

發明專利說明書

PD1084273B

(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： 97 1 3 3 8 4 7

※ 申請日期： 97. 9. 0 4

※IPC 分類： 08G61/12 (2006.01)
H01L51/30 (2006.01)
29/786 (2006.01)**一、發明名稱：**(中文/英文)

用於薄膜電晶體之二酮吡咯并吡咯系衍生物

DIKETOPYRROLOPYRROLE-BASED DERIVATIVES FOR THIN FILM
TRANSISTORS**二、申請人：**(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)(簽章) ID：

全錄股份有限公司

XEROX CORPORATION

代表人：(中文/英文)(簽章)

大衛 J. 亞瑟

DAVID J. ARTHUR

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國紐約州 14644 羅契斯特全錄廣場 20A 南柯林頓道 100 號

100 Clinton Avenue South, XRXZ - 20A, Rochester, New York 14644, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國

United States of America

三、發明人：(共1人)

姓 名：(中文/英文) ID：

李玉寧

LI, YUNING

國 籍：(中文/英文)

加拿大

Canada

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：

美國 2007/9/6 11/850,915

☐ 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】

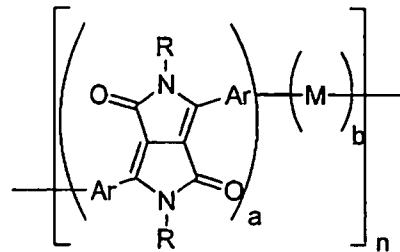
國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 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：

一種薄膜電晶體裝置，其包括半導體層，該半導體層係包括一包括由下式表示之化學結構之化合物：

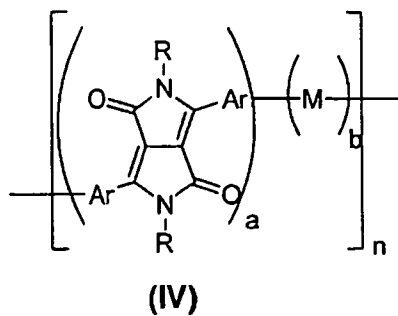


(IV)

其中各 R 獨立的選自氫、任選地取代之烴、及含雜原子之基；各 Ar 獨立的選自任選地取代之芳基及雜芳基；各 M 為任選的共軛部份；a 表示至少為 1 之數值；b 表示 0 至 20 之數值；及 n 表示至少為 1 之數值。

六、英文發明摘要：

A thin film transistor device comprising a semiconductor layer, the semiconductor layer comprising a compound comprising a chemical structure represented by



wherein each R is independently selected from hydrogen, an optionally substituted hydrocarbon, and a hetero-containing group; each Ar is independently selected from optionally substituted aryl and heteroaryl groups; each M is an optional, conjugated moiety; a represents a number that is at least 1; b represents a number from 0 to 20; and n represents a number that is at least 1.

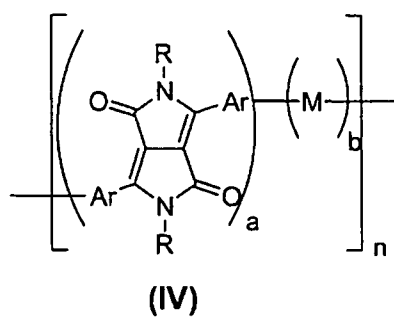
七、指定代表圖：

(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：

10	有機薄膜電晶體
12	基板
14 e	閘極
16	源極
18	汲極
20	介電層
22	半導體層
24	第一平面
26	第二平面

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

例示之實施實例係關於二酮吡咯并吡咯(DPP)-衍生物，例如基於其之小分子、寡聚物、及半導體聚合物。此等分子係應用於電子裝置之半導體層，例如有機薄膜電晶體(OTFT)。

【先前技術】

薄膜電晶體(TFT)係許多電子元件之基本組件，包括感應器、影像掃描器、及電子顯示。OTFT提供了超過傳統矽系材料之優點，在製造成本可降低的同時提供了機械性質，例如元件物理上致密、減重、及可撓性。OTFT通常由支撐基板、三種導電電極(閘極、源極與汲極)、通道半導體層、及將閘極自源極與汲極分開之電氣絕緣閘極介電層。通道半導體系輪流與源極及閘極接觸。用來製作OTFT之材料，及半導體、絕緣體、及電極的各層間之介面性質皆可影響OTFT之性能。

噻吩系稠環小分子及聚合物為已用於薄膜電晶體之高移動率 p 型半導體。然而，由於此等材料之相當高的 HOMO(最高佔據分子軌域)能階，其大多對氧敏感，並因此不適合在周圍條件下製造元件。

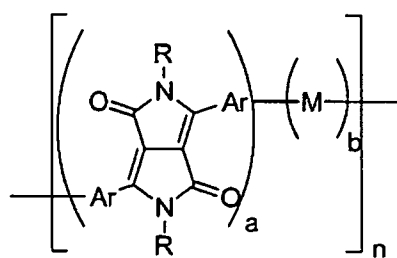
例如，噻吩并[3,2-b]噻吩系聚合物顯示了 $0.2-0.6\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 之高場效移動率。然而，此等聚合物對空氣中的氧氣及溼氣顯示了一些敏感性，因此阻礙了其在周圍環境中 TFT 之溶液組裝。

對於在提供高電荷載體移動率的同時，有改善半導體層

之空氣穩定度方法的需求。

【發明內容】

依照例示具體實施例之一個態樣，提供了一包括半導體層之薄膜電晶體元件。該半導體層包括具有下示化學結構之化合物：



(IV)

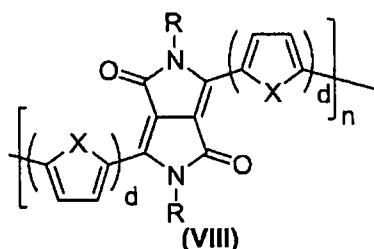
其中各 R 獨立的選自氫、任選地取代之烴、及含雜原子之基，各 Ar 獨立的選自任選地取代之芳基及雜芳基，各 M 為任選的共軛部份，a 表示至少為 1 之數值，b 表示 0 至 20 之數值，及 n 表示至少為 1 之數值。

於一態樣中，b 為 0。於另一態樣中， $b \geq 1$ 。於另一態樣中 n 為 1。於另一態樣中 a 為 1。

於另一態樣中各 Ar 包括雜芳基。各雜芳基可包括至少一個五員環。各雜芳基可藉由五員環鍵結至二酮吡咯并吡咯的各個稠環。各雜芳基可包括選自 S、Se、O 及 NR'' 之雜原子，其中各 R'' 係獨立的選自氫、任選地取代之烴、及含雜原子基。各雜芳基可包括噻吩環、吡咯環及呋喃環至少之一。

該化合物可具有下示結構：

該化合物可具有下示結構：

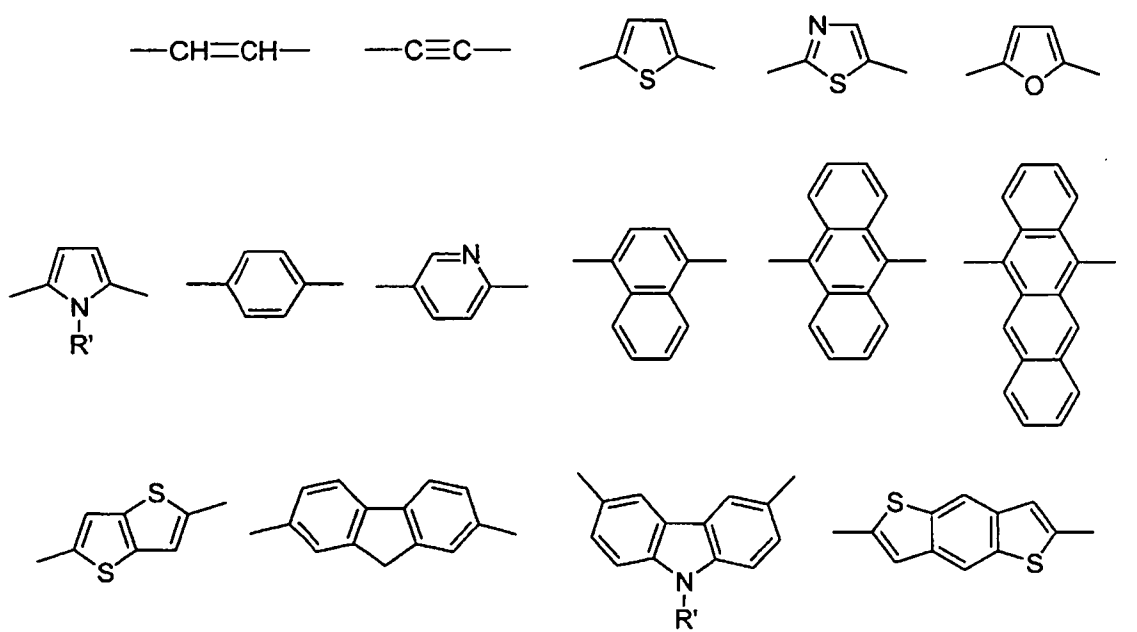


111

基 -3,6-雙(吡咯-5-基)-二酮吡咯并吡咯)；聚(2,5-二烷基-3,6-雙(吡咯-5-基)-二酮吡咯并吡咯)；(2,5-二芳基-3,6-雙(吡咯-5-基)-二酮吡咯并吡咯)；聚(2,5-二芳基-3,6-雙(吡咯-5-基)-二酮吡咯并吡咯)；(3,6-雙(吡咯-5-基)-二酮吡咯并吡咯)；聚(3,6-雙(吡咯-5-基)-二酮吡咯并吡咯)。

該化合物可包括聚(2,5-雙十八烷基-3,6-雙(噻吩-5-基)-二酮吡咯并吡咯)

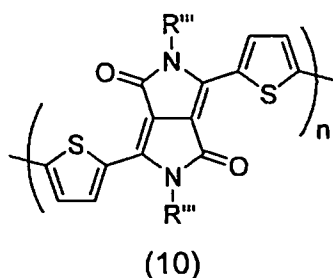
在 M 存在於該化合物中的另一態樣中，M 係選自由下列所組成的群組：



及其經取代衍生物及其組合。

於另一態樣中，薄膜電晶體元件中的化合物係選自由本文所揭示之結構 1-67 所組成之群組及其混合物。

該化合物具有通式：



其中各 R''' 係烷基，獨立的選自由下列所組成之群組：
丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一基、
十二基、十三基、十四基、十五基、十六基、十七基、十
八基、十九基、及二十基。

於一態樣中，各 R''' 為十八基。

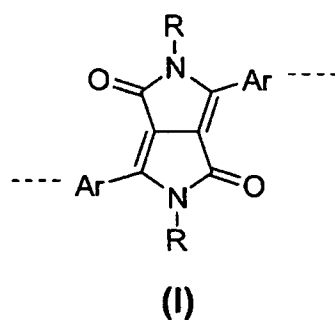
於薄膜電晶體元件中，半導體層可包括至少 1 體積 % 之化
合物。該半導體層可包括至少 50 體積 % 之化合物。

於薄膜電晶體元件中，半導體層可具有大於 $10^{-3} \text{cm}^2/\text{Vs}$
之場效移動率。

薄膜電晶體元件可進一步包括閘極、源極、汲極、及介
電層，該介電層將閘極自源極、汲極、與半導體層隔開。

依照例示的實施實例之另一態樣，提供一種薄膜電晶體
元件。該元件包含一包括吡咯并 [3,4-c] 吡咯-1,4-二酮部份
之半導體層。

於該薄膜電晶體元件中，該吡咯并 [3,4-c] 吡咯-1,4-二酮
部份具有下示結構：



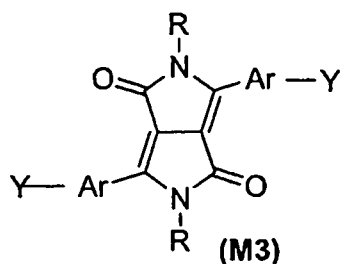
其中，各 R 獨立的選自：氫、任選地取代之烴、及含雜
原子基，

各 Ar 獨立的為任選地取代之芳基或雜芳基，及

各 Ar 為任選的末端基。

與另一態樣相符之例示的實施實例，形成薄膜電晶體之一方法包括：

a) 聚合單體及任選的共單體以形成聚合物，該單體係由下通式表示：



其中各 Y 為鹵素；

各 R 係獨立的選自氫、任選地取代之烴、及含雜原子之基；

各 Ar 係獨立的選自任選地取代之芳基及雜芳基；

各 M 為任選的共軛部份；

a 表示至少為 1 之數值；

當為均聚物時 b 為 0，及當為共聚物時 b 表示 1 至 20 之數值；及

n 表示至少為 1 之數值；

b) 形成包括聚合物之聚合材料之薄膜電晶體之半導體層。

【實施方式】

本文中所揭示之實施實例的態樣係關於基於二酮吡咯并吡咯 (DPP) (即吡咯并 [3,4-c] 吡咯 -1,4-二酮) 之化合物 (小分子、寡聚物、及聚合物)、基於此種化合物之聚合材料、及使用 DPP 作為形成此種聚合材料之建構片段之方法。此種材料係適用於作為半導體，特別是 OTFT。高度共軛之 DPP

系化合物提供了具有超過傳統半導體材料之優點之 p 型半導體材料。特別是 DPP 由於二酮單元的拉電子天性，改善了空氣穩定性，及其高度共軛、稠環結構增進了本文所揭示之半導體材料的場效移動率。

於各種態樣中，揭示於本文之具體的分子及聚合物包括具有 $([Ar-D-A]_a-M_b)_n$ 結構之 DPP 衍生物，其中 D 表示高度共軛、拉電子性、包括任選的 N,N-取代吡咯并[3,4-c]吡咯-1,4-二酮部份之稠環結構，Ar 表示任選地取代芳基或雜芳基，M 表示任選的與 Ar-D-A 不同之共軛部份，及 a 與 b 表示各組份的數目，其中 a 至少為 1 及 b 可為 0 或 1 至約 20，及 n 表示重複單元的數目，可為例如 1-5000。在聚合物的情形，聚合物可為均聚物或共聚物，其中，對各種重複單元，重複單元的數目可為例如 2 至約 5000，特別是約 10 至約 2000。於一具體實施實例中，Ar 表示任選地取代雜芳基，其包括五員雜環，例如噻吩、呋喃、或吡咯。

不受限於任何特定理論，此結構由於二酮單元的拉電子天性提供了改善的空氣穩定性，並藉由經取代之五員雜環增進了場效移動率。於此等化合物中五員雜環，例如噻吩、呋喃、及吡咯，係富有電子並因此促進 TFT 元件中的電洞注入及傳輸。此外五員雜環相較於較大的芳香環，例如亞苯系部份，造成較小的立體阻礙效應。其係被認為將聚合物主幹之扭轉減至最小，導致主幹的高共平面性。主幹的共平面性，特別是藉由維持 sp^2 軌域在沿著正電洞移動之一直線上，有助於達到高電子移動率。

第 1 圖圖示可與例示之 DPP 系化合物調配之 OTFT10 的

例示組態。OTFT10 包括基板 12、閘極 14、源極 16、汲極 18、介電層 20、及半導體層 22，其可依據本文所揭示之例示的實施實例形成。基板 12 係包括或係與閘極 14 相接。雖然在圖示的實施實例中閘極 14 係描畫成完全在基板 12 當中(在此實施實例中整個基板係充當為閘極)，但其並非必要；關鍵在於介電層 20 係將閘極 14 自源極 16、汲極 18、與半導體層 22 分隔開來。在其他實施實例中，閘極 14 可作為通道形成於基板 12 中，例如藉由塗布部份的基材，或作為表面層形成於基板 12 上。

圖示的半導體層 22 面對第一及第二平面 24、26。源極 16 與半導體層 22 相接。汲極 18 亦與半導體層 22 的同一表面 24 相接。半導體層 22 橫跨介電層 20，並延伸在源極 16 及汲極 18 之間。OTFT 元件包括具有寬度 W 及長度 L (垂直於第 1 圖之頁面)之半導體通道。

可使用例示之半導體層 22 之 OTFT 的其他組態揭示於美國公開案 20070112171 及 20070160847 號。

在基板 12 亦充作閘極 14 時，基板可以重度 n 摻雜之矽晶圓形成。在其他實施實例，基板 12 可以矽、玻璃板、塑膠膜或片構成。對於結構上可撓之元件，可使用塑膠基板，例如聚酯、聚碳酸酯、聚醯亞胺片。基板 12 的厚度可為 10 微米至超過 10 毫米，例如對撓性塑膠基板而言約 50 至約 100 微米，及對硬基板，例如玻璃板或矽晶圓而言約 1 至約 10 毫米。

半導體層 22 具有約 10 奈米至約 1 微米之厚度 H ，例如約 20 至約 200 奈米。半導體通道寬度 W 可為約 1 微米至約

5 毫米，例如約 5 微米至約 1 毫米。半導體通道長度 L 可為約 1 微米至約 1 毫米，例如約 5-100 微米。

閘極 14、源極 16 與汲極 18 可以任何適當的導電材料製成。閘極 14 可為薄金屬膜、導電聚合物膜、由導電油墨或糊製成的導電薄膜、或基材本身例如重度攪雜之矽。閘極材料之實例包括鋁、金、銀、鉻、氧化銦錫、導電聚合物(例如聚(苯乙烯磺酸鹽)聚(3,4-乙二氧噻吩)(PSS-PEDOT))、導電油墨/糊(包括碳黑/石墨或分散於聚合物黏結劑之膠體銀)。閘電極之製備可藉由真空蒸發、金屬或導電性金屬氧化物之濺鍍、藉由旋轉塗布、流延或印刷塗布導電性聚合物溶液或導電性油墨、或塗布基板。圖示之閘極 14 係由 n -摻雜矽形成。閘極層之厚度對金屬膜而言可為約 10 至約 200 奈米，及對聚合物導體而言可為約 1 至約 10 微米。

適於用作為源極 16 與汲極 18 之典型材料包括閘極的那些材料，例如金、鎳、鋁、鉑、導電聚合物與導電油墨。於一實施實例中，源極 16 與汲極 18 係由導電材料，如金，所形成。

源極與汲極可為約 40 奈米至約 1 微米，例如厚度為約 100 至約 400 奈米。

介電層 20 可為無機材料膜或有機聚合物膜。無機材料的實例包括氧化矽、氮化矽、氧化鋁、鈦酸鋇、鈦酸鋇銦等；有機聚合物的實例包括聚酯、聚碳酸酯、聚(乙烯酚)、聚醯亞胺、聚苯乙烯、聚(甲基丙烯酸酯)、聚(丙烯酸酯)、環氧樹脂等。例如熱成長氧化矽(SiO_2)可用作為介電層 20。

介電層 20 的厚度可為，例如約 10 奈米至約 2000 奈米，

取決於所使用的介電材料之介電常數，例如約 100 奈米至約 500 奈米。介電層可具有低於約 10^{-12} S/cm 之導電度。

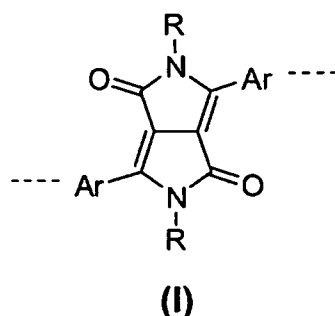
只要閘極與半導體層皆與介電層相接，以及源極與汲極接與半導體層相接，閘極介電層、閘極、半導體層、源極與汲極可以任何次序形成。場效電晶體之組成、組裝、及操作係敘述於例如美國專利 6,107,117 號。

對 p-通道 OTFT 而言源極係接地，及當通常約 +20 伏特至約 -80 伏特之電壓施加於閘極時，通常施加例如約 0 伏特至約 -80 伏特之偏壓至汲極，以收集傳輸通過半導體通道之電荷載體。

OTFT 元件中結合本聚合物之半導體層 22 可具有 $\geq 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 之場效移動率，及 $\geq 10^3$ 之開/關比。開/關比代表當電晶體為開時源極-汲極之電流，對當電晶體為關時源極-汲極之電流的比值。場效移動率可為 $\geq 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ，例如 $\geq 5 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ，例如 0.08-0.12 $\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 。開/關比可為至少 10^4 ，例如 $\geq 10^5$ ，例如約 10^6 。

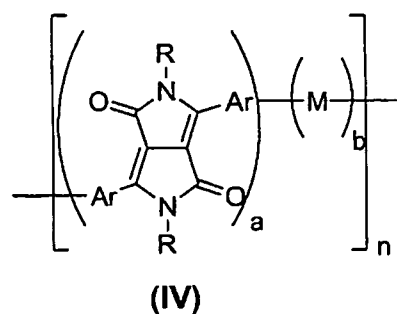
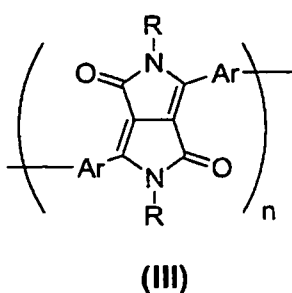
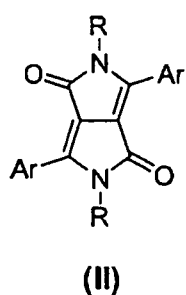
在說明有機薄膜電晶體之半導體層的同時，本文所揭示之聚合材料可應用在形成其他電子元件之半導體。

例示之半導體層 22 包括一化合物(分子、寡聚物、或聚合物)包括吡咯并[3,4-c]吡咯-1,4-二酮部份(DPP 部分或單元)：



其中各 R 係獨立的選自：氫、烴例如烷基或芳基、及含雜原子基例如雜芳基。DPP 部分係以 2 個 Ar 基取代，其中各 Ar 獨立的為芳基或雜芳基，及其中各 Ar 可為末端基或非末端基。除非另外附註，本文中揭示之所有烷基、芳基、及雜芳基可為經取代或未取代的。

適用於 OTFT 之半導體的含結構(I)之吡咯并[3,4-c]吡咯-1,4-二酮部份的單體、寡聚物及聚合物的通常結構係如以下結構(II)、(III)、及(IV)所示：



其中：

各 R 獨立的選自：氫、任選地取代烴例如烷基或芳基、及含雜原子基例如雜芳基；

各 Ar 獨立的選自：任選地取代芳基及雜芳基；

各 M 為共軛部份並可獨立的選自如下所示之代表性基：

a 表示 DPP 單元的數目，可為至少 1，例如 1 至 20

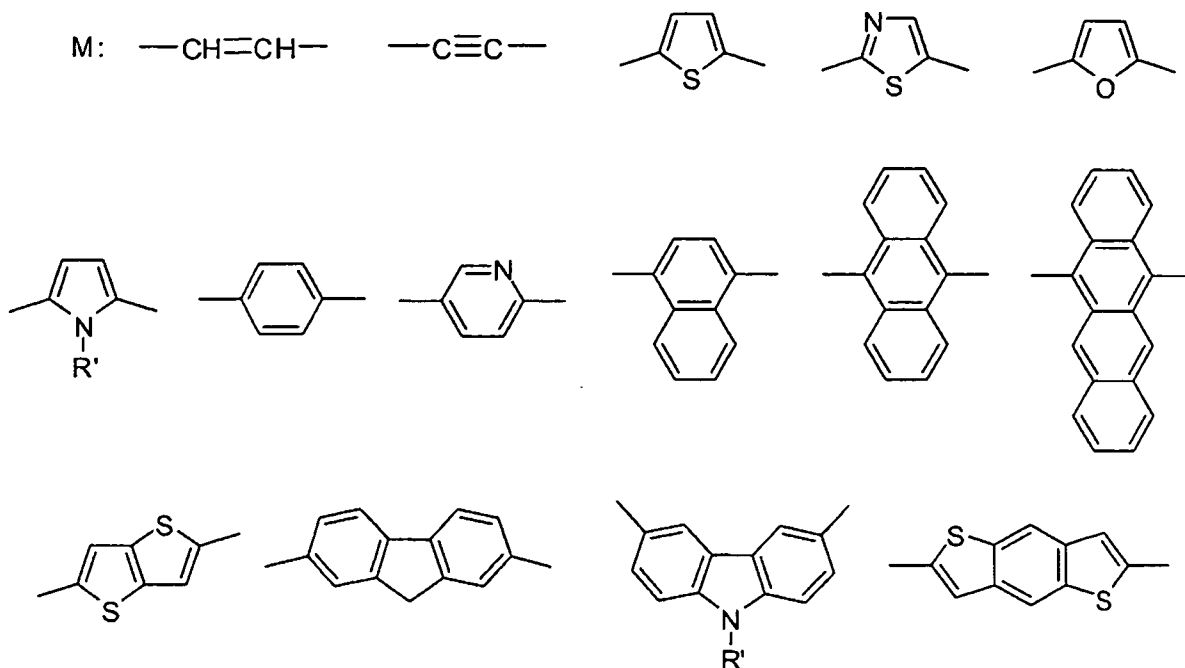
b 為共軛部分 M 的數目，可為 0 至 20，例如 1-20；

n 表示重複單元的數目且至少為 1。在聚合物係如 III 及 IV 所示之情形，n 可為至少 2，例如 2 至 5000，如 10-50；及

其中各重複單元可為相同部分或不同部分。對半導體聚合物，規則的或實質上規則的重複單元通常對高電荷移動率係更有利。

由於 a 及 n 可獨立的為 1 及 b 可為 0，結構 (IV) 代表了其他三個結構。

例示的共軛部分 M 包括：



其中各 R' 獨立的選自：氫、烴例如烷基或芳基、含雜原子基例如雜芳基或烷氧基、及鹵素。任何上述例示之共軛部分 M 可被取代，例如，藉由以烷基、芳基、烷芳基、鹵素、羥基、其組合、或等致物置換一或多個氫。

對結構 (I)、(II)、(III) 及 (IV) 之 R 基，例示之烴可包括任何適當的任選地取代烴基。任選地取代烴基包含例如約 1 至約 50 個碳原子，或約 4 至約 20 個碳原子，並可選自例如直鏈烷基、分枝烷基、環烷基、芳基、烷芳基、及芳烷基。

例示之適於 R 的烷基包括但不限於甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一基、十二基、十三基、十四基、十五基、十六基、十七基、十八基、環戊基、環己基、環庚基、及其異構物。烷基係任

選的以例如鹵素(氯、溴、氟、及碘)或本文所述之含雜原子基或其混合物取代一或多次。

例示之芳基為適於 R 之具有 6 至 500 個碳原子之芳香烴基(包括烷氧芳基及烷芳基)，包括但不限於苯基、聚苯基、及萘基；烷氧基苯基，例如 p-甲氧基苯基、m-甲氧基苯基、o-甲氧基苯基、乙氧基苯基、p-三級丁氧基苯基、及 m-三級丁氧基苯基；烷基苯基，例如 2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、乙基苯基、4-三級丁基苯基、4-丁基苯基、及二甲基苯基；烷基萘基，例如甲基萘基及乙基萘基；烷氧基萘基，例如甲氧基萘基及乙氧基萘基；二烷基萘基，例如二甲基萘基及二乙基萘基；二烷氧基萘基，例如二甲氧基萘基及二乙氧基萘基、列作例示之 M 基之其他芳基、及其組合。

適於 R 或用作 R 之烷基之取代基之例示之含雜原子基可包括任何適當的雜原子，可包括但不限於含氮部分、烷氧基、雜環系統、烷氧基芳基、及芳基烷氧基。代表性含雜原子基包括例如氰基、硝基、甲氧基、乙氧基、丙氧基作為雜原子。含雜原子基具有例如 2 至約 120 個原子，或 2 至約 80 個原子。

對於 R'，例示之烴及含雜原子基包括列於上述 R 者。在 R' 為鹵素的情形，任何適當的鹵素皆可使用(氯、溴、氟或碘)。

對於結構(I)、(II)、(III)、及(IV)中之 Ar，例示之芳基包括提出用於 R 的那些芳基。

在各種態樣中，Ar 基為任選地取代雜芳基。雜芳基為雜

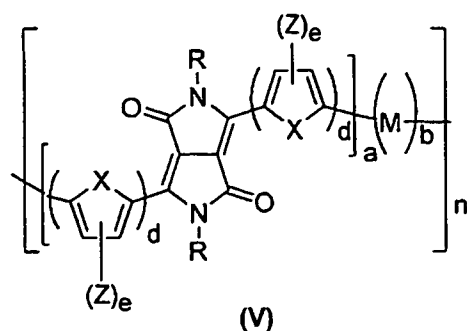
環，其包含包括至少 2 個碳原子(通常至少 4 個碳原子)之不飽和環及至少 1 個不同於碳之原子(雜原子，例如 S、Se、O、或 N)。雜芳基可具有例如 5 至約 120 個原子、或 10 至約 80 個原子。在一實施實例中，雜芳基係給電子基，其有助於電洞傳輸。在 S、Se、O、或 N(其可為 NR^{''} 基)的情形，特別是各個例示之雜原子包括孤電子對，其幫助電洞傳輸。例示之雜芳基包括提出用於 R 的那些雜芳基。

在一實施實例中，Ar 為任選地取代雜芳基，其包括一或多個五員環的重複單元，例如噻吩、呋喃、或吡咯。

其他雜芳基亦預期用於 Ar，例如噁唑、異噁唑、吡啶、噻唑、異噻唑、咪唑、三唑、吡唑、呋咕、噻二唑、噁二唑、嗒咩、嘧啶、吡咩、吲哚、異吲哚、吲唑、吡啶烯、喹啉、異喹啉、辛啉、喹啉、喹噁啉、蔡啶、酞咩、噻吩、噻吩并呋喃、咪唑并噻唑、苯并呋喃、苯并噻吩、苯并噁唑、苯并噻唑、苯并噻二唑、苯并咪唑、咪唑并吡啶、吡咯并吡啶、吡咯并嘧啶、吡啶并嘧啶、及其組合。

在具體實施實例中，雜芳基包含包括單一雜原子(如 S、Se、O、或 NR^{''} 形式之 N，其中 R^{''} 係定義如上述結構(I)-(IV)中之 R 之五員不飽和環，且係藉由此五員不飽和環鍵結至 DPP 部分的各個稠環。

結構(V)圖示了依據結構(IV)之例示化合物，其中 Ar 包括任選地取代五員雜環，其係適用於例示之半導體層：



其中各 X 獨立的為雜原子，例如 S、Se、O、或 NR^{''}，及其中各 R 係如先前所定義，及各 R^{''} 係如上述結構 (I)-(IV) 中之 R 之定義。特別是 R 或 R^{''} 為氫、任選地取代烴例如烷基或芳基、或含雜原子基例如雜芳基；

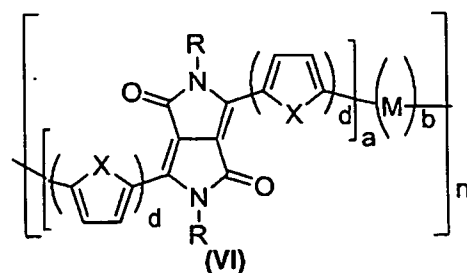
各 Z 獨立的為任選地取代烴例如烷基或芳基、含雜原子基例如 CN、雜芳基、或鹵素例如 Br、Cl 或 F；

d 表示至少為 1 之數值，例如 1 至約 10；

e 表示 Z 的數目，可為 0 至 2；

R、M、a、b、及 n 可如先前結構 (II)-(IV) 所定義。通常 d、q、及 b 之值對各重複單元可為相同或大致相同，使共聚物具有規則的結構。其中 Z 為任選地取代烴或雜芳基，其可如先前對 R 的定義。

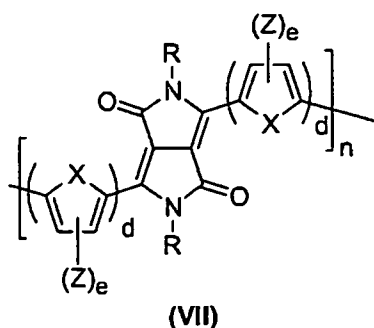
當 e 為 0，結構 V 可由結構 VI 所表示：



於實施實例所示之結構 (V) 及 (VI)，各 Ar 基係以  表示，包括至少一個雜環，例如噻吩、呋喃、或吡咯。

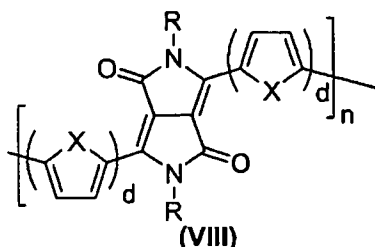
在一具體實施實例中，其中 b 為 0，該層包括包含下示

結構 (VII) 之化合物：



其中 X、R、Z、d、e、及 n 係如上述結構 (V) 所定義。於一實施實例中 n 為 2 至 5000。於一具體實施實例中，n 為 10-50。於另一具體實施實例中，R 為具有 1 至 50 個碳原子之烷基。

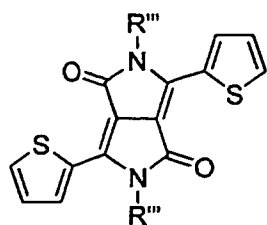
於一實施實例中，e 為 0 且結構由結構 (VIII) 表示：



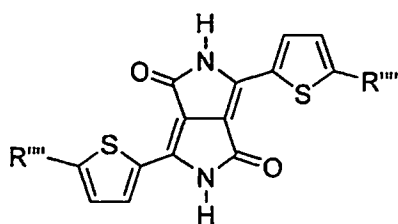
用於形成半導體層之依據式 (VIII) 之例示化合物包括包含一或多個 (2,5-二烷基-3,6-雙(噻吩/呋喃/吡咯-5-基)-二酮吡咯并吡咯)、聚(2,5-二烷基-3,6-雙(噻吩/呋喃/吡咯-5-基)-二酮吡咯并吡咯)、(2,5-二芳基-3,6-雙(噻吩/呋喃/吡咯-5-基)-二酮吡咯并吡咯)、聚(2,5-二芳基-3,6-雙(噻吩/呋喃/吡咯-5-基)-二酮吡咯并吡咯)、(3,6-雙(噻吩/呋喃/吡咯-5-基)-二酮吡咯并吡咯)、聚(3,6-雙(噻吩/呋喃/吡咯-5-基)-二酮吡咯并吡咯)、及其組合。

在各種實施實例中，d 對各重複單元具有相同或接近相同之數值，使得主幹為規則的聚合物。

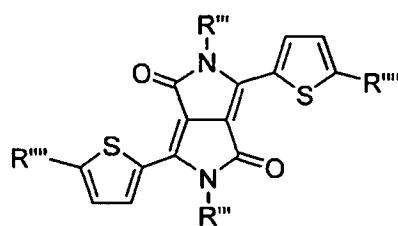
與例示之實施實例相符之例示之半導體化合物包括：



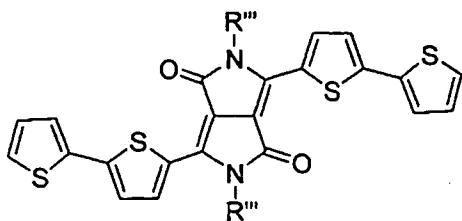
(1)



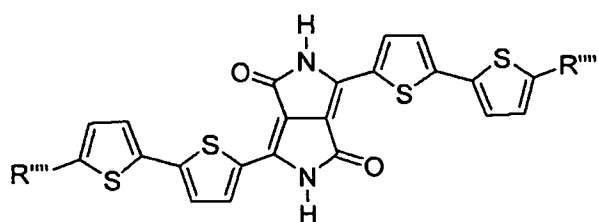
(2)



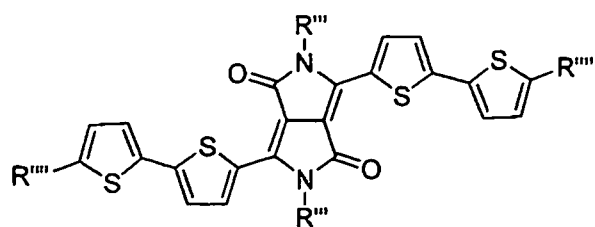
(3)



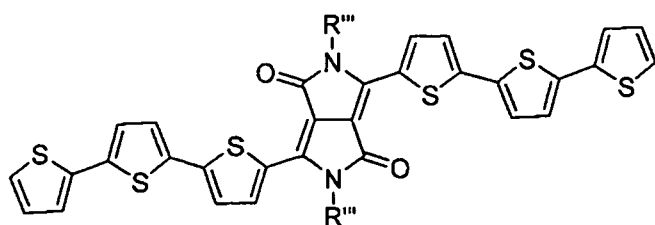
(4)



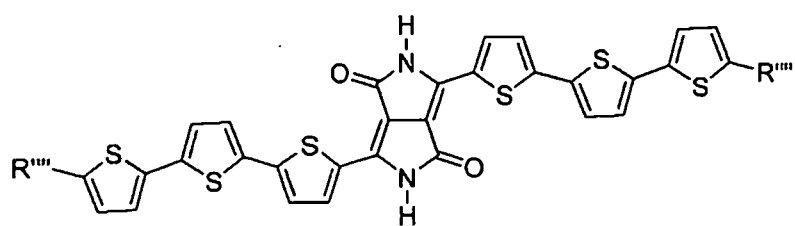
(5)



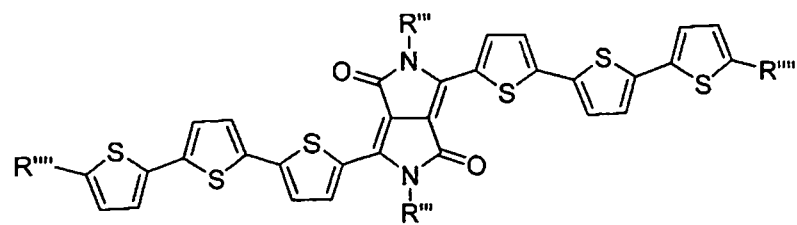
(6)



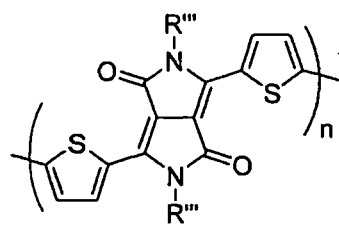
(7)



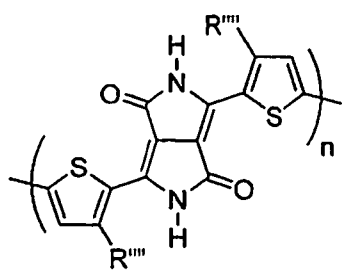
(8)



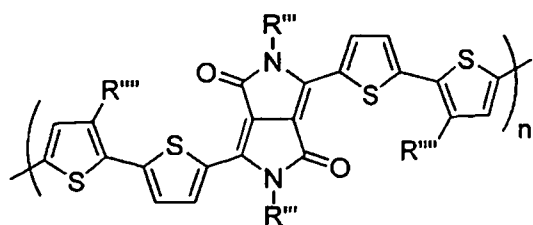
(9)



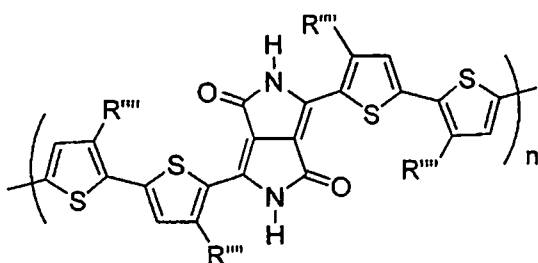
(10)



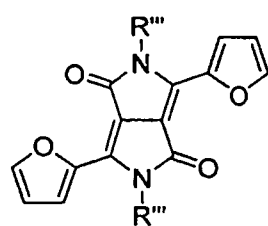
(11)



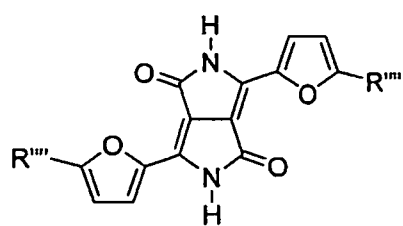
(12)



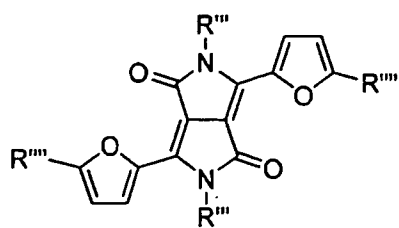
(13)



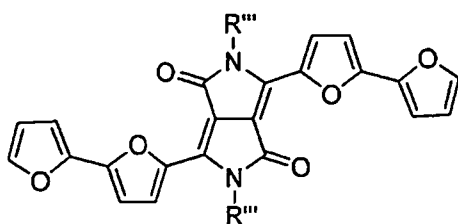
(14)



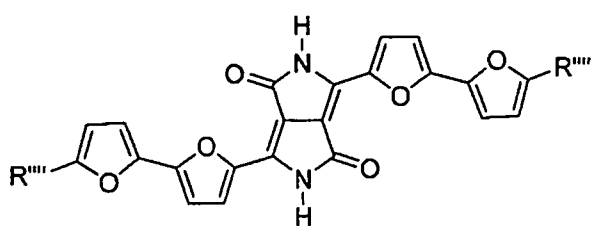
(15)



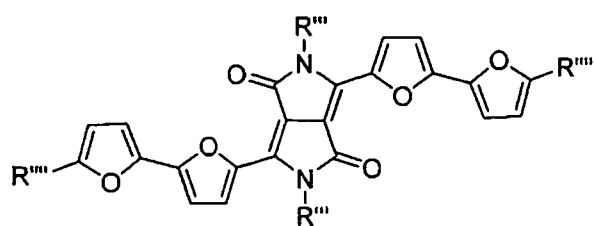
(16)



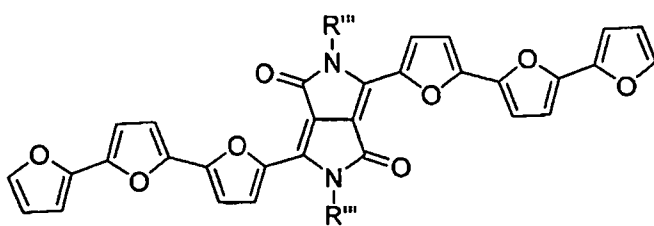
(17)



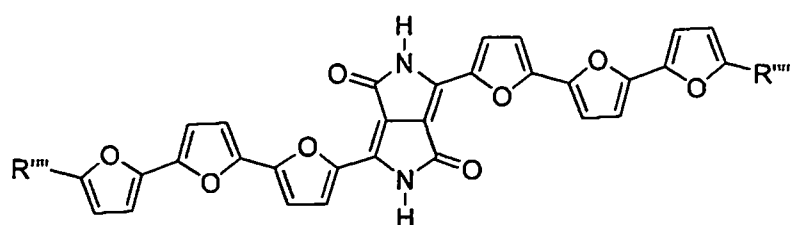
(18)



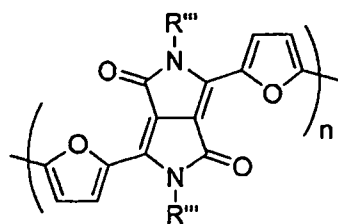
(19)



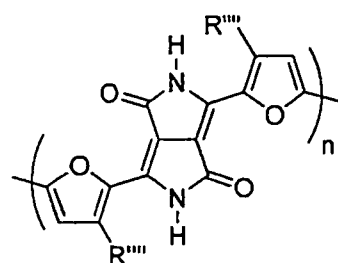
(20)



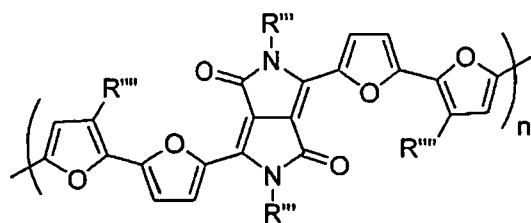
(21)



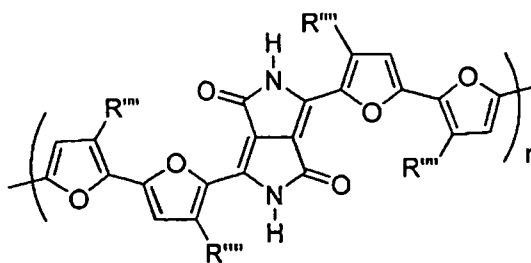
(22)



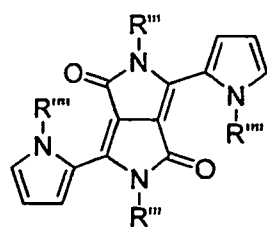
(23)



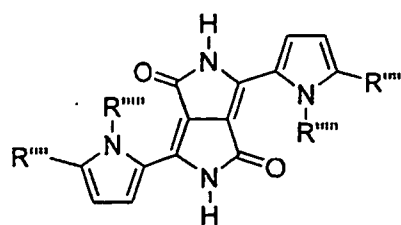
(24)



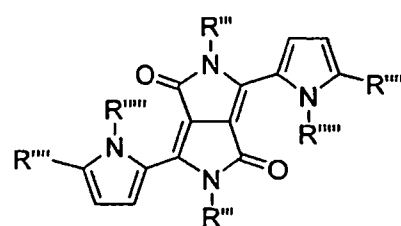
(25)



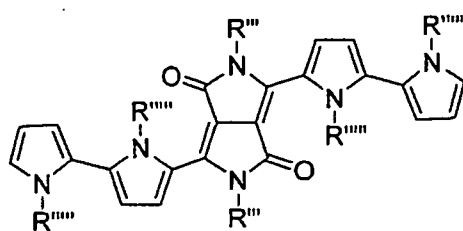
(26)



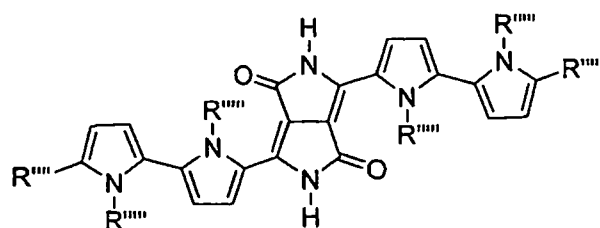
(27)



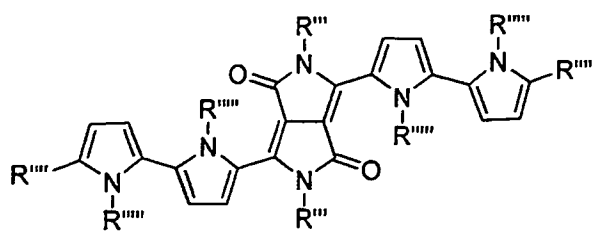
(28)



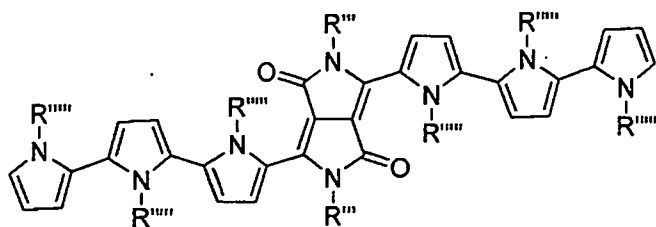
(29)



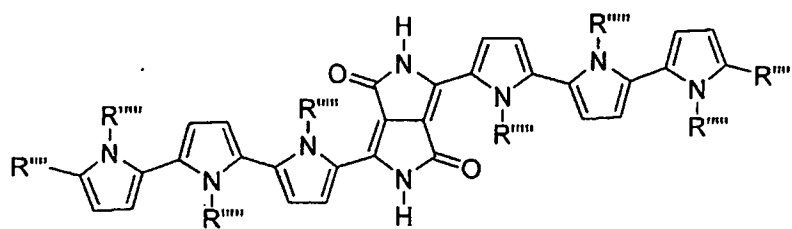
(30)



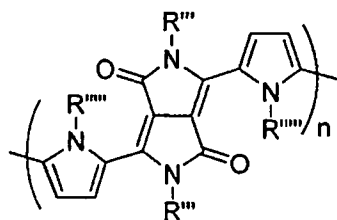
(31)



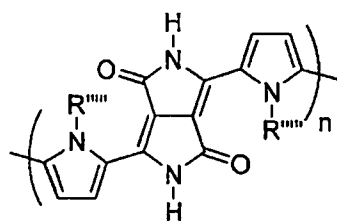
(32)



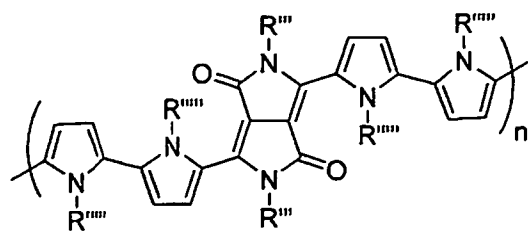
(33)



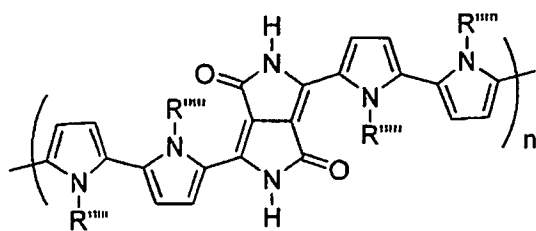
(34)



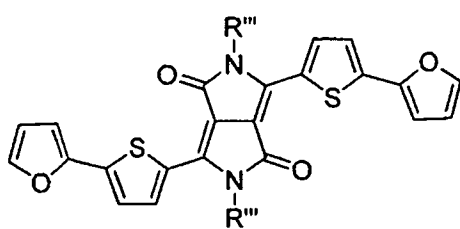
(35)



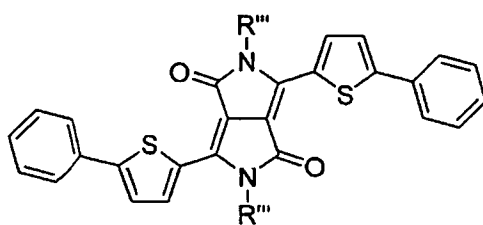
(36)



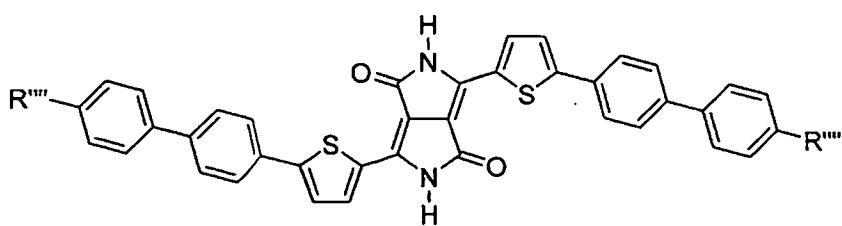
(37)



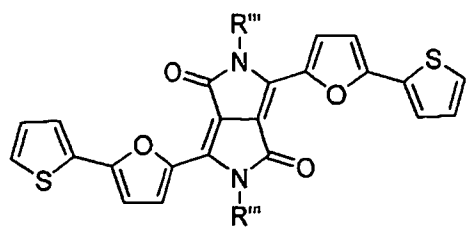
(38)



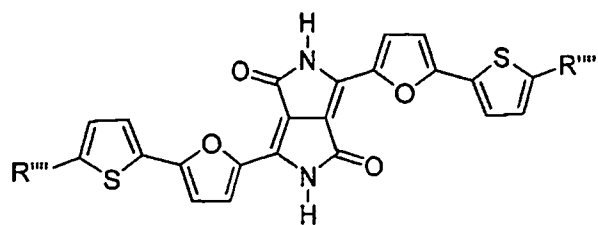
(39)



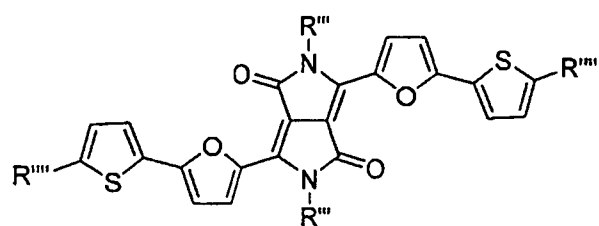
(40)



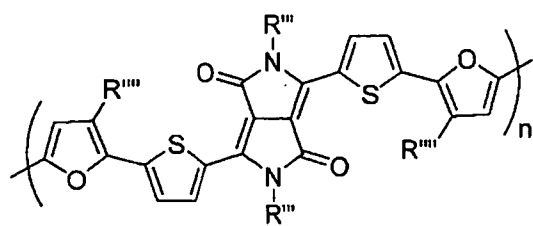
(41)



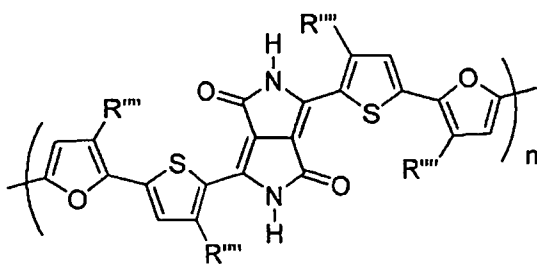
(42)



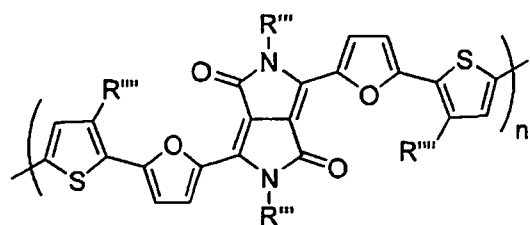
(43)



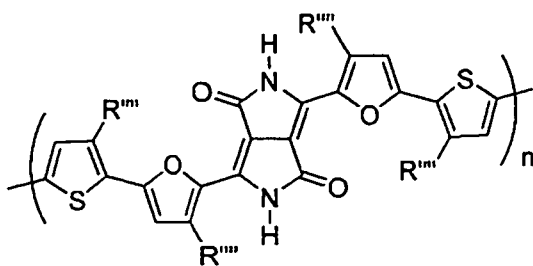
(44)



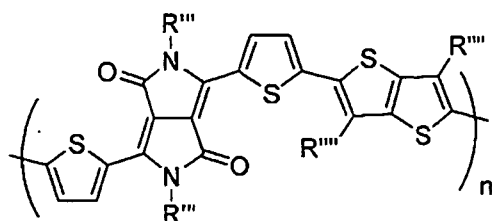
(45)



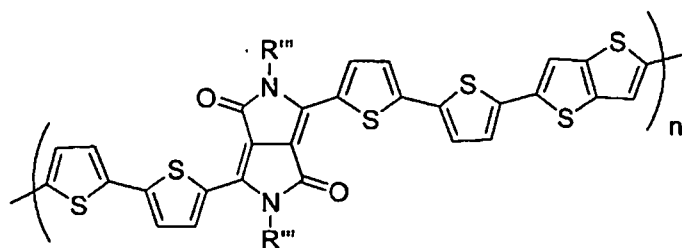
(46)



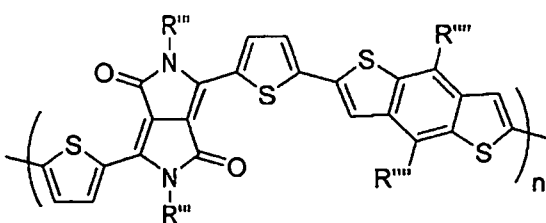
(47)



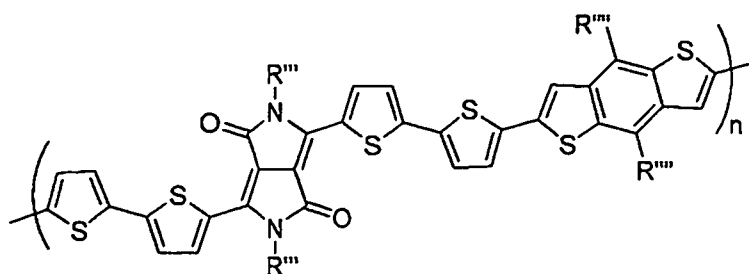
(48)



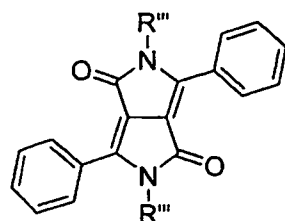
(49)



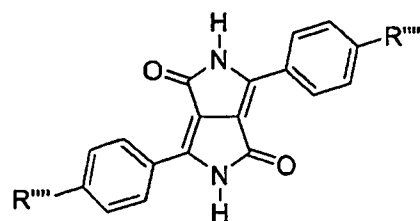
(50)



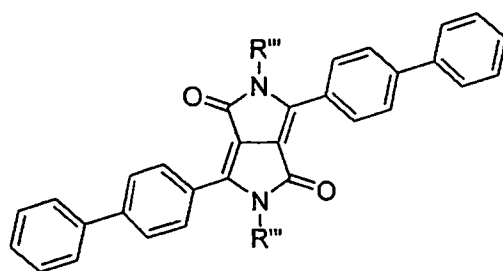
(51)



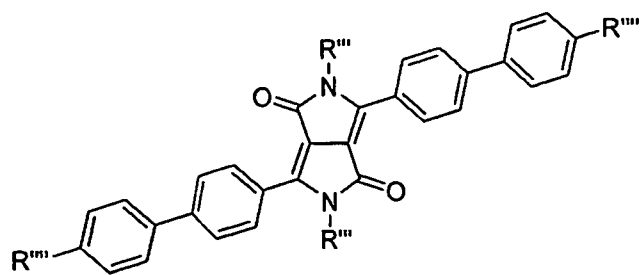
(52)



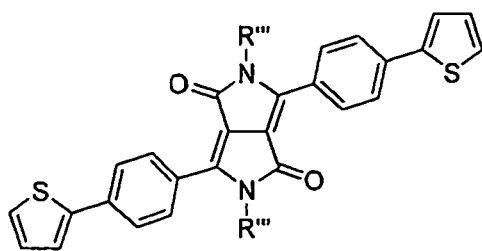
(53)



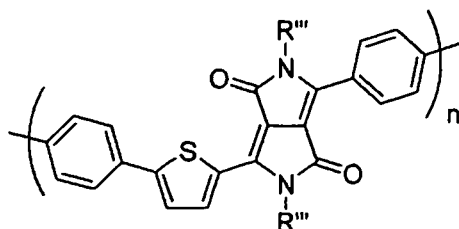
(54)



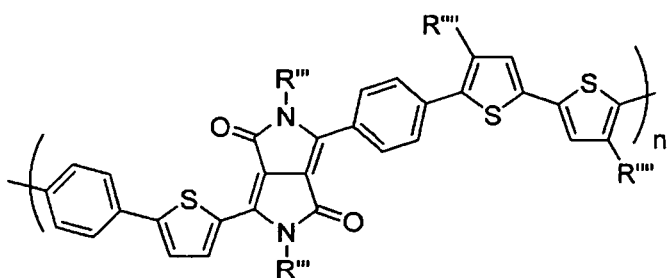
(55)



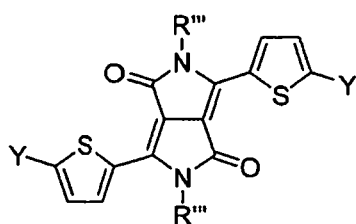
(56)



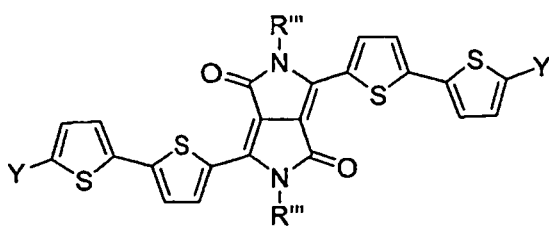
(57)



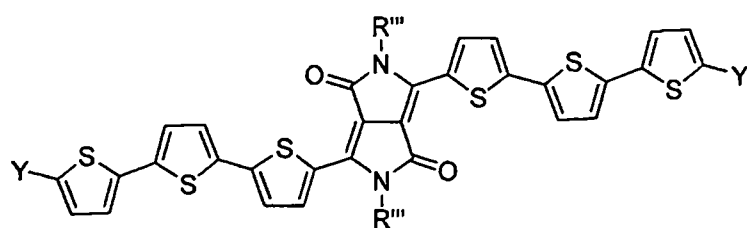
(58)



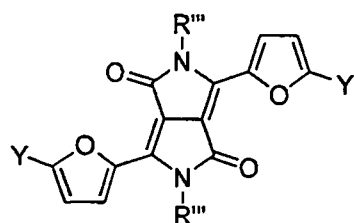
(59)



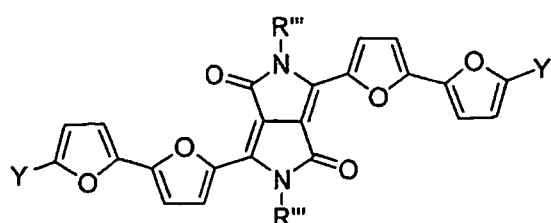
(60)



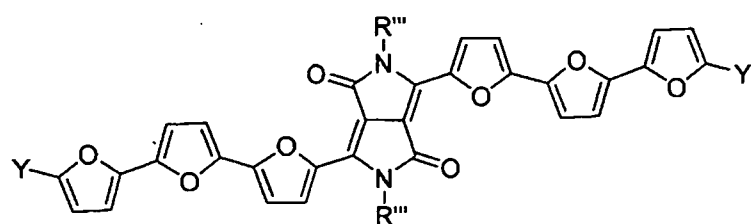
(61)



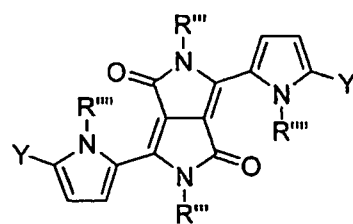
(62)



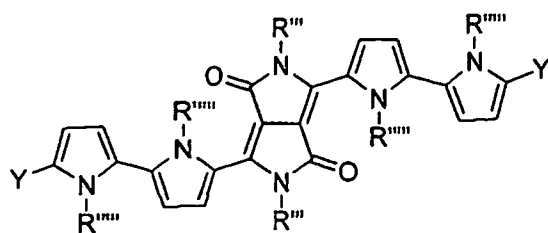
(63)



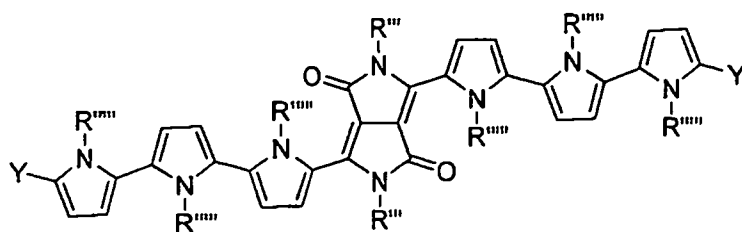
(64)



(65)



(66)



(67)

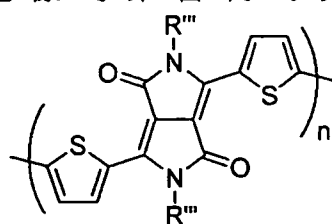
及其混合物，

其中 n 為重複單元的數目，可為約 2 至約 5000， R''' 、 R'''' ，及 R''''' 可為相同或不同的取代基，且其中取代基為獨立的選自由任選地取代烴基及含雜原子基所組成的群組，及

Y 為選自 F、Cl 及 Br 之鹵素原子。

列於上面之例示結構中，結構 (1)、(4)、(7)、(10)、(12)、(14)、(22)、(26)、及 (34) 在對作為薄膜導體中之半導體層特別有用。

作為依據結構 (VIII) 形成之聚合物之實例，可使用基於聚 (2,5-二烷基-3,6-雙(噻吩-5-基)-二酮吡咯并吡咯) 之聚合物在，例如半導體層。這樣的聚合物可具有通式：



(10)

其中 n 為重複單元之數目且可為 2 至約 5000，及各 R'''

烷基，獨立的選自下列所組成的群組：丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一基、十二基、十三基、十四基、十五基、十六基、十七基、十八基、十九基、及二十基。一實例為聚(2,5-雙十八基-3,6-雙(噻吩-5-基)-二酮吡咯并吡咯)。

二酮的拉電子天性及此結構的高共平面性，當這些聚合物用作 OTFT 中之 p-通道半導體時，給予這些聚合物高場效移動率與極佳的空氣穩定度。於聚合物中的五員雜環(例如噻吩、呋喃、及吡咯)係富電子的，並因而促進在 TFT 元件中的電洞注入及傳輸。此外五員雜環較小的立體效應將聚合物主幹之扭轉減至最小，導致主幹的高共平面性，也是達到高移動率之特徵。

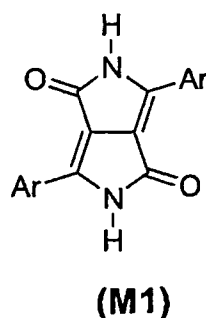
層 22 可包括基於結構(II)至(VIII)之任一者或其組合之小分子、寡聚物、或聚合物。聚合物可包括一或多種重複單元，其中結構(II)至(VIII)係作為至少一種重複單元。層 22 可完全由小分子、寡聚物、或聚合物形成，或可包括額外的化合物例如黏著劑、溶劑、或摻雜劑。層 22 可包括至少 1 體積%之任何依據揭示於本文之結構之化合物，例如 $\geq 10\text{vol}\%$ 或 $\geq 50\text{vol}\%$ 及至高 100% 之化合物。

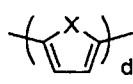
該化合物可分散於用來幫助層 22 在半導體元件形成期間的沉積之黏著劑中，及/或用來將化合物保有在層 22 中的基質之黏著劑中。例如，可形成除了一或多種例示化合物之外，尚包括作為黏著劑之聚苯乙烯之層。黏著劑可包括層的 0.1-99vol%，例如，少於層 22 的 50vol%。

結構(V)、(VI)、(VII)、及(VIII)之聚合物可如第 2 圖圖

示，藉由四步程序製備。

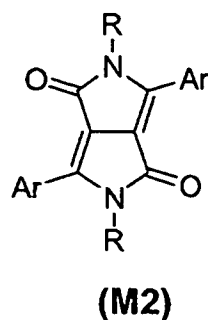
於 S100，DPP 部分可藉由 2 莫耳之適當的腈或席夫鹼與 1 莫耳之琥珀酸二酯在鹼及有機溶劑存在下反應形成。例如，用來形成選定之 Ar 基(例如噻吩甲腈)的甲腈(Ar-CN)與琥珀酸二異丙酯在適合 DPP 部分閉環的條件下反應，形成通式如下之單體 M1：



其中 Ar 可如前述所定義，特別是 ，其中 X 及 b 係如前述所定義。

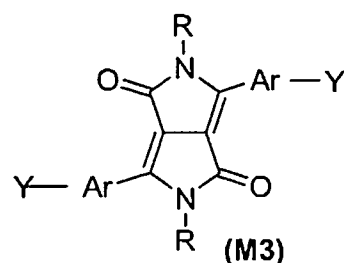
S100 可在約 85°C 之溶液、在烷氧化鈉(例如 t-C₃H₇ONa)存在下(其可在原處形成)進行，接著與有機酸(例如冰醋酸)中和。美國專利 4,579,949 號提供形成 DPP 分子之反應的進一步細節。

在 S102，得自步驟 100 之單體(M1)上的 H 基，藉由單體與與式 R-Y 之鹵化物反應，可自 H 轉化為選定的 R 基，其中 R 係如前述所定義(除了 H 以外)，及 Y 係鹵素，其可選自氯、溴、及碘。如下結構(M2)之單體因此形成：

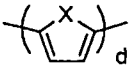


S102 可於例如約 40 至 180°C (例如 120°C) 之溫度於溶液中進行。反應可在適當的溶劑(例如二甲基甲醯胺)中、在水溶液鹼(例如鹼金屬氫氧化物或碳酸化物)及冠醚(例如 18-crown-6)存在下進行。適當的水溶液鹼包括 NaOH、KOH、Na₂CO₃、K₂CO₃ 及其等相似物，例如水溶液 K₂CO₃ 溶液。通常鹼對化合物 M1 的莫耳比係選自 0.5 : 1 至 50 : 1 之範圍。

在 S104，形成於 S100 或 S102 之單體(M1)或(M2)的 Ar 基藉由與鹵素反應而鹵化，形成以下通式之單體：



其中 Y 可為溴、氯、或碘。S104 可於任何適當的非反應性介質(如氯仿)例如在室溫或以上進行。

在 S106，單體(M3)聚合形成前述通式(III)之均聚物。特別是當 Ar 為  時，所得到的聚合物具有前述的結構(VIII)。

或者，在 S108，單體(M3)可與用來形成如上述定義之結構(IV)、(V)、或(VI)之 M 單元的共單體共聚合，例如噻吩、呋喃、吡咯、噻吩并[3,2-b]噻吩、苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩、及其組合。

S106 或 S108 可於二錫化合物(例如六烷基二錫或六芳基二錫化合物(例如六甲基二錫、六正丁基二錫、或六苯基二錫))及適用於偶合反應或聚縮合反應之觸媒存在下，任選

的在碘化銅(I)存在下，在溶液進行。偶合觸媒可為鈀系觸媒，例如 $\text{Pd(PPh}_3)_4$ ，DPP 單體：觸媒的莫耳比為 1000：1 至 10：1，例如 100：1 至 30：1。溶劑可為 THF 及 1-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)的混合物。反應可在溶液的沸點或略高處，在回流下進行。

在 S110，所得到的聚合物可例如藉由索司勒萃取(S Soxhlet extraction)而純化。

如此形成之聚合物 / 共聚合物可具有範圍在 700 至 1,000,000 之重量平均分子量，例如至少約 5000。

在 S112，包括聚合物之層可併入半導體元件。

要形成示於第 1 圖之形式的 OTFT，所得到的聚合物(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)、或(VIII)可溶於適當的溶劑(例如二氯苯)，並將溶液沉積在介電層上，例如藉由旋轉塗布、流延、真空沉積、或類似方法。介電層可為氧化矽層，其在經摻雜之矽晶圓上成長。半導體聚合物的沉積可在周圍條件下進行，例如在空氣或其他大氣，其中氧氣可以大量存在，例如在其中氧氣高於約 5 重量%之大氣及約 25°C 之溫度。沉積亦可在未排除溼氣的大氣中下進行。例如沉積可在約 10%或更高的相對溼度進行。

在沉積半導體聚合物層前，可藉由以反應性有機矽烷(例如辛基三氯矽烷)調整介電層，將有機矽烷之薄層(例如 $\leq 5\text{ nm}$ 厚)施加在介電層上。

所得到的介電層可接著乾燥，例如在於 80°C 之真空烘箱 5-10 小時。接著，源極與汲極可在半導體層上形成圖案，例如透過遮蔽光罩藉由真空沉積在半導體層上金沉積。

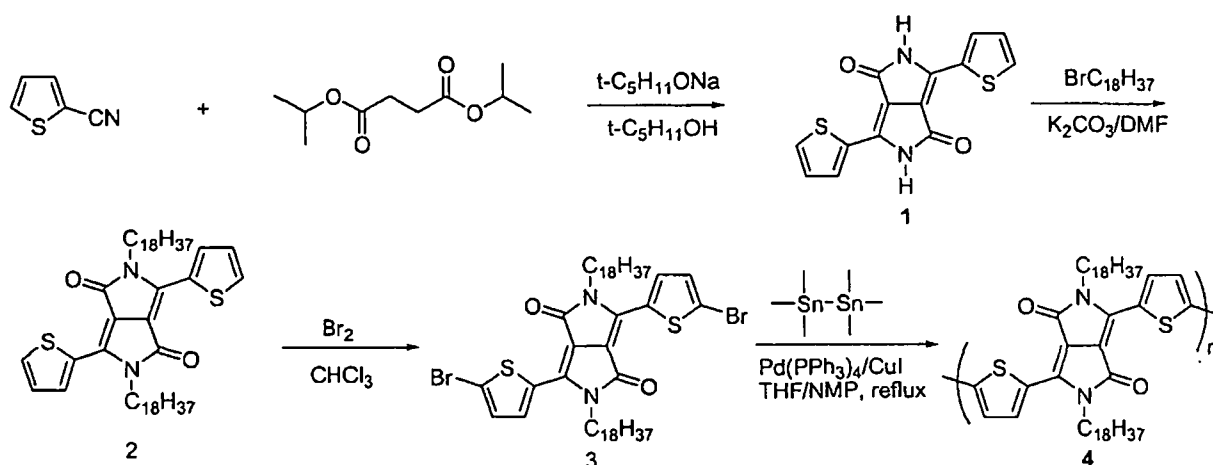
所得到的半導體元件可在適當的溫度退火，例如約 140℃ 歷 10-15 分鐘，而不會有傷到半導體聚合物之風險。

非意圖限定例示之實施實例，下面的實例提供了形成一依據結構(VIII)之例示聚合物之反應流程圖，及自其形成 OTFT。

實例 1：聚(2,5-雙十八基-3,6-雙(噻吩-5-基)-二酮吡咯并吡咯)

代表性聚合物 4 之合成係略述於流程圖 1：

流程圖 1.



1. 3,6-雙(噻吩)-二酮吡咯并吡咯(1)之合成

添加鈉(3.45g, 0.15mol)至 60mL 三級戊醇，並加入少量氯化鐵(III)(50mg)。於 95-102℃ 劇烈攪拌混合物 1 小時直到鈉消失。將溶液冷卻至 85℃。對所得到的溶液加入 10.9g(0.1mol)之 2-噻吩甲腈。接著將 5mL 三級戊醇中 8.3g(0.04mol)的琥珀酸二異丙酯於 85℃ 以 1 小時逐滴加入。當添加完成後，混合物在此溫度維持 2 小時。反應混合物接著冷卻至 50℃，以 50mL 之甲醇稀釋，接著慢慢的以 ~15 毫升冰醋酸中和並短暫的回流，然後過濾反應混合物。在以熱甲醇及水清洗殘留物數次後，所得到的固體在 50℃

於真空中乾燥。得到青紅色固體(11g, 產率 92%)(化合物 1)。

2. 2,5-雙十八基-3,6-雙噻吩基二酮吡咯并吡咯(2)

將化合物(1)(1.5g, 5mmol)、2.31g (16.7mmol)之 K_2CO_3 、及 12mg 之 18-crown-6 的混合物與在 75mL 二甲基甲醯胺(DMF)中之 1-溴十八烷(5.57g, 16.7mmol)於 120°C 加熱過夜。在冷卻回室溫後, 將溶液過濾, 將固體以水清洗數次。固體係在加熱下溶解於氯仿接著過濾。將濾液冷卻至室溫, 形成紅色沉澱物。將固體過濾並於真空乾燥(化合物(2))。

3. 2,5-雙十八基-3,6-雙(5-溴噻吩基)二酮吡咯并吡咯(3)

將化合物(2)(4.416g, 3mmol)與 30mL 之氯仿加入配備有攪拌棒、冷凝管、及滴液漏斗之 100mL 三頸燒瓶。接著, 將 20mL 氯仿中之 0.96g(6mmol)之 Br_2 在室溫加入燒瓶。混合物在室溫攪拌歷 10 分鐘, 並接著溫熱至 60°C 並再額外攪拌 1 小時。反應混合物接著冷卻至室溫並過濾。將紅色固體以 Na_2SO_3 溶液、水清洗, 及最後以甲醇廣泛的清洗。接著將固體在加熱下溶於氯仿, 然後冷卻至室溫。在過濾後, 得到深紫色固體, 其係在真空乾燥。產率: 1.78g(61.6%)。 1H NMR($CDCl_3$): 8.69(d, $J=4.2Hz$, 2H), 7.24(d, $J=4.2Hz$, 2H), 3.98(t, $J=7.7Hz$, 4H), 1.71(m, 4H), 1.20-1.50(m, 60H), 0.88(t, $J=6.6Hz$, 6H)。熔點: 161°C

4. 聚(2,5-雙十八基-3,6-雙(噻吩-5-基)二酮吡咯并吡咯)(4)

於 100mL 燒瓶加入六甲基二錫(0.344g, 1.05mmol)、肆(三苯基膦)鈀(0) $Pd(PPh_3)_4$ (58mg, 0.05mmol), 碘化銅(I)(3.8mg,

0.02mmol)，化合物(3)(0.9631g，1mmol)，THF(30mL)，及 1-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)(15mL)。反應混合物係加熱至回流歷 48 小時，接著冷卻至室溫，並倒入 200mL 攪拌的丙酮中。將固體濾除，以甲醇清洗並乾燥。固體接著使用庚烷藉由索司勒萃取歷 48 小時而進一步純化，然後以氯苯加以溶解。在移除溶劑後，得到深藍色固體(0.50g，62.5%)(化合物 4)。

實例 2：OTFT 組裝及特性

如第 1 圖圖式之頂面接觸薄膜電晶體組態係選作為測試元件結構。測試元件係建構在 n-摻雜矽晶圓上，其具有厚度約 200 奈米及以電容計測量靜電容量約 15 nF/cm^2 (奈法拉/平方公分)之熱成長氧化矽層 20。晶圓作用如閘極，同時氧化矽層作用為閘介電層。

具有氧化矽層在其上之 n-摻雜矽晶圓係先以異丙醇、氫電漿、異丙醇清潔，接著風乾，然後浸漬於 60℃ 在甲苯之辛基三氯矽烷(OTS-8)的 0.1M 溶液歷 20 分鐘。接著，將晶圓以甲苯、異丙醇清洗並風乾。聚合物(4)聚(2,5-雙十八基-3,6-雙(噻吩-5-基)二酮吡咯并吡咯)溶解於二氯苯之溶液(0.5 重量%)首先經由 1.0 微米注射過濾器過濾，然後在室溫以 1000rpm 歷 120 秒旋轉塗布於經 OTS-8-處理之矽晶圓。此結果在矽晶圓上形成厚度 20-50 奈米之半導體層，其接著在真空烘箱於 80℃ 乾燥歷 5-10 小時。接著，藉真空沉積、經由具各種通道長度及寬度之遮蔽光罩，將約 50 奈米厚之金源極與汲極沉積在半導體層的頂面，如此創造出各種尺寸之一系列的半導體。元件在評定前在 140℃ 退火

10-15 分鐘。

半導體性能之評定係使用 Keithley 4200 SCS 半導體特性系統在黑盒子(即排除周圍光線之封閉盒子)中完成。載體移動率“ μ ”係依據方程式(1)自飽和區間(閘極電壓 $V_G <$ 源極-汲極電壓 V_{SD})中之資料計算得到

$$I_{SD} = C_i \mu (W/2L)(V_G - V_T)^2$$

其中 I_{SD} 為飽和區間之汲極電流， W 及 L 分別為半導體通道寬度及長度， C_i 為閘極介電層 20 之每單位面積之靜電容量，及 V_G 與 V_T 分別為閘極電壓與低限電壓。元件的 V_T 係藉外推所測得之資料至 $I_{SD}=0$ ，自 I_{SD} 在飽和區間的平方根以及元件的 V_G 間的關係式決定。

元件的傳輸及輸出性質顯示化合物(4)為 p-型半導體。使用具有尺寸 $W=5,000 \mu m$ 及 $L=90 \mu m$ 之電晶體，由至少 5 個電晶體得到下面性質：

移動率： $0.08-0.12 cm^2/V.s$

開/關比： 10^6

此移動率及電流開關比相當於聚噻吩(例如，聚(3-己基噻吩)(P3HT)及聚[噻吩](PQT))。此 OTFT 元件係完全在周圍環境下組裝並測量，顯現此型聚合物之極佳的空氣穩定性。

【圖式簡單說明】

第 1 圖為 OTFT 之例示之實施實例的截面圖，該 OTFT 具有依據實施實例之半導體層。

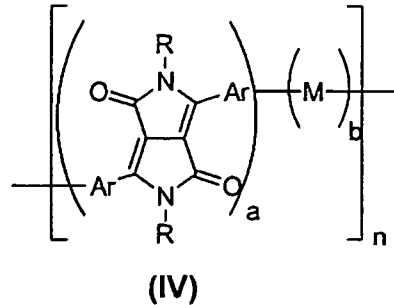
第 2 圖為依據例示之實施實例形成聚合物層之例示方法。

【 主 要 元 件 符 號 說 明 】

10	有 機 薄 膜 電 晶 體
12	基 板
14 e	閘 極
16	源 極
18	汲 極
20	介 電 層
22	半 導 體 層
24	第 一 平 面
26	第 二 平 面
H	高 度
L	長 度
W	寬 度
S	源 極
D	汲 極
G	閘 極

十、申請專利範圍：

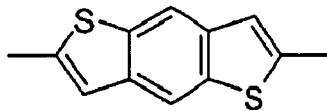
1. 一種薄膜電晶體元件，其包括半導體層，該半導體層係包括一化合物，該化合物包括由下式表示之化學結構：



其中各 R 獨立的選自氫、任選地取代之烴、及含雜原子之基；

各 Ar 獨立的選自任選地取代之芳基及雜芳基；

各 M 為共軛部份，其係選自：



和其經取代的衍生物及其組合；

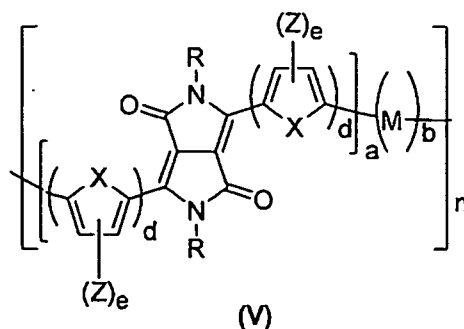
a 表示至少為 1 之數值；

b 表示 1 至 20 之數值；及

n 表示至少為 1 之數值。

2. 如申請專利範圍第 1 項之薄膜電晶體元件，其中各 Ar 包括雜芳基。

3. 如申請專利範圍第 1 項之薄膜電晶體元件，其中該化合物具有結構：



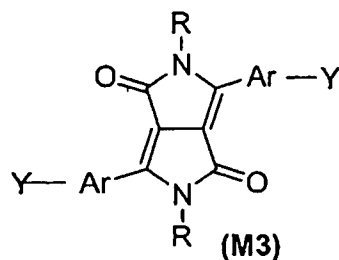
其中各 X 係獨立的選自 S、Se、O 及 NR^{''}，各 R^{''}係獨立的選自氫、任選地取代之烴、及含雜原子基、各 Z 獨立的為任選地取代之烴、含雜原子基、及鹵素之一，d 為至少 1 之數值，e 為 0 至 2 之數值。

4. 如申請專利範圍第 1 項之薄膜電晶體元件，其中 M 未經取代。

5. 如申請專利範圍第 1 項之薄膜電晶體元件，其中 b 為 1。

6. 一種形成薄膜電晶體之方法，包括：

a) 聚合單體及共單體以形成共聚合物，該單體係由下通式表示：

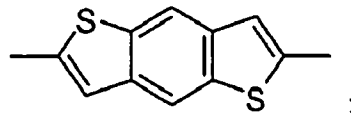


其中各 Y 為鹵素；

各 R 係獨立的選自氫、任選地取代之烴、及含雜原子之基；

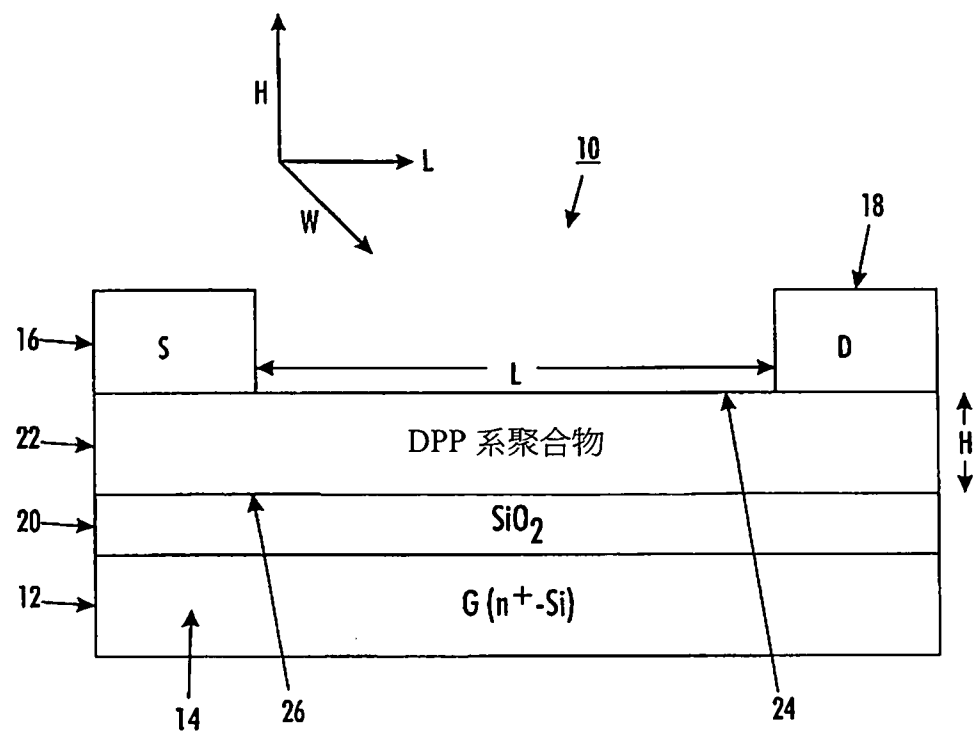
各 Ar 係獨立的選自任選地取代之芳基及雜芳基；

該共單體在 Y 位置對該聚合物提供共軛部份，其係：

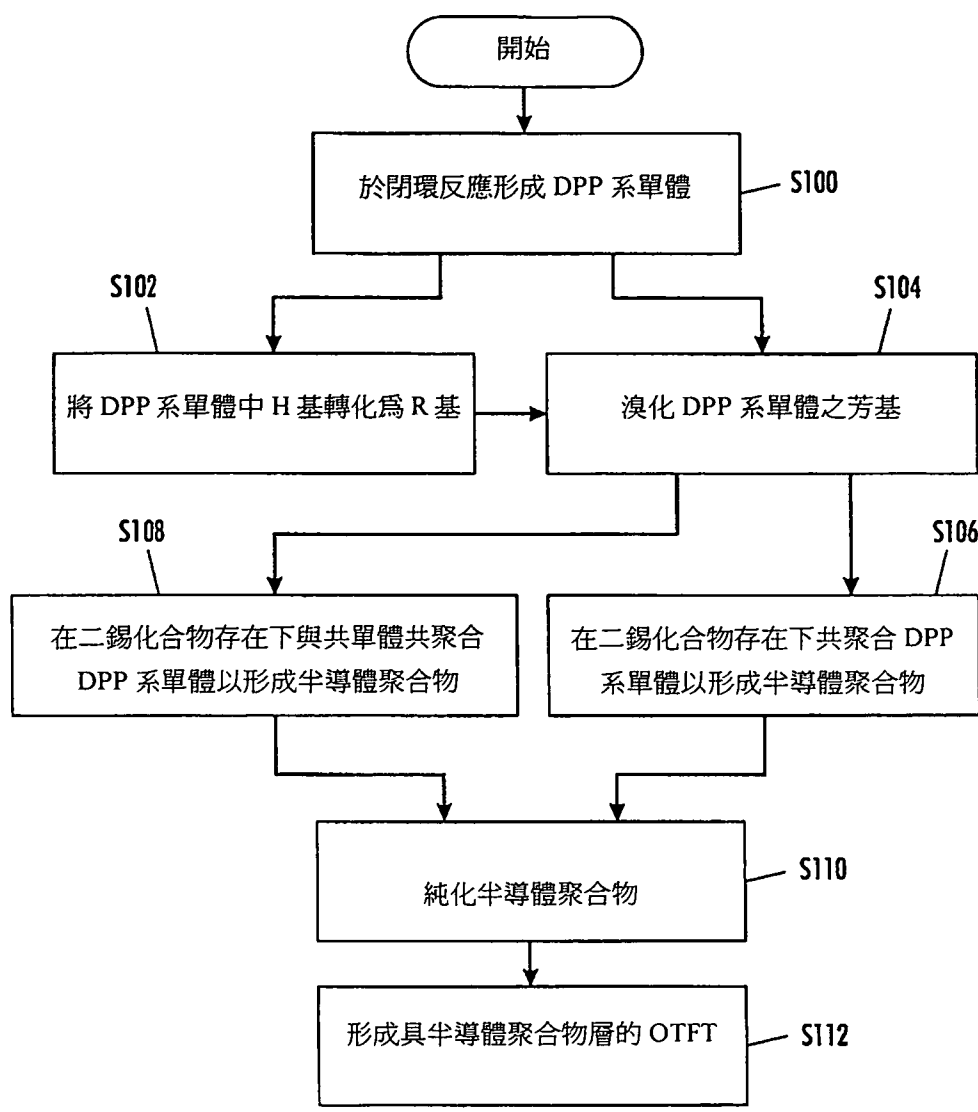


b) 形成包括聚合物之聚合材料之薄膜電晶體之半導體層。

十一、圖式：



第 1 圖



第 2 圖