

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字、請勿任意更動、※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：95116755

※ 申請日期：95.5.11

※IPC 分類：C09K11/06, C07D47/06,

H05B33/14, H01L51/54

一、發明名稱：(中文/英文)

做為有機半導體的氮芞 / Azaperylenes as organic semiconductors

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

汽巴特用化學品控股公司

CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.

代表人：(中文/英文)

1. 漢斯-培特·威特林 / WITTLIN, HANS-PETER

2. 沛卓·庫菲爾 / QUERFELD, PETRA

住居所或營業所地址：(中文/英文)

瑞士，4057 巴賽爾城，克律貝街 141 號

Klybeckstrasse 141, 4057 Basel, SWITZERLAND

國 籍：(中文/英文)

瑞士 / Switzerland

三、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 法蘭克 拜尼沃德 / BIENEWALD, FRANK

2. 畢特 舒米荷特 / SCHMIDHALTER, BEAT

3. 昂瑞屈 貝倫斯 / BERENS, ULRICH

4. 漢斯 裘格 克諾 / KIRNER, HANS JÜRG

國 籍：(中文/英文)

1. 德國 / Germany

2. 瑞士 / Switzerland

3. 德國 / Germany

4. 德國 / Germany

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，
其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

歐洲專利；2005.05.13；05104009.5

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

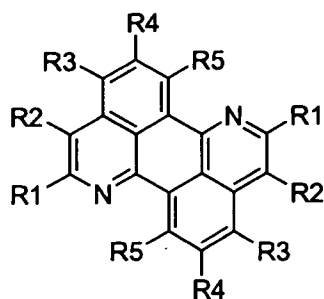
國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

一種新穎的半導體裝置，其包含式 I 的氮茈有機半導體：



(I)

其中

R1、R2、R3 和 R4 各獨立地係選自於 H、未經取代或經取代的烷基、未經取代或經取代的烯基、未經取代或經取代的炔基、未經取代或經取代的芳基、鹵素、 $\text{Si}(\text{R}_{11})_3$ 、XR6；或是 R1 和 R2、R2 和 R3、R3 和 R4 中一或多個與它們所鍵結的碳原子一起形成飽和或不飽和、未經取代或經取代的碳環狀或雜環狀環；

R5 係 OR7、SR7、NR7R8、未經取代或經取代的烷基、未經取代或經取代的烯基、未經取代或經取代的炔基、或未經取代或經取代的芳基；

R6 係 $\text{Si}(\text{R}_{11})_3$ 、未經取代或經取代的烷基、未經取代或經取代的烯基、未經取代或經取代的炔基、未經取代或經取代的芳基；

R7 係 H、未經取代或經取代的烷基、未經取代或經取代的烯基、未經取代或經取代的炔基、未經取代或經取代的芳

基；

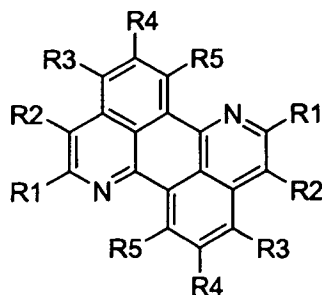
X 係 O、S、NR₈；

R₈ 係 H、未經取代或經取代的烷基、未經取代或經取代的烯基、未經取代或經取代的炔基、未經取代或經取代的芳基；

R₁₁ 係 C₁-C₂₀-烷基或-烷氧基。

六、英文發明摘要：

A novel semiconductor device comprises an azaperylene organic semiconductor of the formula I



(I)

wherein

each of R1, R2, R3 and R4 independently is selected from H, unsubstituted or substituted alkyl, unsubstituted or substituted alkenyl, unsubstituted or substituted alkynyl, unsubstituted or substituted aryl, halogen, Si(R11)₃, XR6; or one or more of R1 and R2, R2 and R3, R3 and R4, together with the carbon atoms they are bonding to, form a saturated or unsaturated, unsubstituted or substituted carbocyclic or heterocyclic ring;

R5 is OR7, SR7, NR7R8, unsubstituted or substituted alkyl, unsubstituted or substituted alkenyl, unsubstituted or substituted alkynyl, or unsubstituted or substituted aryl;

R6 is Si(R11)₃, unsubstituted or substituted alkyl, unsubstituted or substituted alkenyl, unsubstituted or substituted alkynyl, unsubstituted or substituted aryl;

R7 is H, unsubstituted or substituted alkyl, unsubstituted or substituted alkenyl, unsubstituted or substituted alkynyl, unsubstituted or substituted aryl;

X is O, S, NR8;

R8 is H, unsubstituted or substituted alkyl, unsubstituted or substituted alkenyl, unsubstituted or substituted alkynyl, unsubstituted or substituted aryl,

R11 being C₁-C₂₀-alkyl or -alkoxy.

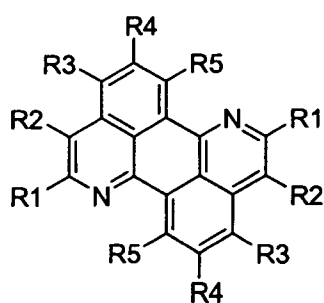
七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



(I)

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本案關於一種含有氮芴當作有機半導體的半導體裝置，一種該裝置的製備方法，一種特別有用於該方法的新穎氮芴，以及該氮芴或其前驅物當作用於製備電子裝置的有機半導體之用途。

【先前技術】

有機半導體裝置，例如有機場效應電晶體(OFETs)，顯示許多優於傳統無機半導體的優點，如低的製造成本或與撓性基板的相容性。已發現除了某些聚合物外還有許多稠合芳族化合物如稠五苯係表現有用的半導體性，尤其特徵為高的電荷載體(場效應)移動性、高的開/關電流比、低的亞閾值電壓。然而這些有利的特徵係被許多因素所連累，如需要使用蒸氣沈積於製備薄膜裝置，或是由於效應如再結晶、相轉移或環境影響而欠缺安定性。

理想上，有機半導體應可溶於有機溶劑中，其適合於藉由價廉的方法如打印、網版印刷或旋塗而應用於大面積上。

為了改良有機半導體的性質，已經將結構修飾導入經稠合的芳烴內，主要是為了改良這些化合物的安定性；例子為狄耳士-阿德爾(Diels-Alder)加成物，其可被熱再轉化成稠五苯(US-2003-0144526)、經取代的稠五苯(US-2003-0105365、US-6690029)、萘(US-6252245)或芴(US-2002-0164835)的四羧酸二醯亞胺。

需要有機半導體，其能提供安定、可再現的電子性能特徵，且其表現良好的電荷-載體移動性，同時容許低成本製造或提供溶劑加工的可能性。

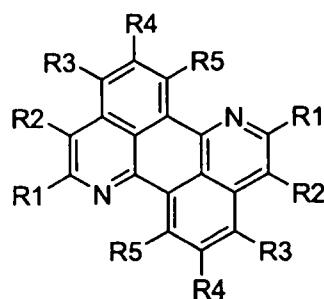
已經提議以某些四苯并-二氮芘用當作有機材料之著色用的顏料(見 US-5028643、JP-A-63-193960)。K. Kitahara, H. Nishi, 在雜環化學雜誌 1988, 25, 1063 中敘述將 1,8-二氮-2,9-二乙氧羰基-3,10-二苯基-2,9-二氮-稠五苯轉化成氮芘。

WO 02/068431 揭示某些二氮芘的可溶性硼錯合物之製備，其係被報導為有用於有機發光二極體(OLEDs)的製備。JP-A-2000-231987 推薦使用 1,7-二氮芘於相同之目的。

【發明內容】

現已發現某些經取代的二氮芘具有好的半導體性而因此在對應的裝置中可用當作有機半導體，不僅當作二極體而且特別是當作有機場效應電晶體(OFETs)，它們有利地係被製備成為薄膜電晶體(OTFTs)。

本發明之標的因此大體上關於一種含有式 I 的氮芘有機半導體之半導體裝置，



(I)

其中

R1、R2、R3 和 R4 各係 H、未經取代或經取代的烷基、未經取代或經取代的烯基、未經取代或經取代的炔基、未經取代或經取代的芳基、鹵素、 $\text{Si}(\text{R11})_3$ 、XR6；或是 R1 和 R2、R2 和 R3、R3 和 R4 中一或多個與它們所鍵結的碳原子一起形成飽和或不飽和、未經取代或經取代的碳環狀或雜環狀環；

R5 係 OR7、SR7、NR7R8、未經取代或經取代的烷基、未經取代或經取代的烯基、未經取代或經取代的炔基、或未經取代或經取代的芳基；

R6 係 $\text{Si}(\text{R11})_3$ 、未經取代或經取代的烷基、未經取代或經取代的烯基、未經取代或經取代的炔基、未經取代或經取代的芳基；

R7 係 H、未經取代或經取代的烷基、未經取代或經取代的烯基、未經取代或經取代的炔基、未經取代或經取代的芳基；

X 係 O、S、NR8；

R8 係 H、未經取代或經取代的烷基、未經取代或經取代的烯基、未經取代或經取代的炔基、未經取代或經取代的芳基。

烷基代表任何無環飽和單價烴基；烯基表示如此的基但是含有至少一個碳-碳雙鍵(如在烯丙基)；同樣地，炔基表示如此的基但是含有至少一個碳-碳三鍵(如在炔丙基)。若烯基或炔基含有多於一個的雙鍵，則這些鍵通常不被累

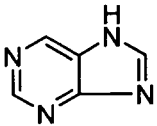
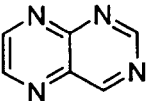
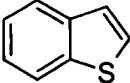
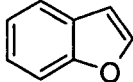
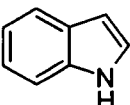
積，但是可以交替的順序配置，如於 $-\text{[CH=CH-]}_n$ 或 $-\text{[CH=C(CH}_3\text{)-]}_n$ ，其中 n 例如可在範圍 2-50 內。較佳的烷基含有 1-22 個碳原子；較佳的烯基和炔基各含有 2-22 個碳原子，尤其 3-22 碳原子。

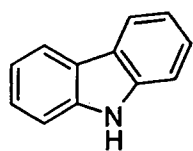
超過一個(尤其超過 2 個)碳原子的任何烷基部分，或是另一部分之部分的該烷基或伸烷基，係可被雜官能如 O、S、COO、OCNR₁₀、OCOO、OCONR₁₀、NR₁₀CNR₁₀ 或 NR₁₀ 所間斷，其中 R₁₀ 係 H、C₁-C₁₂ 烷基、C₄-C₁₂ 環烷基。它們可被這些間隔基的一或多個所間斷，在各案例中通常係一個基插入一個碳-碳鍵內，沒有發生雜-雜鍵，例如 O-O、S-S、NH-NH 等；若被間斷的烷基係另被取代，則取代基通常不是在雜原子的 α 位置。若類型 -O-、-NR₁₀-、-S- 的二或多個間斷基發生在一個基中，則它們常常係相同的。

術語烷基無論使用在任何地方，主要特別包含未經間斷的，且若適當的話，係未經取代的 C₁-C₂₂ 烷基如甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、異丁基、第三丁基、2-乙基丁基、正戊基、異戊基、1-甲基戊基、1,3-二甲基丁基、正己基、1-甲基己基、正庚基、異庚基、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、十一基、1-甲基十一基、十二基、1,1,3,3,5,5-六甲基己基、十三基、十四基、十五基、十六基、十七基、十八基。烷氧基 係烷基-O-；烷硫基係烷基-S-。

術語芳基無論使用在任何地方，主要包含 C₁-C₁₈ 芳族

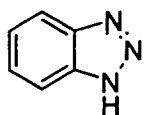
部分，其可為雜環，此雜環含有當作環結構之一部分的一或多個主要選自於 O、N 和 S 的雜原子；煙芳基例子主要是含苯基、萘基、蔥炔基、蔥基、芴基的 C_6-C_{18} ；雜環 (C_1-C_{18}) 的例子包括下表所列者：

環結構	名稱	單價殘基
	吡啶	吡啶基
	嘧啶	嘧啶基
	嗒咭	嗒咭基
	吡咭	吡咭基
	靛吟	靛吟基
	喋啶	喋啶
	噻吩	噻吩基
	苯并噻吩	苯并硫苯基
	吡咯	吡咯基
	呋喃	呋喃基
	苯并呋喃	苯并呋喃基
	吲哚	吲哚基



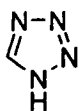
呋唑

呋唑基



苯并三唑

苯并三唑基



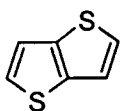
四唑

四唑基

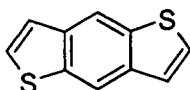


噻唑

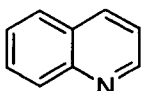
噻唑基



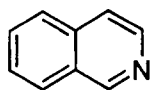
噻吩并噻吩基



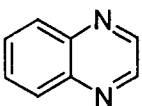
二噻節申基



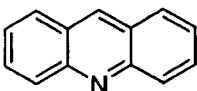
喹啉基



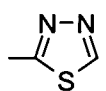
異喹啉基



喹啶基



吡啶基

以及氮萘基、菲咯基、三吡基、四氮萘基、噻吩基、吡唑基、咪唑基、；最佳係苯基、硫苯基。

其中殘基係經取代的，取代基通常係鍵結至碳原子且係選自於 C₁-C₂₂ 烷氧基、C₁-C₂₂ 烷基、C₄-C₁₂ 環烷氧基、C₄-C₁₂ 環烷基、OH、鹵素、芳基如苯基和萘基；飽和碳亦可經側氧基(=O)所取代；相鄰的取代基可連結在一起以形成(例如)內酯、酐或亞胺環。較佳的取代基係烷基或烷氧

基；技術上特別有興趣者係含有 4 或更多個碳原子，尤其 5 或更多個碳原子(見以下)。

鹵素表示 I、Br、Cl、F，較佳為 Cl、F，特別是 F。技術上亦特別有興趣者係全鹵化殘基，如全氟烷基，例如屬 1 至 12 個碳原子者，如 CF_3 。

經取代的矽烷基較佳係被二個或較佳三個部分所取代的 Si，該部分係選自於未經取代或經取代的烴基或烴氧基(其中取代基較佳係非經取代的矽烷基)，如上定義，或是被未經取代或經取代的雜芳基所取代。若 Si 僅帶有兩個取代基，則矽烷基係屬於類型 $-\text{SiH}(\text{R}_2)$ ，其中 R 較佳係烴基。更佳為三個 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -烷基或-烷氧基取代基，即經取代的矽烷基係 $\text{Si}(\text{R}_{11})_3$ ，其中 R_{11} 係 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -烷基或-烷氧基，尤其三個 $\text{C}_1\text{-C}_3$ -烷基取代基，如甲基、乙基、異丙基、第三丁基或異丁基、或甲氧基、乙氧基、丙氧基。

較佳的式 I 化合物係為其中相鄰的殘基 R1 和 R2、R3 和 R4 各與它們所鍵結的碳原子一起形成飽和或不飽和、未經取代或經取代的碳環狀或雜環狀環者；特佳為未經取代或經取代的 5-或 6-員碳環狀或是 N-或 S-雜環狀環者。稠環形式的式 I 化合物所包含的該環之例子係屬於以下類型：苯、吡啶、三-或四氫苯("環己烷")、呋喃、二氫呋喃、噻吩、二氫噻吩、吡咯、二氫吡咯、環戊烯；最重要的是 6-員碳環狀芳環(苯環)及 5-員 N-及/或 S-雜環狀芳環。

R5 較佳係選自於 OR7、SR7；而且若 4 或更多個碳原子的另一個取代基存在時，則亦可為氫；R7 較佳係選自於

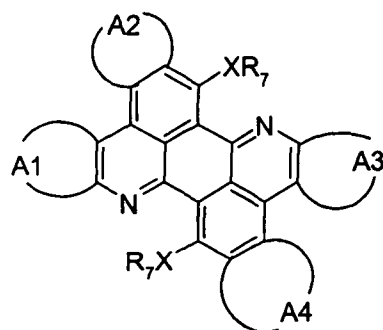
H、未經取代或經取代的烷基或烯基、未經取代或經取代的芳基。

更佳的式 I 化合物係為其中相鄰的殘基 R1 和 R2、R3 和 R4 各與它們所鍵結的碳原子一起形成飽和或不飽和碳環 6-員環或 N-及/或 S-雜環狀 5-員環者；

R5 係 OR7、SR7；及

R7 係 H、未經取代或經取代的烷基。

該化合物的例子符合結構 II



其中

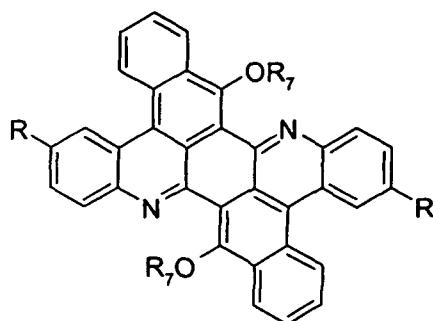
A1、A2、A3 和 A4 各獨立地係橋員，其與它們所鍵結的碳原子一起完成一未經取代或經取代的芳族碳環狀 6-員環或 N-及/或 S-雜環狀 5-員環，

R7 獨立地係 H 或未經取代或經取代的烷基、未經取代或經取代的烯基、未經取代或經取代的炔基、未經取代或經取代的芳基，而且 X 係 O、S、NR8；

R8 係 H、C₁-C₁₂ 烷基或 C₃-C₁₂ 烯基，其係未經取代或經鹵素或 OH 或 NR10 所取代，其中 R10 係 H、C₁-C₁₂ 烷基、C₄-C₁₂ 環烷基。

在式 II 的較佳化合物中，R₇ 係如上為較佳的式 I 化合物所作的定義；X 最佳係 O。

式 I 化合物的最佳例子係符合結構 III：



(III)

其中

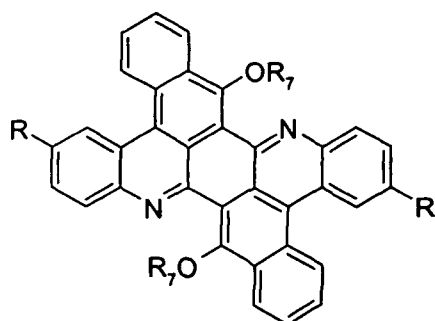
R 獨立地係 H、鹵素、OH、未經取代或經取代的烷基、未經取代或經取代的烷氧基、未經取代或經取代的烷硫基、未經取代或經取代的芳基，且

R₇ 獨立地係 H、烷基、烯基或炔基，尤其是烷基。

技術上特別有興趣的式 I 化合物包含為 OR₇ 或 SR₇ 的 R₅，其中 R₇ 係 H、未經取代或經取代的烷基、未經取代或經取代的芳基；及/或其中 R₁-R₅ 中至少一個，特別是其之 2 個，如 R₂ 或 R₇，含有 4 或更多個(尤其 5 或更多個)碳原子的烷基或伸烷基鏈。該化合物的例子係上述式 (III) 者，其中 R 和 R₇ 中至少一個，尤其是兩個殘基 R 及/或兩個殘基 R₇，含有 4 或更多個(尤其 5 或更多個)碳原子的烷基或伸烷基鏈；該殘基的例子是 C₄-C₂₂ 烷基、C₁₀-C₂₂ 苯基烷基，或是該殘基在脂族部分被 O、S、NR₁₀、COO、OCNR₁₀、OCOO、OCONR₁₀、NR₁₀CNR₁₀ 所間斷，尤其

被 O 所間斷。

因此，本發明更關於一種如上述之式 I 的新穎化合物，其中 R₁、R₂、R₃、R₄、R₆、R₇ 中至少一個係 C₄-C₂₂ 烷基、C₄-C₂₂ 苯基烷基，或該殘基被 O、S、NR₁₀、COO、OCNR₁₀、OCOO、OCONR₁₀、NR₁₀CNR₁₀ 所間斷；較佳為關於式 III 化合物，



(III)

其中 R 各獨立地係選自於 H、鹵素、OH、未經取代或經取代的烷基、未經取代或經取代的烷氧基、未經取代或經取代的烷硫基、未經取代或經取代的芳基；

R₇ 各獨立地係選自於 H、烷基、烯基或炔基，尤其烷基，且 R、R₇ 中至少一個係 C₄-C₂₂ 烷基、C₁₀-C₂₂ 苯基烷基、或是在脂族部分被 O、S、NR₁₀、COO、OCNR₁₀、OCOO、OCONR₁₀、NR₁₀CNR₁₀ 所間斷的 C₄-C₂₂ 烷基、C₁₀-C₂₂ 苯基烷基。

本發明的較佳化合物係比稠五苯或芘更可溶於有機溶劑中，而因此係為較適合於經濟的溶液沈積加工法者。

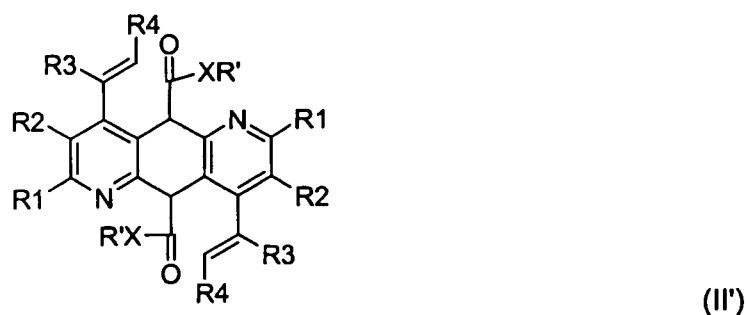
本發明的新穎化合物亦可用做為螢光染料或做為紅外線吸收材料。

【實施方式】

製備

通常，可依照或類似於 K. Kitahara, H. Nishi, 在雜環化學雜誌 1988, 25, 1063 中所敘述的方法來獲得式 I 化合物。

較佳的式 I 化合物方便上可藉由將式 II' 之前驅物加熱而獲得，



其中

R1、R2、R3 和 R4 及 X 係如上為式 I 所定義者，特別是其中 X 係 O，及

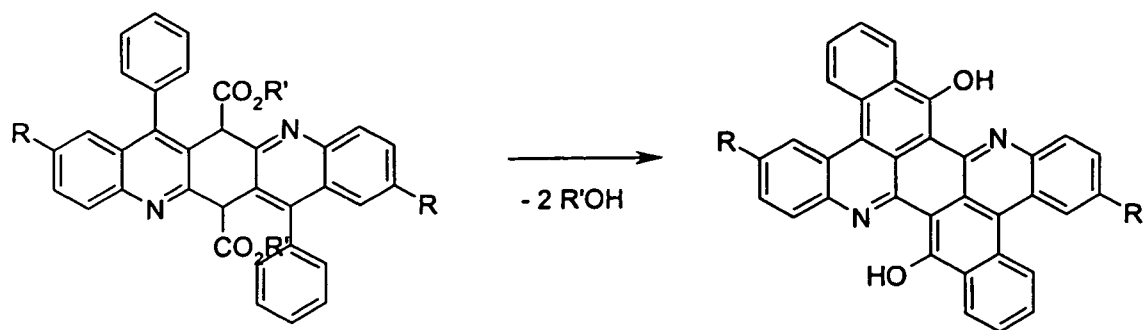
R' 係 H、未經取代或經取代的烷基、未經取代或經取代的芳基。

加熱通常係到約 60–500°C，較佳到約 100–350°C，尤其約 60–200°C。在最佳的方法中，式 II' 前驅物的薄膜施用於基板當作潛在半導體，轉變係在最高達 150°C 的溫度達成。

式 I 化合物亦可依照或類似於 DE-A-4005056 中所述的方法來獲得。

例如，較佳的式 I 化合物之製備方法係方便上可依照

以下方案藉由施熱來實行：



R'和 R 係如上定義。

可方便地藉由技藝中所知悉的酯化、硫醚化或胺化方法，而將式 I 化合物以及較佳的式 II 或 III 化合物(其中 R7 係 H)轉變成所欲的衍生物，其中 R7 係如上定義的有機殘基。

式 II 之前驅物通常係十分可溶的，而因此可藉由傳統技術如浸漬、印刷、打印等而施用於基板，特別是當作薄膜。

式 I 化合物的半導體層係可藉由加熱先前所製備的式 II 前驅物之層(潛在半導體)來製備。

因此，本發明一目的係製備氮芴的薄膜，其係藉由式 II 的有機可溶性溶劑前驅物的薄膜之固態轉化成為氮芴。本發明再另一目的係提供一種用於製造 TFT 裝置的氮芴膜，其係藉由在約 60°C 至約 300°C 的低至中等溫度將其之前驅物轉化成氮芴化合物。

本發明的另一目的係製備式 II 的有機溶劑可溶性前驅物之薄膜，其係藉由將前驅物在有機溶劑中的溶液施用於基板上，然後移除溶劑。

本發明又另一目的係為氮芑化合物在薄膜電晶體中的用途，其中氮芑化合物膜係充當 p-型或 n-型半導體通道。
半導體裝置

本發明的化合物可用當作半導體裝置中的半導體層。有許多類型的半導體裝置。所有半導體裝置皆有一或多種半導體材料的存在。半導體裝置已經被敘述，例如於 S. M. Sze 的半導體裝置之物理，2nd 版，John Wiley and Sons 出版社，紐約(1981)。該裝置包括整流器、電晶體(其有許多類型，包括 p-n-p、n-p-n、及薄膜電晶體)、發光半導體裝置(例如有機發光二極體)、光導體、電流限制器、熱敏電阻、p-n 接點、場效應二極體、肖特基(Schottky)二極體等等。在各半導體裝置中，半導體材料係與一或多種材料或絕緣體結合以形成裝置。半導體裝置可藉由已知的方法來製造，例如藉由 Peter Van Zant 在微晶片製造，第四版，McGraw-Hill 出版社，紐約，New York (2000)中所述者。

電晶體裝置的特別有用之類型，即薄膜電晶體(TFT)，通常包含閘極、在閘極上的閘電介質、毗鄰於閘電介質的源極及汲極、以及毗鄰於閘電介質和毗鄰於源極和汲極的半導體層(例如見 S. M. Sze 的半導體裝置之物理，2nd 版，John Wiley and Sons 出版社，第 492 頁，紐約(1981))。這些構件可以各種不同的組態來組裝。更具體地，有機薄膜電晶體(OTFT)具有有機半導體層。

典型地，在製造、測試及/或使用期間，基板支撐 OTFT。視情況地，基板可提供電功能給 OTFT。可用的基板材料

包括有機和無機材料。例如，基板可包括無機玻璃、陶瓷箔、聚合材料(例如丙烯酸類樹脂、環氧化物、聚醯胺、聚碳酸酯、聚醯亞胺、聚酮、聚(氧基-1,4-伸苯氧基-1,4-伸苯羰基-1,4-伸苯基)(有時稱作聚(醚醚酮)或 PEEK)、聚原冰片烯、聚苯醚、聚(萘二羧酸乙二酯)(PEN)、聚(對酞酸乙二酯)(PET)、聚(苯硫醚)(PPS))、經填充的聚合材料(例如纖維強化塑膠(FRP))、及經塗覆的金屬箔。

閘極可為任何有用的導電材料。例如，閘極可包括經摻雜的矽，或金屬，如鋁、鉻、金、銀、鎳、鈮、鉑、鈹及鈦。亦可使用導電性聚合物，例如聚苯胺或聚(3,4-伸乙二氧基噻吩)/聚(苯乙烯磺酸酯)(PEDOT:PSS)。此外，可以使用這些材料的合金、組合及多層。在某些 OTFTs 中，相同的材料可提供閘極功能及亦提供基板的支撐功能。例如，經摻雜的矽可充當閘極及支撐 OTFT。

閘電介質通常係設置在閘極上。閘電介質係電隔絕閘極與 OTFT 裝置的其餘部分。閘電介質的可用材料例如可包括無機電絕緣材料。

可用於閘電介質的材料之具體例子包括鋁酸鹽、鉬酸鹽、鈦酸鹽、鋇酸鹽、氧化鋁、氧化矽、氧化鉬、氧化鈦、氮化矽、鈦酸鋇、鈦酸鋇鋁、鈦酸鋇鉬、硒化鋅、及硫化鋅。此外，可以使用這些材料的合金、組合及多層於閘電介質。

源極和汲極係經由閘電介質而與閘極分開，而且有機半導體層可在源極和汲極之上或之下。源極和汲極可為任

何可用的導電性材料。可用的材料包括以上為閘極所述的大部分材料，例如鋁、鋇、鈣、鉻、金、銀、鎳、鈮、鉑、鈦、聚苯胺、PEDOT:PSS、其它導電用聚合物、其合金、其組合、及其多層。如技藝中所知者，這些材料的某些係適合與 n-型半導體材料使用，而其它者係適合於 p-型半導體材料。

薄膜電極(即閘極、源極和汲極)係可藉由任何可用的方式來提供，如物理蒸氣沈積(例如熱蒸發或濺鍍)或噴墨印刷。這些電極的圖案化係可藉由已知的方法如陰影遮罩、加法微影術、減法微影術、印刷、微接觸印刷及圖案塗覆來達成。

本發明更提供一種薄膜電晶體裝置，其包含：
數個導電用閘極，其配置在基板；
閘絕緣體層，其配置在該導電用閘極上；
有機半導體層，其配置在該絕緣體層上，實質上重疊該閘極；及
數組導電源及汲極，其配置在該有機半導體層上，以便各該組對準各該閘極；
其中該有機半導體層係式 I 的氮芴化合物。

本發明更提供一種製備薄膜電晶體裝置之方法，其包括以下步驟：

將數個導電用閘極沈積在基板上；
將閘絕緣體層沈積在該導電用閘極上；
將沈積在該絕緣體層上，以便該式 I 的氮芴化合物或式 II

的前驅物之層係實質上重疊該閘極；

將數組導電源及汲極沈積在該層上，以便各該組係對準各該閘極；而且，若已經使用式 II 的前驅物，則加熱以將該前驅物轉化成式 I 的氮茈化合物，藉以產生薄膜電晶體裝置。

任何適合的基板係可用於製備本發明的氮茈化合物之薄膜以及其前驅物的薄膜。較佳地，用於製備上述薄膜的基板係金屬、矽、塑膠、紙、塗料紙、織物、玻璃、經塗覆的玻璃。

或者，製造 TFT 例如是藉由將氮茈或前驅物以溶液沈積到一經熱成長的氧化物所覆蓋的高摻雜矽基板上，接著將源極及汲極作真空沈積及圖案化。在最後的步驟中，裝置視需要可被加熱，以便使前驅物轉化成氮茈膜。

在又另一方式中，製造 TFT 係藉由將源極及汲極沈積到一經熱成長的氧化物所覆蓋的高摻雜矽基板上，然後將氮茈或其前驅物作溶液沈積以形成薄膜，最後將裝置加熱(若已經使用前驅物時)以將它轉化成氮茈。

閘極亦可為基板上經圖案化的金屬閘極或是導電材料，如導電聚合物，其然後被絕緣體所塗覆，係藉由溶液塗覆或藉由真空沈積到經圖案化的閘極上。絕緣體可為一種材料，如氧化物、氮化物，或是其可為選自於鐵電絕緣體之家族的材料，包括(但不限於) $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (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)，或其可為有機聚合絕緣體。

任何適合的溶劑係可用於溶解前驅物或本氮芘化合物(只要該溶劑為惰性)，且可溶解至少某些材料及可藉由傳統的乾燥方式(例如施予加熱、減壓、氣流等)從基板被移除。適用於加工本發明半導體之有機溶劑包括(但不限於)芳族或脂族烴、鹵化如氯化烴、酯、醚、醯胺，如氯仿、四氯乙烷、四氫呋喃、甲苯、醋酸乙酯、甲基乙基酮、二甲基甲醯胺、二氯苯、丙二醇單甲基醚醋酸酯(PGMEA)及其混合物。然後可藉由方法如旋塗、浸塗、網版印刷、微接觸印刷、刮板刮塗或技藝中已知的其它溶液應用技術，將溶液施用於基板上，以得到半導體材料或其前驅物之薄膜。

較佳地，有機半導體層的厚度係在約 5 至約 200nm 的範圍內，該厚度特別是在約 10 至約 30nm 的範圍內。

本發明的氮芘化合物可單獨地或組合地使用當作半導體裝置的有機半導體層。該層可由任何可用的方式來提供，例如藉由蒸氣沈積及印刷技術。本發明的某些化合物(例如帶有充分大的烷基者，如兩個十二基、壬基或己基取代基，尤其是未間斷的未分枝者，或是分枝或未分枝的經間斷基，如在雜官能的 α 位置被分枝的烷基)係充分可溶於有機溶劑中且可溶液沈積(例如藉由旋塗、浸塗、噴墨印刷、鑄造或其它已知的技術)。

若為對掌側鏈，則較佳為選擇非鏡像異構純分子用於製備半導體層。

本發明的氮芘化合物可用於含數個 OTFTs 的積體電路

中，以及用於各種電子物品中。該物品例如包括射頻識別(RFID)標籤、撓性顯示器的背面(用於例如個人電腦、行動電話或手持裝置中)、智慧卡、記憶卡、記憶裝置及類似物。

以下實施例係僅為了說明之目的而已，而不是以任何方式來構成本發明的限制。室溫表示在範圍 20-25°C 內的溫度。除非另有指明，否則百分率係以重量計。

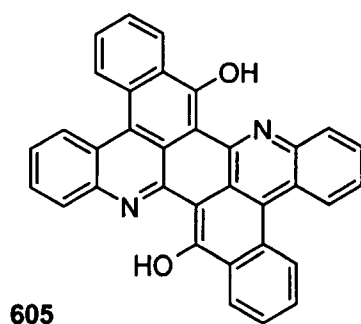
實施例或別處中所用的縮寫：

M 每升的莫耳濃度

製備例

實施例 1：

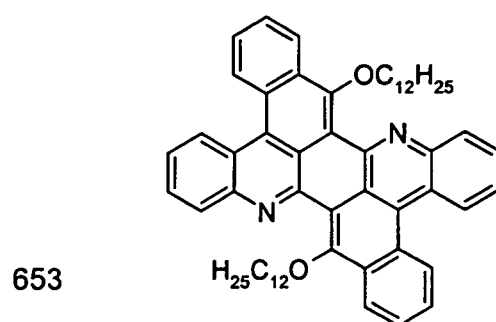
依照 K. Kitahara, H. Nishi, 雜環化學雜誌. 1988, 25, 1063, 製備化合物 605。



實施例 2：

於室溫，在氮氣下，於 10 毫升 N-甲基吡咯啉酮中，攪拌 487 毫克實施例 1 的化合物編號 605 及 72 毫克氫化鈉 2 小時。隨後，添加 771 毫克 1-溴十二烷；在室溫繼續攪拌 18 小時，然後在 70°C 攪拌 24 小時。冷卻到室溫後，添加 20 毫升水及 50 毫升 CHCl₃，而且繼續攪拌另 10 分鐘。

有機相被分離、在硫酸鈉上乾燥、過濾，及在減壓下移除溶劑。殘留物經歷矽石上的層析，而且所獲得的產物係從熱乙醇中再結晶出，產生 396 毫克下式的黃色固體(化合物編號 653)：



$^1\text{H-NMR}$ (CHCl_3): 9.14-9.08 (m, 2H) ; 8.96 (d, 2H) ; 8.83-8.77 (m, 2H) ; 8.40 (dd, 2H) ; 7.84-7.76 (m, 6H) ; 7.73-7.66 (m, 2H) ; 4.30 (t, 4H) ; 2.18-2.02 (m, 4H) ; 1.70-1.55 (m, 4H) ; 1.47-1.20 (m, 32H) ; 0.90 (t, 6H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CHCl_3): 155.4 (2C) ; 149.0 (2C) ; 145.8 (2C) ; 132.1 (2C) ; 130.5 (2C) ; 129.9 (2C) ; 128.3 (2C) ; 128.1 (2C) ; 128.0 (2C) ; 127.9 (2C) ; 127.8 (2C) ; 126.9 (2C) ; 126.5 (2C) ; 124.5 (2C) ; 123.0 (2C) ; 122.9 (2C) ; 117.5 (2C) ; 75.0 (2C) ; 32.0 (2C) ; 30.6 (2C) ; 29.7 (10C) ; 29.5 (2C) ; 26.5 (2C) ; 22.8 (2C) ; 14.2 (2C) 。

IR (cm^{-1}): 3060, 2917, 2849, 1580, 1570, 1488, 1470, 1449, 1430, 1397, 1371, 1321, 1298, 1225, 1207, 1188, 1147, 1109, 1077, 1036, 1018, 945, 756, 718 。

光物理性質：在 Perkin Elmer (LS-50B) 螢光光譜計上記錄甲苯中的 10^{-4}M 溶液之光譜；顯示在 498nm 的尖峰

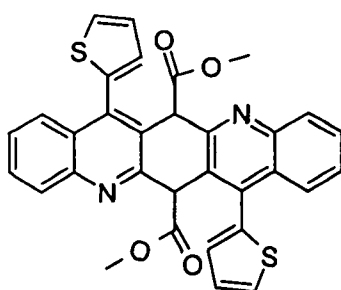
發射。第 1 圖顯示化合物 653 的發射和激發光譜。

在固體膜中，螢光強度係被抑制，而顯示橙色發射。

吸收光譜顯示最大值在 325nm 以及更多的解析帶在 420-450nm 區域中。

實施例 3：

於氮氣氣氛下，將 2.51 克二甲基-1,4-環己烷二酮-2,5-二羧酸酯及 5.48 克 2-胺基苯基-2-噻吩基酮在 80 毫升乙醇和 1 毫升 6N 鹽酸中的混合物回流 4 小時。冷卻後，過濾出沈澱物，用乙醇洗，及在真空中乾燥，產生 4.1 克下式化合物編號 659 的無色晶體：



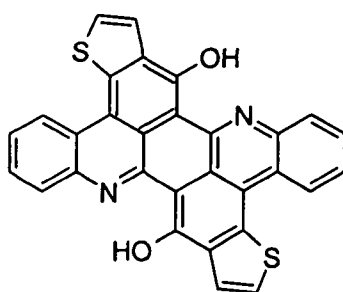
$^1\text{H-NMR}$ (CHCl_3): 8.15 (d, 2H); 7.75-7.6 (m, 4H); 7.57 (d, 2H); 7.50-7.43 (m, 2H); 7.26-7.21 (m, 2H); 7.15 (br s, 2H); 5.59 (s, 2H); 3.64 (s, 6H)。

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 169.6 (2C); 153.7 (2C); 147.1 (2C); 141.5 (2C); 134.4 (2C); 129.7 (2C); 129.4 (2C); 129.0 (2C); 128.0 (2C); 127.6 (2C); 127.5 (2C); 127.0 (2C); 126.5 (2C); 126.2 (2C); 54.2 (2C); 53.0 (2C)。

實施例 4：

於真空(0.1 毫巴)下將 2.3 克實施例 3 中所合成的化合

物加熱至 350°C 歷 2 小時。冷卻後，添加 25 毫升二氯甲烷，及將懸浮液過濾。使粗產物懸浮在 80 毫升硝基苯中，加熱回流 5 分鐘，冷卻到室溫，及靜置過夜。將懸浮液過濾，用甲苯和二氯甲烷來洗結晶產物，及在 80°C/25 毫巴下乾燥 16 小時，產生 1.3 克下式化合物編號 660 的暗紫色晶體：



應用例

A) 純化及薄膜製備

藉由連串式昇華，使用氬氣當作載體氣體，在 3 區烘箱中將化合物編號 605 純化。將已純化的樣品裝填於真空蒸氣沈積裝置(Balzers)中，及以 0.1 nm/s 的生長速率作昇華。在沈積的開始和結束時，腔室壓典型上係 6×10^{-6} 托。藉由石英晶監視器來測量膜厚，而得到 50nm 的總厚度。

B) 以氮稠五苯為基礎的場效應電晶體

於所有的實驗中，使用具有 p-Si 閘(10Ωcm)的底部-閘薄膜電晶體(TFT)結構。以 300nm 厚的高品質熱 SiO₂ 層充當每單位面積之電容 $C_i = 11 \text{ nF/cm}^2$ 的閘-絕緣體。藉由微影術直接在閘-氧化物(底部接觸組態)上使源極和汲極圖案化。使用一種界定通道寬度 $W = 2 \text{ mm}$ 且長度 $L = 50 \mu\text{m}$ 的源

極/汲極。在沈積有機半導體之前，藉由暴露在 160°C 的飽和矽烷蒸氣中 2 小時，而用六甲基二矽烷(HMDS)衍生出 SiO_2 表面。

電晶體性能：

氮稠五苯薄膜電晶體顯示清晰的 p-型電晶體行為(見第 2 圖)。飽和轉移特性的線性配合至平方根(見第 3 圖)，測定(IEEE 標準 1620) $5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 的場效應移動性。300nm 閘-氧化物的每單位面積電晶體之電容為 $11 \text{ nF}/\text{cm}^2$ ，顯示約 -20V 的閘值電壓。

該電晶體顯示良好的開/關電流比，即 10^4 至 10^5 。

【圖式簡單說明】

第 1 圖顯示化合物編號 653 的發射及激發光譜。

第 2 圖顯示氮稠五苯薄膜電晶體顯示的 p-型電晶體行為。

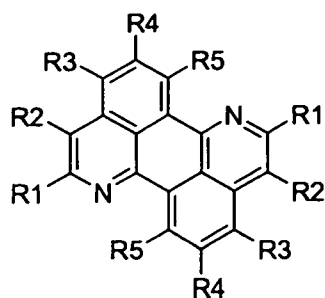
第 3 圖顯示飽和轉移特性的線性配合至平方根。

【主要元件符號說明】

無

十、申請專利範圍：

1. 一種半導體裝置或含有半導體元件的裝置，其包含式 I 的氮芘(azaperylene)有機半導體：



(I)

其中

R1、R2、R3 和 R4 各獨立地係選自於 H、未經取代或經取代的烷基、未經取代或經取代的烯基、未經取代或經取代的炔基、未經取代或經取代的芳基、鹵素、經取代的矽烷基、XR6；或是 R1 和 R2、R2 和 R3、R3 和 R4 中一或多個與它們所鍵結的碳原子一起形成飽和或不飽和、未經取代或經取代的碳環狀或雜環狀環；

R5 係 OR7、SR7、NR7R8、未經取代或經取代的烷基、未經取代或經取代的烯基、未經取代或經取代的炔基、或未經取代或經取代的芳基；

R6 係經取代的矽烷基、未經取代或經取代的烷基、未經取代或經取代的烯基、未經取代或經取代的炔基、未經取代或經取代的芳基；

R7 係 H、未經取代或經取代的烷基、未經取代或經取代的烯基、未經取代或經取代的炔基、未經取代或經取代的芳基；

X 係 O、S、NR₈；

R₈ 係 H、未經取代或經取代的烷基、未經取代或經取代的烯基、未經取代或經取代的炔基、未經取代或經取代的芳基。

2.如申請專利範圍第 1 項之半導體裝置，其中在式 I 中，

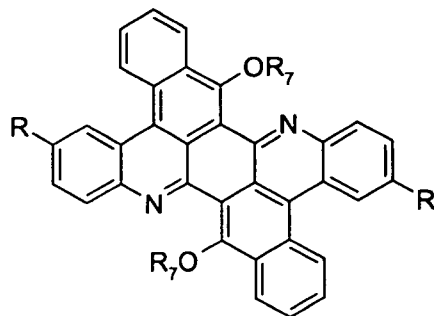
各烷基係選自於 C₁-C₂₂ 烷基，其可被 O、S、COO、OCNR₁₀、OCOO、OCONR₁₀、NR₁₀CNR₁₀ 或 NR₁₀ 所間斷，其中 R₁₀ 係 H、C₁-C₁₂ 烷基、C₄-C₁₂ 環烷基；各芳基係選自於 C₄-C₁₈ 芳族部分，其可含有當作環結構之一部分的 1 或 2 個選自於 O、N 和 S 的雜原子；取代基若存在的話係鍵結至碳原子且係選自於 C₁-C₂₂ 烷氧基、C₁-C₂₂ 烷基、C₄-C₁₂ 環烷氧基、C₄-C₁₂ 環烷基、OH、鹵素、苯基、萘基；而且飽和的碳亦可被側氧基(=O)所取代；2 個相鄰的取代基可藉由各自摘取一個氫原子而連結在一起。

3.如申請專利範圍第 2 項之半導體裝置，其中芳基係選自於苯基、萘基、吡啶基、四氫萘基、呋喃基、噻吩基、吡咯基、喹啉基、異喹啉基、蔥炔基、蔥基、菲基、芘基、苯并噻唑基、苯并異噻唑基、苯并噻吩基。

4.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之半導體裝置，其中在式 I 化合物中，相鄰的殘基 R₁ 和 R₂、R₃ 和 R₄ 各與它們所鍵結的碳原子一起形成飽和或不飽和的碳環狀或 N-雜環狀 6-員環；R₅ 係 OR₇、SR₇；及 R₇ 係 H、

未經取代或經取代的烷基。

5.如申請專利範圍第 2 或 3 項之半導體裝置，其中式 I 化合物係符合結構式 III：



(III)

其中

R 獨立地係 H、鹵素、OH、未經取代或經取代的烷基、未經取代或經取代的烷氧基、未經取代或經取代的烷硫基、未經取代或經取代的芳基，及

R₇ 獨立地係 H、烷基、烯基或炔基。

6.如申請專利範圍第 5 項之半導體裝置，其中 R₇ 獨立地係烷基。

7.如申請專利範圍第 5 項之半導體裝置，其中 R 和 R₇ 中至少一個係選自於 C₄-C₂₂ 烷基、C₁₀-C₂₂ 苯基烷基、或是該殘基在脂族部分被 O、S、NR₁₀、COO、OCNR₁₀、OCOO、OCONR₁₀、NR₁₀CNR₁₀ 所間斷者。

8.如申請專利範圍第 1 項之半導體裝置，其中半導體裝置係二極體、有機場效應電晶體、或一含有二極體及/或有機場效應電晶體的裝置。

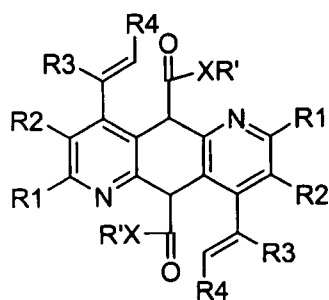
9.如申請專利範圍第 8 之裝置，其包含閘極、在閘極

上的閘電介質、毗鄰於閘電介質的源極及汲極、以及毗鄰於閘電介質和毗鄰於源極和汲極的半導體層，其中該半導體層包含式 I 或 III 的化合物。

10.一種製備有機半導體裝置之方法，其方法包括將如申請專利範圍第 1 項中式 I 之氮芴化合物在有機溶劑中的溶液施用於適當的基板，及移除溶劑；其中 R1-R7 中至少一個含有 4 或更多個碳原子的烷基或伸烷基鏈。

11.如申請專利範圍第 10 項之方法，其中 R1-R7 中 1 或 2 個含有選自於 C₄-C₂₂ 烷基、C₁₀-C₂₂ 苯基烷基的殘基，或是該殘基在脂族部分被 O、S、NR₁₀、COO、OCNR₁₀、OCOO、OCONR₁₀、NR₁₀CNR₁₀ 所間斷者。

12.一種製備有機半導體裝置之方法，其方法包括將式 II' 之氮芴前驅物加熱到範圍在 60-500°C 內的溫度，



(II')

其中

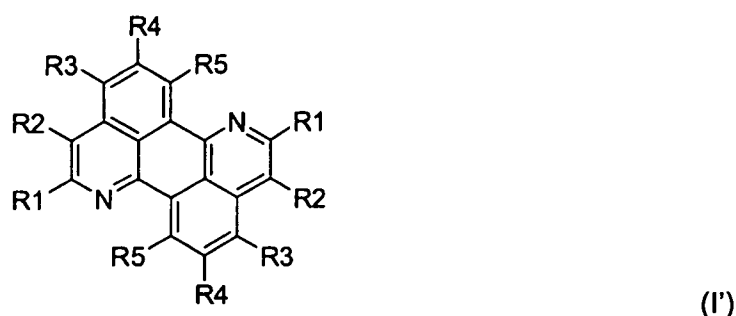
R1、R2、R3 和 R4 係如申請專利範圍第 1 項中式 I 所定義者；

X 係 0，及

R' 係 H、未經取代或經取代的烷基、未經取代或經取代的芳基。

13. 如申請專利範圍第 10 至 12 項中任一項之方法，其係用於製備有機薄膜電晶體，其中形成具有厚度在 5 至 200nm 之範圍內的氮芴化合物膜。

14. 一種式 I' 之化合物，



其中

R1、R2、R3 和 R4 各獨立地係選自於 H、未經取代或經取代的烷基、未經取代或經取代的烯基、未經取代或經取代的炔基、未經取代或經取代的芳基、鹵素、 $\text{Si}(\text{R}_{11})_3$ 、 XR_6 ；或是 R1 和 R2、R2 和 R3、R3 和 R4 中一或多個與它們所鍵結的碳原子一起形成飽和或不飽和、未經取代或經取代的碳環狀或雜環狀環；

R5 係 H、 OR_7 、 SR_7 、 NR_7R_8 、未經取代或經取代的烷基、未經取代或經取代的烯基、未經取代或經取代的炔基、或未經取代或經取代的芳基；

R6 係 $\text{Si}(\text{R}_{11})_3$ 、未經取代或經取代的烷基、未經取代或經取代的烯基、未經取代或經取代的炔基、未經取代或經取代的芳基；

R7 係 H、未經取代或經取代的烷基、未經取代或經取代的烯基、未經取代或經取代的炔基、未經取代或經

取代的芳基；

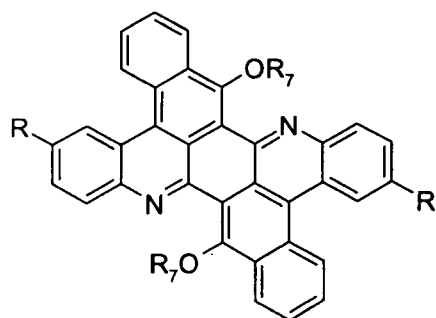
X 係 O、S、NR₈；

R₈ 係 H、未經取代或經取代的烷基、未經取代或經取代的烯基、未經取代或經取代的炔基、未經取代或經取代的芳基；

R₁₁ 係 C₁-C₂₀-烷基或-烷氧基；

其限制條件為 R₁、R₂、R₃、R₄、R₆、R₇ 至少一個係 C₄-C₂₂ 烷基、C₁₀-C₂₂ 苯基烷基、或是該殘基被 O、S、NR₁₀、COO、OCNR₁₀、OCOO、OCONR₁₀、NR₁₀CNR₁₀ 所間斷者。

15. 如申請專利範圍第 14 項之化合物，其符合式 III：



(III)

其中 R 各獨立地選自於 H、鹵素、OH、未經取代或經取代的烷基、未經取代或經取代的烷氧基、未經取代或經取代的烷硫基、未經取代或經取代的芳基；

R₇ 各獨立地選自於 H、烷基、烯基或炔基，且 R、R₇ 中至少一個係 C₄-C₂₂ 烷基、C₁₀-C₂₂ 苯基烷基、或是在脂族部分被 O、S、NR₁₀、COO、OCNR₁₀、OCOO、OCONR₁₀、NR₁₀CNR₁₀ 所間斷的 C₄-C₂₂ 烷基、C₁₀-C₂₂

苯基烷基。

16.如申請專利範圍第 15 項之化合物，其中 R7 係獨立地選自烷基。

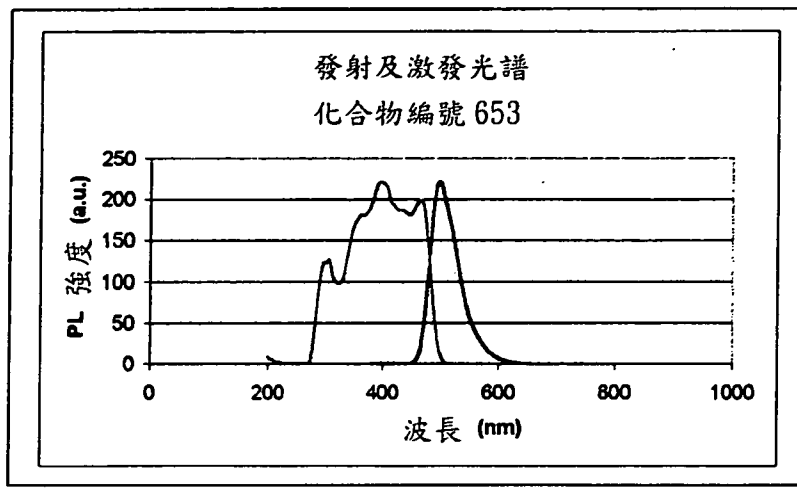
17.如申請專利範圍第 14 至 16 項中任一項之化合物，其中烷基各係選自於 C₁-C₂₂ 烷基，其可被 O、S、COO、OCNR₁₀、OCOO、OCONR₁₀、NR₁₀CNR₁₀ 或 NR₁₀ 所間斷，其中 R₁₀ 係 H、C₁-C₁₂ 烷基、C₄-C₁₂ 環烷基；各芳基係選自於 C₄-C₁₈ 芳族部分，其可含有當作環結構之一部分的 1 或 2 個選自於 O、N 和 S 的雜原子；任何的取代基若存在的話係鍵結至碳原子且係選自於 C₁-C₂₂ 烷氧基、C₁-C₂₂ 烷基、C₄-C₁₂ 環烷氧基、C₄-C₁₂ 環烷基、OH、鹵素、苯基、萆基；而且飽和的碳亦可被側氧基(=O)所取代；2 個相鄰的取代基可連結在一起而形成內酯、酐或亞胺環。

18.如申請專利範圍第 17 項之化合物，其中芳基係選自於苯基、萆基、吡啶基、四氫萆基、呋喃基、噻吩基、吡咯基、喹啉基、異喹啉基、蔥炔基、蔥基、菲基、芘基、苯并噻唑基、苯并異噻唑基、苯并噻吩基

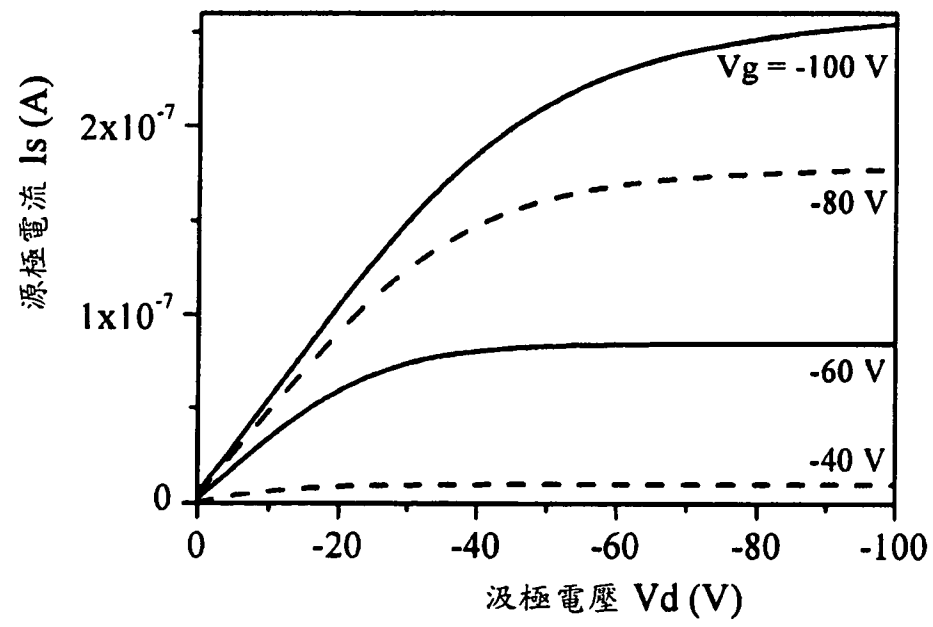
19.一種如申請專利範圍第 1-7 或 14-18 項中所述之式 I 或 III 的氮芘或其前驅物之用途，其係用作有機半導體，以用於製備或操作電子裝置。

十一、圖式：

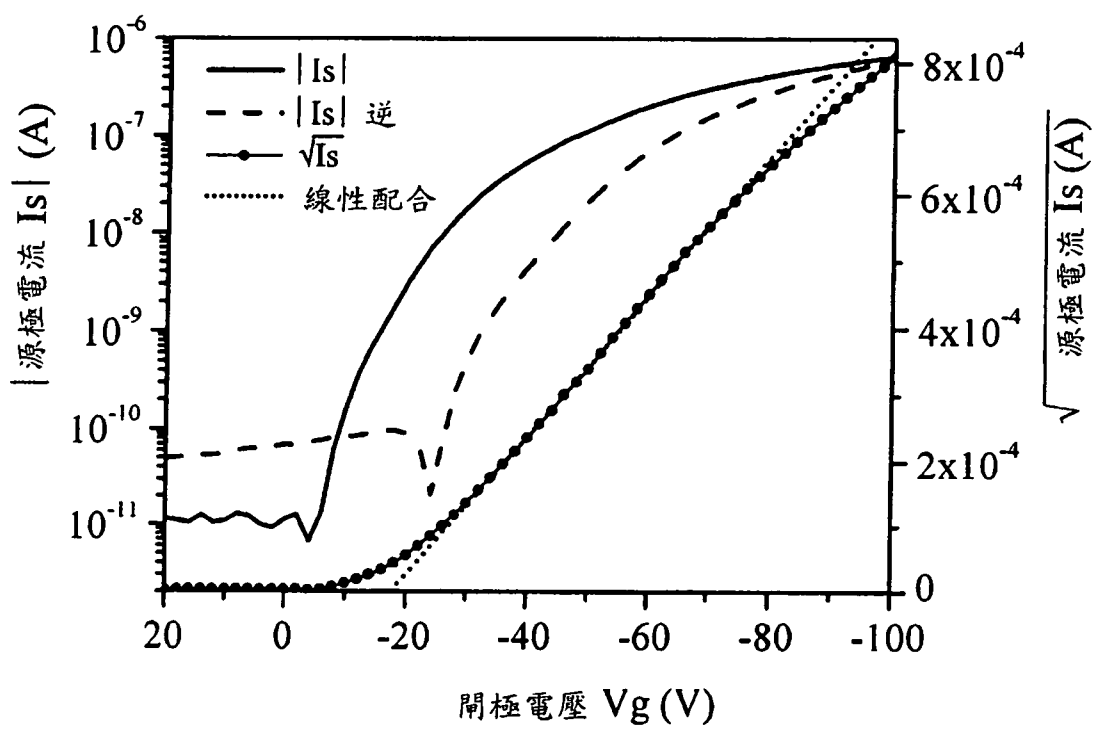
如次頁。



第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖