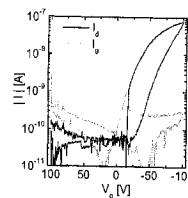
(I)



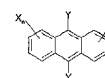
其中符

(XXI)

号具有说明书中定义的含义,本发明还涉及式 I
和 XXI 新的化合物,该化合物作为有机半导体在
制备电子器件中的用途,进一步的化合物和器件,
以及说明书中给出的其它实施方案。

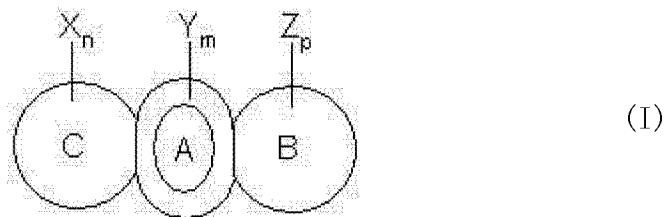


(I)



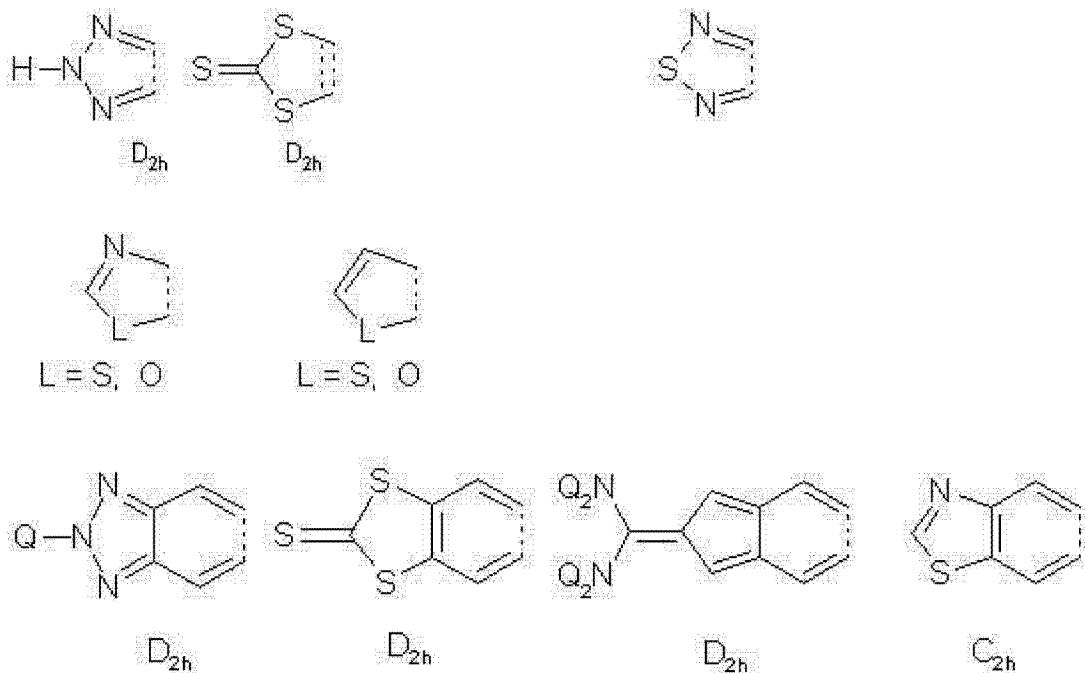
(XXI)

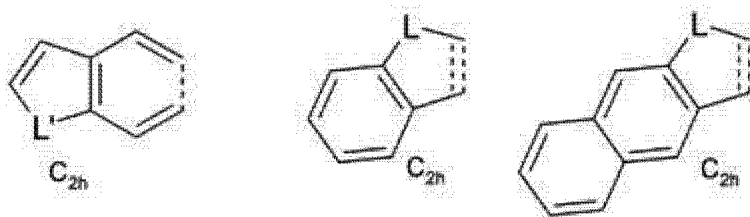
1. 一种半导体器件,所述器件包含二(取代乙炔基)化合物,该化合物具有含杂原子的三环或多环芳烃主链,其中构成所述主链的环分别通过不超过两个共用的环原子相互稠合,且邻接环的共用原子数目为共有侧边区域数目的两倍,前提是所述主链与乙炔基一起属于与 C_{2v} 混合的 C_{2h} 、 C_{2h} 、 D_{2h} 和 / 或 C_s 点群,所述化合物具有式 I



其中标记有 A 的环是具有 6 个原子的芳环;

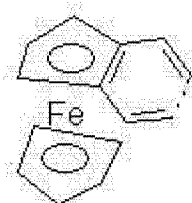
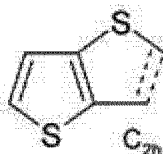
其中式 I 化合物中标记为 B 和 C 的环或环系统各自包含至少一个杂原子,且选自以下部分,其中虚线键标记与该分子的其余部分稠合的环或环系统的侧边:



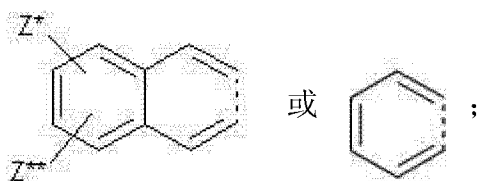


$L = O, NH, NQ, S$ 或 CQ_2

$L' = O, NH, NQ,$ 或 CQ_2



或环 C 选自前述的部分, 而环 B 具有式



在 Q 每次出现且各环相互独立时, Q 为氢或以下 X 或 Z 定义的可取代或取代的烃基、可取代或取代的烃基羰基或杂芳基;

Z^* 和 Z^{**} 互相独立, 选自 H; 可取代或取代的 C_1-C_{20} -烷基; 可取代或取代的 C_2-C_{20} -烯基; 可取代或取代的 C_2-C_{20} -炔基; 可取代或取代的 C_6-C_{14} -芳基; 可取代或取代的具有 5 至 14 个环原子的杂芳基; 可取代或取代的 C_6-C_{14} -芳基- C_1-C_{20} -烷基; 可取代或取代的杂芳基- C_1-C_{20} -烷基, 其中所述杂芳基具有 5 至 14 个环原子; 可取代或取代的二茂铁基; 可取代或取代的 C_1-C_{20} -烷酰基; 卤素; 可取代或取代的 C_1-C_{20} -烷氧基; C_3-C_{20} -链烯氧基; C_3-C_{20} -炔氧基; 可取代或取代的 C_1-C_{20} -烷硫基; C_3-C_{20} -烯硫基; C_3-C_{20} -炔硫基; 羧基; 可取代或取代的 C_1-C_{20} -烷氧基-羰基; 可取代或取代的苯基- C_1-C_{20} -烷氧基-羰基; 氨基; N-单或 N, N-二- $(C_1-C_{20}$ -烷基, C_1-C_{20} -烷酰基和 / 或苯基- C_1-C_{20} -烷基)-氨基; 氰基; 氨基甲酰基; N-单或 N, N-二- $(C_1-C_{20}$ -烷基; C_1-C_{20} -烷酰基和 / 或苯基- C_1-C_{20} -烷基)-氨基甲酰基和氨基磺酰基;

n 表示取代基 X 的数目, m 表示取代基 Y 的数目, 且 p 表示取代基 Z 的数目, 其中

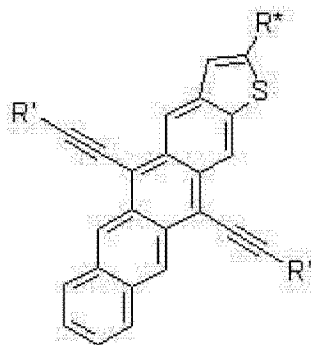
n 和 p 各自为 0 至 4, 且 m 为 0 至 2, 其前提是 m、n 和 p 的总和至少为 2;

存在于式 I 中的 X、Y 和 Z 中的两个为取代的乙炔基, 所述取代的乙炔基被选自以下的取代基取代: 可取代或取代的含有至多到 40 个碳原子的烃基; 可取代或取代的含有至多到 40 个碳原子的烃氧基; 含有至多到 40 个碳原子的烃硫基; 可取代或取代的杂芳基;

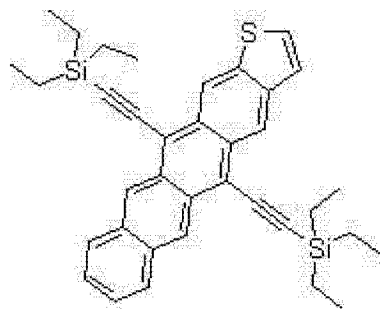
无取代或取代的杂芳氧基；无取代或取代的杂芳硫基；氰基；氨基甲酰基；取代的氨基；卤代 $-C_1-C_8-$ 烷基；以及取代的甲硅烷基；

其余的 X、Y 和 / 或 Z 选自无取代或取代的 $C_1-C_{20}-$ 烷基；无取代或取代的 $C_2-C_{20}-$ 烯基；除了上述取代的乙炔基之外的无取代或取代的 $C_2-C_{20}-$ 炔基；无取代或取代的 $C_6-C_{14}-$ 芳基；无取代或取代的具有 5 至 14 个环原子的杂芳基；无取代或取代的 $C_6-C_{14}-$ 芳基 $-C_1-C_{20}-$ 烷基；无取代或取代的杂芳基 $-C_1-C_{20}-$ 烷基，其中所述杂芳基具有 5 至 14 个环原子；无取代或取代的二茂铁基；无取代或取代的 $C_1-C_{20}-$ 烷酰基；卤素；无取代或取代的 $C_1-C_{20}-$ 烷氧基； $C_3-C_{20}-$ 烯氧基； $C_3-C_{20}-$ 炔氧基；无取代或取代的 $C_1-C_{20}-$ 烷硫基； $C_3-C_{20}-$ 烯硫基； $C_3-C_{20}-$ 炔硫基；羧基；无取代或取代的 $C_1-C_{20}-$ 烷氧基-羰基；无取代或取代的苯基 $-C_1-C_{20}-$ 烷氧基-羰基；氨基；N-单- $(C_1-C_{20}-$ 烷基)-氨基；N,N-二- $(C_1-C_{20}-$ 烷基)-氨基； $C_1-C_{20}-$ 烷酰基氨基；苯基 $-(C_1-C_{20}-$ 烷基)-氨基；氰基；氨基甲酰基；N-单- $(C_1-C_{20}-$ 烷基)-氨基甲酰基；N,N-二- $(C_1-C_{20}-$ 烷基)-氨基甲酰基； $C_1-C_{20}-$ 烷酰基-氨基甲酰基；苯基 $-(C_1-C_{20}-$ 烷基)-氨基甲酰基；氨磺酰基；N-单- $(C_1-C_{20}-$ 烷基)-氨磺酰基；N,N-二- $(C_1-C_{20}-$ 烷基)-氨磺酰基； $C_1-C_{20}-$ 烷酰基-氨磺酰基；苯基 $-(C_1-C_{20}-$ 烷基)-氨磺酰基；

或二（取代乙炔基）化合物为选自式 V 或 VI 那些化合物的化合物



(V)

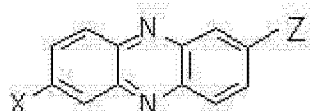


(VI),

或为式 I* 或 I** 的化合物，



I*



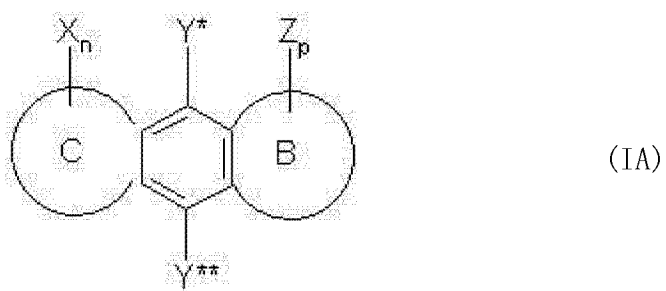
I**

其中各 R' 独立选自 $C_1-C_{20}-$ 烷基、苯甲基、 C_1-C_{12} 全氟烷基、 C_1-C_{12} 全氟烷酰基、氟代苯基，以及 SiR_3 ，其中 R 独立为 C_1-C_6 烷氧基；

R* 为氢或 R'；和

X 和 Z 为上述定义的取代的乙炔基。

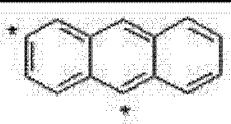
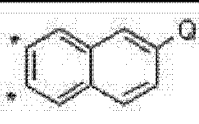
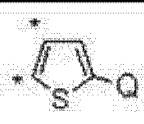
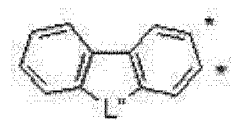
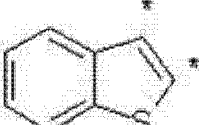
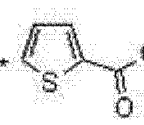
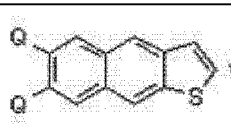
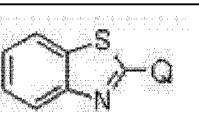
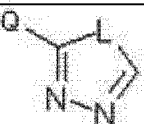
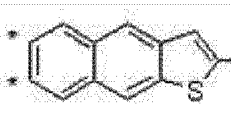
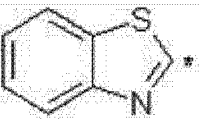
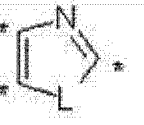
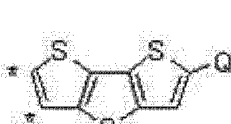
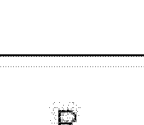
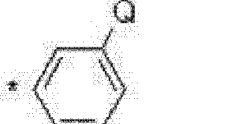
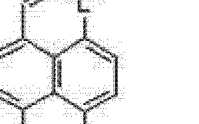
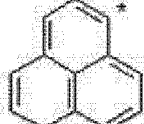
2. 根据权利要求 1 所述的半导体器件，其中所述式 I 化合物为式 IA 的一种，



其中

X、Z 和标记 C 和 B 的环、n 和 p 如式 I 化合物所定义,且 Y* 和 Y** 独立选自权利要求 1 中所定义的取代的乙炔基,所述化合物满足权利要求 1 中给出的式 I 化合物的点群和环结合标准。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的半导体器件,其中式 I 化合物中各 Y 或式 IA 化合物中 Y* 和 Y** 相互独立,选自下列表中给出的部分,

二茂铁基

其中星号标记通过其中之一相应部分与乙炔基部分结合的原子,且 Q 同权利要求 1 中所定义;

L 为 O、S、NQ;

L' 为 0 或 S ;

L' ' 为 O、S、NQ、CQ₂、SiQ₂ ;

R 独立为 C₁-C₆- 烷基 ;

R' ' 独立为 H 或 C₁-C₆- 烷基 ;

其中前表中给出的苯基、萘基、蒽基或杂芳基部分的取代基选自下面定义的取代的甲硅烷基[#] ; 甲酰基 ; C₁-C₂₀- 烷基[#] ; C₂-C₂₀- 烯基[#] ; C₂-C₂₀- 炔基[#] ; C₆-C₁₂- 芳基[#] ; C₆-C₁₂- 芳基 - C₁-C₂₀- 烷基[#] ; 带有 5 至 14 个环原子的杂芳基[#] ; 杂芳基 - C₁-C₂₀- 烷基[#] , 其中杂芳基具有 5 至 14 个环原子 ; 卤代 - C₁-C₂₀- 烷基[#] ; C₁-C₂₀- 烷酰基[#] ; 卤代 - C₁-C₂₀- 烷基羰基 ; 卤素 ; 羟基 ; C₁-C₂₀- 烷氧基 ; C₃-C₂₀- 链烯氧基 ; C₃-C₂₀- 炔氧基 ; C₁-C₂₀- 烷硫基 ; C₃-C₂₀- 烯硫基 ; C₃-C₂₀- 炔硫基 ; 羧基 ; C₁-C₂₀- 烷氧基 - 羰基[#] ; 苯基 - C₁-C₂₀- 烷氧基 - 羰基[#] ; 氨基 ; N- 单或 N, N- 二 - (C₁-C₂₀- 烷基、C₁-C₂₀- 烷酰基和 / 或苯基 - C₁-C₂₀- 烷基) - 氨基 ; 氰基 ; 氨基甲酰基 ; N- 单或 N, N- 二 - (C₁-C₂₀- 烷基、C₁-C₂₀- 烷酰基和 / 或苯基 - C₁-C₇- 烷基) - 氨基甲酰基 ; 硝基和氨磺酰基, 其中标记有双十字 (#) 的取代基与碳原子或与氮原子结合 ;

其中所述取代的甲硅烷基是被两个或三个部分取代的甲硅烷基, 所述部分选自 C₁-C₂₀- 烷基、C₁-C₂₀- 烷氧基和苯基 - 或萘基 - C₁-C₂₀- 烷基 ;

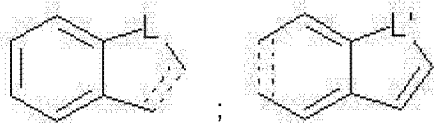
X 和 Z 彼此独立, 如果 n 不为 0, 则 X 选自无取代或取代的 C₁-C₂₀- 烷基、无取代或取代的 C₂-C₂₀- 烯基、无取代或取代的 C₂-C₂₀- 炔基 ; 无取代或取代的 C₆-C₁₄- 芳基 ; 带有 5 至 14 个环原子的无取代或取代的杂芳基 ; 无取代或取代的 C₆-C₁₄- 芳基 - C₁-C₂₀- 烷基 ; 无取代或取代的杂芳基 - C₁-C₂₀- 烷基, 其中所述杂芳基具有 5 至 14 个环原子 ; 无取代或取代的二茂铁基、无取代或取代的 C₁-C₂₀- 烷酰基、卤素、无取代或取代的 C₁-C₂₀- 烷氧基、C₃-C₂₀- 链烯氧基、C₃-C₂₀- 炔氧基、无取代或取代的 C₁-C₂₀- 烷硫基、C₃-C₂₀- 烯硫基、C₃-C₂₀- 炔硫基、羧基、无取代或取代的 C₁-C₂₀- 烷氧基 - 羰基、无取代或取代的苯基 - C₁-C₂₀- 烷氧基 - 羰基、氨基、N- 单 - 或 N, N- 二 - (C₁-C₂₀- 烷基、C₁-C₂₀- 烷酰基和 / 或苯基 - C₁-C₂₀- 烷基) - 氨基、氰基、氨基甲酰基、N- 单 - 或 N, N- 二 - (C₁-C₂₀- 烷基、C₁-C₂₀- 烷酰基和 / 或苯基 - C₁-C₂₀- 烷基) - 氨基甲酰基和氨磺酰基, 其中在提及取代形式的每种情况中, 所述取代基选自上述作为苯基、萘基、蒽基或杂芳基的取代基提及的那些 ; 和

如果 p 不为 0, 则 Z 选自无取代或取代的 C₁-C₂₀- 烷基、无取代或取代的 C₂-C₂₀- 烯基、无取代或取代的 C₂-C₂₀- 炔基 ; 无取代或取代的 C₆-C₁₄- 芳基 ; 带有 5 至 14 个环原子的无取代或取代的杂芳基 ; 无取代或取代的 C₆-C₁₄- 芳基 - C₁-C₂₀- 烷基 ; 无取代或取代的杂芳基 - C₁-C₂₀- 烷基, 其中所述杂芳基具有 5 至 14 个环原子 ; 无取代或取代的二茂铁基、无取代或取代的 C₁-C₂₀- 烷酰基、卤素、无取代或取代的 C₁-C₂₀- 烷氧基、C₃-C₂₀- 链烯氧基、C₃-C₂₀- 炔氧基、无取代或取代的 C₁-C₂₀- 烷硫基、C₃-C₂₀- 烯硫基、C₃-C₂₀- 炔硫基、羧基、无取代或取代的 C₁-C₂₀- 烷氧基 - 羰基、无取代或取代的苯基 - C₁-C₂₀- 烷氧基 - 羰基、氨基、N- 单 - 或 N, N- 二 - (C₁-C₂₀- 烷基、C₁-C₂₀- 烷酰基和 / 或苯基 - C₁-C₂₀- 烷基) - 氨基、氰基、氨基甲酰基、N- 单 - 或 N, N- 二 - (C₁-C₂₀- 烷基、C₁-C₂₀- 烷酰基和 / 或苯基 - C₁-C₂₀- 烷基) - 氨基甲酰基和氨磺酰基, 其中在提及取代形式的每种情况中, 所述取代基选自上述作为苯基、萘基、蒽基或杂芳基的取代基提及的那些 ; 以及

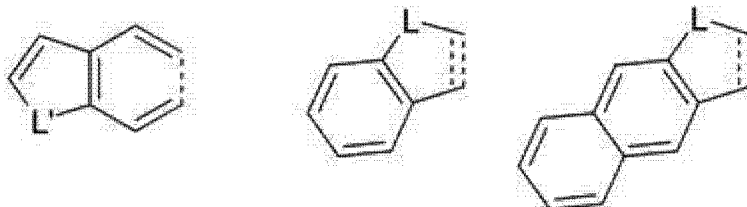
n 和 p 各自为 0 至 2。

4. 根据权利要求 1 所述的半导体器件, 其中在式 I 化合物中, 环 B 和 C 各自任选被取

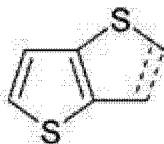
代, 并是选自以下部分的环, 其中虚线键标记与式 I 或 IA 的中心环 A 稠合的环或环系统的侧边:



$L = S, NQ, O$ $L' = NQ, O$



$L' = O \text{ 或 } NQ$ $L = O, NQ \text{ 或 } S$

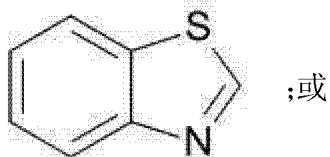
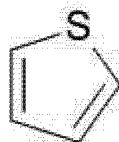


或环 B 或 C 之一选自前述部分, 另一个具有式

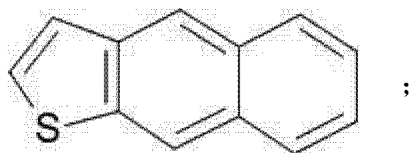


在 Q 每次出现且各环相互独立时, Q 为氢、 C_1-C_{20} -烷基、苯基- C_1-C_{20} -烷基、 C_1-C_{20} -烷基苯基- C_1-C_{20} -烷基或卤代- C_1-C_{20} -烷基羰基;

Y 或 Y* 和 Y** 相互独立, 选自取代的乙炔基, 其中取代基选自 C_1-C_{20} -烷基; 无取代或 C_1-C_{20} -烷基取代的苯基; 卤代苯基、萘基、蒽基、三(C_1-C_{20} -烷基)-甲硅烷基和选自下式部分的部分, 所述部分可以为无取代或被 C_1-C_{20} -烷基、苯基或萘基取代:



;或

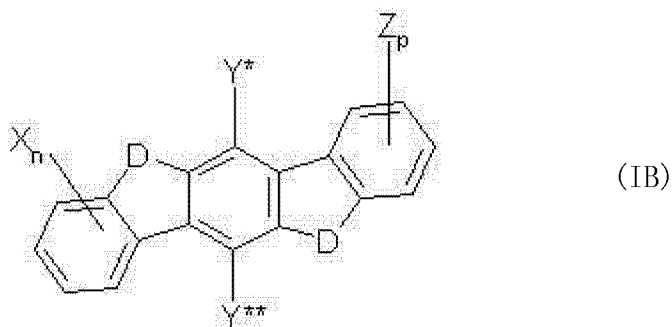


X 和 Z 彼此独立, 如果 n 不为 0, 则 X 选自 C_1-C_{20} -烷基; 苯基; C_1-C_{20} -烷基取代的苯基; 萘基; 苯基-或萘基- C_1-C_{20} -烷基; 和卤代 C_1-C_{20} -烷基羰基; 和

如果 p 不为 0, 则 Z 选自 C_1-C_{20} -烷基; 苯基; C_1-C_{20} -烷基取代的苯基; 萘基; 苯基-或萘基- C_1-C_{20} -烷基; 和卤代 C_1-C_{20} -烷基羰基;

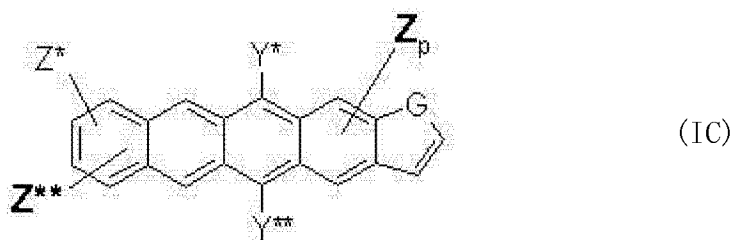
n 和 p 相互独立, 为 0、1 或 2, m 为 2。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的半导体器件, 其中式 I 或 IA 化合物为式 IB,



其中各 D 为选自 NH 或 S 或 O 的杂原子; X、Z、n 和 p 如式 I 或式 IA 化合物所定义; 以及 Y^* 和 Y^{**} 独立选自取代的乙炔基, 所述化合物也满足根据权利要求 1 中给出的式 I 化合物或式 IC 化合物的点群和环结合标准,

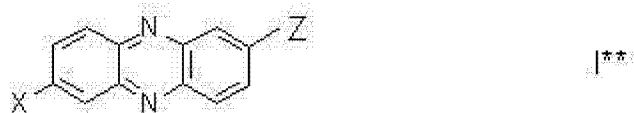
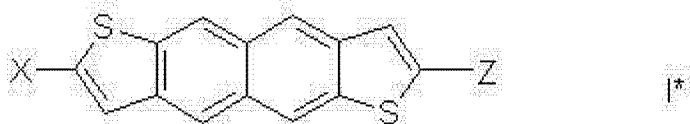
(IC)



其中 G 为 0 或 NQ; X、Z、Z*、Z**、n 和 p 如式 I 化合物所定义; 以及 Y^* 和 Y^{**} 独立选自取代的乙炔基, 所述化合物也满足上面给出的式 I 化合物的点群和环结合标准。

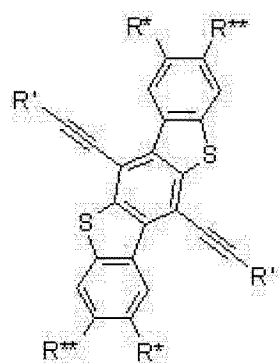
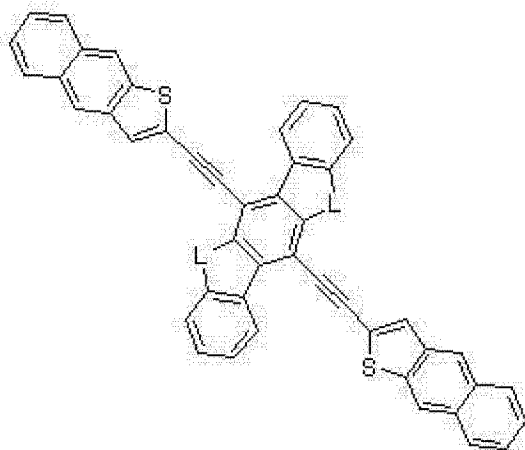
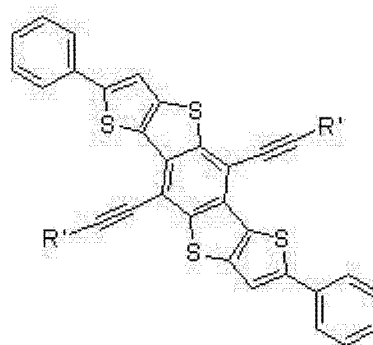
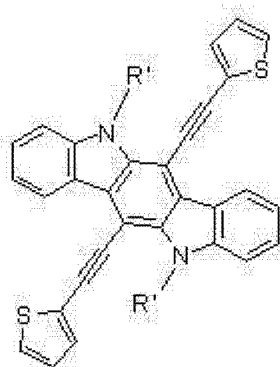
6. 根据权利要求 1 或 2 所述的半导体器件, 其中所述式 I 或 IA 化合物具有 C_{2h} 点对称; 或所述式 I 或式 IA 化合物具有 D_{2h} 点对称; 或其中所述式 I 或 IA 化合物具有 C_s 对称。

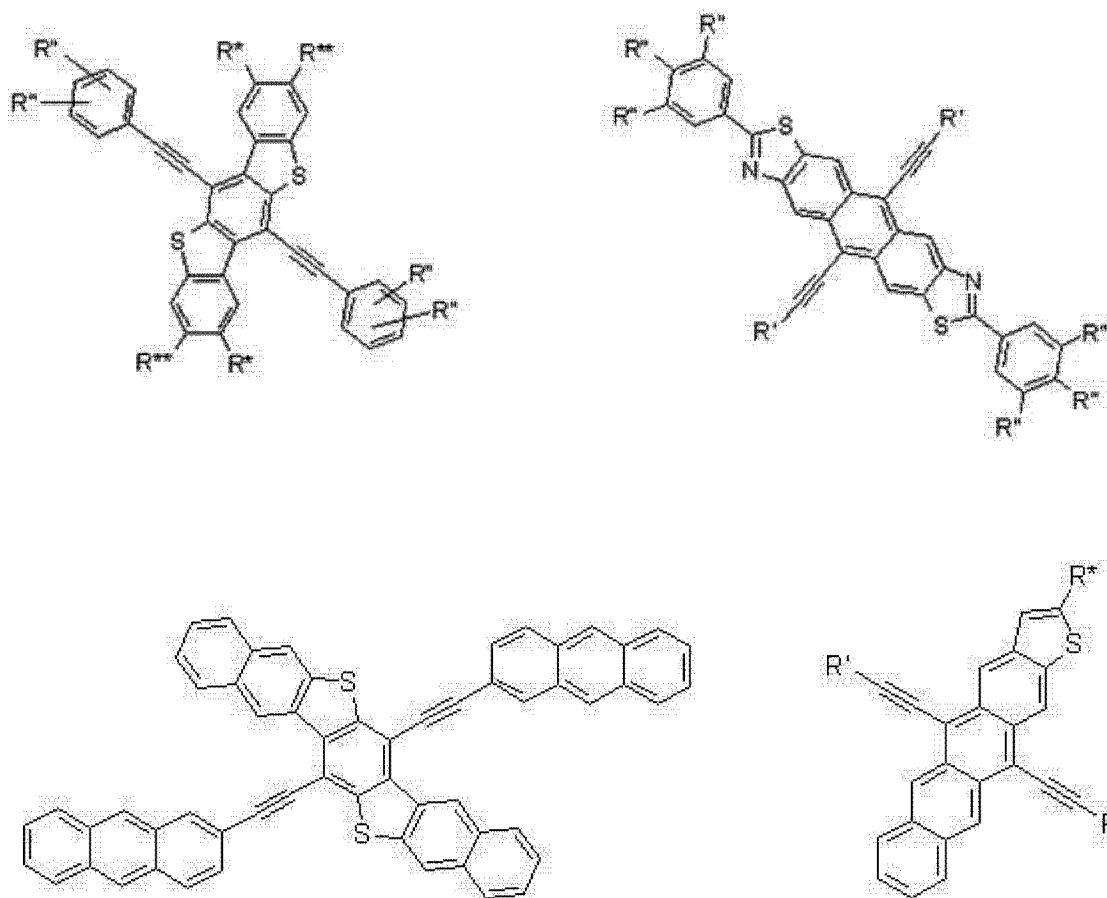
7. 根据权利要求 1 所述的半导体器件, 其中所述式 I 化合物为式 I^* 或 I^{**} 化合物,



其中 X 和 Z 为取代的乙炔基,其定义同在权利要求 1 中式 I 化合物或在权利要求 3 中 Y 的定义。

8. 根据权利要求 1 所述的半导体器件,其中所述式 I 化合物是选自下式那些化合物的化合物:



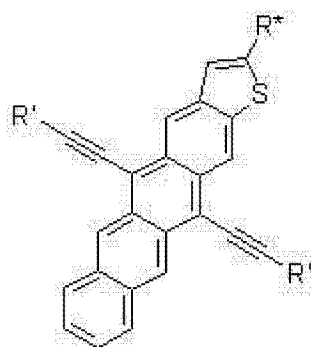


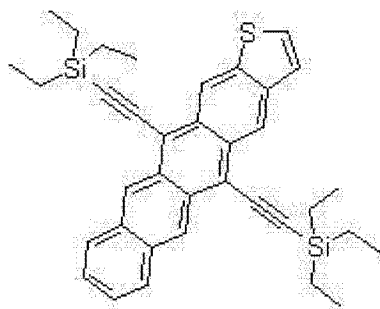
其中各 R' 独立选自 C_1-C_{20} -烷基、苯甲基、 C_1-C_{12} 全氟烷基、 C_1-C_{12} 全氟烷酰基、氟代苯基以及 SiR_3 , 其中 R 独立为 C_1-C_6 烷基或 C_1-C_6 烷氧基;

R' 、 R^* 和 R^{**} 独立为氢或 R' ; 和

L 为 O 或 S 。

9. 根据权利要求 1 所述的半导体器件, 其中所述式 I 化合物是选自下式那些化合物的化合物:





其中各 R' 独立选自 C_1-C_{20} -烷基、苯甲基、 C_1-C_{12} 全氟烷基、 C_1-C_{12} 全氟烷酰基、氟代苯基以及 SiR_3 , 其中 R 独立为 C_1-C_6 烷氧基 ; 且

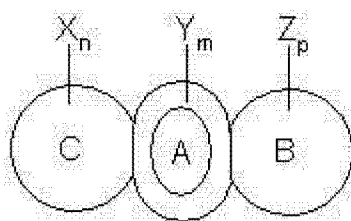
R^* 为氢或 R' 。

10. 根据权利要求 1 所述的半导体器件, 其中 Q 选自氢、 C_6-C_{14} -芳基、 C_6-C_{14} -芳基- C_1-C_{20} 烷基和 C_1-C_{20} -烷基。

11. 根据权利要求 1 所述的半导体器件, 其中 m 为 2, 且 Y 相互独立, 选自取代的乙炔基, 其中取代基选自无取代或取代的 C_1-C_{20} -烷基、无取代或取代的苯基、无取代或取代的萘基、无取代或取代的蒽基以及取代的甲硅烷基, 其为被两个或三个部分取代的甲硅烷基, 所述部分选自 C_1-C_{20} -烷基、 C_1-C_{20} 烷氧基和苯基 - 或萘基 - C_1-C_{20} -烷基。

12. 根据权利要求 11 所述的半导体器件, 其中两个 Y 相同。

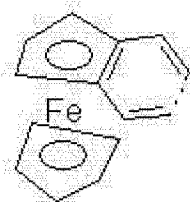
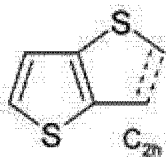
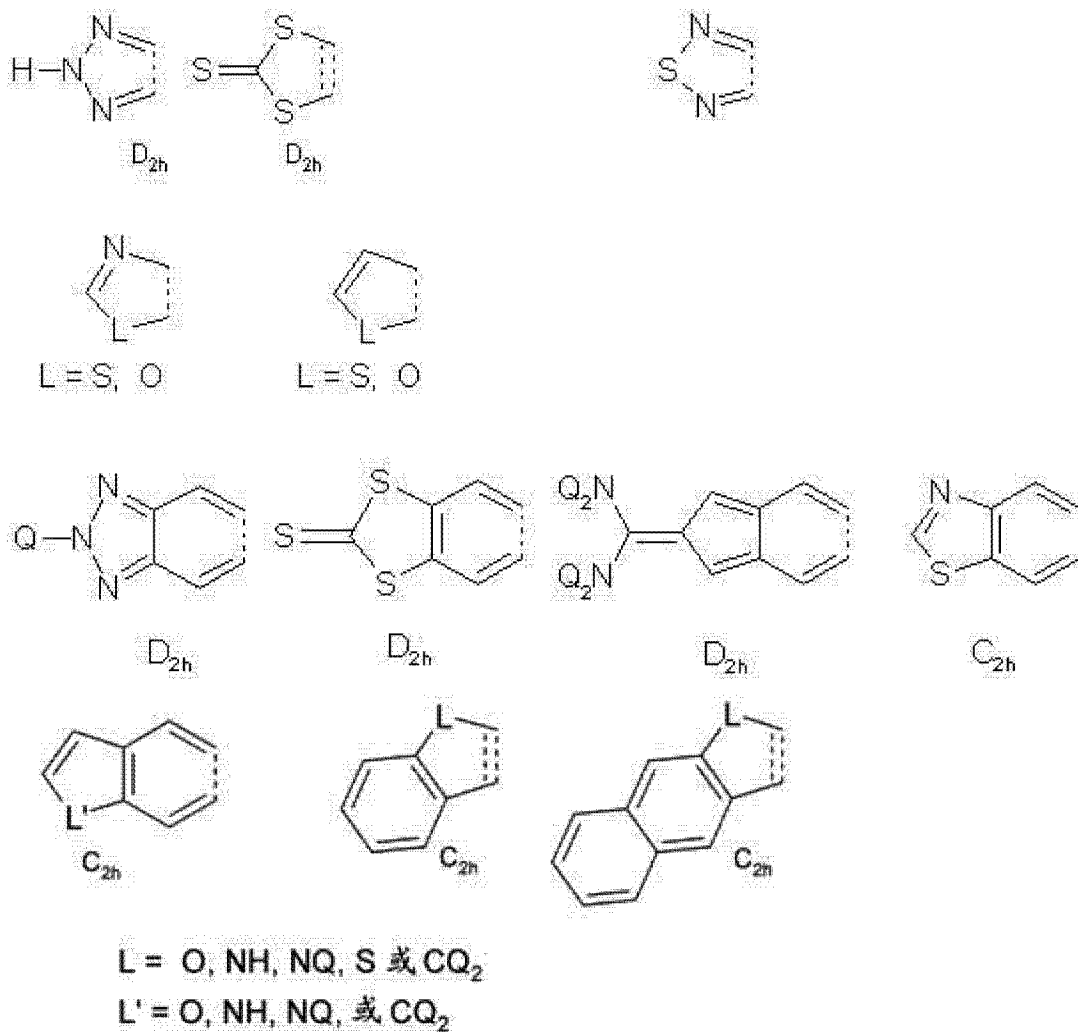
13. 一种具有式 I 的二 (取代乙炔基) 化合物, 该化合物具有含杂原子的三环或多环芳烃主链, 其中构成所述主链的环分别通过不超过两个共用的环原子相互耦合, 且邻接环的共用原子数目为共有侧边区域数目的两倍, 前提是所述主链与乙炔基一起属于与 C_{2v} 混合的 C_{2h} 、 C_{2h} 、 D_{2h} 和 / 或 C_s 点群,



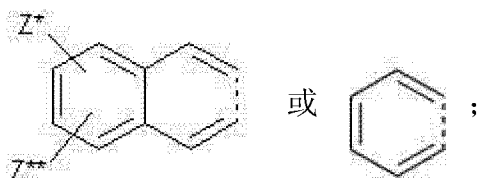
(I)

其中标记有 A 的环是具有 6 个原子的芳环 ;

其中式 I 化合物中标记为 B 和 C 的环或环系统各自包含至少一个杂原子, 且选自以下部分, 其中虚线键标记与该分子的其余部分耦合的环或环系统的侧边 :



或环 C 选自前述的部分, 而环 B 具有式



在 Q 每次出现且各环相互独立时, Q 为氢或以下 X 或 Z 定义的可取代或不可取代的烃基、可取代或不可取代的烃基羰基或杂芳基;

Z^* 和 Z^{**} 互相独立, 选自 H; 可取代或不可取代的 C_1-C_{20} -烷基; 可取代或不可取代的 C_2-C_{20} -烯

基；无取代或取代的 C_2-C_{20} -炔基；无取代或取代的 C_6-C_{14} -芳基；无取代或取代的具有 5 至 14 个环原子的杂芳基；无取代或取代的 C_6-C_{14} -芳基- C_1-C_{20} -烷基；无取代或取代的杂芳基- C_1-C_{20} -烷基，其中所述杂芳基具有 5 至 14 个环原子；无取代或取代的二茂铁基；无取代或取代的 C_1-C_{20} -烷酰基；卤素；无取代或取代的 C_1-C_{20} -烷氧基； C_3-C_{20} -链烯氧基； C_3-C_{20} -炔氧基；无取代或取代的 C_1-C_{20} -烷硫基； C_3-C_{20} -烯硫基； C_3-C_{20} -炔硫基；羧基；无取代或取代的 C_1-C_{20} -烷氧基-羰基；无取代或取代的苯基- C_1-C_{20} -烷氧基-羰基；氨基；N-单或 N,N-二- $(C_1-C_{20}$ -烷基， C_1-C_{20} -烷酰基和 / 或苯基- C_1-C_{20} -烷基)-氨基；氰基；氨基甲酰基；N-单或 N,N-二- $(C_1-C_{20}$ -烷基， C_1-C_{20} -烷酰基和 / 或苯基- C_1-C_{20} -烷基)-氨基甲酰基和氨磺酰基；

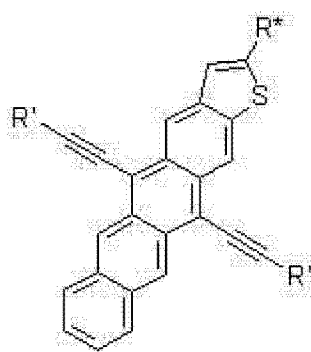
n 表示取代基 X 的数目，m 表示取代基 Y 的数目，且 p 表示取代基 Z 的数目，其中

n 和 p 各自为 0 至 4，且 m 为 0 至 2，其前提是 m、n 和 p 的总和至少为 2；

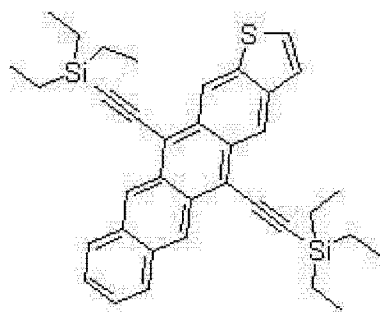
存在于式 I 中的 X、Y 和 Z 中的两个为取代的乙炔基，所述取代的乙炔基被选自以下的取代基取代：无取代或取代的含有至多到 40 个碳原子的烃基；无取代或取代的含有至多到 40 个碳原子的烃氧基；含有至多到 40 个碳原子的烃硫基；无取代或取代的杂芳基；无取代或取代的杂芳氧基；无取代或取代的杂芳硫基；氰基；氨基甲酰基；取代的氨基；卤代- C_1-C_8 -烷基；以及取代的甲硅烷基；

其余的 X、Y 和 / 或 Z 选自无取代或取代的 C_1-C_{20} -烷基；无取代或取代的 C_2-C_{20} -烯基；除了上述取代的乙炔基之外的无取代或取代的 C_2-C_{20} -炔基；无取代或取代的 C_6-C_{14} -芳基；无取代或取代的具有 5 至 14 个环原子的杂芳基；无取代或取代的 C_6-C_{14} -芳基- C_1-C_{20} -烷基；无取代或取代的杂芳基- C_1-C_{20} -烷基，其中所述杂芳基具有 5 至 14 个环原子；无取代或取代的二茂铁基；无取代或取代的 C_1-C_{20} -烷酰基；卤素；无取代或取代的 C_1-C_{20} -烷氧基； C_3-C_{20} -烯氧基； C_3-C_{20} -炔氧基；无取代或取代的 C_1-C_{20} -烷硫基； C_3-C_{20} -烯硫基； C_3-C_{20} -炔硫基；羧基；无取代或取代的 C_1-C_{20} -烷氧基-羰基；无取代或取代的苯基- C_1-C_{20} -烷氧基-羰基；氨基；N-单- $(C_1-C_{20}$ -烷基)-氨基；N,N-二- $(C_1-C_{20}$ -烷基)-氨基； C_1-C_{20} -烷酰基氨基；苯基- $(C_1-C_{20}$ -烷基)-氨基；氰基；氨基甲酰基；N-单- $(C_1-C_{20}$ -烷基)-氨基甲酰基；N,N-二- $(C_1-C_{20}$ -烷基)-氨基甲酰基； C_1-C_{20} -烷酰基-氨基甲酰基；苯基- $(C_1-C_{20}$ -烷基)-氨基甲酰基；氨磺酰基；N-单- $(C_1-C_{20}$ -烷基)-氨磺酰基；N,N-二- $(C_1-C_{20}$ -烷基)-氨磺酰基； C_1-C_{20} -烷酰基-氨磺酰基；苯基- $(C_1-C_{20}$ -烷基)-氨磺酰基。

14. 根据权利要求 13 所述的二（取代乙炔基）化合物，其中所述式 I 化合物为式 V 或 VI 的化合物



(V)

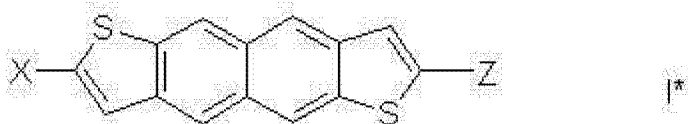


(VI),

其中各 R' 独立选自 C_1-C_{20} -烷基、苯甲基、 C_1-C_{12} 全氟烷基、 C_1-C_{12} 全氟烷酰基、氟代苯基,以及 SiR_3 ,其中 R 独立为 C_1-C_6 烷氧基;

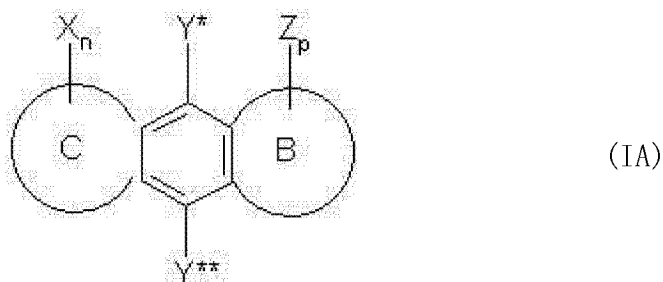
R^* 为氢或 R' 。

15. 根据权利要求 13 所述的二(取代乙炔基)化合物,其中所述式 I 化合物为式 I^* 或 I^{**} 的化合物



其中 X 和 Z 为权利要求 13 中所定义的取代的乙炔基。

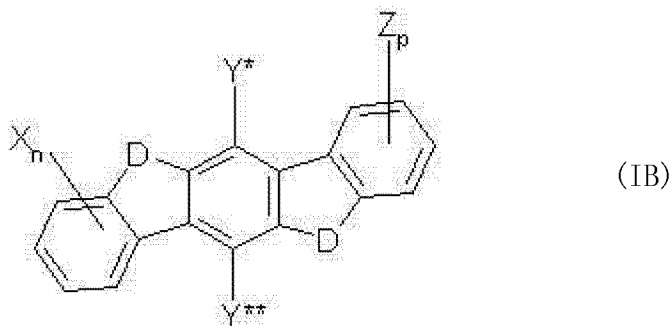
16. 根据权利要求 13 所述的二(取代乙炔基)化合物,其中所述式 I 化合物具有式 IA



其中

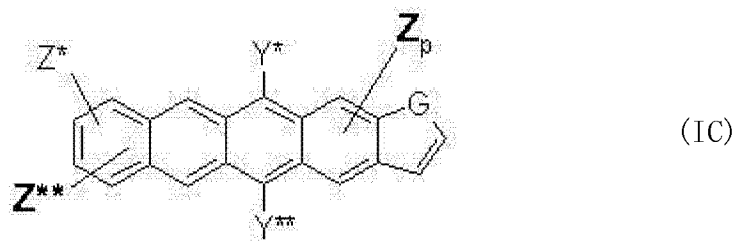
X、Z 和标记 C 和 B 的环、n 和 p 如权利要求 13 中式 I 化合物所定义,且 Y^* 和 Y^{**} 独立选自权利要求 13 中所定义的取代的乙炔基。

17. 根据权利要求 13 所述的二(取代乙炔基)化合物,其中所述式 I 化合物具有式 IB



其中各 D 为选自 NH 或 S 或 O 的杂原子;X、Z、n 和 p 如权利要求 13 中式 I 化合物所定义;以及 Y^* 和 Y^{**} 独立选自权利要求 13 中所定义的取代的乙炔基。

18. 根据权利要求 13 所述的二(取代乙炔基)化合物,其中所述式 I 化合物具有式 IC



其中 G 为 O 或 NQ, Q 如权利要求 13 中所定义; Z、Z*、Z** 和 p 如权利要求 13 中式 I 化合物所定义; 以及 Y* 和 Y** 独立选自权利要求 13 中所定义的取代的乙炔基。

19. 根据权利要求 13 所述的二(取代乙炔基)化合物, 其中所述化合物为基本上异构纯的, 所述基本上异构纯意指异构体纯度为 75% 或更高。

20. 根据权利要求 15 所述的二(取代乙炔基)化合物, 其中所述化合物为基本上异构纯的, 所述基本上异构纯意指异构体纯度为 75% 或更高。

21. 根据权利要求 16 所述的二(取代乙炔基)化合物, 其中所述化合物为基本上异构纯的, 所述基本上异构纯意指异构体纯度为 75% 或更高, 且其中构成式 IA 主链的环为邻位稠合, 其前提是所述主链与乙炔基一起属于 C_{2h} 、 D_{2h} 或 C_s 点对称群。

22. 根据权利要求 17 所述的二(取代乙炔基)化合物, 其中所述化合物为基本上异构纯的, 所述基本上异构纯意指异构体纯度为 75% 或更高, 且其前提是所述主链与乙炔基一起属于 C_{2h} 点对称群。

23. 根据权利要求 18 所述的二(取代乙炔基)化合物, 其中所述化合物为基本上异构纯的, 所述基本上异构纯意指异构体纯度为 75% 或更高, 其前提是所述主链与乙炔基一起属于 C_s 对称群。

24. 半导体器件中的半导体层组合物或半导体层, 其特征在于 90 重量 % 或更多的半导体材料为权利要求 19、20、21、22 或 23 中定义的式 I、IA、IB、IC、I* 或 I** 的异构纯化合物。

25. 从权利要求 13-23 中任一项定义的式 I、IA、IB、IC、I*、I**、V 或 VI 化合物制备薄膜晶体管器件的方法, 所述方法包括以下步骤:

在基材上沉积许多导电栅电极;

在所述的导电栅电极上沉积栅绝缘体层;

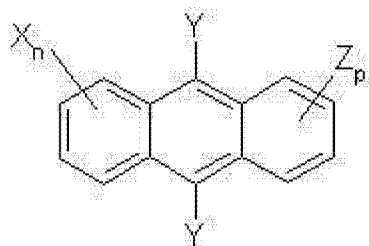
使式 I、IA、IB、IC、I*、I**、V、VI 化合物或其前体层沉积在所述绝缘体层上, 以使所述式 I、IA、IB、IC、I*、I**、V、VI 化合物的层基本上覆盖所述栅电极;

在所述化合物或其前体层上沉积许多导电源电极和漏电极组, 以使每个所述组与每个所述栅电极配准; 由此制备薄膜晶体管器件。

26. 根据权利要求 25 所述的方法, 其中形成式 I、IA、IB、IC、I*、I**、V、VI 化合物的膜, 其厚度为 5-200nm。

27. 权利要求 13-24 中任一项的式 I、IA、IB、IC、I*、I**、V、VI 化合物, 或权利要求 29 或 30 的式 XXI 化合物作为有机半导体在制备电子器件中的用途。

28. 一种半导体器件, 所述器件包含式 XXI 化合物



(XXI)

其中 Y 相互独立, 为乙炔基, 该乙炔基被具有至多到 40 个碳原子的烃基或卤代烃基取代;

X 和 Z 彼此独立, 如果 n 不为 0, 则 X 是选自以下的取代基: 无取代或取代的 C_1-C_{20} -烷基、无取代或取代的 C_2-C_{20} -烯基、无取代或取代的 C_2-C_{20} -炔基; 无取代或取代的 C_6-C_{14} -芳基; 带有 5 至 14 个环原子的无取代或取代的杂芳基; 无取代或取代的 C_6-C_{14} -芳基- C_1-C_{20} -烷基; 无取代或取代的杂芳基- C_1-C_{20} -烷基, 其中所述杂芳基具有 5 至 14 个环原子; 无取代或取代的二茂铁基、无取代或取代的 C_1-C_{20} -烷酰基、卤素、无取代或取代的 C_1-C_{20} -烷氧基、 C_3-C_{20} -链烯氧基、 C_3-C_{20} -炔氧基、无取代或取代的 C_1-C_{20} -烷硫基、 C_3-C_{20} -烯硫基、 C_3-C_{20} -炔硫基、羧基、无取代或取代的 C_1-C_{20} -烷氧基-羰基、无取代或取代的苯基- C_1-C_{20} -烷氧基-羰基、氨基、N-单-或 N,N-二-(C_1-C_{20} -烷基、 C_1-C_{20} -烷酰基和 / 或苯基- C_1-C_{20} -烷基)-氨基、氰基、氨基甲酰基、N-单-或 N,N-二-(C_1-C_{20} -烷基、 C_1-C_{20} -烷酰基和 / 或苯基- C_1-C_{20} -烷基)-氨基甲酰基和氨基磺酰基; 和

如果 p 不为 0, 则 Z 是选自以下的取代基: 无取代或取代的 C_1-C_{20} -烷基、无取代或取代的 C_2-C_{20} -烯基、无取代或取代的 C_2-C_{20} -炔基; 无取代或取代的 C_6-C_{14} -芳基; 带有 5 至 14 个环原子的无取代或取代的杂芳基; 无取代或取代的 C_6-C_{14} -芳基- C_1-C_{20} -烷基; 无取代或取代的杂芳基- C_1-C_{20} -烷基, 其中所述杂芳基具有 5 至 14 个环原子; 无取代或取代的二茂铁基、无取代或取代的 C_1-C_{20} -烷酰基、卤素、无取代或取代的 C_1-C_{20} -烷氧基、 C_3-C_{20} -链烯氧基、 C_3-C_{20} -炔氧基、无取代或取代的 C_1-C_{20} -烷硫基、 C_3-C_{20} -烯硫基、 C_3-C_{20} -炔硫基、羧基、无取代或取代的 C_1-C_{20} -烷氧基-羰基、无取代或取代的苯基- C_1-C_{20} -烷氧基-羰基、氨基、N-单-或 N,N-二-(C_1-C_{20} -烷基、 C_1-C_{20} -烷酰基和 / 或苯基- C_1-C_{20} -烷基)-氨基、氰基、氨基甲酰基、N-单-或 N,N-二-(C_1-C_{20} -烷基、 C_1-C_{20} -烷酰基和 / 或苯基- C_1-C_{20} -烷基)-氨基甲酰基和氨基磺酰基,

以及 n 和 p 相互独立为 0 至 4。

29. 根据权利要求 28 所述的器件, 其中在式 XXI 化合物中, Y 为卤代(苯基、萘基或蒽基)-乙炔基;

X 和 Z 彼此独立, 如果 n 不为 0, 则 X 选自 C_1-C_{20} -烷基、苯基、萘基、 C_1-C_{20} -烷基苯基或萘基、苯基- C_1-C_{20} -烷基和卤代 C_1-C_{20} -烷基羰基; 和

如果 p 不为 0, 则 Z 选自 C_1-C_{20} -烷基、苯基、萘基、 C_1-C_{20} -烷基苯基或萘基、苯基- C_1-C_{20} -烷基和卤代 C_1-C_{20} -烷基羰基; 且

n 和 p 相互独立, 为 0-4。

30. 根据权利要求 28 或 29 中任一项所述的半导体器件, 所述器件包含具有以下名称的化合物:

9, 10-双-(4-氯-苯基乙炔基)-蒽和

9, 10- 双 -(4- 溴 - 苯基乙炔基) - 蒽。

31. 根据权利要求 1 至 9 或 28 中任一项所述的半导体器件, 所述器件为二极管、有机场效应晶体管或包含二极管和 / 或有机场效应晶体管的器件。

32. 从权利要求 28-30 中任一项定义的式 XXI 化合物制备薄膜晶体管器件的方法, 所述方法包括以下步骤:

在基材上沉积许多导电栅电极;

在所述的导电栅电极上沉积栅绝缘体层;

将式 XXI 化合物层沉积在所述绝缘体层上, 以使所述式 XXI 化合物层覆盖所述栅电极;

在所述化合物层上沉积许多导电源电极和漏电极组, 以使每个所述组与每个所述栅电极配准; 由此制备薄膜晶体管器件。

33. 权利要求 32 的有机薄膜晶体管的制备方法, 其中形成式 XXI 化合物的膜, 其厚度为 5-200nm。

二（取代乙炔基）化合物和包含它们的半导体器件

[0001] 本发明申请涉及含有二（取代的乙炔基）化合物的半导体器件，该化合物具有含杂原子的三环或多环芳烃主链，其中构成所述主链的环（意指由式 I 中环 A、B 和 C 构成的环体系）分别通过不超过两个共有环原子相互耦合，邻接环的共有原子的数目是共有侧边区域（意指环邻位耦合）数目的两倍，其前提是主链与（因此定义为未取代的）乙炔基一起属于某些点对称群如有机半导体；还涉及制备所述器件的方法；涉及尤其在所述方法和器件中有用的具有如上定义主链的新的二（取代乙炔基）化合物；以及具有如上定义主链的二（取代乙炔基）化合物的用途，特别是如用于制备电子器件的有机半导体的新用途。本发明还涉及 9,10-双-(卤代烃基-乙炔基)-蒽、涉及包含所述蒽化合物的半导体器件、制备所述化合物或器件的方法，以及这些蒽作为半导体的用途。

[0002] 目前，有机半导体器件例如有机场效应晶体管 (OFET) 引起业内高度关注，这是由于它们有希望提供超过传统无机半导体的许多优势，例如制备成本低或与柔性基材的相容性。除了某些聚合物之外，已发现许多缩合的芳香化合物如并五苯显示出有用的半导体性能，其中特征在于高电荷载体（场效应）迁移性、高开 / 关电流率和 / 或低阈值电压。然而，这些有益特征常常受例如下列因素制约：必需使用蒸汽沉积法制备薄膜器件，或由于重结晶、相转变或环境影响导致氧化 / 水解降解而缺乏稳定性。

[0003] 理想的状态是，有机半导体应当在有机（或无机）溶剂中可溶，以便通过便宜的方法例如冲压、丝网印刷术和旋涂涂布在大区域上。传统的有机溶剂如甲苯、二甲苯、氯苯、邻二氯苯、吡啶等是适宜的溶剂。

[0004] 为了改善有机半导体的性质，将结构修饰引入缩合的芳香烃中，主要是为了改善这些化合物的溶解性；实例是 Diels—Alder 加成物，可将其热再转化为并五苯 (US-2003-0144526)；取代的并五苯 (US-2003-0105365, US-6690029)；萘的四甲酸二酰亚胺 (US-6252245) 或二萘嵌苯的四甲酸二酰亚胺 (US-2002-0164835)。也参见 W005 / 055248。

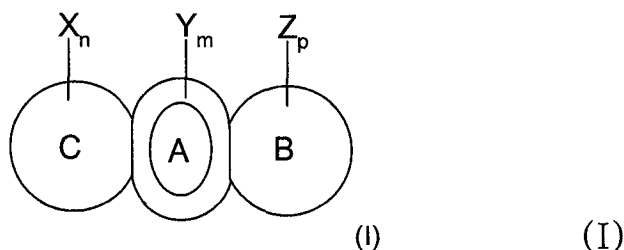
[0005] 需要具有下述特性的有机半导体：其可以提供稳定的、可重复的电子特性并显示出好的电荷载体迁移率，同时可以低成本制备或提供溶剂加工的可能性。

[0006] 现在已经意料之外地发现，带有杂原子的主链为三或多环芳烃的二（取代的乙炔基）化合物，其中构成所述主链的环通过不超过两个共有环原子相互耦合，邻接环的共有原子的数目是共有侧边区域（意指环邻位耦合）数目的两倍，其前提是主链与（该定义是设想为未取代的）乙炔基团一起属于 C_{2h} （优选）、 D_{2h} 或 C_s 点对称群，此类化合物可具有良好的半导体性能，因此可作为有机半导体用于对应的器件如二极管、太阳能电池、OLED 或特别是有机场效应晶体管 (OFET)，其在制备如薄膜晶体管 (OTFT) 中具有优势。显然，该对称性可引起特别令人感兴趣的性质，一般而言，这些性质可能是由于良好的 π 电子-堆积 (stacking) 或导致优良半导体性质的其它性质。此外，意料之外的是，下式 XXI 卤代化合物显示了优良的半导体性质。

[0007] 因此，本发明的主题一般涉及含二（取代的乙炔基）化合物的半导体器件，该化合物具有含杂原子的三或多环芳烃主链，其中构成所述主链的环（意指存在于整个主链的各

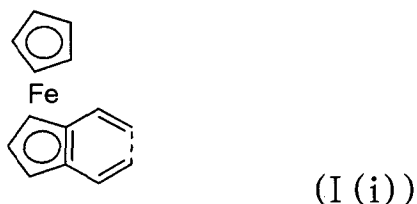
个环和任何稠合环（邻接的环）对，该主链由式 I 或 IA 中环 A、B 和 C，或式 IB 或 IC 的中心环和其中分别对应于环 B 和 C 的环形成；例如，如果式 I 中的 A、B 和 C 各自是单环，该类型的环对是 CA 和 AB）分别通过不超过两个共用的环原子相互稠合，（分别意指以上定义的各环对的共用环原子）以及邻接环（意指所有环对的稠合环）的共用原子的数目是共有侧边区域（意指环邻位稠合）数目的两倍，其前提是主链与（该定义是设想为未取代的）乙炔基团一起属于（i）与 C_{2v} 混合的 C_{2h} ；（ii） C_{2h} ；（iii） D_{2h} ；和 / 或（优选或）（iv） C_s 点对称群，其具有式 I

[0008]



[0009] 其中标记有 A 的环是具有 6 个原子的芳环，标记有 B 的环是单环或多环，优选单 -、二 - 或三环不饱和环或环系统或子式 I (i) 二茂铁苯并

[0010]



[0011] 其中虚线键标记与式 I 中心环 A 稠合的苯并环侧边，各自与环 A 稠合，和标记 C 的环是单或多环，优选单 -、二 - 或三环不饱和环或环系统或上文所示的子式 I (i) 的二茂铁苯并，各自与环 A 稠合，每个环或环系统 B 和 C 还可含有基团 = S、= O 或 = C(NQ₂)₂（其中结合双键与环双键共轭），其中在每种情况下，其中所述“不饱和”意指具有共轭双键的最大可能数目，其中如果与环 A 直接稠合的每个第一环（形成环或环系统 B 和 C 或形成其一部分）具有六个环原子，在至少一个环或环系统 B 和 C 中，至少一个环原子是选自 P、Se 或优选 N、NQ、O 和 S 的杂原子；

[0012] Q 独立选自氢和（优选）无取代或取代的烃基、无取代或取代的烃基羰基和无取代或取代的杂芳基；

[0013] 取代基 X、Y 和 Z（代替另外存在于环碳原子上的氢原子）中的两个取代基，优选两个 Y 取代基是取代的乙炔基，其中该取代基选自无取代或取代的含有至多到 40 个碳原子的烃基、无取代或取代的含有至多到 40 个碳原子的烃氧基、含有至多到 40 个碳原子的烃硫基、无取代或取代的杂芳基、无取代或取代的杂芳氧基、无取代或取代的杂芳硫基、氰基、氨基甲酰基，其中 Hal 表示卤原子、取代氨基、卤代 -C₁-C₈- 烷基，例如三氟甲基、卤素和取代甲基硅烷基；

[0014] 然而就目前而言，其余取代基 X、Y 和 / 或 Z 是选自以下的取代基：无取代或取代的 C₁-C₂₀- 烷基，例如卤代 -C₁-C₂₀- 烷基；无取代或取代的 C₂-C₂₀- 烯基；无取代或取代的 C₂-C₂₀- 炔基；无取代或取代的 C₆-C₁₄- 芳基，特别是苯基或萘基；无取代或取代的具有 5 至 14 个环原子的杂芳基；无取代或取代的 C₆-C₁₄- 芳基 -C₁-C₂₀- 烷基，特别是苯基 - 或萘

基 $-C_1-C_{20}-$ 烷基, 例如苄基; 无取代或取代的杂芳基 $-C_1-C_{20}-$ 烷基, 其中杂芳基具有 5 至 14 个环原子; 无取代或取代的二茂铁基; 无取代或取代的 $C_1-C_{20}-$ 烷酰基, 例如无取代或全氟 $C_2-C_{12}-$ 烷酰基; 卤素; 无取代或取代的 $C_1-C_{20}-$ 烷氧基; $C_2-C_{20}-$ 链烯氧基; $C_2-C_{20}-$ 炔氧基; 无取代或取代的 $C_1-C_{20}-$ 烷硫基; $C_2-C_{20}-$ 烯硫基; $C_2-C_{20}-$ 炔硫基; 羧基; 无取代或取代的 $C_1-C_{20}-$ 烷氧基-羰基; 无取代或取代的苯基 $-C_1-C_{20}-$ 烷氧基-羰基; 氨基; N- 单或 N, N- 二- ($C_1-C_{20}-$ 烷基、 $C_1-C_{20}-$ 烷酰基和 / 或苯基 $-C_1-C_{20}-$ 烷基)- 氨基; 氰基; 氨基甲酰基; N- 单或 N, N- 二- ($C_1-C_{20}-$ 烷基; $C_1-C_{20}-$ 烷酰基和 / 或苯基 $-C_1-C_{20}-$ 烷基)- 氨基甲酰基和氨磺酰基,

[0015] n 和 p 各自为 0-4, m 是 0-2, 前提是 m、n 和 p 之和为至少 2 (以使存在至少两个取代的亚乙炔基); 其前提是式 I 的 5, 11- 二 (三烷基甲硅烷基乙炔基) 蒽并 [2, 3-b : 6, 7-b'] 二噻吩以异构纯 C_{2h} 形式存在。

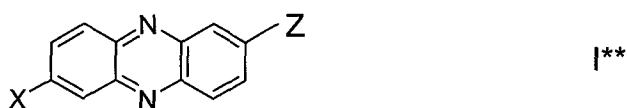
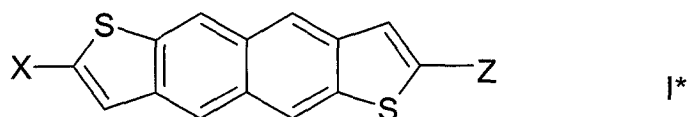
[0016] 优选, 不仅是所述主链, 而且式 I 的全分子 (特别是 IA, 或更优选以下给出的 IB 或 IC) 具有 C_{2h} 、 D_{2h} 或 C_s 点对称, 其中在上下文给出的式 I、IA 或 IB 分子情况下, 具有 C_{2h} 点对称的化合物还可以与相应的 C_{2v} 对称异构体混合在一起的形式 (例如重量比从 1 : 5 至 5 : 1, 优选从 1 : 2 至 2 : 1) 存在; 然而, 优选具有 C_{2h} 点对称的式 I、IA 或 IB 的化合物按异构体纯 C_{2h} 形式存在于半导体器件。

[0017] 本发明二 (取代乙炔基) 化合物还可以称为 [二 (取代乙炔基)]- 取代的化合物。

[0018] 在一个优选的实施方案中, n 和 p 各自为 0-4, m 为 2。

[0019] 然而, 取代的乙炔基也可能分别作为取代基 Y 和 / 或 Z 存在于环或环系统 B 和 / 或 C, 因此 m 还可以为 0。这种类型的化合物形成本发明另一个优选的实施方案。此类化合物的实例是式 I* 或 I** 那些化合物,

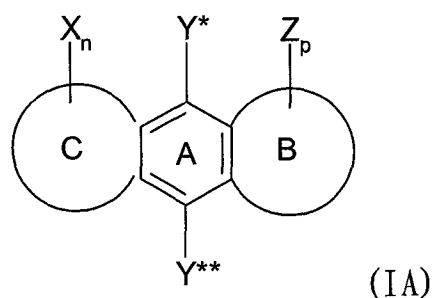
[0020]



[0021] 其中 X 和 Z 是式 I 化合物所定义的取代的乙炔基。

[0022] 优选的本发明式 I 二 (取代的乙炔基) 化合物 (优选异构纯) (其因此也是本发明的实施方案, 但是特别包含在根据本发明的半导体器件内) 是式 IA 化合物,

[0023]

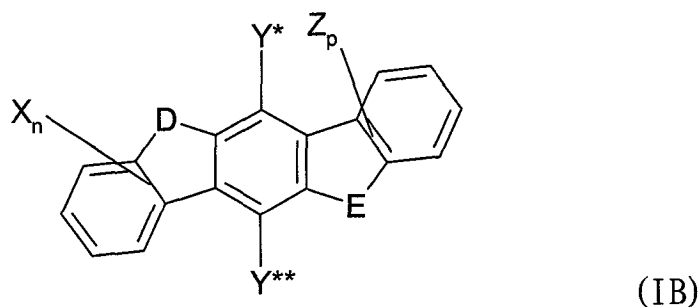


[0024] 其中

[0025] X、Z 和标记有 A、B 和 C 的环，n 和 p 如式 I 化合物所定义，Y* 和 Y** 独立选自上面或优选以下定义的取代乙炔基，此类化合物也满足上面式 I 化合物给出的点群和环结合标准，其前提是 5,11-二（三烷基甲硅烷基乙炔基）蒽并 [2,3-b:6,7-b'] 二噻吩的式 I 化合物以异构纯 C^{2h} 形式存在。

[0026] 还更优选的本发明式 I 二（乙炔基）取代乙炔基化合物（优选异构纯）是式 IB 化合物，

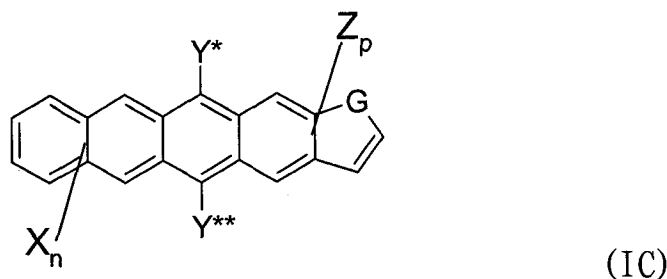
[0027]



[0028] 其中 D 和 E 各自为独立选自 O、NQ 或 S 的杂原子；X、Z、n 和 p 如式 I 化合物所定义，以及 Y* 和 Y** 独立选自取代乙炔基，此类化合物也满足上面式 I 化合物给出的点群和环结合标准。

[0029] 此外还更优选本发明式 I 二（乙炔基）取代的乙炔基化合物（优选异构纯）是式 IC 化合物，

[0030]



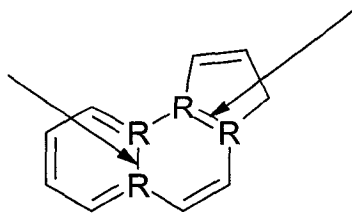
[0031] 其中 G 是选自 O、NQ 或 S 的杂原子；X、Z、n 和 p 如式 I 化合物所定义，以及 Y* 和 Y** 独立选自取代的乙炔基，此类化合物也满足上面式 I 化合物给出的点群和环结合标准。

[0032] 有用的或本发明的化合物具有至少一个三环主链（意指三个环 A、B 和 C 存在于式 I 和 IA），但是它们也可以包括更多环，这样为多环，例如具有至多到 12 个，优选至多到 8 个，更优选例如在式 IB 或 IC 化合物中所示的至多到 5 个稠合环。

[0033] 这些环通过每环对上不超过两个碳原子相互稠合，所述环对贡献给式 I、IA、IB 或 IC 化合物主链，以使所有邻接环对的共有原子的所有数目是共有侧边区域（侧边区域如下

面式 (AA) 和式 (BB) 中箭头顶端所示, 字母 R 代表共有环原子) 数目的两倍。这表示所有环都是邻位耦合, 如在式 (AA) 化合物中所示 (没有意指这是优选的变体)

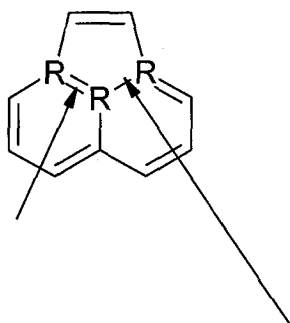
[0034]



(AA)

[0035] 而不是通过如在式 (BB) 化合物中的三个或更多共有的环原子 (这里共用侧边区域的数目少于共有环原子数目的两倍)。

[0036]



(BB)

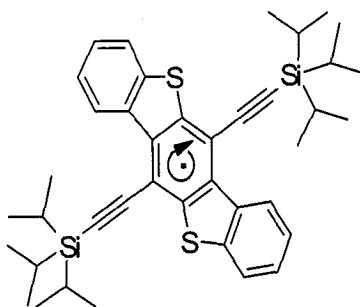
[0037] 其中所述取代乙炔基基团将用来指子式 $-C \equiv C-Ya$, 其中 Ya 为上下文所述取代乙炔基的取代基。

[0038] 其中, 按照主链点群定义, “无取代乙炔基” 用来指子式 “ $-C \equiv C-H$ ”。

[0039] 其前提是主链和 (因此定义为无取代的) 乙炔基一起属于 C_{2h} (优选), 或 D_{2h} 点群意指以下:

[0040] C_{2h} 类点群对称 (其是最优选的分子主链 (意指由式 I 中的环 A、B 和 C 形成的环系统、由式 IA 和 IB 中的环 B 和 C 和中心环形成的环系统), 优选式 I、IA 或 IB 的整个分子与 (因此定义为无取代的) 乙炔基基团一起形成的对称, 以及优选式 I 整个分子) 意指存在一个旋转二重轴和与该旋转轴垂直的对称面。例如, 下列分子显示这类对称 (在分子中心的圆形箭头指示围绕双值中心轴 (diadic central axis) 旋转, 然而对称面在该页面的平面上):

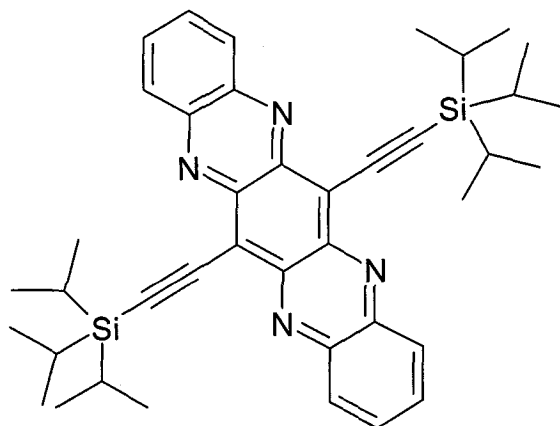
[0041]



[0042] D_{2h} 类点群对称 (其是另一个非常优选的分子主链 (意指在式 I 中的环 A、B 和 C 形成的环系统, 在式 IA 和 IB 中的环 B 和 C 和中心环形成的环系统), 优选式 I、IA 或 IB 的全部分子与 (因此定义为无取代的) 乙炔基基团一起形成的对称, 以及优选式 I 整个分子)

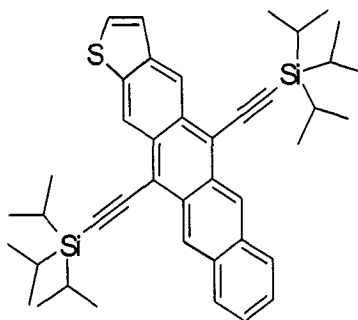
意指存在一个作为主轴线的旋转二重轴、旋转二重轴、包含主轴线和垂直于主轴线的两个平面的 2 个对称面。例如,下列分子显示这类对称:

[0043]



[0044] C_s 类点对称 (其是又一个非常优选的分子主链 (意指在式 I 中的环 A、B 和 C 形成的环系统,由式 IA 和 IC 中的环 B 和 C 和中心环形成的环系统),优选式 I、IA 或 IB 的全部分子与 (因此定义为无取代的) 乙炔基基团一起形成的对称,以及优选式 I 整个分子) 意指仅仅存在一个对称面,如下面分子所示:

[0045]



[0046] C_{2v} 类型点对称意指具有一个旋转二重轴和包含旋转二重轴 (即该平面平行于旋转轴) 的两个垂直对称面的分子。

[0047] 任一式 I 化合物 (其符号如式 I 定义,优选为优选的定义)、包含其的半导体器件或其在下述半导体中的用途形成本发明特别优选的实施方案:

[0048] - 在上下文给出式 I、IA 或 IB 分子的情况下,具有 C_{2h} 点对称的化合物以与相应的 C_{2v} 对称异构体相混合的形式 (例如重量比为 1 : 5 至 5 : 1,优选从 1 : 2 至 2 : 1) 存在,以异构纯 C_{2h} 形式存在的式 I 5,11-二 (三烷基甲硅烷基乙炔基) 蒽并 [2,3-b : 6,7-b'] 二噻吩除外;

[0049] - 优选异构纯形式的式 I、IA、IB 或 IC 化合物。

[0050] 更优选

[0051] - 具有 C_{2h} 对称的式 I 化合物,以具有与 C_{2v} 点对称的相应化合物的混合物形式存在,异构纯或优选异构纯形式的式 I 的 5,11-二 (三烷基甲硅烷基乙炔基) 蒽并 [2,3-b : 6,7-b'] 二噻吩除外;

[0052] - 具有 D_{2h} 对称的式 I 化合物;或

[0053] - 具有 C_s 对称的式 I 化合物。

[0054] 以（基本上）异构纯形式存在或为异构纯的本发明分子意指异构体纯度，优选指式 I 化合物（优选式 IA，更优选式 IB 或 IC）的成分异构，更优选关于成分异构和立体异构，最优选关于点对称，因而相对于同样分子的其它异构体，优选为 75% 或更高，更优选 90% 或更高，仍更优选 95% 或更高，最优选 98% 或更高。本发明半导体器件的其它组件（例如电极、基材等）当然将包含其它材料，其基本纯度仅仅与存在于这种器件或所述器件的特定部分（例如薄膜层）中的式 I 化合物有关。当具有式 I 化合物的超过一种半导体组件存在于这种半导体器件，例如在不同的层中时，它们可能包含不同的式 I 化合物，例如具有不同的传导性质等。

[0055] 通常，5,11-二（三烷基甲硅烷基乙炔基）蒽并 [2,3-b:6,7-b'] 二噻吩以异构纯 C_{2h} 形式存在，意指该化合物包含作为“杂质”的具有 C_{2v} 对称的异构体（5,11-二（三烷基甲硅烷基乙炔基）蒽并 [2,3-b:6,7-b'] 二噻吩）不超过 25%，更优选不超过 10%，仍更优选不超过 5%，还更优选 2% 或更少，最优选 0.5% 或更少。这里提及相应的前提意指化合物（因此在半导体器件或用于其制造）以异构纯 C_{2h} 形式存在，具有很少或几乎没有 C_{2v} 异构体杂质（如紧靠前面的句子中给出）。

[0056] 在前述和以下文本（说明书和 / 或权利要求）中，所述式 I 化合物、式 IA 化合物、式 IB 化合物或式 IC 化合物意指优选仅仅包括满足在上下文中阐述的纯度、点（对称）群和环耦合类型条件的这类化合物。

[0057] 式 I 化合物中环 A 为具有 6 个原子的芳环，其仅仅具有环碳原子（优选的，参见式 IA）或包含一个或多个例如代替碳原子的至多到两个 N 杂原子，并可能具有最大数目的共轭双链，优选苯环与环或环系统 B 和 C 耦合。

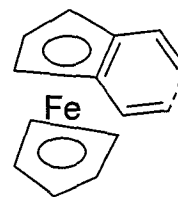
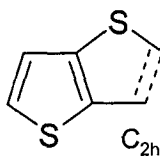
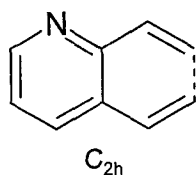
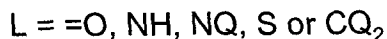
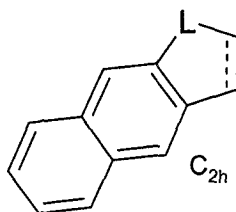
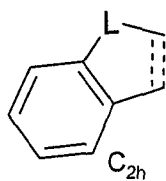
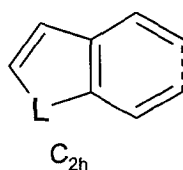
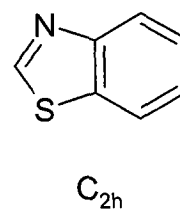
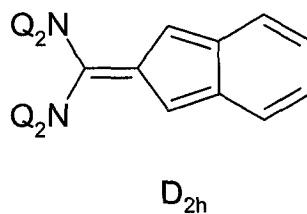
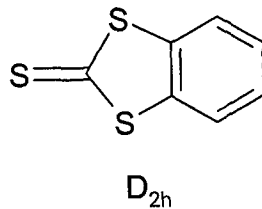
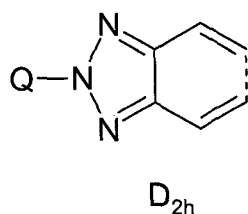
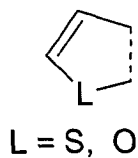
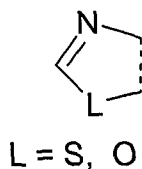
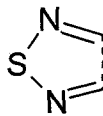
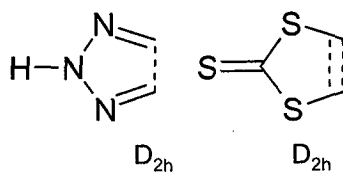
[0058] 式 I 或 IA 中标记 B 的环为单环或多环，优选通过两个共有环原子与环 A 耦合的单 - 或二环的不饱和环或环系统，其带有最大可能数目的共轭双键并且其中存在代替环碳原子的优选（但非必须）至少一个杂原子。优选单或多环或环系统具有（包括通过其与环 A 耦合的环原子）4 至 20，更优选至多到 14 个环原子。如果存在，一个或多个杂原子选自 P、Se 或优选 O、S 和 N 或 NQ，其中 Q 如式 I 化合物中所定义。

[0059] 式 I 或 IA 中标记 C 的环或环系统为单 - 或多环，优选通过两个共有环原子与环 A 耦合的单 - 或二环不饱和环或环系统，其带有最大可能数目的共轭双键并且其中存在至少一个杂原子。优选单或多环或环系统具有（包括通过其与环 A 耦合的环原子）4 至 20，更优选至多到 14 个环原子。一个或多个杂原子选自 P、Se 或优选 O、S 和 N 或 NQ，其中 Q 如式 I 化合物中所定义。优选的环可以是上述式 I 或 IA 中标记 A 的环的那些。条件“在环或环系统 B 和 C 中，如果形成直接与环 A 耦合的环或环系统 B 和 C 或形成其一部分的第一个环具有 6 个环原子”意指如果直接与环 A 耦合（即耦合）的环 B 和 C 两者均具有 6 个环原子，则至少一个所述杂环原子存在于至少一个环或环系统 B 或 C 中。如果 B 和 / 或 C 包含两个或更多环，则具有 6 个环原子的这个环或这些环是直接与环 A 耦合的 B 和 / 或 C 的那些部分。如果与此相反，与 A 耦合的这些环中至少一个环具有 7 个或优选 5 个环原子，则 B 和 C 可以完全是碳环（即 CQ2 可以代替杂原子存在）。优选其中 B 和 / 或 C 包含杂环原子的化合物。

[0060] 优选的单或多环 B 和 C 的实例是（这里用虚线键表示的各环系统的侧边表示与环 A 共有的环侧边，如果在式下方给出，该点群类型仅仅是优选的点群类型，其中环 B 和 C 相同

并与中心环 A 的两个对边链接,因此涉及到优选的实施方案,并且其中这些单或多环各自可按如下定义无取代或被取代)。

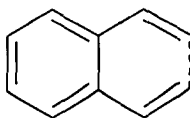
[0061]



[0062] (后者表示本发明中公开的术语二茂铁苯并)。

[0063] 此外,假如环 C 具有至少一个杂原子,那么可能环 B 还可以是式

[0064]



[0065] (虚线再次表示与分子剩余部分稠合的侧边)。

[0066] 在提及 Q 时,对于 Q 每次出现且各环相互独立来讲,这涉及如上下文 X 或 Z 定义的氢或无取代或取代的烃基、无取代或取代的烃基羰基或无取代或取代的杂芳基;优选 Q 选自氢、芳基,特别是 C₆-C₁₄-芳基;芳基-烷基,特别是苯基-或萘基-C₁-C₂₀-烷基;以及烷基,特别是 C₁-C₂₀-烷基;杂芳基,特别具有 5 至 14 个环原子和具有选自 N、O 和 S 的至多到三个

杂原子的单-、双-或三环环系统基团；以及卤代烷基，特别是全氟-C₁-C₂₀-烷基。当存在大于一个 Q 部分时，它们彼此可相同或不同。环或环系统 B 和 C 可无取代，或被一个或多个，优选至多到三个独立选择的取代基取代，所述取代基选自下述作为“取代部分”的取代基的那些。

[0067] 式 I 或式 IA 中标记 B 和 C 的环可以相同（优选，尤其产生 C_{2h} 或 D_{2h} 点对称）或不同（例如在 C_s 对称的情况下）。

[0068] 在每种情况下，其中所述“不饱和”意指具有最大可能的共轭双键数目。

[0069] 取代的乙炔基为乙炔基（-C≡C-H），其中氢被上述取代基中的一个取代，其中一般表达可以优选被如下给出的更详细定义所取代。

[0070] C₁-C₄₀-烃基（也在 C₁-C₄₀-烃基-硫基、羟氧基或（C₁-C₄₀）-烃基羰基（=烃基-C(=O)-）中）优选意指具有 1 至 40 个碳原子的部分，其（i）可以是（完全）不饱和、部分饱和（例如可能包含一个或多个双和 / 或三键）或完全饱和，可能（ii）是直链、支链、单-或多-（例如单-、二-或三）-环或其组合，其通过碳或通过载有氧代基团的碳结合；特别是选自无取代或取代部分，所述部分选自

[0071] C₁-C₄₀-烷基（优选 C₁-C₂₀-烷基），

[0072] C₂-C₄₀-烯基（优选 C₂-C₂₀-烯基），

[0073] C₂-C₄₀-链炔基（优选 C₂-C₂₀-链炔基），

[0074] C₄-C₄₀-烷基二烯基，

[0075] C₆-C₂₀-芳基（优选 C₆-C₁₄-芳基），

[0076] C₇-C₄₀-(单、二或三烷基)-芳基，

[0077] C₇-C₄₀-芳基烷基 C₃-C₄₀-环烷基，

[0078] C₃-C₄₀-环烯基，

[0079] 二茂铁基等。

[0080] 其中在本发明公开中，提及取代部分，例如取代烃基、羟氧基或杂芳基，且如果没有另外定义（例如在下面两个段落中），可以存在一个或多个，尤其至多到 5 个相互独立选择的基团，或在氟的情况下，相应部分至多到所有的 H 原子可被氟取代（例如在全氟取代烷基情况下），以及在上下文所述“通用取代基定义”的情况下，取代基优选选自下面定义的取代甲硅烷基*、甲酰基、C₁-C₂₀-烷基*、C₂-C₂₀-烯基*、C₂-C₂₀-链炔基*；C₆-C₁₄-芳基*，尤其苯基*或萘基*；C₆-C₁₄-芳基-C₁-C₂₀-烷基*，特别是苯基-或萘基-C₁-C₂₀-烷基*；带有 5 至 14 个环原子的杂芳基*；杂芳基-C₁-C₂₀-烷基*，其中杂芳基具有 5 至 14 个环原子；卤代-C₁-C₂₀-烷基*，例如全氟取代 C₁-C₂₀-烷基；C₁-C₂₀-烷酰基*；卤代-C₁-C₂₀-烷基羰基（=C₁-C₂₀-C(=O)-），例如全氟取代 C₁-C₂₀-烷基羰基；卤素、羟基、SH、C₁-C₂₀-烷氧基、C₂-C₂₀-链烯氧基、C₂-C₂₀-炔氧基、C₁-C₂₀-烷硫基、C₂-C₂₀-烯硫基、C₂-C₂₀-炔硫基、羧基、C₁-C₂₀-烷氧基-羰基*、苯基-C₁-C₂₀-烷氧基-羰基*）、氨基（较少优选）、N-单-或 N,N-二-(C₁-C₂₀-烷基、C₁-C₂₀-烷酰基、萘基-C₁-C₂₀-烷基和 / 或苯基-C₁-C₂₀-烷基)-氨基；氰基、氨基甲酰基、N-单-或 N,N-二-(C₁-C₂₀-烷基、C₁-C₂₀-烷酰基、萘基-C₁-C₂₀-烷基和 / 或苯基-C₁-C₇-烷基)-氨基甲酰基、硝基和氨磺酰基；其中带有星号(*)的取代基还可与氮而不是 H 结合，例如取代杂环中的环 NH。

[0081] 无论在何处用到 C₁-C₂₀-、C₂-C₂₀-或 C₃-C₂₀-，这可以优选分别涉及 C₁-C₈-、C₂-C₈-或

C_3-C_8- 或涉及 $C_8-C_{20}-$ 。

[0082] 在取代氨基情况下,取代基优选选自如上所述的无取代或取代烃基,各自带有至多到 40 个碳原子;选自除了羰基碳之外带有至多到 40 个碳原子的无取代或取代烃基羰基(烃基 $-C(=O)-$);选自无取代或取代的杂芳基或选自无取代或取代的杂芳基羰基。

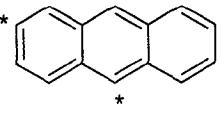
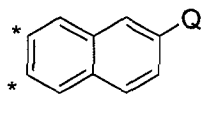
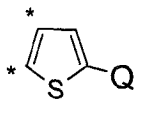
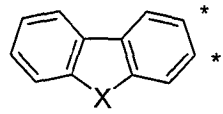
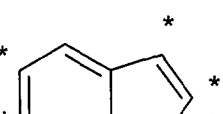
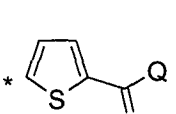
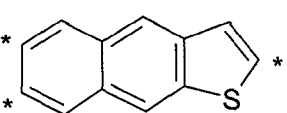
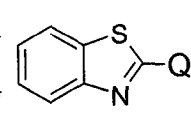
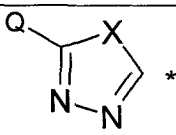
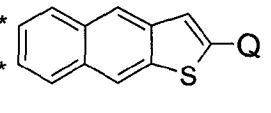
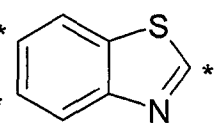
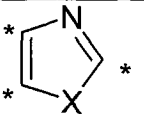
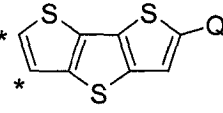
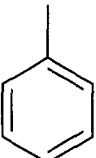
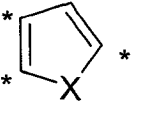
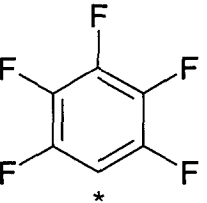
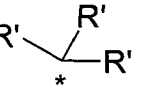
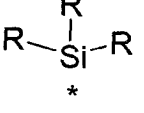
[0083] 取代甲硅烷基优选为被两个或优选三个部分取代的 Si,所述部分选自如上定义的无取代的或取代烃基或烃氧基(其中取代基优选不是取代的甲硅烷基),或被无取代或取代的杂芳基取代的 Si。在 Si 仅仅载有两个取代基的情况下,甲硅烷基基团是 $-SiH(R_2)$ 类型, R 优选为烃基。更优选为三个 $C_1-C_{20}-$ 烷基或 $-$ 烷氧基取代基,尤其是三个 C_1-C_8- 烷基取代基,例如甲基、乙基、异丙基、叔丁基或异丁基。

[0084] 氨基甲酰基通常代表残基 $-CO-NQ_2$; 氨磺酰基,类似地代表残基 $-S(O_2)-NQ_2$ 。

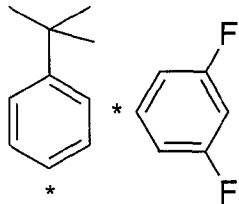
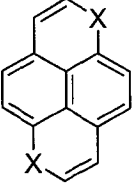
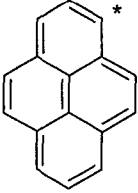
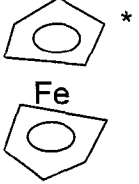
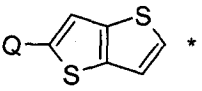
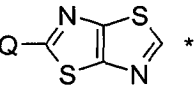
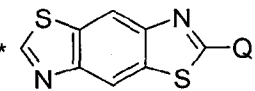
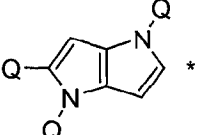
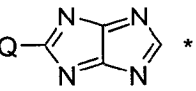
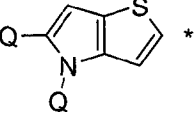
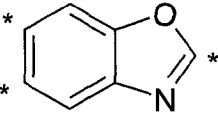
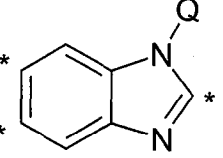
[0085] 作为取代的乙炔基,被无取代或取代 $C_1-C_{20}-$ 烷基(其可以是伯、仲或叔)、无取代或取代的苯基、无取代或取代的(例如 1- 或 2-) 萘基、无取代或取代的(例如 1-、2- 或 9-) 蒽基、无取代或取代的杂芳基部分或取代甲硅烷基部分取代的乙炔基选自下表给出的那些 $-$ 各部分可通过任何适当的环原子,优选通过用星号标记的那些中的一个结合至乙炔基部分而非无取代的乙炔基的氢 $-$ 是特别优选的:

[0086] 表中为取代乙炔基的一些优选的取代基(其可被取代或优选如上所述无取代)。

[0087]

		
 X = NQ, CQ ₂ S, O		
		 X = O, S, NQ
		 X = O, S, NQ
		 X = O, S, NQ
	 R' = Me, Et	 R = H, Me, Et, i-Pr, t-Bu

[0088]

	 X = S, O,	
 二茂铁基		
		
		

[0089] 在表中, Q 如上述式 I 化合物所定义, 特别是选自氢; 芳基, 尤其是 C_6-C_{14} -芳基; 芳基-烷基, 尤其是苯基或萘基- C_1-C_{20} -烷基; 杂芳基, 尤其带有至多到 14 个环原子的杂芳基; 以及烷基, 尤其 C_1-C_{20} -烷基。

[0090] 通常, 粘合剂和 / 或给体 (dotant) 等可以存在于本发明半导体器件, 然而, 优选数量少于 5%, 例如在薄膜晶体管的薄膜中, 其在下面有更详细的描述。可能的粘合剂见例如在 WO 2005/055248 中所述, 其有关粘合剂和组合物的内容通过引用结合至本文中, 其中的式 A 多并苯被本发明正文描述的式 I 化合物, 优选 IA, 更优选 IB 或 IC 替代。

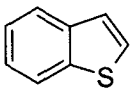
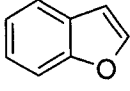
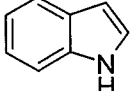
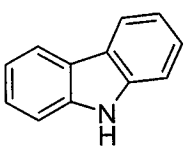
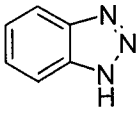
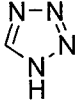
[0091] 本文提及的烷基、烯基或炔基部分可以是直链或支链的一倍或多倍 (如果其中碳原子数目允许这样)。优选它们具有至多到 20 个碳原子, 在另一个优选的实施方案中至多到 8 个碳原子。

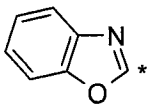
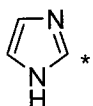
[0092] 因此无论在何处用到的术语烷基主要包含特别是 C_1-C_{20} -烷基例如甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、2-乙基丁基、正戊基、异戊基、1-甲基戊基、1,3-二甲基丁基、正己基、1-甲基己基、正庚基、异庚基、1,1,3,3-四甲基丁基、1-甲基庚基、3-甲基庚基、正辛基、2-乙基己基、1,1,3-三甲基己基、1,1,3,3-四甲基戊基、壬基、癸基、十一烷基、1-甲基十一烷基、十二烷基、1,1,3,3,5,5-六甲基己基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基。烷氧基为烷基-O-; 烷硫基为烷基-S-。

[0093] 在用到芳基 (例如在 C_1-C_{14} -芳基) 时, 这优选包含具有最高可能数目的双键的单环或多环环系统, 如优选苯基、萘基、anthrachinyl、蒽基或芴基。

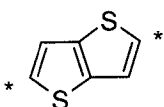
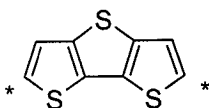
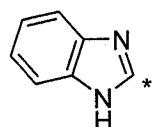
[0094] 杂芳基优选为单-或多环, 例如单-、二-或三环的环或环系统, 具有一个或多个例

如一个至三个选自 P、Se 或优选 N、Nq、O 和 S 的杂环原子，至多到 20 个环原子，例如 5 至 14 个环原子，按上述，其可以无取代或被如下定义的 Q 取代。杂芳基的实例（如上所述可以无取代或取代）包括下表的那些。

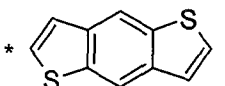
	环结构	名称	单价杂芳基残基
[0095]		吡啶	吡啶基
[0096]		嘧啶	嘧啶基
[0097]		哒嗪	哒嗪基
[0098]		吡嗪	吡嗪基
[0099]		噻吩	噻吩基
[0100]		苯并噻吩	苯并噻吩基
[0101]		吡咯	吡咯基
[0102]		呋喃	呋喃基
[0103]		苯并呋喃	苯并呋喃基
[0104]		吲哚	吲哚基
[0105]		咔唑	咔唑基
[0106]		苯并三唑	苯并三唑基
[0107]		四唑	四唑基
[0108]		噻唑	噻唑基
[0109]	其通过碳环原子键合，		
[0110]	或选自以下部分的部分（优选通过标记有星号的碳原子中的一个键合）：		



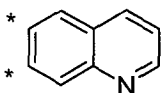
[0111] 噻吩并噻吩基



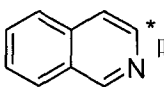
[0112] * 二硫杂吲丹烯基 (dithiaindacenyl)



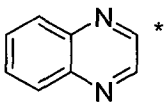
[0113] 奎啉基 (chinolyl)



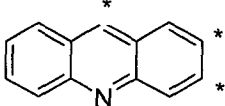
[0114] 喹啉基 (isochinolyl)



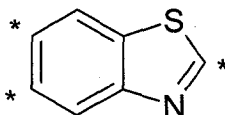
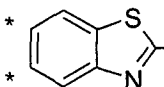
[0115] 喹喔啉基 (chinoxalyl)



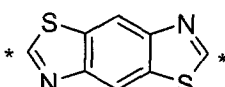
[0116] 吡啶基



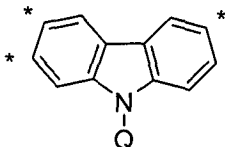
[0117] 其中 Q 具有除氢以外的其含义的一种；

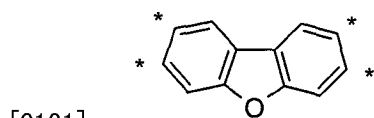
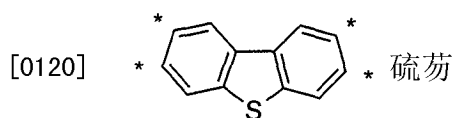


[0118] 苯并 [1,2-d ;4,5-d'] 二噻唑基

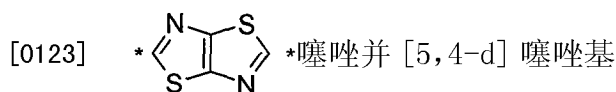
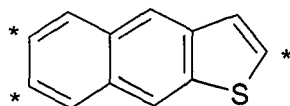
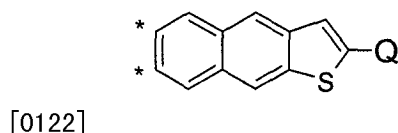


[0119] 咪唑基, 其中 Q 具有除氢以外的其含义的一种；

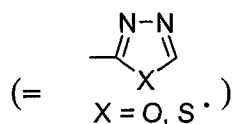




其中 Q 具有除氢以外的其含义的一种；



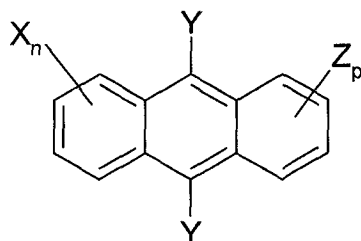
[0124] 以及菲酚基 (phenanthrolyl)、三嗪基、噻吩基、吡唑基、咪唑基或噻 - 和噁二唑基



[0125] 卤素 (假如无另外说明) 表示 I、Br、Cl、F, 优选 Cl、F, 特别是 F。因此, 卤素表示卤素取代基。其中提及卤代烷基等时, 可以存在一个或多个卤素取代基, 例如三氟甲基。

[0126] 本发明还涉及式 XXI 化合物。

[0127]



(XXI)

[0128] 其中 Y 各自相互独立, 是被带有至多到 40 个碳原子的卤素 - 取代烃基或杂芳基所取代的乙炔基；

[0129] X 和 Z 相互独立, (如果存在) 是取代基, 所述取代基选自无取代或取代 C_1-C_{20} -烷基如卤代 C_1-C_{20} -烷基、无取代或取代 C_2-C_{20} -烯基、无取代或取代 C_2-C_{20} -炔基；无取代或取代 C_6-C_{14} -芳基, 特别是苯基或萘基；带有 5 至 14 个环原子的无取代或取代杂芳基；无取代或取代 C_6-C_{14} -芳基- C_1-C_{20} -烷基, 特别是苯基或萘基- C_1-C_{20} -烷基如苄基；无取代或取代杂芳基- C_1-C_{20} -烷基, 其中杂芳基具有 5 至 14 个环原子；无取代或取代二茂铁基、无取代或取代 C_1-C_{20} -烷酰基如无取代或全氟取代 C_2-C_{12} -烷酰基、卤素、无取代或取代 C_1-C_{20} -烷氧基、 C_2-C_{20} -链烯氧基、 C_2-C_{20} -炔氧基、无取代或取代 C_1-C_{20} -烷硫基、 C_2-C_{20} -烯硫基、 C_2-C_{20} -炔硫基、羧基、无取代或取代 C_1-C_{20} -烷氧基-羰基、无取代或取代苯基- C_1-C_{20} -烷氧基-羰基、氨基、N-单-或 N, N-二-(C_1-C_{20} -烷基、 C_1-C_{20} -烷酰基和 / 或苯基- C_1-C_{20} -烷基)-氨基、氰基、氨基甲酰基、N-单-或 N, N-二-(C_1-C_{20} -烷基、 C_1-C_{20} -烷酰基和 / 或苯基- C_1-C_{20} -烷基)-氨基甲酰基和氨磺酰基,

[0130] 以及 n 和 p 各自相互独立, 为 0 至 4, 优选 0 或 1。

[0131] 本发明还涉及包含式 XXI 化合物的半导体器件, 用于制备式 XXI 化合物的方法, 用于制备半导体器件的方法, 包括使用式 XXI 化合物, 以及式 I 化合物作为半导体的用途。

[0132] 烃基和杂芳基优选如上述式 I 化合物定义, 更优选烃基为 C_6-C_{14} -芳基如苯基、萘基或 9-芴基。卤素-取代意指烃基部分载有一个或多个卤素原子如氯或溴。非常优选的是式 I 化合物, 其中 Y 为 4-卤代苯基如 4-氯-或 4-溴苯基。

[0133] 非常优选的是包含在实施例中给出的式 I 化合物或式 XXI 化合物以及实施例中描述的式 I 化合物或式 XXI 化合物的半导体器件; 或其在制造半导体器件中的用途。

[0134] 除上述和以下用途外, 本发明新的式 IA 特别是式 IB 或 IC 的化合物包括式 I^* 、 I^{**} 和 I^{***} 以及式 XXI 的那些化合物也可用于荧光染料或作为光线特别是红外吸收材料或太阳能电池。

[0135] 其中本文中提及式 I 化合物时, 优选式 IA、特别是式 IB 或 IC 的那些化合物。

[0136] 其中在本发明说明书或权利要求中使用的更通用的表达或符号时, 它们互相独立, 可以或不能被在上文或在下文中给出的更明确的定义替换 - 在一种或更多种此类更通用的表达或符号替换的情况下, 得到本发明的优选的实施方案。

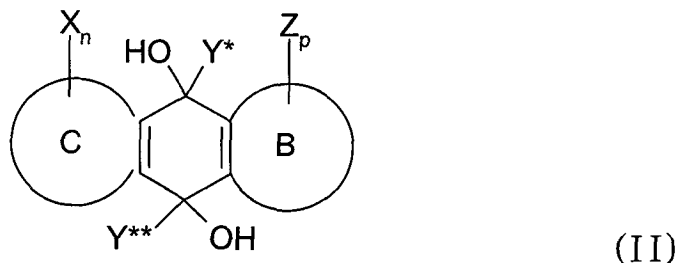
[0137] 制备方法

[0138] 通过本领域已知原理的方法或类似的方法可以得到式 I 和式 XXI 化合物。

[0139] 例如, 其中可以用类似于 W. Ried 等人在 Chem. Ber. 1961, 94, 1051 中描述的方法得到式 I 化合物。

[0140] 例如, 可以通过还原相应的式 II 化合物, 得到式 IA 新化合物,

[0141]

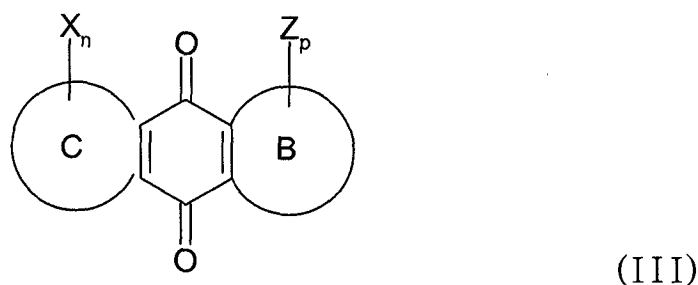


[0142] 其中 Y^* 和 Y^{**} 是相互独立的乙炔基, 其被以下基团取代: 带有至多到 40 个碳原子的无取代或取代烃基、带有至多到 40 个碳原子的无取代或取代烃氧基、带有至多到 40 个碳原子的烃基硫基、无取代或取代杂芳基、无取代或取代杂芳氧基、无取代或取代杂芳硫基、氰基、氨基甲酰基, 其中 Hal 表示卤素原子、取代氨基、卤代 $-C_1-C_8-$ 烷基如三氟甲基、卤素或取代甲硅烷基, 而标记 A 和 B 的环或环系统和符号 X、Y、 n 、 m 和 p 具有式 IA 化合物定义中的含义。

[0143] 例如, 还原可在作为还原剂如 $SnCl_2$ 的金属盐的存在下; 在适当的溶剂如醚, 如二氧杂环己烷或酮如丙酮中, 在酸如盐酸或乙酸的存在下, 有或者没有水存在下进行。

[0144] 例如, 可以从式 III 醌化合物制备式 II 原料,

[0145]



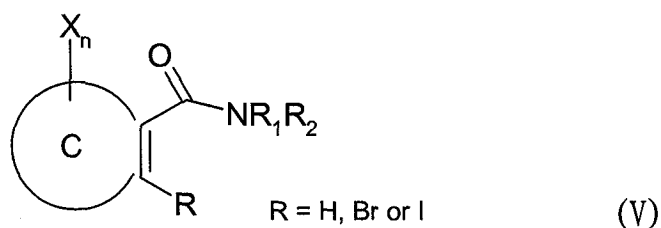
[0146] 通过与式 IV 化合物

[0147] $Y^{***}-H$ (IV)

[0148] 其中 Y^{***} 为如式 II 化合物所定义的 Y^* 和 Y^{**} , 在足以脱除炔氢质子的强碱如格氏试剂、碱金属醇化物如叔丁醇钾、氨基锂如二异丙基氨基锂等的存在下, 在合适的溶剂如四氢呋喃、二氧杂环己烷、二乙氧基甲烷或二甲氧基甲烷、甘醇二甲醚、二甘醇二甲醚、甲苯或苯甲醚或其两种或更多种的混合物中, 例如在 0 至 100°C 的温度范围内, 优选从 10 至 80°C 下反应。

[0149] 式 III 化合物, 其中环 B 和环 C 相同, 这致使 C_{2n} 对称性的化合物, 可以例如通过以下反应获得: 式 V 化合物

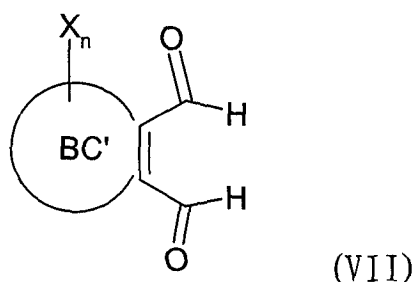
[0150]



[0151] 其中环 C、X 和 n 如式 I 化合物所定义, R_1 和 R_2 相互独立为 C_1-C_8 烷基, 或 R_1 为 C_1-C_8 烷基, R_2 为低级烷氧基如甲氧基或乙氧基 (Weinreb 酰胺), 在锂化剂如正丁基锂或 LDA 的存在下, 在合适的溶剂如乙醚、THF 或烃类如 C_1-C_8 - 烷或此外两种或更多种这些溶剂的混合物中, 优选在低温下, 例如在 -100 至 50°C 的温度范围内, 如从 -80 至 30°C 下反应, 这在二聚作用下导致具有 C_{2n} 对称性的式 III 化合物。

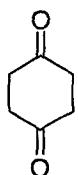
[0152] 或者, 式 III (优选对称) 化合物可以通过以下反应获得: 使式 VII 二醛化合物,

[0153]



[0154] 其中环 BC' 是形成式 III 化合物中环或环系统 C 和环或环系统 B 的环, X 和 n 如式 I 化合物所定义, 与式 VIII 化合物

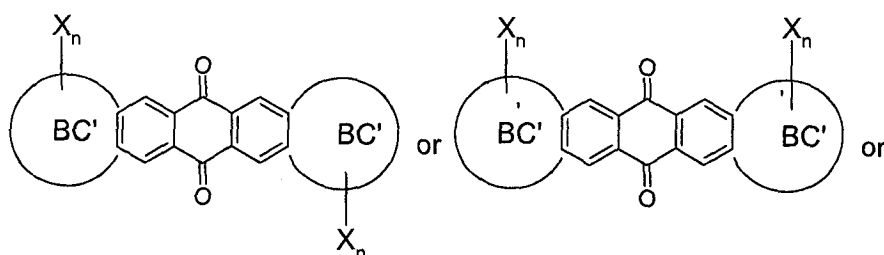
[0155]



(VIII)

[0156] 在羟醛缩合的条件下反应,得到化合物,或 - 在其应用时 - 下述式 IIIA 化合物的混合物 (然后可以根据标准方法分离得到对应的异构纯化合物), 式 IIIA 化合物归入式 III (其中式 III 中 $Z = X$ 和 $p = n$) :

[0157]

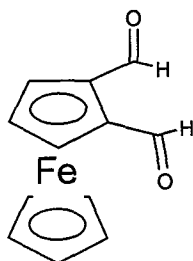


(IIIA)

[0158] 其中 BC' 是形成式 III 化合物中环系统 B 和 C 的环或环系统 (意指与稠合的苯并环一起形成环系统 B 或 C), X 和 n 如式 I 化合物所定义。

[0159] 为了制备相应的式 III 二茂铁苯并化合物,可以使用作为式 VII 化合物的式 VII* 化合物

[0160]

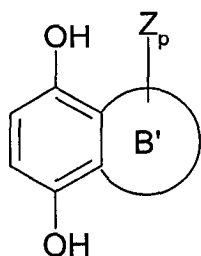


(VII')

[0161] 如果 n 和 / 或 p 为 1 或更多,该化合物可未被取代或被 X 和 Z 取代。

[0162] 或者,式 III 化合物 (优选关于不对称的环或环系统 B 和 C) 可通过以下反应获得 : 使上面给出的式 VII 二醛化合物,其中环或环系统 BC' 是形成式 III 化合物中环系统 C 的环, X 和 n 如式 I 化合物所定义,与式 VIII* 化合物

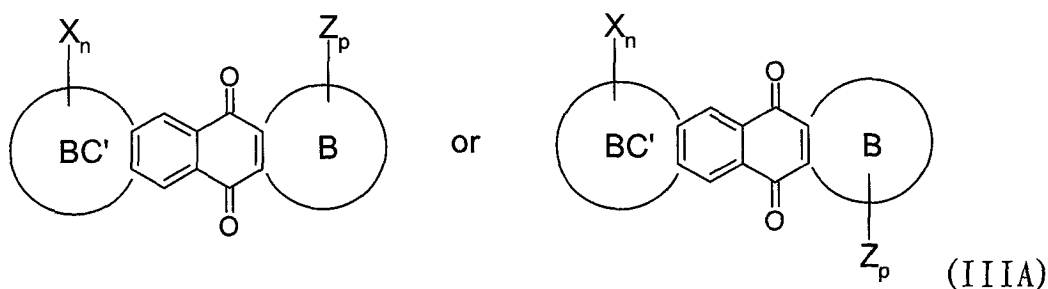
[0163]



(VIII')

[0164] 其中 B' 为如式 I 定义的环或环系统 B, Z 和 p 如式 I 化合物所定义,例如在羟醛缩合的条件下反应,得到化合物,或 - 在其应用时 - 下述式 IIIA 化合物的混合物 (然后可以根据标准方法分离得到对应的异构纯化合物), 式 IIIA 化合物归入式 III :

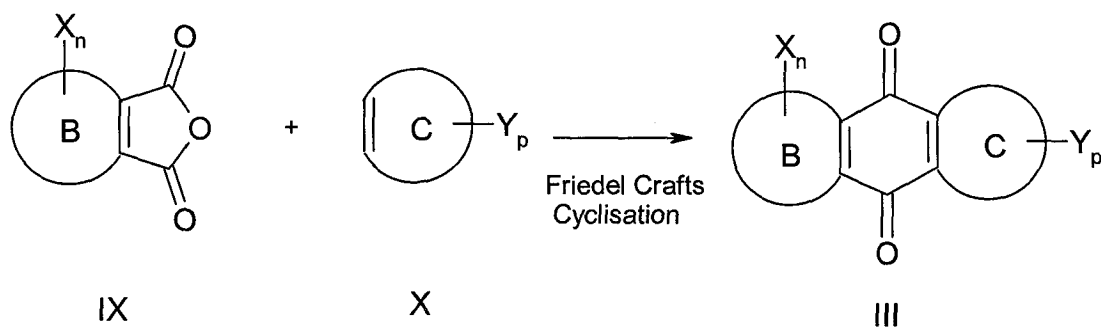
[0165]



[0166] 其中环或环系统 BC' 是形成式 III 化合物中环或环系统 C 的环, 环或环系统 B 如式 I 化合物所定义, 且 X、Z、p 和 n 如式 I 化合物所定义。

[0167] 仍然或者, 可以按照以下通用流程, 通过 Friedel-Crafts 酰化, 得到式 (III) 化合物 (其中 B、C、X、Y、n 和 p 如式 IA 化合物所定义) :

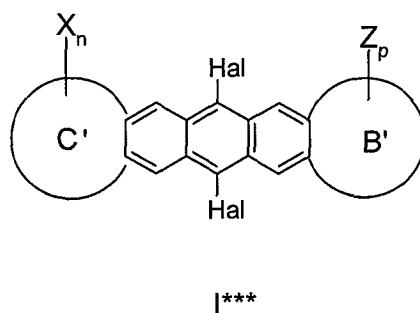
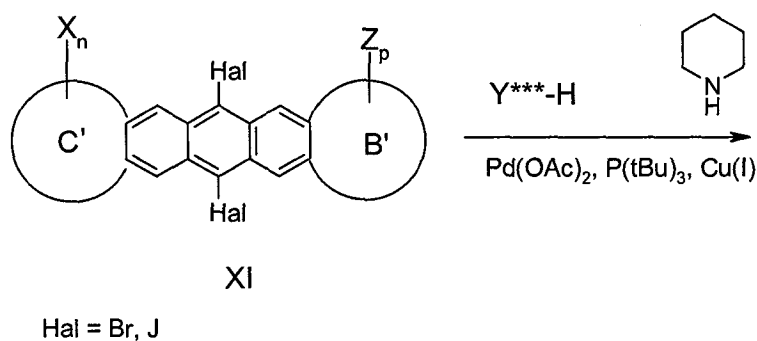
[0168]



[0169] 该方法用于对称的 (环 B = 环 C, X = Z, n = p) 和不对称的式 III 化合物的合成。在通常的反应条件下, 例如在 Lewis 酸特别是 AlCl_3 存在下, 在一个或两个步骤中加入硫酸或多磷酸; 可使用其它活性的二碳酸衍生物如混合酸酐、碳酰卤、活性酯等代替式 IX 的酸酐, 进行该反应 (Friedel-Crafts 环化反应)。使用标准溶剂作为溶剂。例如 Zani 等人在 *Bioorg. Med. Chem.* 5, 2185 (1997) 中给出可能的反应条件的实例。例如, 照此实例可以制备 蔡并 [2,3-b] 噻吩 -4,9- 二酮, 其为式 III 化合物。

[0170] 一些式 I 化合物即下列反应流程中给出的式 I^{***} 的那些, 可以另外从式 XI 化合物开始, 通过 Sonogashira 偶合制备,

[0171]

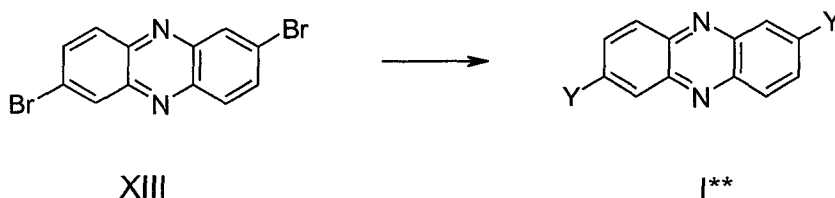
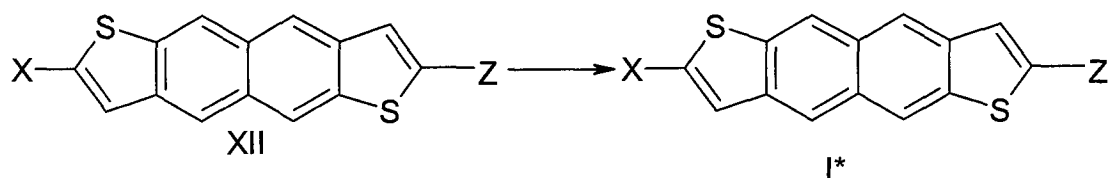


[0172] 其中Y***-H是如上定义的式IV化合物,B'和C'分别是补充对应式I化合物中二或多环B和C的环,X、Z、n和p各自如式I化合物所定义。

[0173] 根据本领域已知的方法,例如使不载有溴基的前体溴化,从对应的芳香硝基化合物开始,经还原,通过对应还原产物(educts)的Sandmeier反应,从对应的芳香碳酰胺开始通过Hofmann重排等,制备式XI化合物。

[0174] 根据下述反应流程,可以从式XII化合物制备式I*化合物,从式XIII化合物制备式I**化合物,

[0175]



[0176] 通过与式XIV的化合物,

[0177] $X/Z-C \equiv C-H$ (XIV)

[0178] 其中X/Z-C $\equiv$ C对应于式I*或I**化合物中的X和Z,例如在足以脱除炔氢质子的强碱如格氏试剂;碱金属醇化物如叔丁醇钾、氨基锂如异丙基氨基锂等的存在下,例如在合适的溶剂如四氢呋喃、二氧杂环己烷、二乙氧基甲烷或二甲氧基甲烷、甘醇二甲醚、二甘醇二甲醚、甲苯或苯甲醚或其两种或更多种的混合物中,例如在0至100℃的温度范围内,优

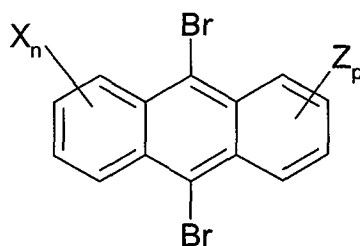
选 10 至 80°C 下反应。

[0179] 其它式 I 化合物、式 IV 原料（其也可以用类似于在 DE-OS 2 320 528 中描述的方法制备，特别是其中有关乙炔基化合物和它们的制备通过引用结合至本文中）、式 V 和 VI、式 VII 和 VIII、式 IX 和 X、式 XII、XIII 和 XIV 的原料，以及其它原料为本领域公知，根据本领域公知的方法可以制备它们或它们可购买。

[0180] 例如，可以通过以下步骤制备式 XXI 化合物，

[0181] a) 使式 XXII 的 9,10-二溴蒽化合物或其载有取代基的取代衍生物

[0182]



(XXII)

[0183] 其中 X, Z, n 和 p 如式 XXI 化合物所定义，优选在合适的溶剂，例如烃类，如甲苯和叔氮碱如三乙基胺存在下，在优选的温度为 0°C 至反应混合物的回流温度之间下，在 Sonogashira 偶合条件等下，例如在醋酸钯 (II)、三苯基膦和碘化亚铜存在下，与式 XXIII 乙炔基化合物反应

[0184] $Y^a-C \equiv C-H$ (XXIII)

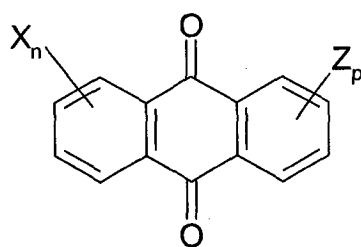
[0185] 其中 Y^a 为氟或氯取代的烃基；或

[0186] b) 使式 XXIV 的化合物

[0187] $Y^{a*}-C \equiv C-H$ (XXIV)

[0188] 其中 Y^{a*} 为卤素（特别是溴或碘）-取代的烃基，优选在合适的溶剂如醚，例如四氢呋喃和 / 或烃类如己烷存在下，与足以脱除炔氢质子的强碱如格氏试剂、碱金属醇化物如叔丁醇钾、氨基锂如二异丙基氨基锂等反应，得到相应的脱质子化合物（炔化物），例如在 -90 至 25°C 的温度下，然后用包含炔化物的所得混合物与式 XXV 蒽醌例如在 0 至 50°C 的温度范围内反应，

[0189]



(XXV)

[0190] 例如在 0 至 50°C 的温度范围内，用例如氯化锡 (II) 在酮如丙酮、水和酸如盐酸或乙酸的混合物中还原所得的二醇化合物，得到式 XXI 化合物。

[0191] 式 XXIII 和 XXIV 的原料是已知的，如 9,10-二溴蒽和蒽醌，可以根据本领域公知的方法制备它们和 / 或可购买。例如，根据如上所述由式 V 化合物和 VI 化合物制备式 III 化合物的方法，用合适结构的酰胺代替式 V 化合物和式 VI 化合物，可以制备式 XXV 蒽醌。

[0192] 对于所有的式 I、IA、IB、IC、I*、I** 或 XXI 化合物，异构纯化合物可以直接得到，或

根据标准分离方法如层析法、分布、结晶等分离最终产品或任何合适的前体后得到。对于用于式 I 化合物合成的原料,适当时,相同的点对称可施用于终产物。

[0193] 如果需要的话,保护基可存在于原料或中间体,可以在反应后除去,这样避免了官能团参与不应反应的反应。常用的反应基团、它们的引入和脱除方法可以从 T. W. Green and G. M. Wuts, *Protective Groups in Organic Chemistry*, 3rd ed., John Wiley & Sons, Weinheim 1999 和类似的标准教科书中推断出。

[0194] 本发明另一个目的是将溶于有机溶剂的前体溶液涂敷在基材上并在之后除去溶剂,制备可溶于有机溶剂的式 I 或式 XXI 化合物薄膜。

[0195] 本发明还另一个目的是在薄膜晶体管中使用上下文中定义的式 I 或式 XXI 化合物的薄膜,其中所述化合物膜用作 p- 型或 n- 型半导体通路。

[0196] 半导体器件

[0197] 式 I 化合物或它们的优选形式(式 IA 化合物,特别是式 IB 或 IC)或式 XXI 化合物可用作半导体器件,特别是 FET 中的半导体层。存在许多类型的半导体器件。所有的共同点是存在一种或多种半导体物质。半导体器件已有描述,例如 S. M. Sze 在 *Physics Of Semiconductor Devices*, 第 2 补编版本, John Wiley and Sons, New York (1981) 中的描述。这样的器件包括整流器、晶体管(其中存在许多类型,包括 p-n-p、n-p-n 和薄膜晶体管)、发光半导体器件(例如有机发光二极管)、光电导体、限流器、电热调节器、p-n 连接器、场效应二极管、Schottky 二极管等。在每个半导体器件中,半导体物质与一种或多种金属或绝缘体组合形成器件。半导体器件可以通过已知的方法例如 Peter Van Zant 在 *Microchip Fabrication*, 第四版, McGraw-Hill, New York (2000) 中描述的那些方法制备或生产。

[0198] 晶体管器件的一种特别有用的类型,薄膜晶体管(TFT),通常包括栅电极、在所述栅电极上的栅电介质、源电极以及邻近于所述栅电介质的漏电极,并且半导体层邻近于所述栅电介质并且邻近于所述源和漏极(例如,请参见 S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2nd. sup. edition, John Wiley and Sons, 第 492 页, New York (1981))。这些部件可以整装成各种构造。更具体地说是具有有机半导体层的有机薄膜晶体管(OTFT)。

[0199] 典型地,在制备、实验和/或使用期间基材支撑 OTFT。任选地,基材可以为 OTFT 提供电功能。有用的基材物质包括有机和无机物质。例如,基材可以包括无机玻璃、陶瓷箔、聚合物物质(例如丙烯酸、环氧化物、聚酰胺、聚碳酸酯、聚酰亚胺、聚酮、聚(氧基-1,4-亚苯基氧基-1,4-亚苯基羰基-1,4-亚苯基)(有时称作聚(醚醚酮)或 PEEK)、聚降冰片烯、聚苯醚、聚(萘二甲酸亚乙酯)(PEN)、聚(对苯二甲酸亚乙酯)(PET)、聚(亚苯基硫化物)(PPS))、填充聚合物物质(例如纤维强化塑料(FRP))和涂层金属箔。

[0200] 栅电极可以是任何有用的导电材料。例如,栅电极可以包括掺杂硅,或者金属,例如铝、铬、金、银、镍、钨、铂、钽和钛。也可以使用导电聚合物,例如聚苯胺或者聚(3,4-乙二氧基噻吩)/聚(苯乙烯磺酸酯)(PEDOT:PSS)。此外,这些材料的合金、组合以及多层也可以是有用的。在一些 OTFT 中,相同的材料可以提供栅电极功能并且还提供基材的支撑功能。例如,掺杂硅可以起到栅电极和支撑所述 OTFT 的作用。

[0201] 通常在栅电极上提供栅电介质。该栅电介质将所述 OTFT 器件的其余部分(balance)与所述栅电极电绝缘。可用于所述栅电介质的物质可以包括例如,无机电绝缘材料或者聚合物电介质层。

[0202] 可用于栅电介质物质的具体实例包括锆酸盐、钽酸盐、钛酸盐、锆酸盐、氧化铝、氧化硅、氧化钽、氧化钛、氮化硅、钛酸钡、钛酸钡锆、锆酸钛酸钡、硒化锌和硫化锌。此外,这些物质的合金、组合和多层可以用于栅电介质。

[0203] 或者,栅电解质可以包含有机聚合物电介质层。许多有机聚合物已被认为是绝缘材料。这些包括聚酰亚胺、聚对二甲苯 C、交联环丁烯和氰乙基支链淀粉。参见,例如 C. D. Sheraw 等. “Spin-on polymer gate dielectric for high performance organic thin film transistors”, Materials Research Society Symposium Proceedings v. 558, Materials Research Society, Warrendale, Pa., USA, pages 403-408 (2000), 美国专利号 6, 265, 243 (Katz); 美国专利号 5, 347, 144 (Garnier) 和 Janos Veres 等人 “Gate Insulators in Organic Field-Effect Transistors” in Chem. Materials 2004.

[0204] 通过栅电介质将源电极和漏电极与栅电极分离,同时有机半导体层可以在源电极和漏电极之上或之下。源电极和漏电极可以为任何有用的导体物质。有用的物质包括在上文描述的用于栅电极的那些物质中的大部分,例如铝、钽、钙、铬、金、银、镍、钼、铂、钛、聚苯胺、PEDOT:PSS、其它导电聚合物,及其合金、其组合和其多层。如本领域已知的那样,这些物质中的一些适合用于 n- 类型半导体物质,其它的适合用于 p- 类型半导体物质。薄膜电极(即栅电极、源电极和漏电极)可以以任何有用的方法提供,例如物理蒸汽沉积法(例如热蒸发或溅射)或印刷例如喷墨印刷。这些电极的图案化可以通过已知的方法完成,例如荫罩板法、添加影印石版术、减色属影印石版术、印刷、微接触印刷、图案涂覆和/或激光诱导热成像(LITI)。

[0205] 本发明进一步提供薄膜晶体管器件,该器件包含置于基材上的许多导电栅电极;置于所述的导电栅电极上的栅绝缘体层;置于所述绝缘体层上基本覆盖所述栅电极的有机半导体层;和许多置于所述的有机半导体层上的导电源和漏电极组,以致每个所述的组与每个所述的栅电极相配准;其中所述的有机半导体层由式 I 化合物或更优选式 IA 化合物,特别是如上或下一般或优选更具体定义的式 IB 或 IC 化合物,或由如上或下一般或优选更具体定义的式 XXI 化合物形成。

[0206] 本发明进一步提供制备薄膜晶体管器件的方法,该方法包括以下步骤:

[0207] 在基材上沉积许多导电栅电极;

[0208] 在所述的导电栅电极上沉积栅绝缘体层;

[0209] 沉积式 I 化合物层或式 XXI 化合物层在所述的绝缘体层上,以致所述式 I 化合物或式 XXI 化合物层基本上覆盖所述的栅电极;

[0210] 在所述的层上沉积许多导电源电极和漏电极组,以致每个所述的组与每个所述的栅电极配准;由此制备薄膜晶体管器件。

[0211] 可用任何合适的基材制备本发明的式 I 或式 XXI 化合物薄膜以及其前体的薄膜。例如,用于制备上述薄膜的基材为金属、硅、塑料、玻璃或涂层玻璃。

[0212] 或者,TFT 是这样制造:例如通过将式 I 或式 XXI 化合物的溶液沉积在覆盖有热增长氧化物层的高度掺杂的硅基材上,随后真空沉积,将源电极和漏电极图案化。

[0213] 在还另一个方法中,通过在覆盖热生长氧化物的高度掺杂的硅 基材上沉积源电极和漏电极,然后让式 I 或式 XXI 化合物溶液沉积以形成薄膜,制造 TFT。

[0214] 栅电极还可以是在基材上的图案化金属栅电极或导体物质,例如导电聚合物,将

其然后在图案化的栅电极上通过溶液涂层或通过真空沉积用绝缘体涂敷。绝缘体的材料可以是如氧化物、氮化物,或其可以为选自铁电物质绝缘体家族的物质,包括但不限于 $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (PZT)、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 、 BaMgF_4 、 $\text{Ba}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (BZT),或其可以是有机聚合物绝缘体。

[0215] 可用任何合适的溶剂溶解式 I 或式 XXI 化合物,只要其是惰性的,可以溶解至少一些物质,可以通过常规的干燥方法(例如采用加热、减压、空气流等)从基材上除去。用于处理本发明半导体的合适的有机溶剂包括但不限于芳香或脂肪族烃;卤代烃例如氯化烃、酯、醚酰胺,例如氯仿、四氯乙烷、四氢呋喃、甲苯、乙酸乙酯、甲乙酮、二甲基甲酰胺、二氯苯、丙二醇单甲基醚乙酸酯(PGMEA)和其混合物。然后通过例如旋涂、浸涂、丝网印刷术、微接触印刷、刮刀或其它本领域已知的溶液施加技术的方法将溶液施加在基材上,以获得半导体物质或其前体的薄膜。

[0216] 优选有机半导体层的厚度范围从约 5 至约 200nm,尤其厚度范围是从约 10 至约 30nm。

[0217] 本发明的半导体器件的有机半导体层可以通过任何有用的方法提供,例如,蒸汽沉积和印刷技术。一些式 I 或 XXI 化合物(例如以下那些化合物:它们带有足够大的烷基,例如两个十二烷基、壬基或己基取代基,尤其未被间隔的未支化取代基,或者支化或未支化的间隔基团,例如在杂官能团的 α -位支化的烷基)在有机溶剂中是充分可溶的,可以被溶液沉积(例如通过旋涂、浸涂、喷墨印刷、流延或其它已知的技术)。

[0218] 式 I 或式 XXI 化合物可用于集成电路中,该集成电路包含许多 OTFT,以及各种的电子物体。这样的物体包括例如无线电频率表征(RFID)标签、用于柔性显示器的背板(用于例如个人电脑、手机或手持装置)、智能卡、记忆装置等。

[0219] 本发明尤其涉及权利要求、从属权利要求中的主题,这些权利要求限定本发明的优选实施方案。权利要求书通过引用结合到说明书中。本发明也特别涉及在实施例中提及的化合物、它们作为包含这些化合物的半导体和半导体器件的用途。优选以下那些本发明实施方案:其中提及式 I 化合物时(其因此用于或用作半导体器件的组件),表示为(基本上)异构纯的式 I 化合物。

[0220] 以下实施例仅仅用于举例说明的目的,不应理解为以任何方式对本发明的限制。室温表示范围是 20–25°C 之间的温度。百分比是以重量计的,除非另有指明。

[0221] 用于实施例或其它地方的缩略语:

[0222] Calc. 计算(理论上)

[0223] DMSO 二甲亚砜

[0224] DSC 差示扫描量热法

[0225] h 小时

[0226] LDA 二异丙基氨基锂

[0227] min 分钟

[0228] m. p. 熔点

[0229] MS 质谱分析法

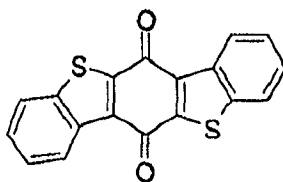
[0230] NMR 核磁共振

[0231] THF 四氢呋喃

[0232] 制备实施例

[0233] Educt 1 :二苯并 [d, d'] 苯并 [1,2-b ;4,5-b'] 二噻吩 -6,12- 二酮

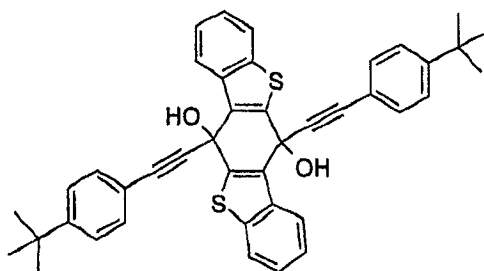
[0234]



[0235] 将 N,N- 二乙基 - 苯并 [b] 噻吩 -3- 甲酰胺 (14.0 克, 60 毫摩尔) 的乙醚 (120 毫升) 溶液冷却至 -78°C 。然后在 15 分钟内、惰性气氛下加入正丁基锂的己烷 (41.3 毫升 1.6N 溶液, 66 毫摩尔) 溶液。温度略微上升 3°C , 在 -78 至 -75°C 下再搅拌该混合物 10 分钟。然后加热该混合物至室温。约 1.5 小时后, 生成微红棕色悬浮液, 再搅拌 17 小时。然后将水 (150 毫升) 小心地加入该混合物, 此外加入氯仿 (50 毫升)。快速搅拌混合物 15 分钟, 滤出固体, 用水洗涤, 干燥并从 DMSO (50 毫升) 再结晶, 得到橙棕色针状产品, 熔点 $= 315^{\circ}\text{C}$ 。

[0236] Educt 2 :6,12- 双 -(4- 叔丁基 - 苯基乙炔基) -6,12- 二氢二苯并 [d, d'] 苯并 [1,2-b ;4,5-b'] 二噻吩 -6,12- 二醇

[0237]



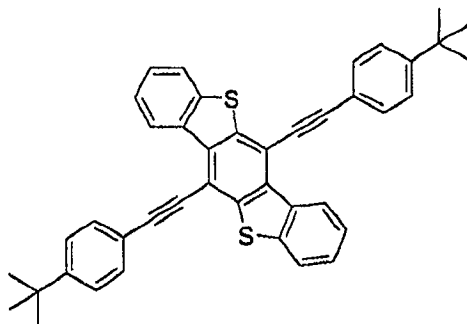
[0238] 在火焰干燥的烧瓶中, 将二异丙胺 (3.04 克, 30 毫摩尔) 的 THF (80 毫升) 溶液冷却至 -78°C , 然后在 10 分钟内加入正丁基锂 (14.1 毫升 1.6N 的己烷溶液, 22.5 毫摩尔)。在 -78°C 下再搅拌浅黄色溶液 10 分钟, 然后加热至环境温度, 再搅拌 15 分钟, 得到 LDA 溶液。

[0239] 在另一个火焰干燥的烧瓶中, 配制 1- 叔丁基 -4- 乙炔基苯 (3.56 克, 22.5 毫摩尔) 的 THF (20 毫升) 溶液, 在 10 分钟内向该溶液加入新鲜配制的 LDA。通过冷却维持温度在 $23-26^{\circ}\text{C}$ 之间, 在环境温度下, 再搅拌该溶液 10 分钟。然后加入二苯并 [d, d'] 苯并 [1,2-b ;4,5-b'] 二噻吩 -6,12- 二酮 (Educt 1) (2.40 克, 7.5 毫摩尔) 固体, 将该混合物加热至 50°C 并在该温度下搅拌 52 小时。小心将透明红色溶液倒入水 (100 毫升), 用氯仿 (80 毫升) 萃取该产品。再次用氯仿 (80 毫升) 萃取水层, 用盐水洗涤合并的有机层并干燥 (硫酸钠)。除去溶剂, 留下浅褐色晶体状粗品。在甲醇 (50 毫升) 中回流晶体 (不完全溶解) 并让混合物结晶过夜。然后滤出固体, 用甲醇洗涤三次 (每次 7 毫升) 并真空干燥, 得到米黄色晶体状产品。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300MHz) δ 1.29 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 3.09 (s, 1H, OH); 7.27, 7.36 (AA' BB', 4H, Ph H); 7.43, 7.48 (2 "tr", 1H each), 7.89pp (d, $J = 6.5\text{Hz}$, 1H), 8.54 (d, $J = 8.2\text{Hz}$, 1H) 苯并噻吩 H. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75MHz) $\square$ 31.47 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 35.17 (q, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 64.79 (q, COH); 87.80, 88.69 (2q, $\text{C} \equiv \text{C}$); 118.96 (q), 123.03, 124.84, 125.13, 125.77 (苯并噻吩 CH); 125.46, 131.76 (Ph CH); 130.90 (q), 136.15 (q), 140.37

(q), 144.11 (q), 152.48 (q).

[0240] 实施例 1 :6,12-双-(4-叔丁基-苯基乙炔基)-二苯并[d,d']苯并[1,2-b;4,5-b']二噻吩

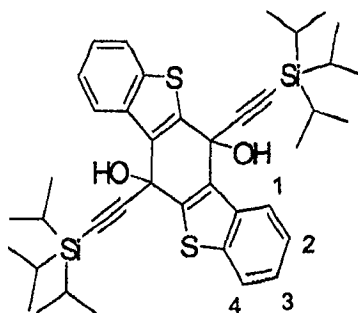
[0241]



[0242] 在 10 分钟内,向 6,12-双-(4-叔丁基-苯基乙炔基)-6,12-二氢二苯并[d,d']苯并[1,2-b;4,5-b']二噻吩-6,12-二醇 (educt 2) 的丙酮 (30 毫升) 溶液中加入无水氯化锡 (II) (1.82 克,8.05 毫摩尔) 的冰醋酸 (30 毫升) 溶液。温度轻微升高 (8℃), 形成黄色悬浮液。在环境温度下搅拌该悬浮液过夜,然后滤出固体。然后用水/冰醋酸 (两次,30 毫升 1 : 1v : v)、水 (用 30 毫升两次) 和用丙酮 (30 毫升,两次) 洗涤固体。然后干燥残余物,得到粗品,使其从苯甲醚 (65 毫升) 重结晶。滤出产品,用苯甲醚 (8 毫升)、甲苯 (8 毫升两次) 和己烷 (约 10 毫升两次) 洗涤并干燥,得到黄色晶状标题化合物。Mp. (DSC) 349-350℃, MS(m/z 602(100%), 校准同位素模式), 元素分析 :C 84.61% (计算 83.68%) ;H 5.89% (计算 5.68%)。¹H-NMR(CDCl₃, 300MHz) δ 1.33(s, 9H, C(CH₃)₃) ; 7.41-7.47(m, 4H, 2Ph H, 2 苯并噻吩 H) ;7.66(AA'BB', 2H, 2Ph H) ;7.84(m, 1H), 9.15(m, 1H) (2 苯并噻吩 H)。

[0243] Educt 3 :6,12-双-[(三异丙基硅烷基)乙炔基]-6,12-二氢-二苯并[d,d']苯并[1,2-b;4,5-b']二噻吩-6,12-二醇

[0244]



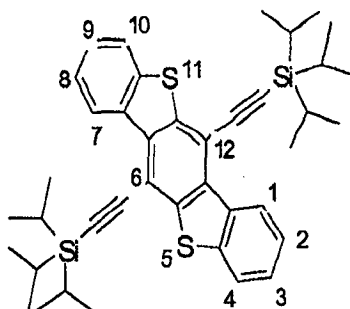
[0245] 如 educt 2 描述,从二异丙胺 (1.62 克,16 毫摩尔) 和正丁基锂 (7.5 毫升 1.6N 的己烷溶液,12.0 毫摩尔) 的 THF (10 毫升) 溶液中制备 LDA。

[0246] 在另一个火焰干燥的烧瓶中,配制三异丙基硅烷 (2.19 克,12 毫摩尔) 的 THF (15 毫升) 溶液,在 10 分钟内向该溶液加入新配制的 LDA。通过冷却维持温度在 23-26℃之间,在环境温度下再搅拌该溶液 10 分钟。然后加入二苯并[d,d']苯并[1,2-b;4,5-b']二噻吩-6,12-二酮 (educt1) (1.28 克,4 毫摩尔) 固体,加热混合物至 50℃并在此温度下搅拌 52 小时。小心将透明深黄色溶液倒入水 (50 毫升) 中,用氯仿 (40 毫升) 萃取该产品。再次用氯仿 (40 毫升) 萃取水层,用盐水洗涤合并的有机层并干燥 (硫酸钠)。除去溶剂,留

下黄色晶体状粗品,用 NMR 测定是另外纯的 (2 种立体异构体 1.0 : 0.95)。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300MHz) δ 1.03-1.10m(m, 21H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 7.36-7.46(m, 2H, H-2, H-3); 7.89(m, 1H, H-4); 8.52(m, 1H, H-1). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75MHz) δ 11.56, 11.62(CHMe_2); 18.84, 18.92($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 64.33, 64.38(C-6); 89.56, 89.65(炔 -C); 95.01(炔 -C); 122.83, 122.89(CH); 124.33, 124.43(CH); 125.27, 125.43(CH); 125.441, 125.61(CH); 130.38, 130.75(C); 136.03, 136.16(C); 140.20, 140.28(C); 144.89, 144.11(C).

[0247] 实施例 2 : 6,12-双-[(三异丙基硅烷基)乙炔基]-二苯并[d,d']苯并[1,2-b; 4,5-b']二噻吩

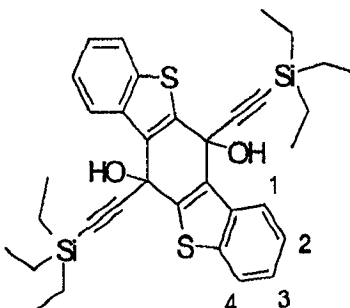
[0248]



[0249] 在 10 分钟内,将无水氯化锡(II)(2.59 克, 11.5 毫摩尔)的 50%乙酸(40 毫升)溶液加入到 6,12-双-[(三异丙基硅烷基)乙炔基]-6,12-二氢-二苯并[d,d']苯并[1,2-b; 4,5-b']二噻吩-6,12-二醇(educt 3)的丙酮(35 毫升)溶液中。温度轻微升高(2-3°C),生成黄色悬浮液。在室温下搅拌该悬浮液过夜,然后滤出固体。然后用 50%乙酸(30 毫升)、水(40 毫升两次)和丙酮(2×40 毫升)洗涤固体。然后干燥残余物,得到粗品,使其从甲苯(15 毫升)中重结晶。滤出该产品,用甲苯(10 毫升)和己烷(10 毫升)洗涤。干燥后,得到浅黄色晶体状的标题产品。熔点(DSC)155°C(相变可能较宽),208°C(尖锐,可能是熔点)。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300MHz) δ 1.31-1.336(m(较高阶数), 21H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 7.48(m, 1H, H-2), 7.53(m, 1H, H-3), 7.92(d, 1H, H-4); 9.37(d, 1H, H-1). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75MHz) δ 11.92(CH); 19.22(CH_3); 103.42, 106.36(C $\equiv$ C); 112.56(C-6); 122.78(C-4); 124.33(C-2); 125.16(C-1); 127.46(C-3); 132.78(C-6a); 135.49(C-6b); 140.47(C-4a); 143.30(C-5a).

[0250] Educt 4 : 6,12-双-三乙基硅烷基乙炔基-6,12-二氢二苯并[d,d']苯并[1,2-b; 4,5-b']二噻吩-6,12-二醇

[0251]

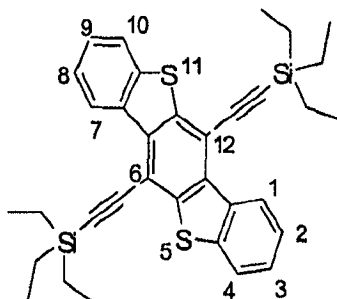


[0252] 如 educt 2 描述,从二异丙胺(3.24 克, 32 毫摩尔)和正丁基锂(15.0 毫升 1.6N 的己烷溶液, 24 毫摩尔)的 THF(20 毫升)溶液中制备 LDA。

[0253] 在另一个火焰干燥的烧瓶中,配制三乙基硅烷 (3.37 克,24 毫摩尔) 的 THF (25 毫升) 溶液,在 15 分钟内向该溶液加入新配制的 LDA。通过冷却维持温度在 23-30℃ 之间,在环境温度下再搅拌该溶液 10 分钟。然后加入二苯并 [d,d'] 苯并 [1,2-b;4,5-b'] 二噻吩 -6,12-二酮 (educt1) (2.56 克,8 毫摩尔) 固体,加热混合物至 50℃ 并在此温度下搅拌 20 小时。小心将略微浑浊橙黄色溶液倒入水 (100 毫升) 中,用氯仿 (100 毫升) 萃取该产品。再次用氯仿 (40 毫升) 萃取水层,用盐水洗涤合并的有机层并干燥 (硫酸钠)。除去溶剂,留下褐色-黄色晶体状粗品。¹H-NMR(CDCl₃,300MHz) δ 0.61(q,6H,SiCH₂);0.96(t r,9H,CH₃);7.36-7.46(m,2H,H-2,H-3);7.88(m,1H,H-4);8.48(m,1H,H-1).¹³C-NMR(CDCl₃,75MHz) δ 4.53(SiCH₂);7.81(CH 3);64.41(COH);90.85(炔 -C);105.82(炔 -C);122.93(CH);124.51(CH);125.29(CH)125.71(CH);130.69(C);135.97(C);140.32(C);143.93(C).

[0254] **实施例 3** 6,12-双-三乙基硅烷基乙炔基-二苯并 [d,d'] 苯并 [1,2-b;4,5-b'] 二噻吩

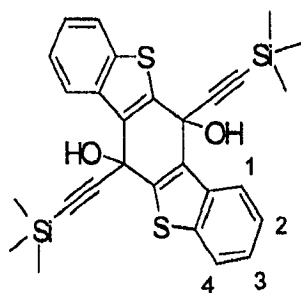
[0255]



[0256] 在 10 分钟内,将无水氯化锡 (II) (2.08 克,9.2 毫摩尔) 的 50% 乙酸 (35 毫升) 溶液加入到 6,12-双-三乙基硅烷基乙炔基-6,12-二氢二苯并 [d,d'] 苯并 [1,2-b;4,5-b'] 二噻吩-6,12-二醇 (educt 4) (2.40 克,6 毫摩尔) 的丙酮 (30 毫升) 溶液中。温度轻微升高 (2-3℃),生成黄色悬浮液。在环境温度下搅拌该悬浮液过夜,然后滤出固体。然后用 50% 乙酸 (30 毫升)、水 (40 毫升两次) 和丙酮 (2×40 毫升) 洗涤固体。然后干燥残余物,得到粗品,其在二氧化硅 (60 克) 垫上用氯仿过滤,得到产品,再使其从乙酸乙酯 (40 毫升) 中重结晶。滤出该产品,用乙酸乙酯 (2×10 毫升) 和己烷 (10 毫升) 洗涤。干燥后,得到浅黄色晶体状的标题产品。熔点 (DSC) 82℃ 和 204℃。¹H-NMR(CDCl₃,300MHz) δ 0.92(q,6H,SiCH₂);1.26(tr,9H,CH₃);7.48(m,1H,H-2),7.51(m,1H,H-3),7.91(d,1H,H-4);9.29(d,1H,H-1).¹³C-NMR(CDCl₃,75MHz) δ 4.95(CH₂);8.10(CH₃);102.69,107.26(C≡C);112.46(C-6);122.74(C-4);124.39(C-2);125.05(C-1);127.47(C-3);132.72(C-6a);135.49(C-6b);140.53(C-4a);143.08(C-5a).

[0257] Educt 5:6,12-双-三甲基硅烷基乙炔基-6,12-二氢-二苯并 [d,d'] 苯并 [1,2-b;4,5-b'] 二噻吩-6,12-二醇

[0258]

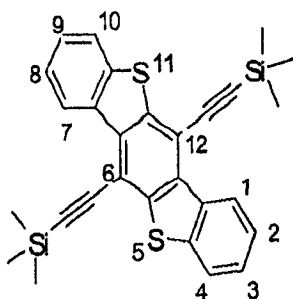


[0259] 如 educt 2 描述,从二异丙胺 (2.42, 24 毫摩尔) 和正丁基锂 (11.25 毫升 1.6N 的己烷溶液, 18.0 毫摩尔) 的 THF (15 毫升) 溶液中制备 LDA。

[0260] 在另一个火焰干燥的烧瓶中,配制三甲基硅烷 (1.77 克, 18 毫摩尔) 的 THF (25 毫升) 溶液,在 15 分钟内向该溶液加入新配制的 LDA。通过冷却维持温度在 23-30 °C 之间,在环境温度下再搅拌该溶液 10 分钟。然后加入二苯并 [d, d'] 苯并 [1,2-b; 4,5-b'] 二噻吩 -6,12- 二酮 (educt 1) (1.92 克, 6 毫摩尔) 固体,加热混合物至 50 °C 并在此温度下搅拌 52 小时。小心将米黄色悬浮液倒入水 (50 毫升) 中,用氯仿 (50 毫升) 萃取产品。用水 (50 毫升) 和盐水 (50 毫升) 洗涤有机层并干燥 (硫酸钠)。除去溶剂,留下米黄色晶体状粗品 (HN(i-Pr)₂ 过量)。¹H-NMR (CDCl₃, 300MHz) δ 0.17 (q, 6H, SiCH₃); 7.41-7.50 (m, 2H, H-2, H-3); 7.89 (m, 1H, H-4); 8.47 (m, 1H, H-1). ¹³C-NMR (CDCl₃, 75MHz) δ 0.00 (SiCH₃); 64.34 (COH); 92.80 (炔 -C); 104.79 (炔 -C); 122.89 (CH); 124.53 (CH); 125.28 (CH); 125.68 (CH); 130.79 (C); 136.05 (C); 140.32 (C); 143.87 (C).

[0261] **实施例 4** 6,12- 双 - 三甲基硅烷基乙炔基 - 二苯并 [d, d'] 苯并 [1,2-b; 4,5-b'] 二噻吩

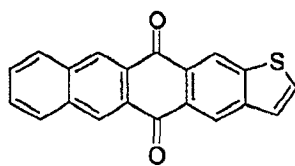
[0262]



[0263] 在 10 分钟内,将无水氯化锡 (II) (3.11 克, 9.2 毫摩尔) 的 50% 乙酸 (50 毫升) 溶液加入到 6,12- 双 - 三甲基硅烷基乙炔基 - 6,12- 二氢 - 二苯并 [d, d'] 苯并 [1,2-b; 4,5-b'] 二噻吩 -6,12- 二醇 (educt 5) (3.1 克, 6 毫摩尔) 的丙酮 (45 毫升) 溶液中。温度轻微升高 (2-3 °C), 生成黄色悬浮液。在环境温度下搅拌该悬浮液过夜, 然后滤出固体。然后用 50% 乙酸 (30 毫升两次)、水 (40 毫升两次) 和丙酮 (2 × 50 毫升) 洗涤固体。然后干燥残余物, 得到粗品, 其在二氧化硅 (60 克) 垫上用氯仿过滤, 得到产品, 再使其从氯仿 (35 毫升) 中重结晶。滤出该产品, 用氯仿 (10 毫升) 洗涤, 然后用己烷 (20 毫升) 洗涤。干燥后, 得到黄色晶体状的标题产品。熔点 (DSC) 278 °C 和 285 °C。¹H-NMR (CDCl₃, 300MHz) δ 0.49 (s, 9H, SiCH₃); 7.48-7.56 (m, 2H, H-2, H-3); 7.91 (d, 1H, H-4); 9.20 (d, 1H, H-1). ¹³C-NMR (CDCl₃, 75MHz) δ 0.28 (CH₃); 101.79, 109.51 (C ≡ C); 112.56 (C-6); 122.93 (C-4); 124.66 (C-2); 125.14 (C-1); 127.72 (C-3); 132.91 (C-6a); 136.63 (C-6b); 140.73 (C-4a); 143.11 (C-5a).

[0264] Educt 6 : 蒽并 [2,3-b] 苯并 [6,7-b'] 噻吩 -5,11- 二酮

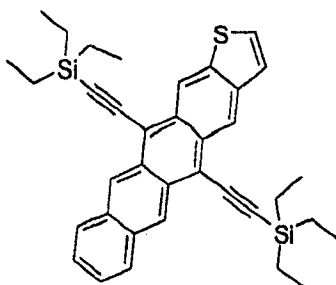
[0265]



[0266] 在环境温度下,向 1,4- 二羟基蒽 (dihydroxyanthracene) (4.2 克,20 毫摩尔) 和噻吩 -2,3- 二甲醛的乙醇 (50 毫升) 溶液中加入 4M NaOH 水溶液 (1 毫升)。在环境温度下搅拌反应混合物 16 小时。通过过滤收集褐色沉淀,并用水、乙醇和丙酮 (各 50 毫升) 顺序地洗涤,干燥,并从 DMF (70 毫升) 再结晶,得到蓬松橙色针状产品。

[0267] 实施例 5 : 5,11- 二 (三乙基甲硅烷基乙炔基) 蒽并 [2,3-b] 苯并 [6,7-b'] 噻吩

[0268]



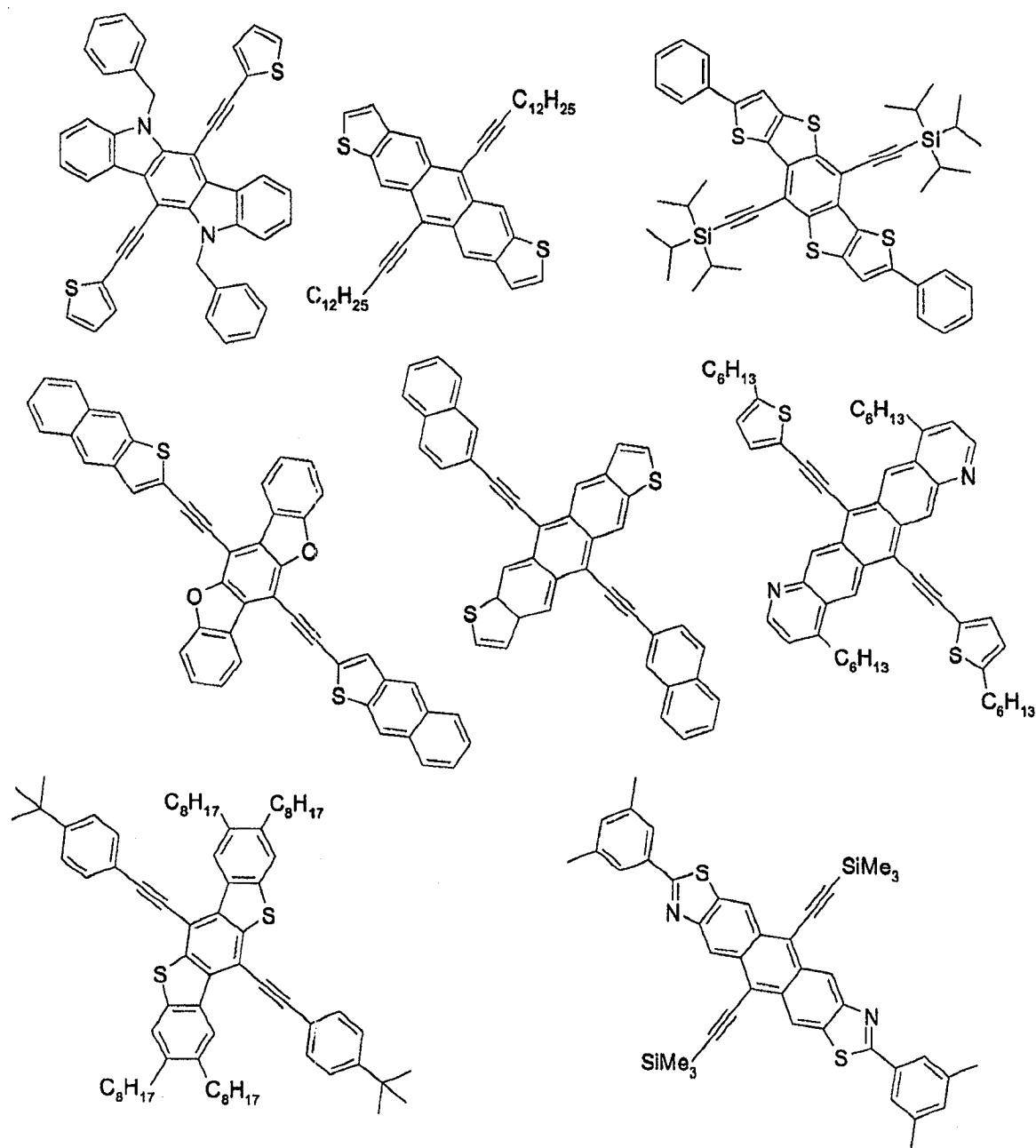
[0269] 将三乙基甲硅烷基乙炔 (2.69 克,19.2 毫摩尔) 和 100 毫升无水 THF 装入火焰干燥的烧瓶,并冷却至 -78°C 。加入丁基锂 (在庚烷中为 2.7M;6.3 毫升,17 毫摩尔),在 -78°C 下搅拌该混合物 45 分钟。然后马上加入蒽并 [2,3-b] 苯并 [6,7-b'] 噻吩 -5,11- 二酮 (Educt 6) (1.00 克,3.2 毫摩尔) 固体。让反应混合物缓慢升温至室温,并在该温度下搅拌 16 小时。然后加入氯化锡 (II) (5 克) 的 4M HCl (12 毫升) 溶液,并在 50°C 下搅拌该混合物 1 小时。然后加入饱和碳酸钠溶液 (10 毫升),在 hyflo 的短垫片过滤该反应混合物。蒸干滤液,用柱色谱法 (硅胶,洗脱液: 己烷-DCM 4 : 1) 纯化获得的暗紫色固体。从丙酮中再结晶两次获得的晶体并干燥,得到暗紫色片状标题产品。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300MHz) δ 0.95 (q, 12H, CH_3); 1.30 (tr, 18H, CH_3); 7.43 (m, 2H); 7.45 (d, $J = 5.5\text{Hz}$, 1H (噻吩)), 7.53 (d, $J = 5.5\text{Hz}$, 1H (噻吩)); 8.00 (m, 2H), 9.09 (s, 1H (“苯并噻吩”)); 9.14 (s, 1H, (“苯并噻吩”)); 9.27 (s, 2H (“naphthene”)).

[0270] 实施例 6 : 其它式 I 化合物

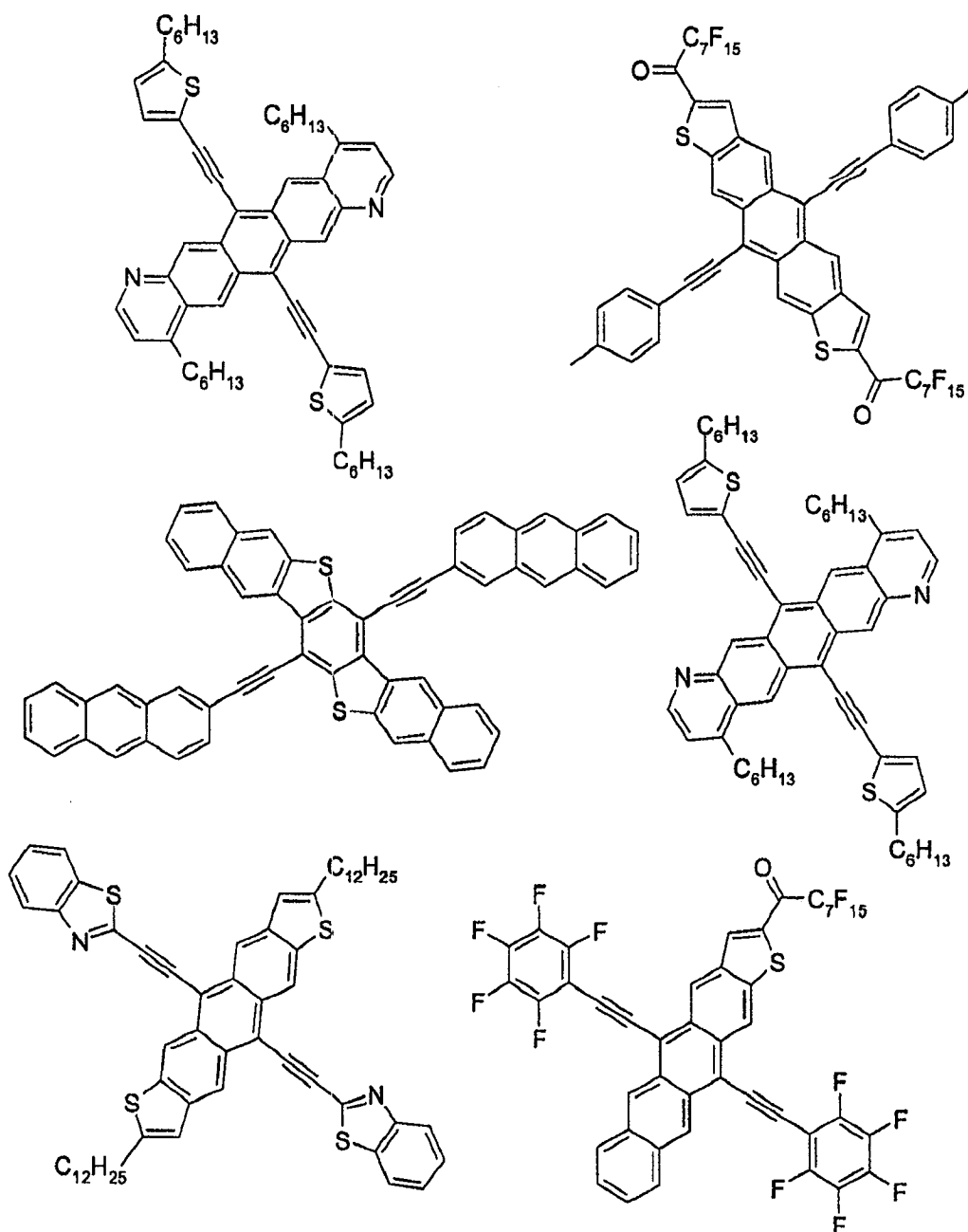
[0271] 例如可在半导体器件中使用的其它式 I 化合物 :

[0272] 下列化合物按照在上文中描述的类似方法制备,且在半导体器件中彼此独立用作半导体 :

[0273]

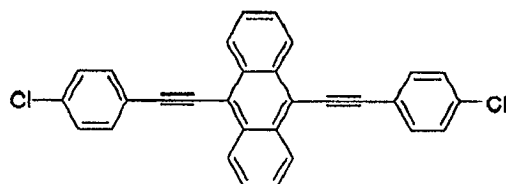


[0274]



[0275] 实施例 7 : 9,10-双-(4-氯-苯基乙炔基)-蒽

[0276]



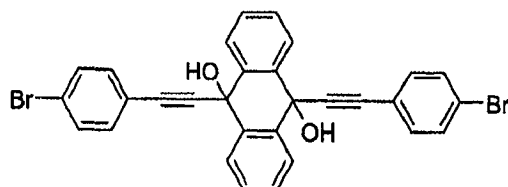
[0277] 将 9,10-二溴蒽 (3.36 克, 10 毫摩尔) 和甲苯 / 三乙胺 (1 : 2 v : v, 25 毫升) 混合物装入烧瓶。用氩气吹扫烧瓶 15 分钟, 然后回流下加热混合物。然后加入对氯苯基乙炔 (3.42 克, 25 毫摩尔), 使该混合物保持回流 5 分钟。让获得的黄色悬浮液冷却至环境温度, 在氩气氛下加入乙酸钯 (II) (33.7 毫克, 0.15 毫摩尔)、三苯基膦 (98.4 毫克, 0.375 毫摩尔) 和碘化亚铜 (34.3 毫克, 0.18 毫摩尔) 的混合物。然后回流下再加热混合物 (褐色悬浮液) 1 小时。在此期间, 混合物非常粘稠。另外加入 15 毫升甲苯 / 三乙胺混合物, 在环

境温度下再搅拌混合物 3 小时,过滤,并用乙醚(100 毫升)洗涤滤饼。用回流甲醇(50 毫升)研磨滤饼,过滤固体,用甲醇(各 10 毫升)洗涤三次,使其从甲苯(180 毫升)重结晶,得到橙色晶体。 $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, DMSO-D_6) δ 7.62, 7.93(对-氯苯基); 7.81(m), 8.66(m)(蒽基)。DSC: mp = 268°C, 在 281°C 分解。MS: m = 446, 校准同位素模式, 410, 374, 348, 322, 300, 274, 248(vw), 223, 205(vw), 187。

[0278] 晶体管数据: 迁移率 4.10^{-4}Vs/cm^2 , 阈电压 -12.3V, 开/关电流率 9.9×10^6 。

[0279] Educt 7: 9,10-双-(4-溴-苯基乙炔基)-9,10-二氢-蒽-9,10-二醇

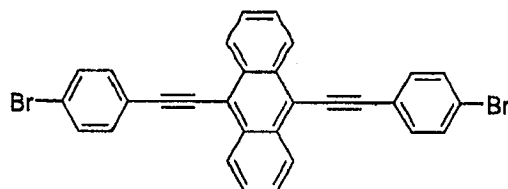
[0280]



[0281] 将二异丙胺(6.07 克, 60 毫摩尔)的无水 THF(30 毫升)溶液冷却至 -78°C, 然后在 12 分钟内加入正丁基锂溶液(28.2 毫升在己烷的 1.6N 溶液, 45 毫摩尔)。在 -78°C 下搅拌混合物 10 分钟, 然后让其升温至室温并再搅拌 15 分钟。在 10 分钟内、室温下, 向 4-溴苯基乙炔(8.14 克, 45 毫摩尔)的无水 THF(30 毫升)溶液中加入该溶液, 然后再冷却至 25°C, 在 5 分钟内加入蒽醌(3.12 克, 15 毫摩尔)固体。在室温下搅拌该混合物 2 天。由于该反应还不完全(通过 TLC 测得约 25% 单醇, 75% 二醇), 在 50°C 下再加热混合物 6 小时。然后在旋转蒸发器中除去溶剂, 向残渣加入氯仿(约 150 毫升)和水(约 150 毫升), 搅拌混合物 1 小时。然后在旋转蒸发器下除去氯仿, 滤出固体, 用氯仿(约 15 毫升 3 次)洗涤, 并在真空中干燥, 得到黄色晶体形状的标题化合物。 $^{13}\text{C-NMR}$ (75MHz, 丙酮- D_6) δ 67.31, 84.22, 93.14, 121.96, 122.36, 126.33, 128.53, 131.62, 133.35, 139.00。

[0282] 实施例 8: 9,10-双-(4-溴-苯基乙炔基)-蒽

[0283]



[0284] 在 15 分钟内, 向 9,10-双-(4-溴-苯基乙炔基)-9,10-二氢-蒽-9,10-二醇(2.0g, 3.5mmol)的丙酮(25 毫升)悬浮液中加入氯化锡(II)二水合物(1.82 克, 8.05 毫摩尔)的水(15 毫升)和乙酸(15 毫升)混合物的溶液。在环境温度下, 再搅拌获得的悬浮液 2.5 小时, 然后滤出固体, 得到第一批收获的标题化合物。过夜, 另一批收获的产品从母液中重结晶, 使合并的收获产品从苯甲醚(30 毫升)中再结晶, 得到橙色针状标题化合物。DSC: 熔点 = 305°C。MS: 534(校准同位素模式)。元素分析: C67.45(计算 67.19); H 3.23(计算 3.01)。

[0285] 应用实施例: 半导体器件的制备和试验

[0286] 在所有的试验中使用带有 p-Si 栅极(10 Ωcm)的底栅薄膜晶体管(TFT)结构。300nm 厚的高质量热 SiO_2 层用作每单位面积 $C_i = 11\text{nF/cm}^2$ 电容的栅绝缘体。通过照相平板印刷术直接在栅氧化物(底部-接触构型)上对源电极和漏电极图案化。使用限定通

道宽度 $W = 2\text{mm}$ 和长度 $L = 50\text{ }\mu\text{m}$ 的 Au 源 / 漏电极。在有机半导体沉积之前,通过暴露于 160°C 的饱和硅烷蒸汽 2 小时,将 SiO_2 表面用六甲基二硅氮烷 (HMDS) 衍生化。

[0287] 在 3 区烘箱中,在氩气作为载气的恒定流量 ($1 \times 10^{-3}\text{Torr}$) 下,在减压下,通过顺序升华 (train-sublimation) 将式 I 化合物,特别是来自实施例 1 至 6 的任何一个式 I 的化合物,或式 XXI 化合物,特别是来自实施例 7 或 8 的化合物纯化。将纯化的样品放入真空蒸汽沉积设备 (Balzers) 中,在如上所述的二氧化硅晶片基质上,以 0.1nm/s 生长速度从耐热坩埚中蒸发。在沉积的开始和终点,样品室的压力一般地是 $6 \times 10^{-6}\text{Torr}$ 。通过石英晶体监视器测定膜厚度,得到总厚度为 50nm 。使用半导体参数分析器 (4155C 型,购自 Hewlett Packard, San Jose, Calif) 以得到以下所述的结果。

[0288] 实施例 9 :晶体管性能

[0289] 具有式 I, I^* , I^{**} , V 或 VI 化合物特别是来自实施例 1 至 6 的任何一个化合物,或式 XXI 的化合物,特别是来自实施例 7 或 8 的式 XXI 化合物的薄膜晶体管可显示清楚的 p- 型晶体管性能。从线性拟合到饱和转移特性的平方根,测定得到场效应迁移率 cm^2/Vs (IEEE 标准 1620)。由于每单位面积 $11\text{nF}/\text{cm}^2$ 电容的 300nm 栅氧化物,晶体管显示阈电压约 -12.5 至 1.5V 。

[0290] 晶体管显示良好的 10^4 至 10^6 开 / 关电流比率。

[0291] 使用半导体参数分析器 (4155C 型,购自 Hewlett Packard, San Jose, Calif) 以得到以下所述的结果。

[0292] 表 1 :来自实施例 7 材料的 OFET 性能

[0293] 栅电介质载流子迁移率阈电压次阈

[0294]

栅电介质	电荷载体迁移率 (cm^2/Vs)	阈电压 (V)	阈下斜率 ($\text{V}/10$ (decade))	开 / 关电流 比率
SiO_2	4×10^{-4}	-12.3	0.9	9.9×10^6

[0295] 实施例 10 :从实施例 1 的材料制得晶体管

[0296] 切割具有 300nm 热生长 SiO_2 的高度掺杂硅 - 晶片,并用热丙酮和热异丙醇清洗。将样品浸入 piranha 溶液 (在 70% 硫酸中的 30% 过氧化氢) 10 分钟,用超高纯的水 ($18.2\text{M}\Omega\text{cm}$) 充分洗涤。随后,通过蒸汽蒸溅法 (primeprocess),用十八烷基三氯硅烷 (OTS) 来处理 SiO_2 表面。按照这种方法,在真空中加热样品和 ~ 0.3 毫升 OTS 至 125°C 达 3 小时。在高真空 (基准压力 3×10^{-6} 毫巴) 下,通过荫罩在样品上蒸发实施例 1 的化合物。在沉积期间让基质保持在 50°C 的温度下。在室中用水冷式石英晶体测定沉积速率和膜厚度。 50nm 的样品化合物以 $0.1\text{--}0.3\text{Å/s}$ 的速率沉积。在分离室中,将黄金接触物 (Gold contacts) 真空蒸发在样品薄膜上,在样品上得到具有通道长度为 $50\text{ }\mu\text{m}$ 和通道宽度为 14mm 的晶体管测试结构。

[0297] 在干燥氩气氛下,使用 HP4155A 半导体参数分析器测定器件传输特性和栅漏电流 I_g 。对于该传输特性,在 $+100\text{V}$ 至 -100V 之间扫描栅压 V_g 并以 0.5V 逐步回落,同时保持漏电压为 $V_d = -50\text{V}$ 。根据非接触校正饱和场效应迁移率、起始电压、阈电压、关断电流和开 / 关电流比率来分析传输特性。

[0298] 图 1 显示薄膜器件的传输特性 (V_g = 栅压 ; I_d = 实线),另外栅漏电流 (I_g = 虚线)。

迁移率为 $\mu = 8 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 。器件起始电压为 $V_{\text{on}} = -15.4 \text{V}$ ，阈电压为 $V_t = -10.3 \text{V}$ 。关断电流 I_{off} 为 $\sim 5 \times 10^{-11} \text{A}$ 以及开 / 关电流比率 $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ 为 1600。

[0299] 实施例 11：从实施例 2 的材料制得晶体管

[0300] 使用具有如上所述构型的静合结点器件 (bottom contact device)。用于制造半导体层的溶液包含 0.5 重量%的样品化合物的甲苯溶液。在使用之前，通过 $0.45 \mu\text{m}$ 过滤器过滤溶液。在第一步骤，以旋转速度 200rpm 完成旋涂约 5 秒钟，然后在环境条件下以 3000rpm 旋涂 30 秒。在评估之前，在 80°C 下干燥器件 5 分钟。以下总结出每个器件中至少 16 个晶体管的平均性能：迁移率： $3.4 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{Vs}$ ；开 / 关电流比率： 2.2×10^4 ；阈电压： -20.1V ；阈下斜率 ($V/10(\text{decade})$)：2.2。

[0301] 实施例 12：从实施例 3 的材料制得晶体管

[0302] 使用具有如上所述构型的静合结点器件。用于制造半导体层的溶液包含 1%（重量）的化合物的氯仿溶液。在使用之前，通过 $0.2 \mu\text{m}$ 过滤器过滤溶液。在环境条件下以 500rpm 的旋转速度完成旋涂约 20 秒钟。在评估之前在 80°C 下干燥器件 1 小时。以下总结出每个器件中至少 16 个晶体管的平均性能：迁移率： $1 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{Vs}$ ；开 / 关电流比率： 0.8×10^2 ；阈电压： -14.5V 。

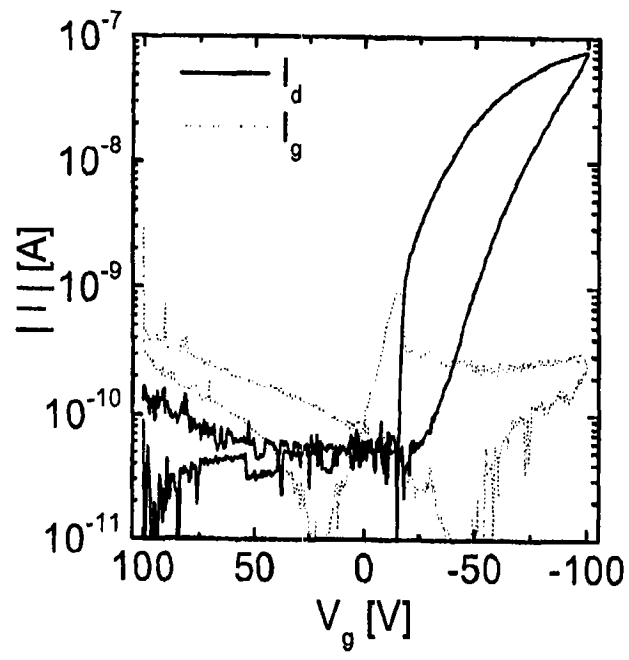


图 1