



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103183661 B

(45) 授权公告日 2016. 05. 18

(21) 申请号 201210041694. 4

C07D 519/00(2006. 01)

(22) 申请日 2012. 02. 20

H01L 51/30(2006. 01)

(30) 优先权数据

101100021 2012. 01. 02 TW

(56) 对比文件

CN 18007428 A, 2006. 07. 26,

CN 1835941 A, 2006. 09. 20,

WO 2011102390 A1, 2011. 08. 25,

CN 1891732 A, 2007. 01. 10,

(73) 专利权人 财团法人工业技术研究院

地址 中国台湾新竹县竹东镇中兴路四段
195 号

审查员 迟丽娜

(72) 发明人 陈良湘 陈铭洲 叶佳明

(74) 专利代理机构 北京律诚同业知识产权代理
有限公司 11006

代理人 徐金国

(51) Int. Cl.

C07D 333/34(2006. 01)

C07D 333/54(2006. 01)

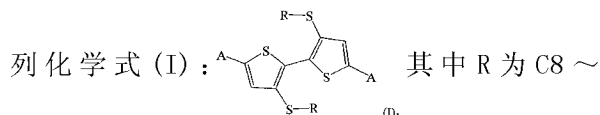
权利要求书2页 说明书11页 附图4页

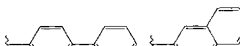
(54) 发明名称

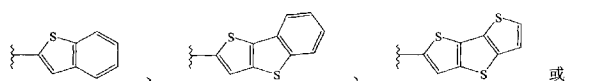
联噻吩衍生物及包含此衍生物的半导体元件

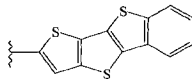
(57) 摘要

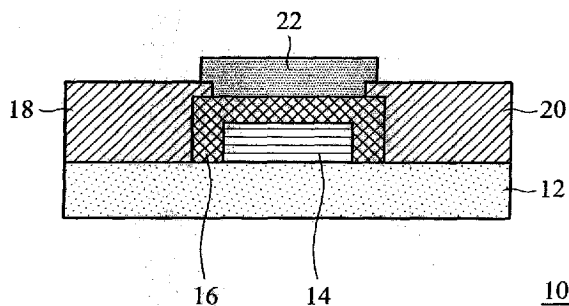
本发明提供一种联噻吩衍生物, 具有下



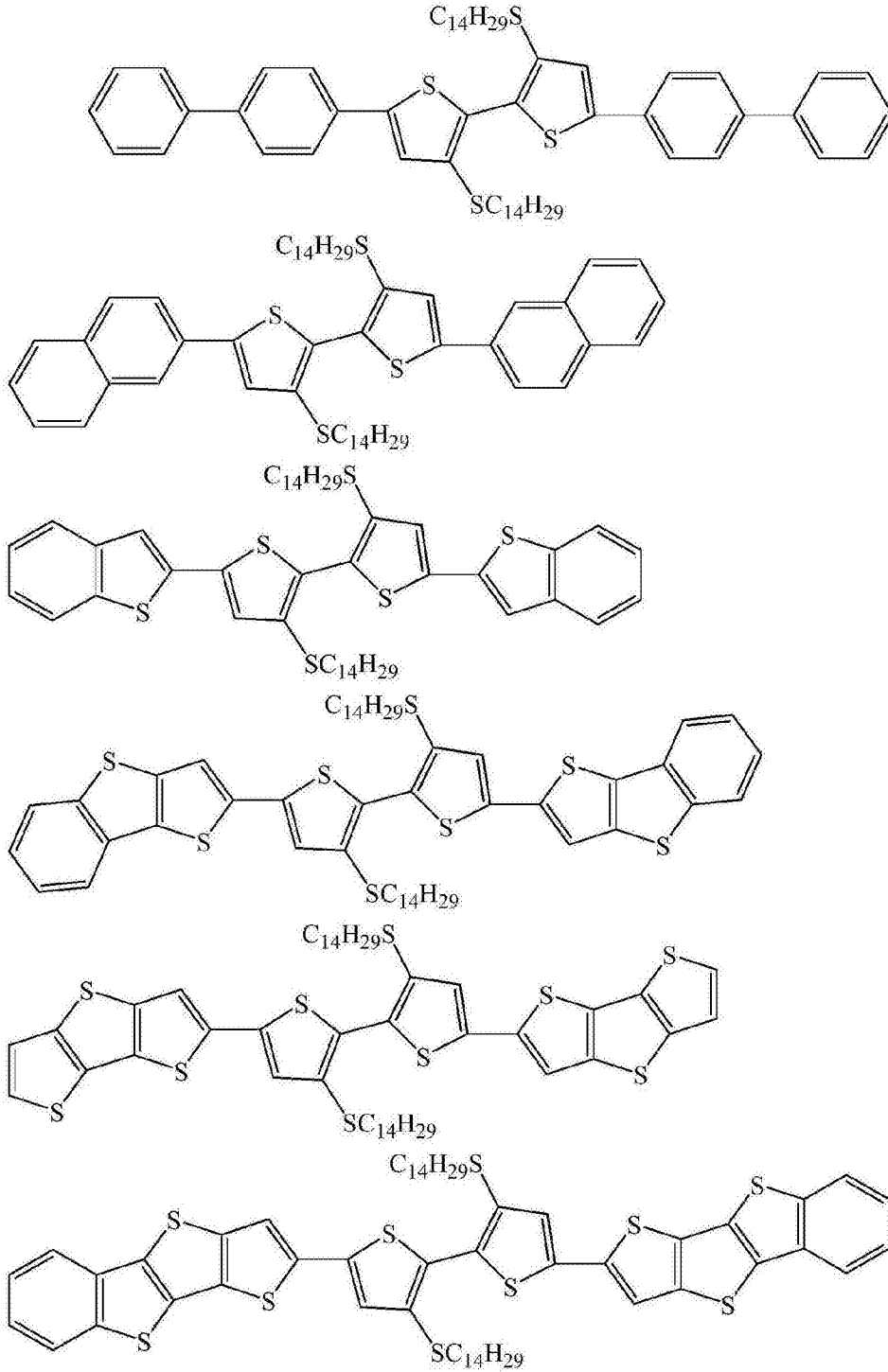
25 的烷基; 以及 A 包括 



 本发明还提供一种包含该联噻吩
衍生物的半导体元件。



1. 一种联噻吩衍生物, 包括:



或

2. 一种半导体元件, 包括:

- 一基板;
 - 一栅极, 形成于该基板上;
 - 一绝缘层, 形成于该栅极与该基板上;
 - 一源极与一漏极, 形成于该绝缘层上; 以及
 - 一半导体层, 形成于该绝缘层、该源极与该漏极上,
- 其中所述半导体层包括一如权利要求1所述的联噻吩衍生物。

3. 如权利要求2所述的半导体元件,其中所述基板为玻璃基板、石英基板、硅晶圆、塑料基板、或金属膜。

4. 如权利要求2所述的半导体元件,其中所述栅极、所述源极与所述漏极由金属或导电高分子所构成。

联噻吩衍生物及包含此衍生物的半导体元件

技术领域

[0001] 本发明是涉及一种联噻吩衍生物,特别是涉及一种可溶性联噻吩衍生物,及包含此衍生物的半导体元件。

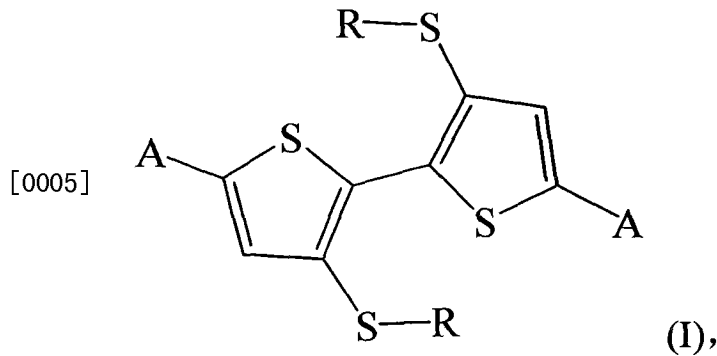
背景技术

[0002] 在有机半导体(organic semiconductor)材料的领域中,五环分子是最常被使用作为主动层的材料,但其缺点包括在空气中会随时间氧化,而造成元件电性也随时间衰退。因此,开发新型有机半导体材料是近年来业界持续努力的目标。

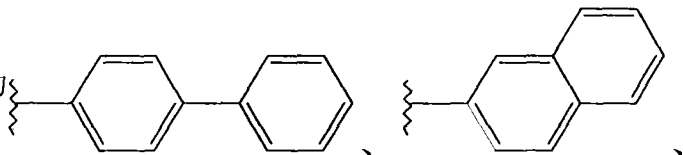
发明内容

[0003] 本发明的目的在于开发一种新型的有机半导体材料,从而使得包含此材料的半导体元件具有载子移动率高、稳定性佳(在大气中不易氧化)、制程简单便利等优异性能。

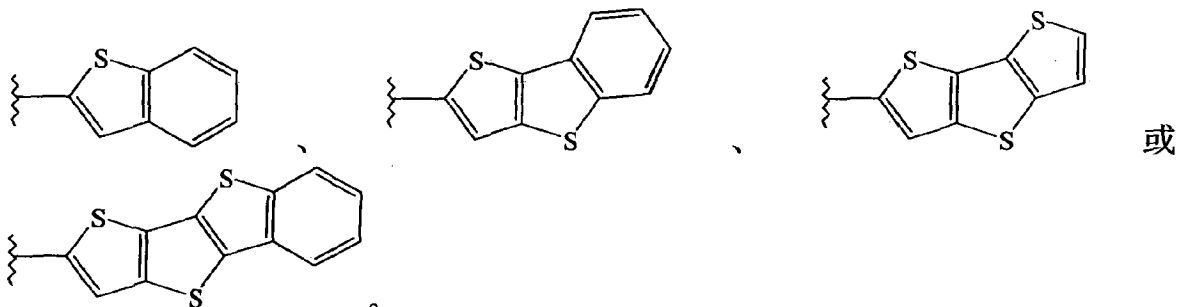
[0004] 本发明提供一种联噻吩(bithiophene)衍生物,具有下列化学式(I):



[0006] 其中R为C8~25的烷基;以及A为



[0007]



[0008] 本发明提供一种半导体元件,包括:一基板;一栅极,形成于该基板上;一绝缘层,形成于该栅极与该基板上;一源极与一漏极,形成于该绝缘层上;以及一半导体层,形成于该绝缘层、该源极与该漏极上,其中该半导体层包括一如上述化学式(I)所述的联噻吩衍生物。

[0009] 本发明提供一种新颖的有机半导体材料,其作为核心结构的联噻吩向外延伸出不同共轭系统,可有效提升材料的电性表现,而与联噻吩连接的烷基长链,由于有助于材料溶解在一般溶剂中,因而可利用液-液低温制程,藉由例如涂布方式,进行大面积制作,除了可降低元件生产成本外,也可增加制程便利性。此外,本发明于分子结构中导入硫原子,藉由硫与硫之间的强烈作用力与前述烷基长链所产生长链与长链之间的范德华力可进一步促进分子间的排列规则度,提升材料溶解性。因此,本发明提供一种可溶性的联噻吩有机半导体,其具有载子移动率高、稳定性佳(在大气中不易氧化)、制程简单便利等优异材料特性。

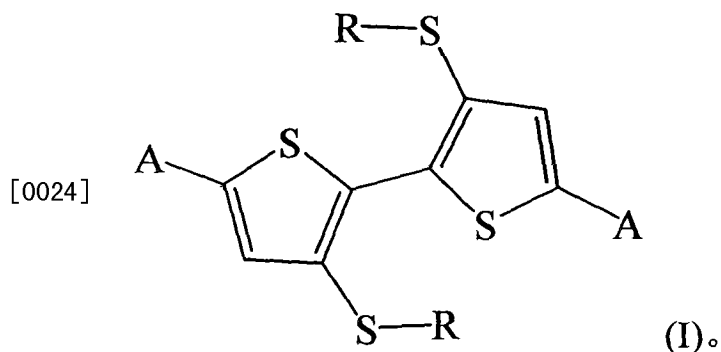
[0010] 为了让本发明的上述目的、特征及优点能更明显易懂,下文特举一较佳实施例,并配合所附附图,作详细说明如下:

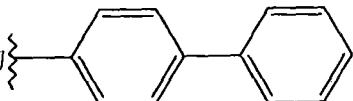
附图说明

- [0011] 图1是根据本发明的实施例,一种半导体元件的剖面示意图;
 [0012] 图2是包含实施例1的联噻吩衍生物的半导体元件I的 I_D-V_G 图;
 [0013] 图3是包含实施例2的联噻吩衍生物的半导体元件II的 I_D-V_G 图;
 [0014] 图4是包含实施例3的联噻吩衍生物的半导体元件III的 I_D-V_G 图;
 [0015] 图5是包含实施例4的联噻吩衍生物的半导体元件IV的 I_D-V_G 图;
 [0016] 图6是包含实施例5的联噻吩衍生物的半导体元件V的 I_D-V_G 图;以及
 [0017] 图7是包含实施例6的联噻吩衍生物的半导体元件VI的 I_D-V_G 图;
 [0018] 其中,主要元件符号说明:
 [0019] 10~半导体元件; 12~基板;
 [0020] 14~栅极; 16~绝缘层;
 [0021] 18~源极; 20~漏极;
 [0022] 22~半导体层。

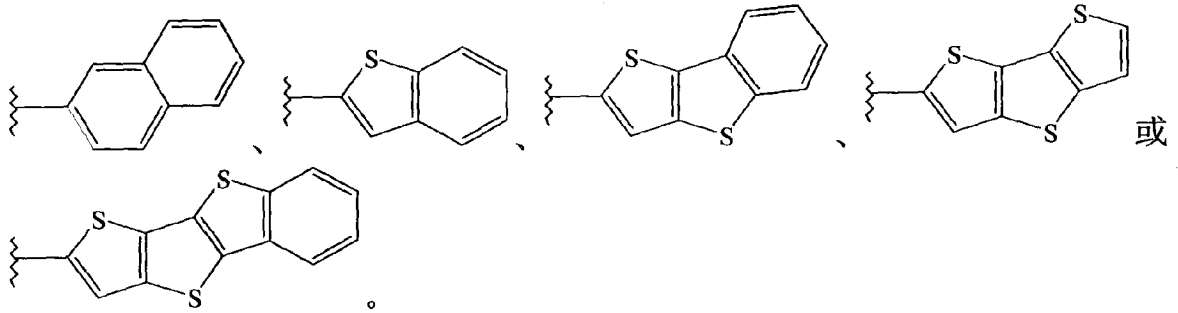
具体实施方式

[0023] 本发明的一实施例,提供一种联噻吩衍生物,具有下列化学式(I):

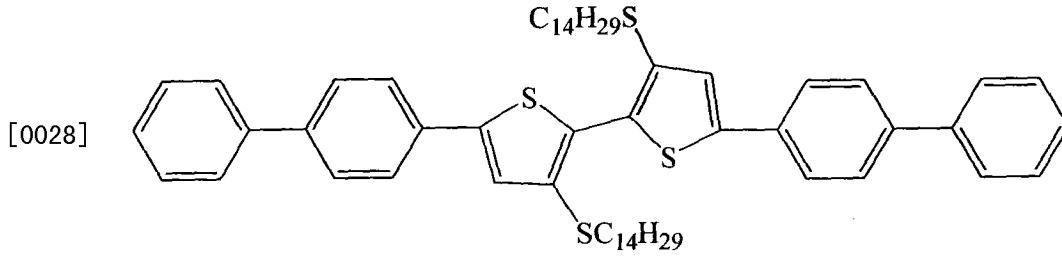


[0025] 化学式(I)中,R可为C8~25的烷基,A可为 、

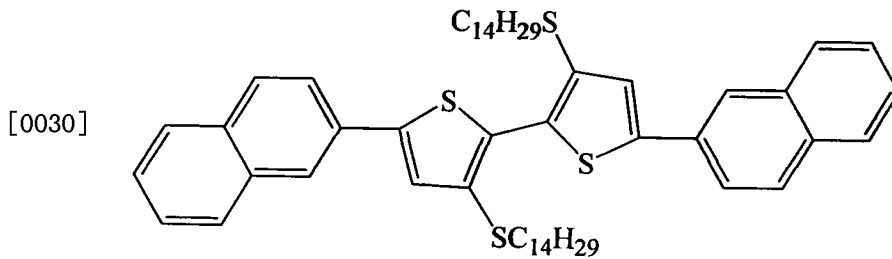
[0026]



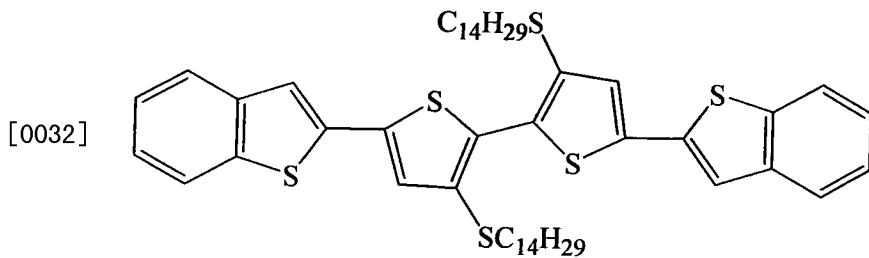
[0027] 以下列举数个本发明联噻吩衍生物的特定实例：



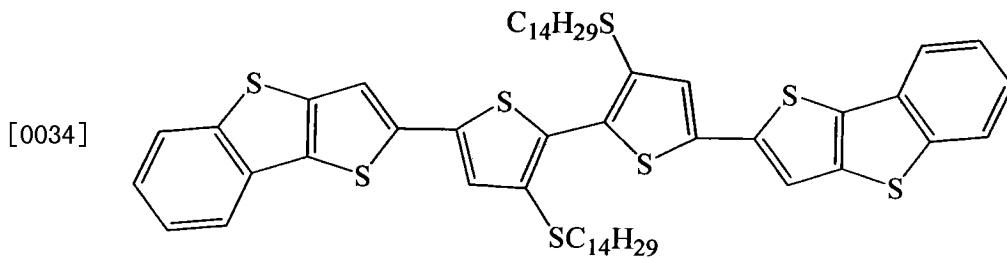
[0029] (化合物DBP-BST)、



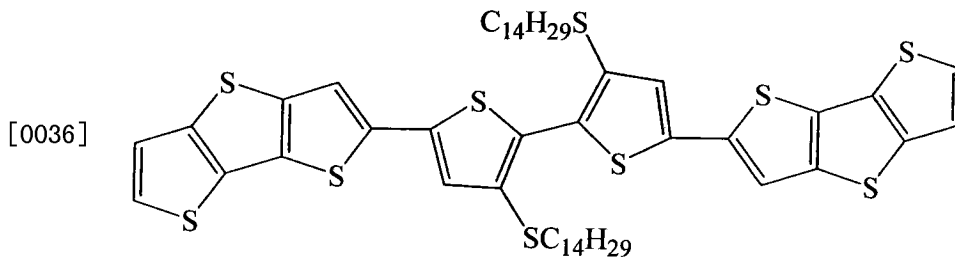
[0031] (化合物DNp-BST)、



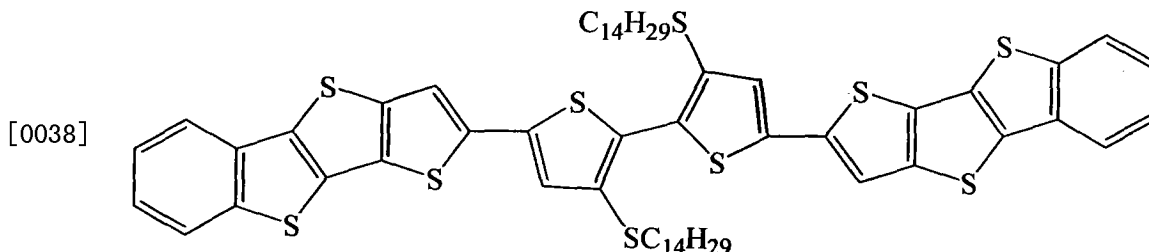
[0033] (化合物DBT-BST)、



[0035] (化合物DBTT-BST)、



[0037] (化合物DDTT-BST)或

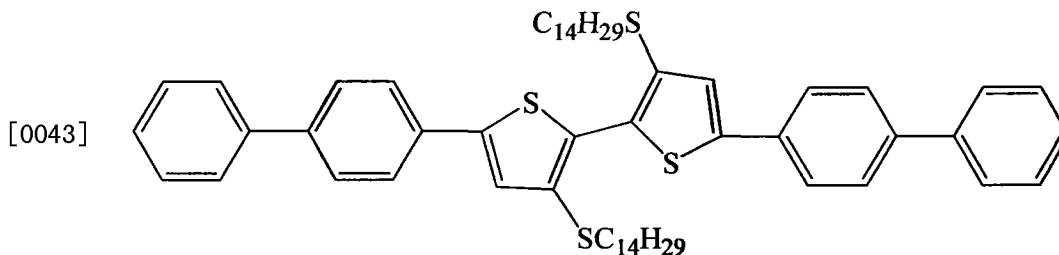


[0039] (化合物DBTDT-BST)。

[0040] 请参阅图1,说明本发明的一实施例的一种半导体元件。半导体元件10包括一基板12、一栅极14、一绝缘层16、一源极18、一漏极20与一半导体层22。栅极14形成于基板12上。绝缘层16形成于栅极14与基板12上。源极18与漏极20形成于绝缘层16上。半导体层22形成于绝缘层16、源极18与漏极20上。值得注意的是,半导体层22包括一如上述化学式(I)所述的联噻吩衍生物。基板12可为玻璃基板、石英基板、硅晶圆、塑料基板或金属膜。栅极14、源极18与漏极20可由例如钽合金、银合金、铜合金、铝合金或钼合金等金属材料或导电高分子(conductive polymers)所构成。绝缘层16可由任何适合的有机或无机绝缘材料所构成。在此实施例中,半导体元件10为一下栅极(bottom gate)元件。然,本发明并不以此为限,上述化学式(I)所揭露的联噻吩衍生物亦可作为上栅极(top gate)元件中位于栅极与源/漏极之间的半导体层。

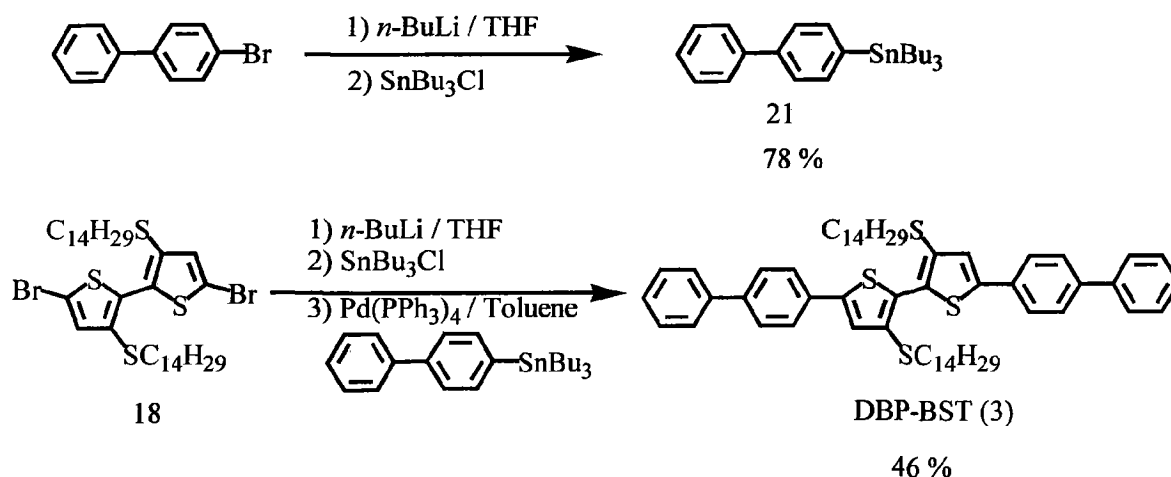
[0041] 本发明提供一种新颖的有机半导体材料,其作为核心结构的联噻吩向外延伸出不同共轭系统,可有效提升材料的电性表现,而与联噻吩连接的烷基长链,由于有助于材料溶解在一般溶剂中,因而可利用液-液低温制程,藉由例如涂布方式,进行大面积制作,除了可降低元件生产成本外,也可增加制程便利性。此外,本发明于分子结构中导入硫原子,藉由硫与硫之间的强烈作用力与前述烷基长链所产生长链与长链之间的范德华力可进一步促进分子间的排列规则度,提升材料溶解性。因此,本发明提供一种可溶性的联噻吩有机半导体,其具有载子移动率高、稳定性佳(在大气中不易氧化)、制程简单便利等优异材料特性。

[0042] 【实施例1】本发明联噻吩衍生物I(化合物DBP-BST)的合成



[0044] 合成步骤:

[0045]



[0046] (1)4-三丁基锡基联苯(4-tributylstannylbiphenyl;21)的合成

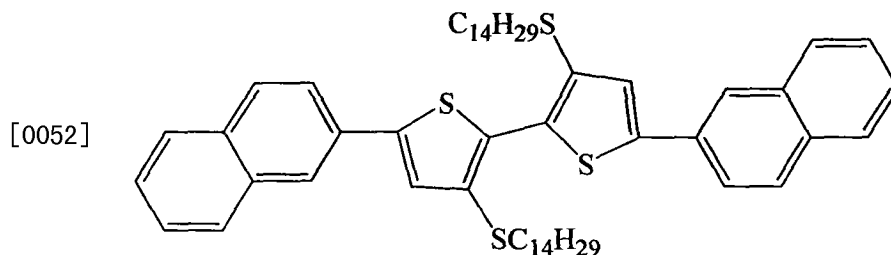
[0047] 在无水、无氧的操作条件下,于-78℃,将2.5M正丁基锂(*n*-BuLi)(2.1mL/己烷,5.32mmol)加入4-溴联苯(4-bromobiphenyl)(1.24g,5.32mmol)/THF(20mL)中,于-78℃,反应40分钟后,加入氯化三丁基锡(SnBu₃Cl)(1.65mL,5.85mmol),于-78℃,反应1小时后,回至室温反应8小时,待反应结束后,以乙醚(30mL)与去离子水(50mL)进行萃取,取有机层并利用旋转浓缩仪将乙醚抽掉,最后,利用减压蒸馏进行纯化,得透明无色油状物(1.83g,78%)。

[0048] (2)5,5'-二(4-联苯)-3,3'-二(十四烷基磺酰基)-2,2'-联噻吩(5,5'-di(4-biphenyl)-3,3'-bis(tetradecanysulfanyl)-2,2'-bithiophene,DBP-BST;3)的合成

[0049] 在无水、无氧的操作条件下,将4-三丁基锡基联苯(4-tributylstannylbiphenyl)(21)(0.25g,0.56mmol)加入至diBr-BST(18)(0.2g,0.26mmol)/Pd(PPh₃)₄(12mg,0.01mmol)/甲苯(30mL),于140℃,加热回流反应2天。反应结束后,将甲苯旋干后,以己烷为冲提液进行管柱层析,最后,利用再结晶而得到橙色固体(110mg,46%)。

[0050] ¹H NMR(300MHz,CDCl₃):δ7.7(d,J=7.8Hz,4H),7.64(d,J=7.8Hz,8H),7.47(t,J=7.5Hz,2H),7.37(d,J=7.2Hz,4H),7.35(s,2H),2.88(t,J=7.2Hz,4H),1.61(m,4H),1.37(m,4H),1.22(m,40H),0.86(t,J=6.6Hz,6H)。

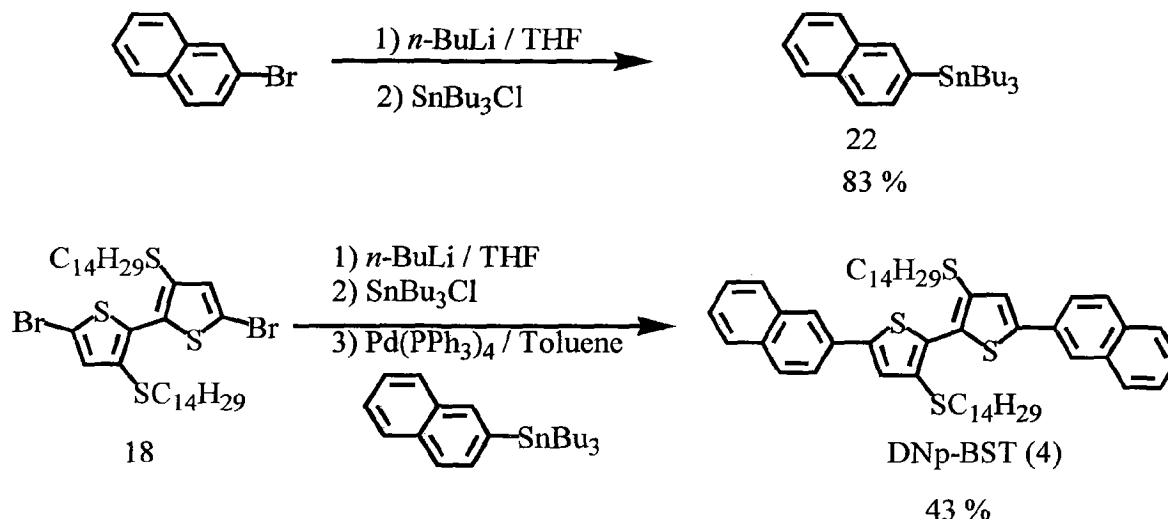
[0051] 【实施例2】本发明联噻吩衍生物II(化合物DN_p-BST)的合成



[0052] 合成步骤:

[0053]

[0054]



[0055] (1)2-三丁基锡基萘(2-tributylstannyl naphthalene; 22)的合成

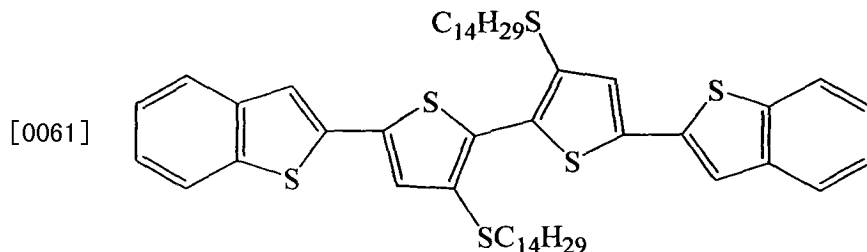
[0056] 在无水、无氧操作条件下,于-78℃,将2.5M正丁基锂(*n*-BuLi)(1.9mL/己烷, 4.83mmol)加入2-溴萘(2-bromonaphthalene)(1g, 4.83mmol)/THF(20mL)中,于-78℃,反应40分钟后,加入氯化三丁基锡(SnBu₃Cl)(1.5mL, 5.31mmol),于-78℃,反应1小时后,回至室温反应8小时,待反应结束后,加入乙醚(30mL)与去离子水(50mL)进行萃取,取有机层并利用旋转浓缩仪将乙醚抽掉,最后,利用减压蒸馏进行纯化,得透明淡黄色油状物(1.68g, 83%)。

[0057] (2)5,5'-二(萘-2-基)-3,3'-二(十四烷基磺酰基)-2,2'-联噻吩(5,5'-di(naphthalen-2-yl)-3,3'-bis(tetradecanysulfanyl)-2,2'-bithiophene, DNp-BST; 4)的合成

[0058] 在无水、无氧的条件下,将4-三丁基锡基萘(4-tributylstannyl naphthalene) (22)(0.24g, 0.56mmol)加入至diBr-BST(18)(0.2g, 0.26mmol)/Pd(PPh₃)₄(12mg, 0.01mmol)/甲苯(30mL),于140℃,加热回流反应2天。反应结束后,将甲苯旋干后,以己烷为冲提液进行管柱层析,最后,利用再结晶而得到橙色固体(100mg, 43%)。

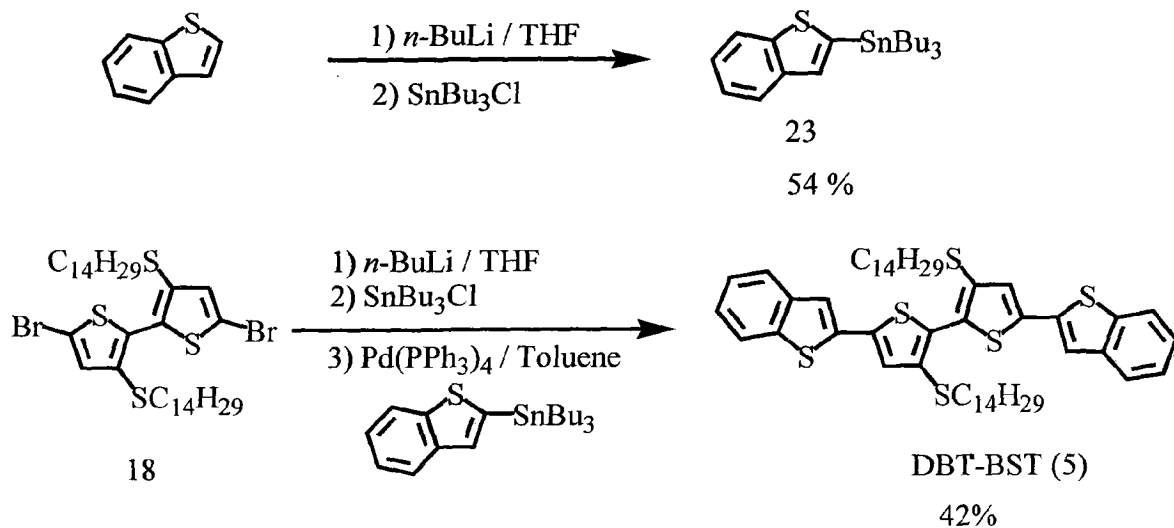
[0059] ¹H NMR(300MHz, CDCl₃): δ8.07(s, 2H), 7.89~7.82(m, 6H), 7.75(dd, J=7.8Hz, J=1.8Hz, 2H), 7.52~7.47(m, 4H), 7.45(s, 2H), 2.92(t, J=7.2Hz, 4H), 1.64(m, 4H), 1.39(m, 4H), 1.12(m, 40H), 0.87(t, J=6.9Hz, 6H)。

[0060] 【实施例3】本发明联噻吩衍生物III(化合物DBT-BST)的合成



[0062] 合成步骤:

[0063]



[0064] (1)2-三丁基锡基苯并[b]噻吩(2-tributylstannylbenzo[b]thiophene;23)的合成

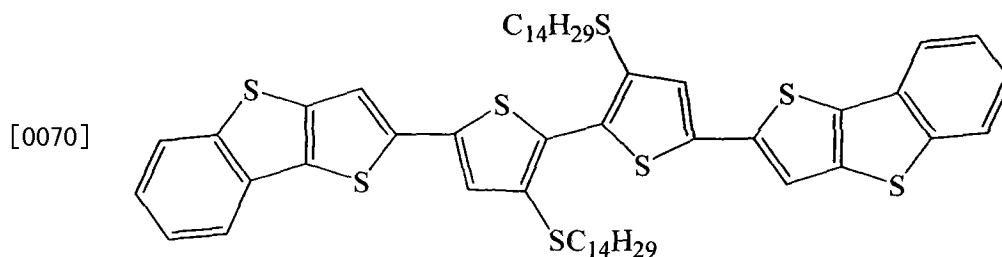
[0065] 在无氧、无氧的操作条件下,于0℃,将2.5M正丁基锂(*n*-BuLi)(3.1mL/己烷,7.67mmol)加入苯并[b]噻吩(benzo[b]thiophene)(1.05g,7.67mmol)/THF(20mL)中,于0℃,反应1小时后,加入氯化三丁基锡(SnBu₃Cl)(2.38mL,8.44mmol),于0℃,反应30分钟后,回至室温反应8小时,待反应结束后,加入乙醚(30mL)与去离子水(50mL)进行萃取,取有机层并利用旋转浓缩仪将乙醚抽掉,最后,利用减压蒸馏进行纯化,得透明淡黄色油状物(1.76g,54%)。

[0066] (2)5,5'-二(苯并[b]噻吩-2-基)-3,3'-二(十四烷基磺酰基)-2,2'-联噻吩(5,5'-di(benzo[b]thiophen-2-yl)-3,3'-bis(tetradecanysulfanyl)-2,2'-bithiophene, DBT-BST;5)的合成

[0067] 在无氧、无氧的条件下,将2-三丁基锡基苯并[b]噻吩(2-tributylstannylbenzo[b]thiophene)(23)(0.25g,0.56mmol)加入至diBr-BST(18)(0.21g,0.26mmol)/Pd(PPh₃)₄(12mg,0.01mmol)/甲苯(30mL),于140℃,加热回流反应2天。反应结束后,将甲苯旋干后,以己烷为冲提液进行管柱层析,最后,利用再结晶而得到橙色固体(100mg,42%)。

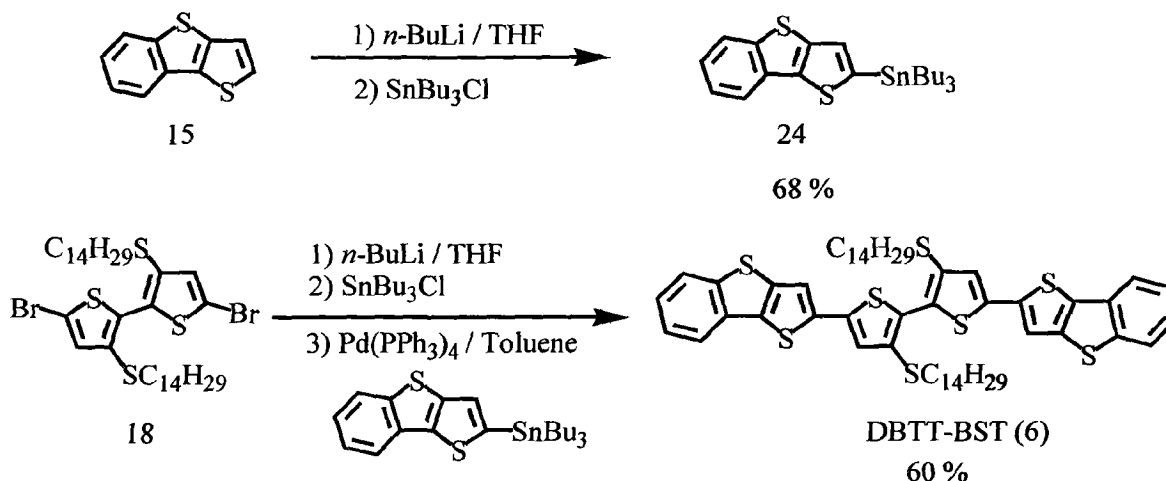
[0068] ¹H NMR(300MHz,CDCl₃):δ7.78(dd,J=6.6Hz,J=1.8Hz,4H),7.45(s,2H),7.34(m,4H),7.27(s,2H),2.89(t,J=7.2Hz,4H),1.63(m,4H),1.38(m,4H),1.22(m,40H),0.87(t,J=6.6Hz,6H)。

[0069] 【实施例4】本发明联噻吩衍生物IV(化合物DBTT-BST)的合成



[0071] 合成步骤:

[0072]



[0073] (1)2-三丁基锡基苯并[d,d']噻吩并[3,2-b]噻吩(2-tributylstannylbenzo[d,d']thieno[3,2-b]thiophene;24)的合成

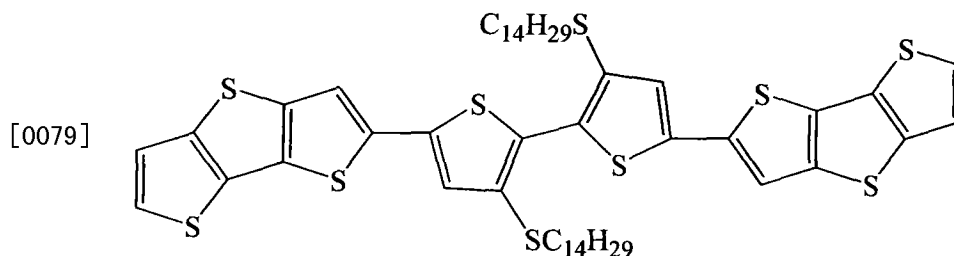
[0074] 在无水、无氧的操作条件下,于0℃,将2.5M正丁基锂(n-BuLi)(2.2mL/己烷,5.57mmol)加入苯并[d,d']噻吩并[3,2-b]噻吩(benzo[d,d']thieno[3,2-b]thiophene)(15)(1.06g,5.57mmol)/THF(20mL)中,于0℃,反应1小时后,加入氯化三丁基锡(SnBu₃Cl)(1.73mL,6.13mmol),于0℃,反应30分钟后,回至室温反应8小时,待反应结束后,加入乙醚(30mL)与去离子水(50mL)萃取,取有机层并利用旋转浓缩仪将乙醚抽掉,最后,利用减压蒸馏进行纯化,得透明淡黄色油状物(1.81g,68%)。

[0075] (2)5,5'-二(苯并[d,d']噻吩并[3,2-b]噻吩-2-基)-3,3'-二(十四烷基磺酰基)-2,2'-联噻吩5,5'-di(benzo[d,d']thieno[3,2-b]thiophen-2-yl)-3,3'-bis(tetradecanyl sulfanyl)-2,2'-bithiophene(DBTT-BST;6)的合成

[0076] 在无水、无氧的条件下,将2-三丁基锡基苯并[d,d']噻吩并[3,2-b]噻吩(2-tributylstannylbenzo[d,d']thieno[3,2-b]thiophene)(24)(0.43g,0.88mmol)加入至diBr-BST(18)(0.31g,0.4mmol)/Pd(PPh₃)₄(18.5mg,0.02mmol)/甲苯(30mL),于140℃,加热回流反应2天。反应结束后,将甲苯旋干后,以甲苯为冲提液进行管柱层析,最后,利用再结晶而得到红色固体(241mg,60%)。

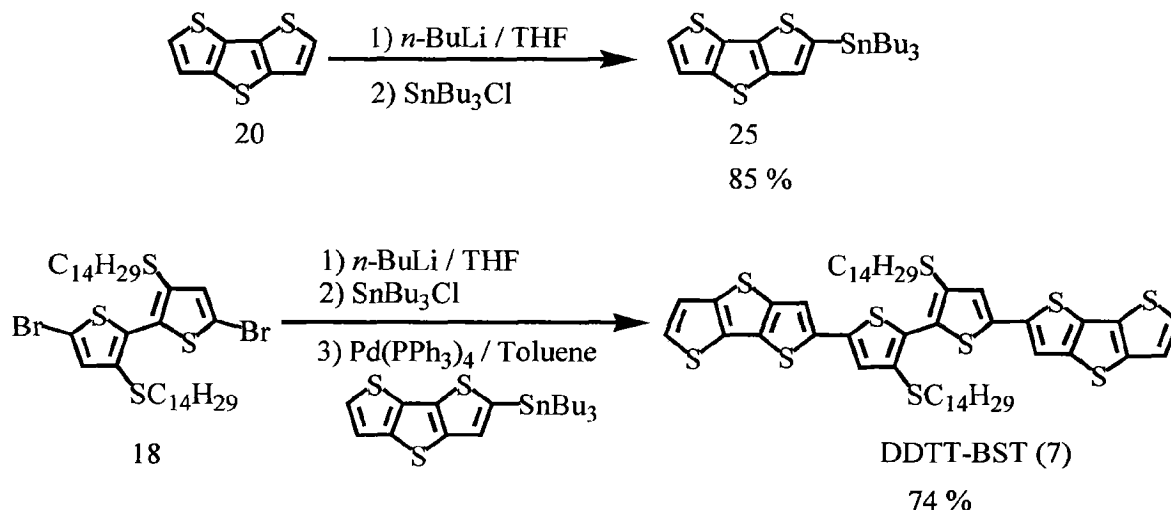
[0077] ¹H NMR(300MHz,CDCl₃):δ7.86~7.80(q,J=7.5,4H),7.45(s,2H),7.43~7.33(m,4H),7.25(s,2H),2.90(t,J=7.2Hz,4H),1.64(m,4H),1.38,(m,4H),1.21(m,40H),0.86(t,J=6.6Hz,6H)。

[0078] 【实施例5】本发明联噻吩衍生物V(化合物DDTT-BST)的合成



[0080] 合成步骤:

[0081]



[0082] (1)2-三丁基锡基二噻吩并[3,2-b;2',3'-d]噻吩(2-tributylstannylbithiopheno[3,2-b;2',3'-d]thiophene;25)的合成

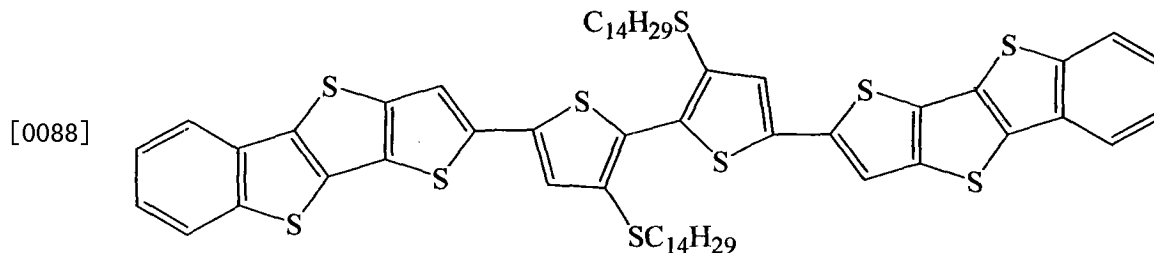
[0083] 在无水、无氧操作条件下,于0℃,将2.5M正丁基锂(n-BuLi)(2.04mL/己烷,5.09mmol)加入二噻吩并[3,2-b;2',3'-d]噻吩(dithieno[3,2-b;2',3'-d]thiophene)(20)(1g,5.09mmol)/THF(20mL)中,于0℃,反应1小时后,加入氯化三丁基锡(SnBu₃Cl)(1.58mL,5.6mmol),于0℃下,反应30分钟后,回至室温反应8小时,待反应结束后,加入乙醚(30mL)与去离子水(50mL)进行萃取,取有机层并利用旋转浓缩仪将乙醚抽掉,最后,利用减压蒸馏进行纯化,得透明淡黄色油状物(2.1g,85%)。

[0084] (2)5,5'-二(二噻吩并[3,2-b;2',3'-d]噻吩-2-基)-3,3'-二(十四烷基磺酰基)-2,2'-联噻吩(5,5'-di(dithieno[3,2-b;2',3'-d]thiophen-2-yl)-3,3'-bis(tetradecanyl sulfanyl)-2,2'-bithiophene,DDTT-BST;7)的合成

[0085] 在无水、无氧的操作条件下,将2-三丁基锡基二噻吩并[3,2-b;2',3'-d]噻吩(2-tributylstannylbithiopheno[3,2-b;2',3'-d]thiophene)(25)(0.34g,0.7mmol)加入至diBr-BST(18)(0.25g,0.32mmol)/Pd(PPh₃)₄(14.7mg,0.01mmol)/甲苯(30mL),于140℃,加热回流反应2天。反应结束后,将甲苯旋干后,以甲苯为冲提液进行管柱层析,最后,利用再结晶而得到红色固体(237mg,74%)。

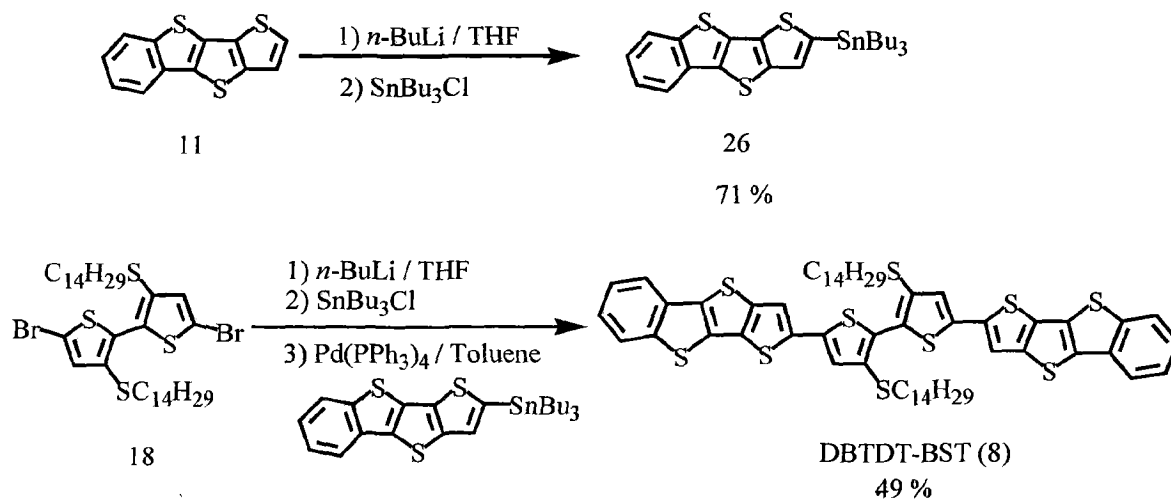
[0086] ¹H NMR(300MHz,CDC1₃):7.42(s,2H),7.39(d,J=5.1,2H),7.29(t,J=5.1,2H),7.19(s,2H),2.29(t,J=7.5Hz,4H),1.63(m,4H),1.37(m,4H),1.21(m,40H),0.86(t,J=7.2Hz,6H)。

[0087] 【实施例6】本发明联噻吩衍生物VI(化合物DBTDT-BST)的合成



[0089] 合成步骤:

[0090]



[0091] (1)2-三丁基锡基苯并[d,d']噻吩并[3,2-b;4,5-b']二噻吩(2-tributylstannyl benzo[d,d']thieno[3,2-b;4,5-b']dithiophene;26)的合成

[0092] 在无氧、无水的操作条件下,于0℃,将2.5M正丁基锂(n-BuLi)(1.87mL/己烷,4.69mmol)加入苯并[d,d']噻吩并[3,2-b;4,5-b']二噻吩(benzo[d,d']thieno[3,2-b;4,5-b']dithiophene)(11)(1.1g,4.46mmol)/THF(20mL)中,于0℃,反应1小时后,加入氯化三丁基锡(SnBu₃Cl)(1.38mL,4.91mmol),于0℃,反应30分钟后,回至室温反应8小时,待反应结束后,加入乙醚(30mL)与去离子水(50mL)进行萃取,取有机层并利用旋转浓缩仪将乙醚抽掉,最后,利用减压蒸馏进行纯化,得透明淡黄色油状物(1.7g,71%)。

[0093] (2)5,5'-二(苯并[d,d']噻吩并[3,2-b;4,5-b']二噻吩-2-基)-3,3'-二(十四烷基磺酰基)-2,2'-联噻吩(5,5'-di(benzo[d,d']thieno[3,2-b;4,5-b']dithiophen-2-yl)-3,3'-bis(tetradecanysulfanyl)-2,2'-bithiophene,DBTDT-BST;8)的合成

[0094] 在无氧、无水的操作条件下,将2-三丁基锡基苯并[d,d']噻吩并[3,2-b;4,5-b']二噻吩(2-tributylstannylbenzo[d,d']thieno[3,2-b;4,5-b']dithiophene)(26)(0.31g,0.57mmol)加入至diBr-BST(18)(0.2g,0.26mmol)/Pd(PPh₃)₄(12mg,0.01mmol)/甲苯(30mL),于140℃,加热回流反应2天。反应结束后,将甲苯旋干后,以甲苯为冲提液进行管柱层析,最后,利用再结晶而得到红色固体(142mg,49%)。

[0095] ¹H NMR(500MHz,CDCl₃):δ7.88~7.81(q,J=7.5,4H),7.48(s,2H),7.44(t,J=7.5,2H),7.36(t,J=7.5,2H),7.19(s,2H),2.91(t,J=7.5Hz,4H),1.67(m,4H),1.46(m,4H),1.24(m,40H),0.87(t,J=6.5Hz,6H)。

[0096] 【实施例7】本发明联噻吩衍生物的物理特性

[0097] 以XRD对本发明联噻吩衍生物I~VI的结晶特性进行分析,结果如表1所示。

[0098] 表1

[0099]

联噻吩衍生物	2θ(°)	强度(a.u.)
I	4.70	361
II	5.76	998
III	5.85	800
IV	5.61	1262
V	6.16	1850

VI	5.43	1401
----	------	------

[0100] 根据XRD分析结果,本发明联噻吩衍生物I~VI均具有强结晶特性,致电性表现佳。

[0101] 【实施例8】本发明半导体元件的性能测试

[0102] 请参阅图1,本发明半导体元件10中,栅极14所使用的材料为ITO,绝缘层16所使用的材料为二氧化硅,半导体层22包括本发明联噻吩衍生物I~VI,源极18与漏极20所使用的材料为金。

[0103] 图2~7分别为半导体元件I~VI的 I_D-V_G 图。下表2为以本发明联噻吩衍生物I~VI作为半导体层所制作而成的半导体元件I~VI分别在电性图中 $V_D=-50V$ 时的载子移动率(mobility)及 V_{th} 值。

[0104] 表2

半导体元件	载子移动率 ($cm^2/V\text{-sec}$)	V_{th} 值 (V)
I	0.006	5.3
II	0.05	-2.2
III	0.18	-8.4
IV	0.21	2.3
V	0.32	-1.2
VI	0.45	-2

[0106] 由表2可知,本实施例所制作的半导体元件其载子移动率与 V_{th} 值均有相当不错的表现,尤其当以联噻吩衍生物VI作为半导体层时,元件的载子移动率高达 $0.45cm^2/V\text{-sec}$ 。

[0107] 虽然本发明已以较佳实施例揭露如上,然其并非用以限定本发明,任何熟习此项技艺者,在不脱离本发明的精神和范围内,当可作更动与润饰,因此本发明的保护范围当视后附的权利要求书所界定的范围为准。

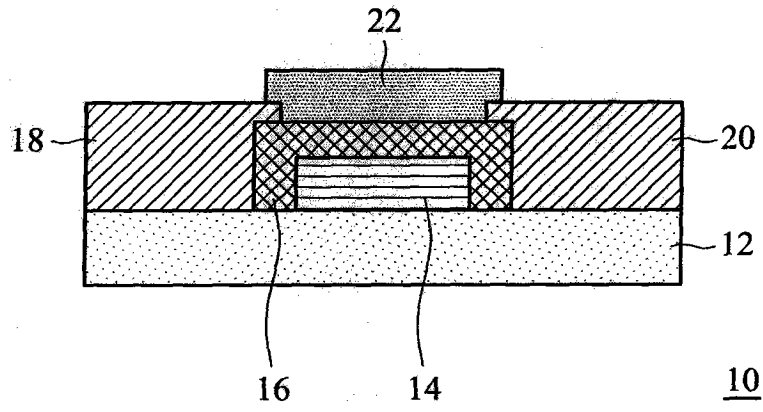


图1

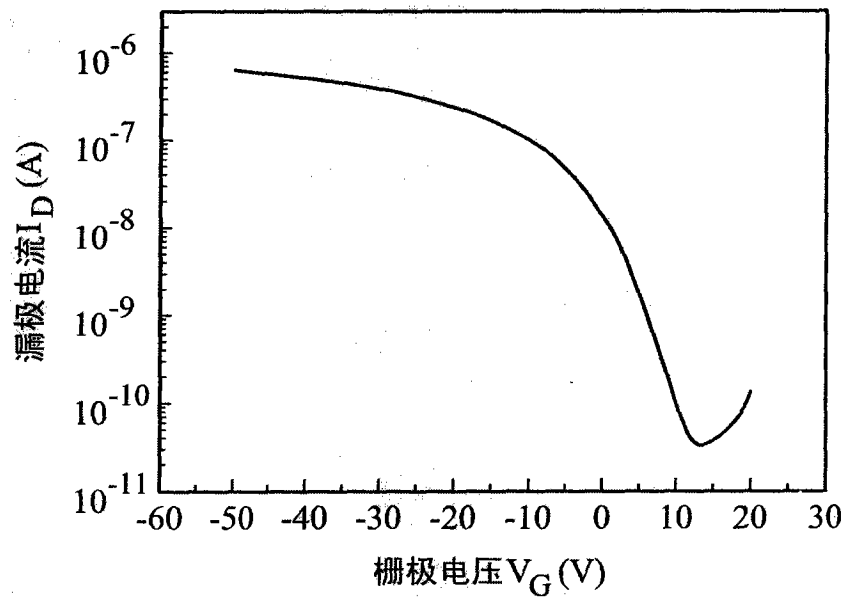


图2

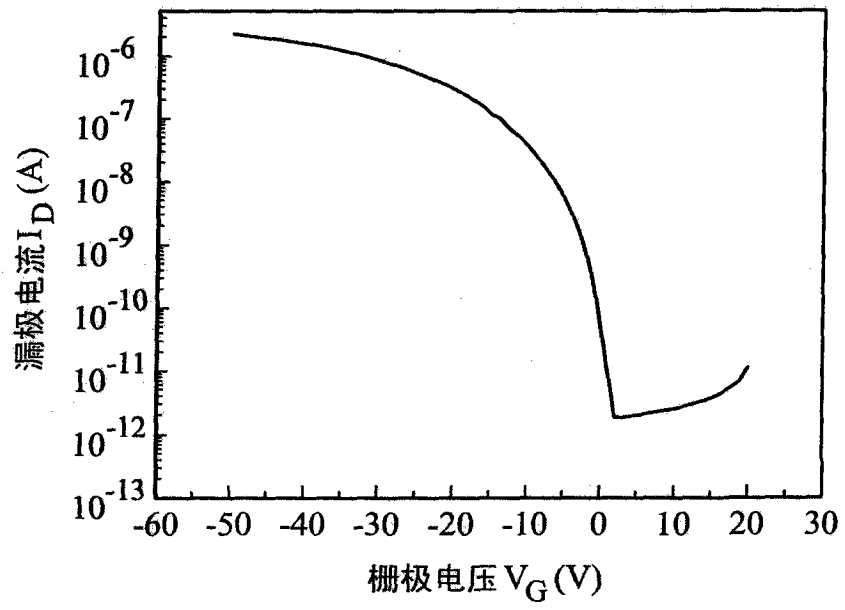


图3

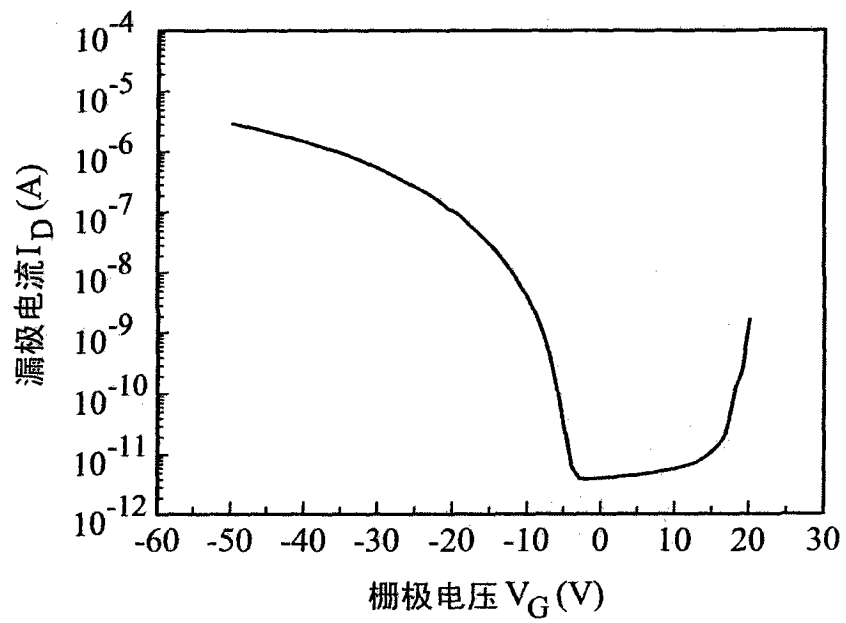


图4

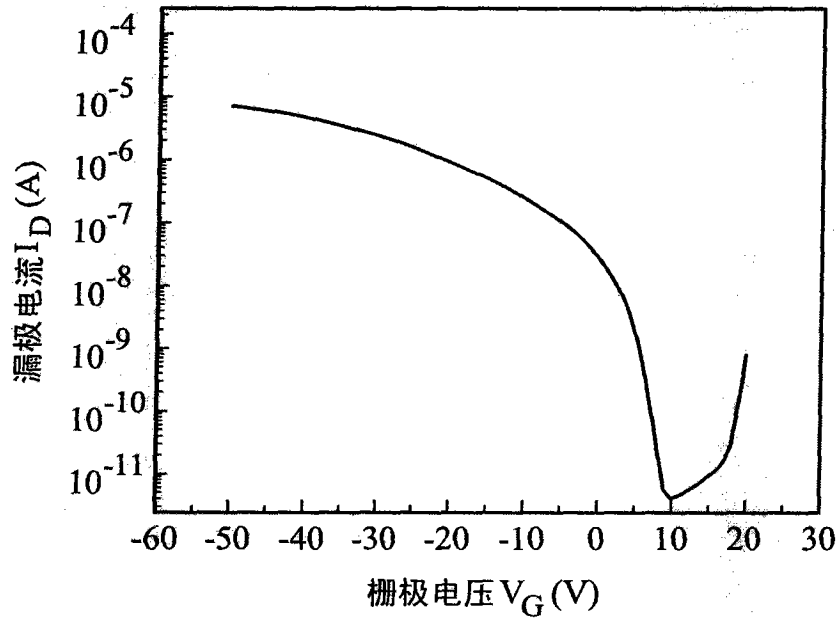


图5

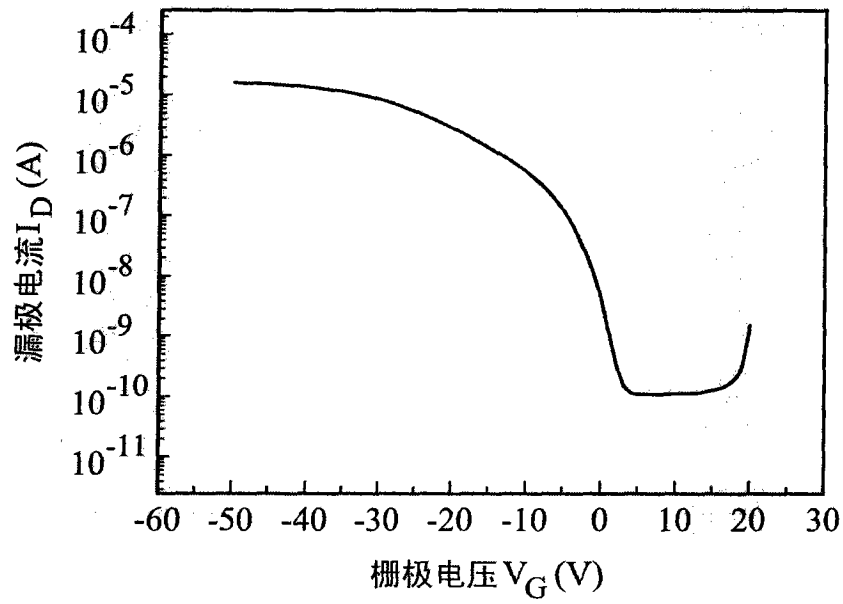


图6

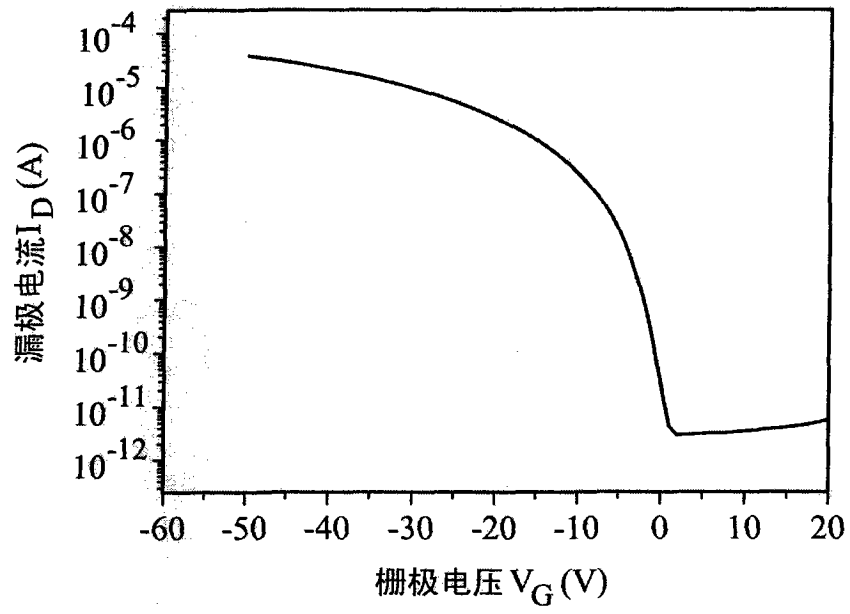


图7