

發明專利說明書

69年1月9日修正替換頁

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：096139344

H01L 51/30

※申請日期：96年10月19日

※IPC分類：H01L 51/05

H01L 29/78

C07D 495/04

一、發明名稱：

(中) 場效電晶體及其製造方法

(英) Field effect transistor

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 日本化藥股份有限公司

(英) NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA

代表人：(中) 1. 萬代 晃

(英) 1. MANDAI, AKIRA

地 址：(中) 日本國東京都千代田區富士見一丁目一番二號

(英) 11-2, Fujimi-1-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 5 人)

1. 姓 名：(中) 瀧宮和男

(英) TAKIMIYA, KAZUO

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

2. 姓 名：(中) 江端英昭

(英) EBATA, HIDEAKI

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

3. 姓 名：(中) 桑原博一

(英) KUWABARA, HIROKAZU

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

4. 姓 名：(中) 池田征明
(英) IKEDA, MASA AKI
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

5. 姓 名：(中) 由井樹人
(英) YUI, TATSUTO
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

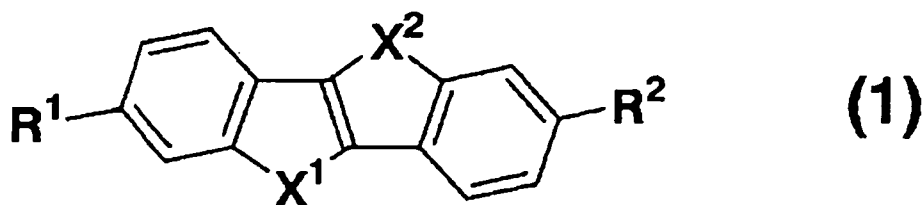
【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2006/10/20 ; 2006-285872 ☒ 有主張優先權
2. 日本 ; 2007/03/09 ; 2007-060569 ☒ 有主張優先權

五、中文發明摘要

發明之名稱：場效電晶體及其製造方法

本發明係提供一種場效電晶體，其特徵為使用以下述式（1）所示之化合物作為半導體材料。



（式（1）中， X^1 及 X^2 係各獨立表示硫原子、硒原子、碲原子。 R^1 及 R^2 係各獨立表示未經取代或鹵取代 C1~C36 脂肪族烴基）

六、英文發明摘要

發明之名稱：

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：

1：源極電極

2：半導體層

3：汲極電極

4：絕緣體層

5：閘電極

6：基板

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關一種場效電晶體。更詳之，本發明係有關一種使用特定的有機雜環化合物作為半導體材料之場效電晶體及其製造方法。

【先前技術】

一般而言，場效電晶體係具有在基板之半導體材料上設置源極電極、汲極電極及經由此等電極與絕緣體層之間電極等的構造，除作為理論電路元件使用於積體電路外，亦可廣泛使用於開關切換元件等。現在，於場效電晶體中使用以矽為中心之無機系半導體材料，特別是使用非晶系矽，使在玻璃等之基板上所作成的薄膜電晶體利用於顯示裝置等。使用該無機之半導體材料時，於製造場效電晶體時必須以高溫或真空進行處理，由於必須以高額設備投資、或製造時必須使用大量能量時，會使成本變得極高。另外，於此等之中，在製造場效電晶體時，為暴露於高溫時，無法利用在基板上利用如薄膜或塑膠等不具耐熱性之基板，故其應用範圍受到限制。

對此而言，於製造場效電晶體時，進行研究開發不須在高溫下處理之有機半導體材料的場效電晶體。藉由使用有機材料，可以低溫製程予以製造，擴大所得基板材料之範圍。結果，可實現作成以往具有的可撓性、且為輕量，不易被破壞之場效電晶體。而且，於作成場效電晶體之製

程中，可藉由採用被覆含有有機半導體材料之溶液，且藉由噴墨等之印刷等方法，以低成本製造大面積之場效電晶體。

然而，以往作為有機半導體材料所使用的化合物，大多數不溶於或極難溶於有機溶劑中，無法使用上述被覆處理或噴墨印刷等之低成本方法，無法以較高成本之真空蒸鍍等方法在半導體基板上形成薄膜，幾乎沒有實用上適合於印刷之材料（化合物）。此外，即使為可溶解於有機溶劑之材料時，其半導體特性仍不為實用者，例如目前僅有載體移動度低的材料。而且，開發可藉由被覆或印刷等處理以作成半導體之半導體材料，極為重要，故再三進行檢討。

於專利文獻 1 中，開發使戊省分散於有機溶劑後，藉由在 100℃ 下經加熱的矽基板上被覆該被覆液，形成戊省之薄膜及電晶體。

於專利文獻 2 中，揭示使用卜啉系化合物，藉由上述之被覆方法作成有機電晶體之方法。

於專利文獻 3 中，揭示使用苯并噻〔3,2-b〕〔1〕苯并哂吩（於下述式（1）中， X^1 及 X^2 為硒原子， R^1 及 R^2 為以氫原子所示之化合物）及苯并噻〔3,2-b〕〔1〕苯并噻吩（於下述式（1）中， X^1 及 X^2 為硫原子， R^1 及 R^2 為以氫原子所示之化合物）的芳基衍生物之場效電晶體。

於非專利文獻 1 中，揭示使用導入特定的取代基且可溶於有機溶劑之戊省衍生物等有機場效電晶體。

於非專利文獻 2 中，揭示使用苯并噻〔3,2-b〕〔1〕
 苯并哂吩（於下述式（1）中， X^1 及 X^2 為硒原子， R^1 及
 R^2 為以氫原子所示之化合物）的芳基衍生物之場效電晶體

於非專利文獻 3 及 4 中，揭示使用苯并噻〔3,2-b〕〔1〕
 1〕苯并哂吩（於下述式（1）中， X^1 及 X^2 為硫原子， R^1
 及 R^2 為以氫原子所示之化合物）的烷基衍生物之合成法

然而，於場效電晶體中使用該烷基衍生物之例，係為
 不知。

〔專利文獻 1〕日本特開 2005-281180 號公報

〔專利文獻 2〕日本特開 2005-322895 號公報

〔專利文獻 3〕WO2006/077888 號國際手冊

〔非專利文獻 1〕J. AM. CHEM. SOC. 2005, 127,
 4986-4987

〔非專利文獻 2〕J. AM. CHEM. SOC. 2006, 128,
 3044-3050

〔非專利文獻 3〕Liquid Crystals (2003), 30 (5),
 603-610

〔非專利文獻 4〕Collect. Czech. Chem. Commun, 67
 (5), 645-664, 2002

【發明內容】

本發明係以提供一種可溶解於有機溶劑且具有實用的

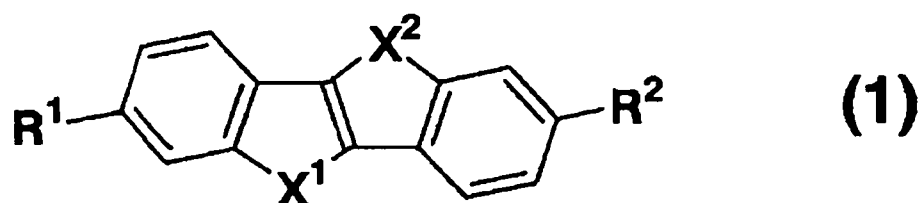
印刷適性，以及具有優異的載體移動度之半導體特性，使用有機半導體材料、安定性優異的場效電晶體為目的。

本發明人等為解決上述課題時，再三深入研究的結果，發現使用具有特定構造之化合物作為半導體材料時，藉由使該化合物可溶解於有機溶劑中、具有印刷特性，可藉由被覆法等作成，且製得具有優異載體移動度之場效電晶體，遂而完成本發明。

換言之，本發明係有關

〔1〕一種場效電晶體，其特徵為使用含有以下述式（1）所示之化合物作為半導體材料。

〔化1〕



（式（1）中， X^1 及 X^2 係各獨立表示硫原子、硒原子、碲原子； R^1 及 R^2 係各獨立表示未經取代或鹵取代 C1～C36 脂肪族烴基）

〔2〕如〔1〕記載之場效電晶體，其中式（1）之 X^1 及 X^2 係各獨立為硫原子或硒原子。

〔3〕如〔1〕記載之場效電晶體，其中式（1）之 X^1 及 X^2 皆為硫原子。

〔4〕如〔1〕～〔3〕中任一項記載之場效電晶體，其中式（1）之 R^1 及 R^2 係各獨立為未經取代或鹵取代 C2～C24 脂肪族烴基。

〔 5 〕 如 〔 1 〕 ～ 〔 3 〕 中 任 一 項 記 載 之 場 效 電 晶 體 ，
其中式（ 1 ） 之 R^1 及 R^2 係 各 獨 立 為 未 經 取 代 或 鹵 取 代 C_4
～ C_{20} 脂 肪 族 烴 基 。

〔 6 〕 如 〔 1 〕 ～ 〔 3 〕 中 任 一 項 記 載 之 場 效 電 晶 體 ，
其中式（ 1 ） 之 R^1 及 R^2 係 各 獨 立 為 未 經 取 代 之 脂 肪 族 烴
基 。

〔 7 〕 如 〔 6 〕 記 載 之 場 效 電 晶 體 ， 其中式（ 1 ） 之 R^1
及 R^2 係 各 獨 立 為 飽 和 脂 肪 族 烴 基 。

〔 8 〕 如 〔 7 〕 記 載 之 場 效 電 晶 體 ， 其中式（ 1 ） 之 R^1
及 R^2 係 各 獨 立 為 直 鏈 脂 肪 族 烴 基 。

〔 9 〕 如 〔 1 〕 ～ 〔 8 〕 中 任 一 項 記 載 之 場 效 電 晶 體 ，
其中具有在閘電極上所設置的絕緣體層上設置含有以式（
1）所示之化合物的層，且在連接於該層之上方各設置源
極及汲極之表層接觸型構造。

〔 10 〕 如 〔 1 〕 ～ 〔 8 〕 中 任 一 項 記 載 之 場 效 電 晶 體 ，
其中在具有絕緣層、藉其所隔離的閘電極及連接於該絕緣
體層所設置的源極與汲極之底層接觸型構造之電極上，設
置含有以式（ 1 ） 所示化合物之層。

〔 11 〕 如 〔 9 〕 或 〔 10 〕 記 載 之 場 效 電 晶 體 ， 其中含
有以式（ 1 ） 所示之化合物的層，係以噴墨記錄方法予以
設置。

〔 12 〕 一 種 半 導 體 裝 置 製 作 用 油 墨 ， 其 特 徵 為 含 有 式
（ 1 ） 之 化 合 物 。

〔 13 〕 一 種 場 效 電 晶 體 之 製 造 方 法 ， 其 特 徵 為 藉 由 在

基板上被覆如〔12〕記載之半導體裝置製作用油墨、且予以乾燥，形成半導體層。

〔14〕如〔13〕記載之場效電晶體之製造方法，其中被覆係使用噴墨記錄方法予以進行。

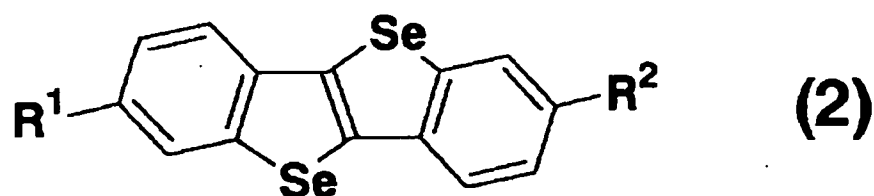
〔15〕如〔13〕或〔14〕記載之場效電晶體之製造方法，其中在大氣中形成半導體層。

〔16〕如〔13〕～〔15〕中任一項記載之場效電晶體之製造方法，其中於形成半導體層後進行熱處理。

〔17〕如〔16〕記載之場效電晶體之製造方法，其中熱處理溫度為 40～120℃。

〔18〕一種以下述式（2）所示之化合物。

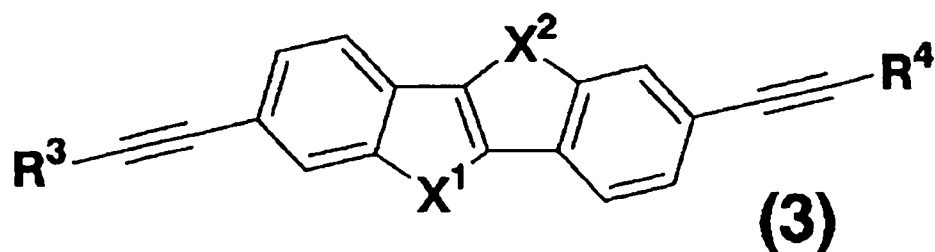
〔化 2〕



（式（2）中，R¹ 及 R² 係各獨立表示未經取代或鹵代 C1～C36 脂肪族烴基）

〔19〕一種以下述式（3）所示之化合物。

〔化 3〕



（式（3）中，R³ 及 R⁴ 係各獨立表示未經取代或鹵代 C1

～C34 脂肪族烴基； X^1 及 X^2 係各獨立表示硫原子、硒原子、碲原子）。

〔發明效果〕

發現藉由使用具有上述式（1）～（3）所示特定構造之化合物作為半導體材料，對有機溶劑之溶解性高、具有印刷適性，可藉由被覆或印刷等之方法作成，具有優異的載體移動度，且安定性優異的場效電晶體，可提高優異的場效電晶體。

〔為實施發明之最佳形態〕

詳細說明有關本發明。

本發明係為使用特定的有機化合物作為半導體材料之有機系場效電晶體，使用上述式（1）～（3）所示化合物作為該有機化合物。於下述中，說明有關上述式（1）～（3）所示之化合物。

於上述式（1）或（3）中， X^1 及 X^2 係各獨立表示硫原子、硒原子、碲原子。較佳者為硫原子、硒原子，更佳者為硫原子。

於上述式（1）或式（2）中， R^1 及 R^2 係各獨立表示未經取代或鹵取代 C1～C36 脂肪族烴基。

脂肪族烴基例如飽和或不飽和直鏈、支鏈或環狀脂肪族烴基。較佳者為直鏈、支鏈脂肪族烴基，更佳者為直鏈脂肪族烴基。

碳數通常為 C1～C36，較佳者為 C2～C24，更佳者為 C4～C20。

直鏈或支鏈飽和脂肪族烴基之例，如甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第 3-丁基、正戊基、異戊基、第 3-戊基、第 2-戊基、正己基、異己基、正庚基、第 2-庚基、正辛基、正壬基、第 2-壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、正十三烷基、正十四烷基、正十五烷基、正十六烷基、正十七烷基、正十八烷基、正十九烷基、正二十烷基、二十二烷基、正二十五烷基、正二十八烷基、正三十烷基、5-（正戊基）癸基、二十一烷基、二十三烷基、二十四烷基、二十六烷基、二十七烷基、二十九烷基、正三十烷基、三十一烷基、三十二烷基、三十六烷基等。

另外，環狀飽和脂肪族烴基之例，如環己基、環戊基、金鋼烷基、原菠烷基等。

直鏈或支鏈不飽和脂肪族烴基之例，如乙烯基、烯丙基、二十-二烯、11,14-二十-二烯、彪牛兒基（反式-3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-基）、法尼基（反式，反式-3,7,11-三甲基-2,6,10-十二-三烯-1-基）、4-戊烯基、1-丙烯基、1-己烯基、1-辛烯基、1-癸烯基、1-十一烯基、1-十二烯基、1-十四烯基、1-十六烯基、1-十九烯基等。

於直鏈、支鏈或環狀脂肪族烴基中，較佳者為直鏈或支鏈者，更佳者為直鏈者。

飽和或不飽和脂肪族烴基，包含表示飽和者之烷基、

含有碳-碳雙鍵之烯基及含有碳-碳三鍵之炔基。脂肪族烴殘基，包含全部此等之組合者、即部份脂肪族烴基中同時含有碳-碳雙鍵、碳-碳三鍵者。較佳者為烷基或炔基，更佳者為烷基。

以上述式（1）或式（2）所示之 R^1 及 R^2 表示的脂肪族烴殘基為不飽和脂肪族烴基時，其不飽和之碳-碳鍵結以與 R^1 或 R^2 取代的苯環共軛的位置、即不飽和碳-碳鍵結之一方的碳原子直接鍵結於該苯環上者更佳。此時，與上述相同地以炔基較烯基更佳。

鹵取代脂肪族烴基，可為上述脂肪族烴基之任意位置，係指以任意數目且任意種類之鹵素原子取代者。

鹵素原子之種類，例如以氟、氯、溴、碘較佳，更佳者為氟、氯、溴，最佳者為氟及溴。

鹵取代脂肪族烴基之具體例，如氯化甲基、溴化甲基、三氟甲基、五氟乙基、正五氟丙基、正五氟丁基、正五氟戊基、正五氟辛基、正五氟癸基、正（十二氟）-6-碘化己基、2,2,3,3,3-五氟丙基、2,2,3,3-四氟丙基等。

於上述式（3）中，以 R^3 及 R^4 係所示之未經取代或鹵取代脂肪族烴基，於上述式（1）或式（2）所示化合物中 R^1 及 R^2 中，鍵結於苯環之碳原子、及鍵結於該碳原子形成碳-碳三鍵者。因此， R^3 及 R^4 所示之脂肪族烴基的具體例，於上述 R^1 及 R^2 所例舉之基中，為 C1～C34 者時，例如相同的基。

此外，較佳的基可例如以 C1～C34 所構成者相同的基

以上述式 (1) 所示之化合物，例如可藉由非專利文獻 2 記載的習知方法予以合成。而且，例如可以專利文獻 3 中記載的方法為基準製得。

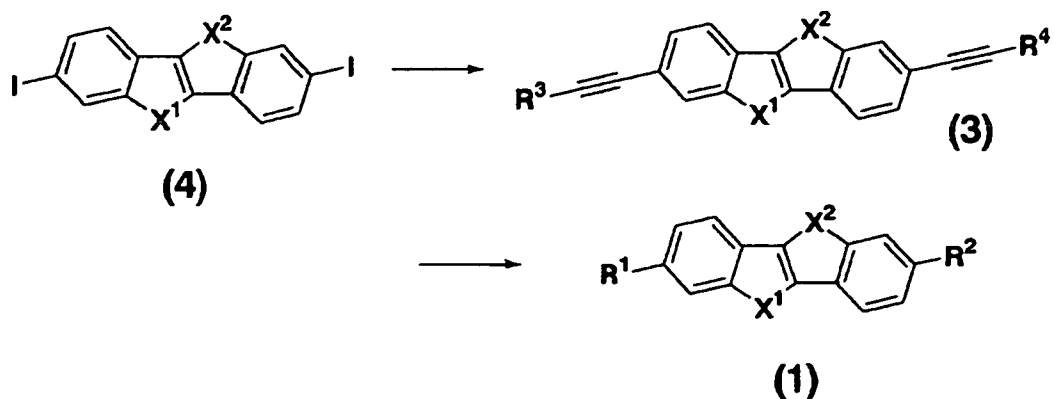
換言之，下述式 (4) 之化合物的鹵化物，例如藉由以碘化物等為原料，於其中使乙炔衍生物作用，進行偶合反應，製得上述式 (3) 之化合物。

此外，使所得的式 (3) 之化合物藉由定法予以還原（氫化）反應，製得於上述式 (1) 中 R^1 或 R^2 為不飽和脂肪族烴基（烯基）或飽和脂肪族烴基（烷基）之化合物。以上述式 (3) 所示之化合物中 X^1 及 X^2 為硒原子時，同樣地製得上述式 (2) 之化合物。

下述式 (3) 係表示下述式 (4) 與乙炔衍生物之偶合反應，惟與乙烯衍生物之偶合反應亦同樣地進行，此時，亦包含製得以該部分為碳-碳雙鍵取代下述式 (3) 之碳-碳三鍵的烯基衍生物。該烯基衍生物亦包含於上述式 (1) 之化合物中。

下述式 (3) 之化合物的還原反應條件，例如適當選自還原反應中所使用的反應試藥之種類及量、以及反應溶劑、與此等之組合即可，可使還原反應進行至碳-碳雙鍵為止的狀態下停止，且進行至形成飽和脂肪族烴為止。

[化 4]



(於上述式 (4) 之化合物中 , X^1 及 X^2 係表示與上述式 (1) 相同的意味)

上述式 (1) ~ 式 (3) 所示化合物之精製方法 , 沒有特別的限制 , 可採用再結晶、柱色層分析法、及真空昇華精製等之習知方法。而且 , 視其所需亦可組合此等方法予以使用。

下述表 1 中 , 係為以上述式 (1) ~ (3) 所示化合物之具體例。

〔 表 1 〕

表 1				
化合物 No.	X ¹	X ²	R ¹	R ²
1	S	S	CH ₃	CH ₃
2	S	S	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
3	S	S	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇
4	S	S	iso-C ₃ H ₇	iso-C ₃ H ₇
5	S	S	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉
6	S	S	iso-C ₄ H ₉	iso-C ₄ H ₉
7	S	S	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉
8	S	S	n-C ₅ H ₁₁	n-C ₅ H ₁₁
9	S	S	iso-C ₅ H ₁₁	iso-C ₅ H ₁₁
10	S	S	t-C ₅ H ₁₁	t-C ₅ H ₁₁
11	S	S	sec-C ₅ H ₁₁	sec-C ₅ H ₁₁
12	S	S	n-C ₆ H ₁₃	n-C ₆ H ₁₃
13	S	S	iso-C ₆ H ₁₃	iso-C ₆ H ₁₃
14	S	S	n-C ₇ H ₁₅	n-C ₇ H ₁₅
15	S	S	sec-C ₇ H ₁₅	sec-C ₇ H ₁₅
16	S	S	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇
17	S	S	n-C ₉ H ₁₉	n-C ₉ H ₁₉
18	S	S	n-C ₁₀ H ₂₁	n-C ₁₀ H ₂₁
19	S	S	n-C ₁₁ H ₂₃	n-C ₁₁ H ₂₃
20	S	S	n-C ₁₂ H ₂₅	n-C ₁₂ H ₂₅
21	S	S	n-C ₁₃ H ₂₇	n-C ₁₃ H ₂₇
22	S	S	n-C ₁₄ H ₂₉	n-C ₁₄ H ₂₉
23	S	S	n-C ₁₅ H ₃₁	n-C ₁₅ H ₃₁
24	S	S	n-C ₁₆ H ₃₃	n-C ₁₆ H ₃₃
25	S	S	n-C ₁₇ H ₃₅	n-C ₁₇ H ₃₅
26	S	S	n-C ₁₈ H ₃₇	n-C ₁₈ H ₃₇
27	S	S	n-C ₁₉ H ₃₉	n-C ₁₉ H ₃₉
28	S	S	n-C ₂₀ H ₄₁	n-C ₂₀ H ₄₁

〔 表 2 〕

(續表1)				
化合物 No.	X ¹	X ²	R ¹	R ²
29	S	S	n-C21H43	n-C21H43
30	S	S	n-C22H45	n-C22H45
31	S	S	n-C23H47	n-C23H47
32	S	S	n-C24H49	n-C24H49
33	S	S	n-C25H51	n-C25H51
34	S	S	n-C30H61	n-C30H61
35	S	S	n-C35H71	n-C35H71
36	S	S	n-C36H73	n-C36H73
37	S	S	C5H9(C5H11)2	C5H9(C5H11)2
38	S	S	n-C9H19	sec-C9H19
39	S	S	n-C6H13	sec-C9H19
40	S	S	n-C8H17	n-C10H21
41	S	S	n-C8H17	n-C12H25
42	Se	Se	sec-C5H11	sec-C5H11
43	Se	Se	n-C6H13	n-C6H13
44	Se	Se	iso-C6H13	iso-C6H13
45	Se	Se	n-C7H15	n-C7H15
46	Se	Se	sec-C7H15	sec-C7H15
47	Se	Se	n-C8H17	n-C8H17
48	Se	Se	n-C9H19	n-C9H19
49	Se	Se	n-C10H21	n-C10H21
50	Se	Se	n-C11H23	n-C11H23
51	Se	Se	n-C12H25	n-C12H25
52	Se	Se	n-C13H27	n-C13H27
53	Se	Se	n-C14H29	n-C14H29
54	Se	Se	n-C16H33	n-C16H33
55	Se	Se	n-C18H37	n-C18H37
56	Se	Se	n-C9H19	sec-C9H19

〔 表 3 〕

(續表1)				
化合物 No.	X ¹	X ²	R ¹	R ²
57	Se	Se	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₁₂ H ₂₅
58	Se	Se	n-C ₄ H ₉	n-C ₁₂ H ₂₅
59	Te	Te	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇
60	Te	Te	n-C ₉ H ₁₉	n-C ₉ H ₁₉
61	Te	Te	n-C ₁₀ H ₂₁	n-C ₁₀ H ₂₁
62	Te	Te	n-C ₁₁ H ₂₃	n-C ₁₁ H ₂₃
63	Te	Te	n-C ₁₂ H ₂₅	n-C ₁₂ H ₂₅
64	S	Se	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇
65	S	Se	n-C ₉ H ₁₉	n-C ₉ H ₁₉
66	S	Te	n-C ₁₀ H ₂₁	n-C ₁₀ H ₂₁
67	Se	Te	n-C ₁₁ H ₂₃	n-C ₁₁ H ₂₃
68	S	Se	n-C ₁₂ H ₂₅	n-C ₁₂ H ₂₅
69	S	S	n-C ₈ H ₁₆ Cl	n-C ₈ H ₁₆ Cl
70	S	S	n-C ₈ H ₁₆ Br	n-C ₈ H ₁₆ Br
71	S	S	CH ₂ Cl	CH ₂ Cl
72	S	S	CH ₂ Br	CH ₂ Br
73	S	S	CF ₃	CF ₃
74	S	S	C ₂ F ₅	C ₂ F ₅
75	S	S	C ₃ F ₇	C ₃ F ₇
76	S	S	C ₄ F ₉	C ₄ F ₉
77	S	S	C ₅ F ₁₁	C ₅ F ₁₁
78	S	S	C ₈ F ₁₇	C ₈ F ₁₇
79	S	S	C ₁₀ F ₂₁	C ₁₀ F ₂₁
80	S	S	C ₆ F ₁₂ I	C ₆ F ₁₂ I
81	S	S	-CH ₂ C ₂ F ₅	-CH ₂ C ₂ F ₅
82	S	S	-CH ₂ CF ₂ CHF ₂	-CH ₂ CF ₂ CHF ₂
83	S	S	-CH=CH ₂	-CH=CH ₂
84	S	S	-CH ₂ CH=CH ₂	-CH ₂ CH=CH ₂

[表 4]

102年5月24日修正
對線頁(※)

(續表1)				
化合物 No.	X ¹	X ²	R ¹	R ²
85	S	S	-C4H8CH=CH2	-C4H8CH=CH2
86	S	S	-C≡CC2H5	-C≡CC2H5
87	S	S	-C≡CC4H9	-C≡CC4H9
88	S	S	-C≡CC6H13	-C≡CC6H13
89	S	S	-C≡CC8H17	-C≡CC8H17
90	S	S	-C≡CC9H19	-C≡CC9H19
91	S	S	-C≡CC10H21	-C≡CC10H21
92	S	S	-C≡CC12H25	-C≡CC12H25
93	S	S	-C≡CC14H29	-C≡CC14H29
94	S	S	-C≡CC17H35	-C≡CC17H35
95	Se	Se	-C≡CC6H13	-C≡CC6H13
96	Se	Se	-C≡CC8H17	-C≡CC8H17
97	Se	Se	-C≡CC10H21	-C≡CC10H21
98	S	S	cycloC5H9	cycloC5H9
99	S	S	cycloC6H11	cycloC6H11

本發明之場效電晶體（Field effect transistor、以下簡稱為 FET），連接於半導體之 2 個電極，即源極及汲極，在使該電極間流通的電流稱為閘電極，以另一端電極上所施加的電壓控制。

一般而言，場效電晶體以閘電極使用以絕緣膜絕緣的構造（Metal-Insulator-Semiconductor；MIS 構造）較佳。在絕緣膜中使用金屬氧化膜者稱為 MOS 構造。另外，亦有經由肖特基障壁、形成閘電極之構造（MES 構造）者，惟使用有機半導體材料之 FET 時，以使用 MIS 構造較佳。

於下述中，使用圖面更詳細地說明本發明之場效電晶體，惟本發明不受此等構造所限制。

第 1 圖係表示本發明之場效電晶體的任何形態例。於各例中，1 係表示源極電極，2 係表示半導體層，3 係表示汲極電極，4 係表示絕緣體層，5 係表示閘電極，6 係表示基板。而且，各層或電極之配置，可藉由元件之用途予以適當選擇。A~D 由於朝與基板並行的方向流通電流，故稱為橫型 FET。A 稱為底部接觸型構造，B 稱為頂部型接觸構造。此外，C 為作成有機單結晶之 FET 時所使用的較佳構造，在半導體層上設置源極及汲極電極、絕緣體，然後，於其上形成閘電極。D 稱為頂部 & 底部接觸型電晶體之構造。E 係為具有縱型構造之 FET，即靜電誘導電晶體（SIT）之典型圖。藉由該 SIT 構造，由於電流之流通擴大成平面狀，故可一次使大量載體移動。而且，由於，源極及汲極電極為縱向配置，故可使電極間之距離變小，使應答速度為高速。因此，極為適合使用於使大電流流通、或進行高速開關切換等之用途。而且，第 1 圖中之 E，雖沒有記載基板，一般而言在第 1E 圖中 1 及 3 所示之源極及汲極電極外側設置有基板。

說明有關各形態例之各構成要素。

基板 6 必須可使其上所形成的各層可保持沒有剝離下、予以保持。例如，使用在如樹脂板或薄膜、紙、玻璃、石英、陶瓷等之絕緣性材料、金屬或合金等之導電性基板上藉由被覆等形成絕緣層之物、樹脂與無機材料等各種組

102年5月24日 修正 對條 頁(本)

合所形成的材料等。使用的樹脂薄膜之例，如聚對苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二酯、聚醚砜、聚醯胺、聚醯亞胺、聚碳酸酯、纖維素三乙酸酯、聚醚醯亞胺等。使用樹脂薄膜或紙時，可在半導體元件上維持彎曲性，變得可彎曲、輕量，可提高實用性。基板之厚度，通常為 $1\mu\text{m} \sim 10\text{mm}$ ，較佳者為 $5\mu\text{m} \sim 5\text{mm}$ 。

源極電極 1、汲極電極 3、閘電極 5 係使用具有導電性之材料。例如可使用白金、金、銀、鋁、鉻、鎢、鈮、鎳、鈷、銅、鐵、鉛、錫、鈦、鈮、鈹、鉬、鎂、鈣、鋇、鋰、鉀、鈉等之金屬及含有此等之合金； InO_2 、 ZnO_2 、 SnO_2 、ITO 等之導電性氧化物；聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚乙炔、聚對苯二乙烯、聚二乙炔等之導電性高分子化合物；矽、鍺、鎵、砷等之半導體；碳黑、富勒烯、碳奈米條、石墨等之碳材料等。另外，導電性高分子化合物或半導體亦可進行摻雜劑。此時之摻雜劑，例如鹽酸、硫酸、磺酸等之酸、 PF_5 、 AsF_5 、 FeCl_3 等之路易斯酸、碘等之鹵素原子、鋰、鈉、鉀等之金屬原子等。而且，亦可使用於上述料中分散有碳黑或金、白金、銀、銅等金屬粒子等之導電性複合材料。

各電極 1、3、5 被配線連接，配線亦藉由與電極幾乎相同的材料所製作。

絕緣體層 4 係使用具有絕緣性之材料。例如聚對二甲苯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯、聚乙烯基苯酚、聚醯胺、聚醯亞胺、聚碳酸酯、聚酯、聚乙烯醇

、聚醋酸乙烯酯、聚胺基甲酸酯、聚砜、環氧樹脂、苯酚樹脂等之聚合物及組合之共聚物；二氧化矽、氧化鋁、氧化鈦、氧化鉬等之氧化物； SrTiO_3 、 BaTiO_3 等之強介電性氧化物；氮化矽、氮化鋁等之氮化物；硫化物；氟化物等之介電體、或分散有此等介電體之粒子的聚合物等。絕緣體層 4 之膜厚，係視材料而不同，通常為 $0.1\text{nm} \sim 100\mu\text{m}$ ，較佳者為 $0.5\text{nm} \sim 50\mu\text{m}$ ，更佳者為 $5\text{nm} \sim 10\mu\text{m}$ 。

半導體層 2 之材料，係使用以上述式 (1) ~ (3) 所示之化合物。半導體之材料為上述式 (1) 時，以烷基衍生物較其烯基衍生物及炔基衍生物更佳。

半導體層 2 之材料，亦可使用混合數種以上述式 (1) ~ (3) 所示之化合物，使式 (1) ~ (3) 所示之化合物必須含有總量為 50 重量%以上，較佳者為 80 重量%以上，更佳者為 95 重量%以上。為改善場效電晶體之特性且賦予其他特性時，視其所需亦可混合其他的有機會半導體材料或各種添加劑。而且，半導體層 2 亦可由數層所成。

半導體層 2 之膜厚，在不失其必要機能的範圍內以愈薄者愈佳。於 A、B 及 D 所示之橫型場效電晶體中，只要是為所定值以上之膜厚時，半導體元件之特性與膜厚沒有關係，另外，由於膜厚愈厚時，大多數會增加漏電電流情形，故膜厚以適當範圍較佳。為使半導體具有必要的機能時，半導體層之膜厚通常為 $0.1\text{nm} \sim 10\mu\text{m}$ ，較佳者為 $0.5\text{nm} \sim 5\mu\text{m}$ ，更佳者為 $1\text{nm} \sim 3\mu\text{m}$ 。

本發明之場效電晶體，可在上述之各層間、或半導體

元件之外面，視其所需設置其他層。例如，在半導體層上直接或經由他層形成保護層時，具有可使濕度等之外氣影響變小，且可提高裝置之 ON/OFF 比值等，提高電氣特性之優點。

保護層之材料，沒有特別的限制，例如以使用環氧樹脂、聚甲基丙烯酸甲酯等之丙烯酸樹脂、聚胺基甲酸酯、聚醯亞胺、聚乙烯醇、氟系樹脂、聚烯烴等各種樹脂所形成的膜、或氧化矽、氧化鋁、氮化矽等、無機氧化膜或氮化膜等介電體所形成的膜較佳，特別是以氧氣或水分之透過率或吸水率小的樹脂（聚合物）較佳。近年來，亦可使用開發有機 EL 顯示裝置用之保護材料。保護膜之膜厚，視其目的而定可採用任意的膜厚，惟通常為 $100\text{nm} \sim 1\text{mm}$ 。

此外，藉由層合有半導體層之基板或預先在絕緣體層上進行表面處理，可提高裝置之特性。例如，藉由調整基板表面之親水性/疏水性之程度，可改善其上所成膜的膜之膜質。特別是有機半導體材料，視分子配向等之膜狀態而定，特性變化很大。因此，藉由對基板等之表面處理，可控制基板等與繼後所成膜之半導體層的界面部分之分子配向情形，以及藉由減少基板或絕緣體層上之阱部位，可改善載體移動度等之特性。阱部位係指存在於未處理之基板上如羥基之官能基，存在有該官能基時，可使該官能基具有電子，結果會降低載體移動度。因此，藉由減少阱部位，改善載體移動度等之特性時，大多數時候有效。該基

板處理，例如藉由六甲基二矽胺烷、環己烯、十八烷基三氯矽烷等之疏水化處理、藉由鹽酸或硫酸、醋酸等之酸處理、藉由氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鈣、銨等之鹼處理、臭氧處理、氟化處理、氧氣或氫氣等之電漿處理、蘭米爾·布羅吉頓（譯音）膜（Langmuir-blodgett）形成處理、機械處理、電暈放電處理等之電氣處理、或利用纖維等之摩擦處理等。

於此等形態中設置各層之方法，例如可適當採用真空蒸鍍法、濺射法、被覆法、印刷法、溶膠凝膠法等。就考慮成本或製程的問題時，以使用被覆法、例如使用噴墨印刷等之印刷法較佳。

其次，有關本發明之場效電晶體的製造方法，以第 1 圖之形態例 A 所示之底部接觸型場效電晶體（FET）為例，以第 2 圖為基準，如下述說明。

該製造方法同樣地亦可適用於上述其他形態之場效電晶體等。

（基板及基板處理）

本發明之場效電晶體，係藉由在基板 6 上設置必要的各層或電極予以製作（參照第 2（1）圖）。基板可使用上述所說明者。亦可該基板上進行上述之表面處理等。基板 6 之厚度，在不會妨礙必要機能之範圍內，以薄者較佳。視材料而不同，惟通常為 $1\mu\text{m} \sim 10\text{mm}$ ，較佳者為 $5\mu\text{m} \sim 5\text{mm}$ 。另外，視其所需亦可使基板具有電極的機能。

（ 閘 電 極 之 形 成 ）

在基板 6 上形成閘電極 5（參照第 2（2）圖）。電極材料係使用上述所說明者。使電極膜成膜的方法，可使用各種方法，例如採用真空蒸餾法、濺射法、被覆法、熱轉印法、印刷法、溶膠凝膠法等。以於成膜時或成膜後、在其企求的形狀下，視其所需進行圖案化處理較佳。圖案化的方法係使用各種方法，例如組合光阻之圖案化與蝕刻處理之微影術等。另外，可利用噴墨印刷、篩網印刷、離線印刷、凸版印刷等之印刷法、微接觸印刷法等微影術之方法、以及組合數種此等方法，予以圖案化處理。閘電極 5 之膜厚，視材料而不同，通常為 $0.1\text{nm} \sim 10\mu\text{m}$ 、較佳者為 $0.5\text{nm} \sim 5\mu\text{m}$ 、更佳者為 $1\text{nm} \sim 3\mu\text{m}$ 。另外，兼具有閘電極與基板時，亦可較上述膜厚更厚。

（ 絕 緣 體 層 之 形 成 ）

在閘電極 5 上形成絕緣體層 4（參照第 2（3）圖）。絕緣體材料係使用上述所說明者等。於形成絕緣體層 4 時，可使用各種方法。例如旋轉被覆法、噴霧被覆法、浸漬被覆法、鑄造法、棒被覆法、薄層被覆法等之被覆法、篩網印刷法、離線印刷法、噴墨等之印刷法、真空蒸鍍法、分子線定向附晶成長法、聚團離子束法、離子薄層被覆法、濺射法、大氣壓電漿法、CVD 法等之乾式製程法。其他可採用溶膠凝膠法或氧化鋁上、如耐酸鋁之金屬上形成氧

化物膜的方法等。

而且，於連接絕緣體層與半導體層之部分上，為在兩層之界面使構成半導體之分子、例如上述式(1)～(3)所示化合物之分子予以配向時，亦可在絕緣體層上進行所定的表面處理。表面處理之方法，可使用與基板之表面處理相同者。絕緣體層4之膜厚，在不會損害其機能之範圍，以薄者較佳。通常為 $0.1\text{nm} \sim 10\mu\text{m}$ 、較佳者為 $0.5\text{nm} \sim 50\mu\text{m}$ 、更佳者為 $5\text{nm} \sim 10\mu\text{m}$ 。

(源極電極及汲極電極之形成)

源極電極1及汲極電極3之形成方法，以閘電極5為基準形成(參照第2(4)圖)。

(半導體層之形成)

半導體材料係使用如上述說明的以上述式(1)～(3)所示之化合物、或含有總計為50重量%以上之數種該化合物的混合物之有機材料。於使半導體層成膜時，可使用各種方法。大致上可分為濺射法、CVD法、分子線定向附晶成長法、真空蒸鍍法等以真空製程之形成方法、浸漬法、塑模被覆法、輥被覆法、棒被覆法、旋轉被覆法等之被覆法、噴墨法、篩網印刷法、離線印刷法、微接觸印刷法等以溶液製程之形成方法。於下述中，詳細說明有關半導體層之形成方法。

首先，說明有關使有機材料藉由真空製程予以成膜，

製得有機半導體層。

採用使上述有機材料在坩鍋或金屬瓶中、於真空下進行加熱、蒸發的有機材料，附著（蒸鍍）於基板（絕緣體層、源極電極及汲極電極之露出部分）的方法（真空蒸鍍法）較佳。此時，真空度通常 $1.0 \times 10^{-1} \text{Pa}$ 以下、較佳者 $1.0 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 以下。而且，由於視蒸鍍時之基板溫度而定，變化有機半導體層（膜）、及場效電晶體之特性，以慎重選擇基板溫度較佳。蒸鍍時之基板溫度，通常 $0 \sim 200^\circ\text{C}$ ，較佳者為 $10 \sim 150^\circ\text{C}$ 。而且，蒸鍍速度通常為 $0.001 \text{nm/秒} \sim 10 \text{nm/秒}$ ，較佳者為 $0.01 \text{nm/秒} \sim 1 \text{nm/秒}$ 。由有機材料所形成的有機半導體層之膜厚，通常為 $0.1 \text{nm} \sim 10 \mu\text{m}$ 、較佳者為 $0.5 \text{nm} \sim 5 \mu\text{m}$ 、更佳者為 $1 \text{nm} \sim 3 \mu\text{m}$ 。

另外，亦可使用使經加速的氬氣等之離子在材料目標物上衝突、敲打材料原子，附著於基板之濺射法，取代為形成有機半導體層時之有機材料附著於加熱、蒸發的基板的方法。

其次，說明有關使有機半導體材料藉由溶液製程予以成膜，製得有機半導體層。本發明之半導體材料，容易溶解於有機溶劑，藉由該容易製程可得更為實用的半導體特性。藉由被覆之製造方法，不一定必須使製造時之環境為真空或高溫狀態，故對實現以低成本製造大面積之場效電晶體極為有利，於製作各種半導體層之方法中較佳。

首先，藉由使式（1）～（3）之化合物溶解於溶劑，調製製作半導體裝置用之油墨。此時之溶劑，只要是可使

化合物溶解，且在基板上成膜者即可，沒有特別的限制。

溶劑以有機溶劑較佳，具體而言可使用氯仿、二氯甲烷、二氯乙烷等之鹵取代烴系溶劑；甲醇、乙醇、異丙醇、丁醇等之醇系溶劑；八氟戊醇、五氟丙醇等之氟化醇系溶劑；醋酸乙酯、醋酸丁酯、苯甲酸乙酯、碳酸二乙酯等之酯系溶劑；甲苯、二甲苯、苯、氯苯、二氯苯等之芳香族烴系溶劑；丙酮、甲基乙酮、甲基異丁酮、環己酮等之酮系溶劑；二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯烷酮等之醯胺系溶劑；四氫呋喃、二異丁醚等之醚系溶劑等。此等可單獨、或混合使用。

油墨中上述式（1）～（3）之化合物或此等之混合物的總量濃度，視溶劑之種類、或製作的半導體層之膜厚而不同，例如約 0.001%～50%、較佳者約為 0.01%～20%。

為提高半導體之成膜性、或進行下述之摻雜化處理時，亦可混合添加劑或其他半導體材料。

使用油墨時，使半導體材料等之材料溶解於上述溶劑中，視其所需亦可進行加熱溶解處理。另外，藉由使所得的溶液使用過濾器進行過濾，且除去雜質等之固形份，可製得製作半導體裝置用油墨。使用該油墨時，就可提高半導體層之成膜性、製作半導體層而言較佳。

而且，藉由使用本發明之油墨，可進行使用噴墨記錄方法之半導體的圖案化處理及電路之作成。

使如上述所調製的製作半導體裝置用之油墨，被覆於基板（絕緣體層、源極電極及汲極電極之露出部）上。被

覆的方法，例如可採用鑄造法、旋轉被覆法、浸漬被覆法、薄層被覆法、線圈棒被覆法、噴霧被覆法等之被覆法、或噴墨印刷、篩網印刷、離線印刷、凸版印刷、照相凹版印刷等之印刷法、微接觸型印刷法等之微影術方法等、以及組合數種此等之方法。另外，亦可採用類似被覆方法之方法，例如使藉由在水面上滴下上述油墨所製作的半導體層之單分子膜，移至基板予以層合的層合噴墨法，使液晶或熔液狀態之材料以夾住 2 張基板之毛細管現象導入基板間的方法等。藉由該方法所製作的有機半導體層之膜厚，在不會損害機能之範圍內，以薄者較佳。膜厚愈大時，恐會使漏電電流愈大的情形。有機半導體層之膜厚，通常為 $0.1\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 、較佳者為 $0.5\text{ nm} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 、更佳者為 $1\text{ nm} \sim 3\text{ }\mu\text{m}$ 。

所製作的半導體層（參照第 2（5）圖），可藉由後處理，更為改善特性。例如藉由熱處理，考慮可緩和成膜時所生成的膜中之變形情形、可減低針孔等情形、可控制膜中之配列・配向情形等之理由時，可提高半導體特性或予以安定化。作成本發明之場效電晶體時，該熱處理於提高特性時有效。本熱處理係藉由於形成半導體層後，使基板加熱予以進行。熱處理之溫度，沒有特別的限制，通常為室溫～約 150°C 、較佳者為 $40 \sim 120^{\circ}\text{C}$ 、更佳者為 $45 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 。有關此時之時間，沒有特別的限制，通常為 1 分鐘～24 小時，較佳者為 2 分鐘～3 小時。此時之氣體環境，可在大氣中、亦可在氮氣或氬氣等之惰性氣體環境中。

熱處理只要是可形成半導體層即可，可在任何階段進行，例如為頂部接觸型電晶體時，除半導體層外，於形成電極後亦可進行熱處理，亦可在電極形成前進行。

另外，其他半導體層之後處理方法，可藉由與氧氣或氫氣等氧化性或還原性氣體、或氧化性或還原性液體等進行處理，引起因氧化或還原之特性變化。此係例如以增加或減少膜中之載體密度為目的所利用者。

本發明之場效電晶體所使用的上述式（1）之化合物，視以 R^1 及 R^2 所示之脂肪族烴基的長度而定，各具有不同的熔點，且視其所需具有 2 個熱相轉移點。有關熔點，可使用柳本製作所製、熱板型熔點測定器等，以一般的方法、藉由目視予以測定。此外，有關熱相轉移點，可藉由精工儀器製、DSC6200 等之機器，進行示差熱分析予以測定。

有關不具熱相轉移點之上述式（1）之化合物，熱處理溫度之上限值為該化合物之溶解開始溫度以下，下限值通常為室溫以上，較佳者為 45°C 以上，更佳者為 80°C 以上，最佳者為 100°C 以上。熱處理溫度之上限值，由於不因電晶體所使用的上述式（1）之化合物而一定，故無法一言以概之，大約如上所述。

上述式（1）之化合物具有 2 個熱相轉移點（熱相轉移溫度）時，熱處理之溫度範圍可在該 2 個熱相轉移點之範圍，即低溫側之相轉移點以上且高溫側之相轉移點以下之溫度範圍進行。該溫度範圍亦不因電晶體所使用的上述

式 (1) 之化合物而一定，故無法一言以概之，大約如上所述，通常為 80°C 以上、 150°C 以下，較佳者為 80°C 以上、 130°C 以下，更佳者為 100°C 以上、 130°C 以下。

有關熱處理可在任意階段予以進行，進行熱處理的溫度較為重要。如上所述，在適當的溫度下進行熱處理時，相同地較在不適當的溫度下進行熱處理時具有更為優異的半導體特性之傾向，電荷移動度提高數倍～10 倍以上。

另外，於稱為摻雜之方法，藉由在半導體層中加入微量元素、原子團、分子、高分子，可變化半導體層之特性。例如，可摻雜氧及氫等、鹽酸、硫酸、磺酸等之酸、 PF_5 、 AsF_5 、 FeCl_3 等之路易斯酸、碘等之鹵素原子、鈉、鉀等之金屬原子等。此係藉由對半導體層而言使此等氣體接觸、且浸漬於溶液、且進行電化學的摻雜處理，可予以達成。此等之摻雜係於製作半導體層後，於半導體材料合成時添加，且使用製作半導體顯示裝置用之油墨製作半導體層之製程中，可添加該油墨，另外例如專利文獻 2 所揭示在形成前驅體薄膜之製程階段等添加。而且，於蒸鍍時在形成半導體層之材料中添加摻雜劑所使用的材料，進行共蒸鍍，且於製作半導體層時之周圍環境下進行混合（在存在有摻雜劑材料之環境下製作半導體層），而且，可使離子在真空中加速，於膜上衝突予以摻雜化。

此等摻雜劑之效果，例如藉由增加或減少載體密度，電傳導度之變化、載體極性之變化（p 型、n 型）、費米能級之變化等。該摻雜劑特別是可於使用矽等無機系材料

之半導體元件所利用者。

（保護層）

在半導體層上形成保護層 7 時，具有可使外氣之影響降至最小極限，而且，可使有機場效電晶體之電氣特性安定化的優點（參照第 2（6）圖）。使用上述者作為保護層材料。

保護層 7 之層厚，可視其目的而定採用任意的厚度，通常為 $100\text{nm} \sim 1\text{mm}$ 。

為使保護層予以成膜時，可採用各種方法，惟保護層由樹脂所成時，例如被覆含有樹脂之溶液後，予以乾燥形成樹脂膜的方法，使樹脂單體進行被覆或蒸鍍後予以聚合的方法等。亦可於成膜後進行交聯處理。保護層由無機物形成時，例如可使用濺射法、蒸鍍法等以真空製程之形成方法、或溶膠凝膠等溶液製程之形成方法。

於本發明之場效電晶體中，除半導體層上外、於各層間視其所需亦可設置保護層。此等之層具有使有機場效電晶體之電氣特性安定化的效果。

本發明由於使用有機材料作為半導體材料時，可以較低溫製程予以製造。因此，亦可使用在高溫的條件下無法使用的塑膠板、塑膠薄膜等彎曲性材質作為基板。結果，可製造輕量、柔軟性優異、不易被破壞的元件、可利用作為顯示裝置之活性基體的開關切換元件等。顯示裝置例如液晶顯示裝置、高分子分散型液晶顯示裝置、電氣脈動型

顯示裝置、EL 顯示裝置、電場型顯示裝置、粒子回轉型顯示裝置等。此外，由於本發明之場效電晶體可以被覆等之溶液製程予以製造，故與直至目前無法使用蒸鍍等之真空製程予以製造的材料相比時，適合於製造大面積顯示裝置，與習知品相比時，可製得非常低成本之場效電晶體。

本發明之場效電晶體，亦可利用作為記憶電路元件、信號驅動電路元件、信號處理電路元件等之數據元件或模擬元件。另外，藉由組合此等，可製作 IC 卡或 IC 標籤。此外，本發明之場效電晶體，由於會因化學物質等之外部刺激引起其特性變化，亦可利用作為 FET 感應器。

場效電晶體之運作特性，係藉由半導體層之載體移動度、電導度、絕緣層之靜電容量、元件之構成（源極、汲極、電極間距離及寬度、絕緣層之膜厚等）等予以決定。於場效電晶體所使用的半導體材料中，半導體層之材料以載體移動度愈高者愈佳。上述式（1）～（3）之化合物、特別是上述式（1）之化合物使用作為半導體層材料時，成膜性佳、具有對大面積之適用性。而且，該化合物可以低成本製造。另外，戊省衍生物等於大氣中，藉由大氣中所含的水分等產生分解等，變成不安定且不易處理的化合物，以本發明上述式（1）～（3）所示之化合物使用作為半導體層之材料時，於製作半導體層時具有高安定性、長壽命之優點。

【實施方式】

於下述中，以實施例更詳細地說明本發明，惟本發明不受此等例所限制。實施例中沒有特別指定時，份係指質量份，%係指質量%。

以合成例所得的各種化合物，視其所需藉由進行 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR（NMR 係為核磁共振光譜）、MS（質量分析光譜）、mp（熔點）、以及元素分析之各種測定，決定其構造式。測定機器如下所述。

NMR：JEOL Lambda 400 spectrometer

MS：Shimadzu QP-5050P

元素分析：Parkin Elmer2400 CHN 型元素分析計

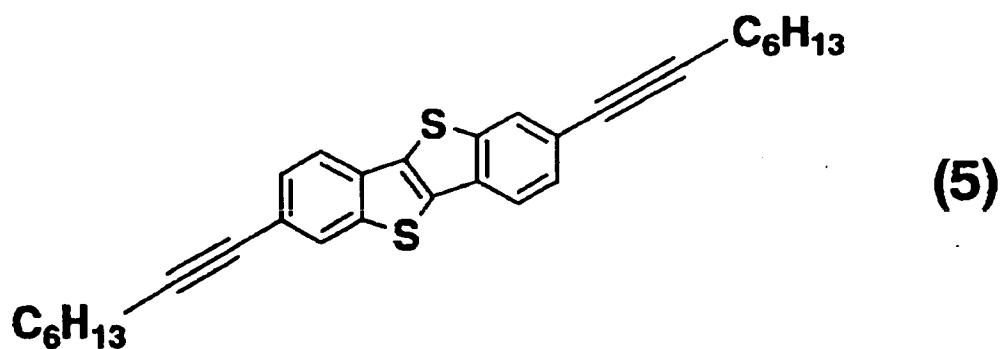
〔實施例〕

合成例 1

2,7-Di-（1-octynyl）[1] benzothieno [3,2-b] [1]

benzothiophene 之合成

〔化 5〕



在氮氣氣氛下，使 2,7-二碘化苯并噻苯并噻吩（1.0g, 2.0mmol）溶解於無水二異丙胺（15ml）與無水苯（15ml）後，進行脫氣處理 30 分鐘。加入 10mol% $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$

(140mg) 、 20mol% CuI (76mg) 、 1-octyne (0.81ml, 5.5mmol) , 在室溫下進行攪拌 8 小時。攪拌完成後, 加入水 (30ml) , 以氯仿 (30ml×3) 萃取。使萃取液以水 (100ml×3) 洗淨後, 以無水硫酸鎂進行乾燥。使溶劑在減壓下餾去, 且藉由柱色層分析法 (二氧化矽凝膠、二氯甲烷: 己烷=1: 3、Rf=0.6) 予以精製, 藉由由己烷進行再結晶處理, 製得以上述式 (5) 所示目的化合物之無色板狀晶 (收量 710mg、收率 77%) 。本化合物為上述表 1 之化合物 No.88 的化合物。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) :

δ 7.94 (s, 2H) 、 7.76 (d, $J=8.2\text{Hz}$, 2H) 、 7.47 (d, $J=8.2\text{Hz}$, 2H) 、 2.45 (t, $J=7.1\text{Hz}$, 4H) 、 1.60-1.67 (m, 4H) 、 1.44-1.52 (m, 4H) 、 1.32-1.37 (m, 8H) 、 0.92 (t, $J=6.8\text{Hz}$, 6H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) :

142.1、134.0、131.9、128.4、126.9、121.1、120.9、91.5、80.4、31.4、28.7、22.6、19.5、14.1

MS (70ev, DI) $m/z=456$ (M^+)

mp 119-121 $^\circ\text{C}$

Anal. Calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{S}_2$: C, 78.90 ; H, 7.06

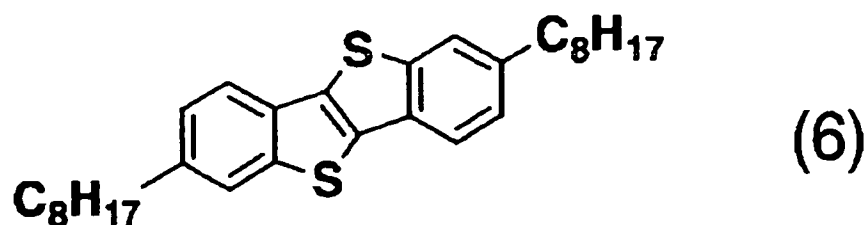
Found : C, 79.03 ; H, 6.92

合成例 2

2,7-Dioctynyl [1] benzothieno [3,2-b] [1] benzothiophene

之合成

[化6]



使合成例 1 所得的上述式 (5) 之化合物 (300mg, 0.66mmol)、Pd/C (70mg) 加入無水甲苯 (10mL), 藉由吸氣器重複進行數次減壓-氫取代後, 攪拌 8 小時。於反應完成後, 餾去溶劑, 且藉由柱色層分析法 (二氧化矽凝膠、己烷、 $R_f=0.6$) 予以精製 (收量 286mg、收率 94%), 藉由由己烷進行再結晶處理, 製得以上述式 (6) 所示目的化合物之無色粉末固體 (收量 250mg、收率 82%)。本化合物為上述表 1 之化合物 No.16 的化合物。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) :

δ 7.75 (d, $J=8.2\text{Hz}$, 2H)、7.68 (d, $J=1.5\text{Hz}$, 2H)、7.26 (dd, $J=8.2, 1.5\text{Hz}$, 2H)、2.74 (t, $J=7.7$, 4H)、1.69 (q, 4H)、1.27-1.34 (m, 20H)、0.88 (t, $J=6.7\text{Hz}$, 6H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) :

142.4、140.0、132.5、131.1、125.8、123.3、121.0、36.1、31.9、31.7、29.5、29.33、29.27、22.68、14.1

MS (70ev, DI) $m/z=464$ (M^+)

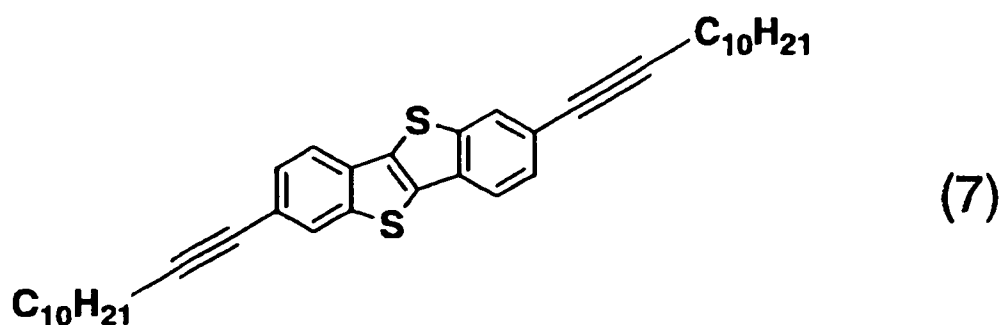
mp 112-113°C

Anal. Calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{S}_2$: C, 77.53; H, 8.67

Found: C, 77.39; H, 8.67

合成例 3

2,7-Di- (1-dodecynyl) [1] benzothieno [3,2-b] [1]
benzothiophene 之合成
〔化 7〕



於合成例 1 中，除使用 1-dodecyne 取代 1-octyne 外，藉由進行與合成例 1 相同的處理，製得以上述式 (7) 所示目的化合物之無色板狀晶 (收量 966mg、收率 85%)。本化合物為上述表 1 之化合物 No.91 的化合物。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) :

δ 7.93 (dd, $J=1.4, 0.52\text{Hz}$, 2H) 、 7.74 (dd, $J=0.52, 8.3\text{Hz}$, 2H) 、 7.45 (d, $J=1.4, 8.3\text{Hz}$, 2H) 、 2.44 (t, $J=7.1\text{Hz}$, 4H) 、 1.59-1.67 (m, 4H) 、 δ 1.43-1.51 (m, 4H) 、 1.28-1.32 (m, 4H) 、 0.88 (t, $J=6.8\text{Hz}$, 6H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) :

142.2、134.0、132.0、128.4、126.9、121.2、121.0、91.6、80.4、31.9、29.61、29.56、29.3、29.2、29.0、28.8、22.7、19.5、14.1

MS (70ev, DI) $m/z=568$ (M^+)

mp 96-97°C

Anal. Calcd for $C_{38}H_{48}S_2$: C, 80.22 ; H, 8.50

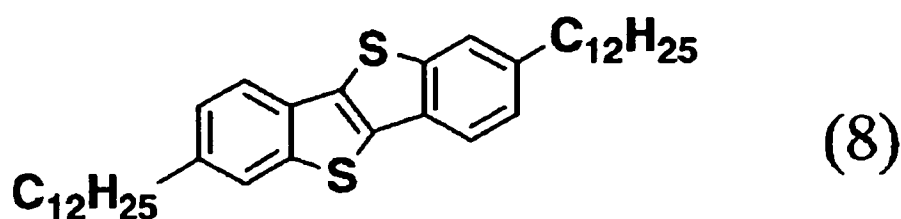
Found : C, 80.12 ; H, 8.34

合成例 4

2,7-Didodecyl [1] benzothieno [3,2-b] [1] benzothiophene

之合成

[化 8]



於合成例 2 中，除使用上述式 (7) 之化合物取代上述式 (5) 之化合物外，藉由相同的操作，製得以上述式 (8) 所示之目的化合物 (收量 375mg、收率 88%)。本化合物為上述表 1 之化合物 No.20 的化合物。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) :

δ 7.77 (d, $J=8.3\text{Hz}$, 2H) 、 7.70 (d, $J=1.2\text{Hz}$, 2H) 、 7.27 (dd, $J=1.2, 8.3\text{Hz}$, 2H) 、 2.75 (t, $J=7.8\text{Hz}$, 4H) 、 1.65-1.72 (m, 4H) 、 1.25-1.34 (m, 36H) 、 0.87 (t, $J=6.8\text{Hz}$, 6H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) :

142.4、140.0、132.5、131.1、125.8、123.3、121.0、36.1、31.9、31.7、29.65、29.63、29.58、29.51、29.35、29.29、22.7、14.1

MS (70ev, DI) $m/z=576$ (M^+)

mp 114-115°C

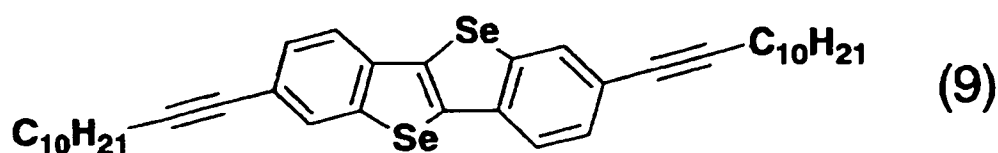
Anal. Calcd for $C_{38}H_{56}S_2$: C, 79.10 ; H, 9.78

Found : C, 79.19 ; H, 9.85

合成例 5

2,7-Di- (1-dodecynyl) [1] benzoselenopheno [2,3-b]
benzoselenophene 之合成

[化 9]



於合成例 1 中，除使用 2,7-二溴苯并硒苯并噻吩 (296mg、0.5mmol) 取代 2,7-二碘苯并噻苯并噻吩 (1.0g, 2.0mmol)，且使用無水甲苯取代無水苯，於回流下進行反應外，藉由相同的操作，製得上述式 (9) 所示之目的化合物 (收量 187mg、收率 56%)。本化合物係為上述表 1 之化合物 No.97 之化合物。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) :

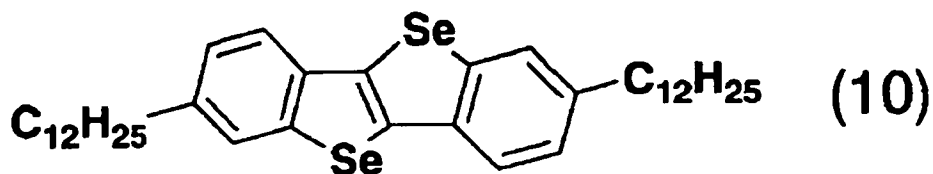
δ 7.97 (s, 2H) 、 7.68 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 2H) 、 7.45 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 2H) 、 2.44 (t, $J=6.8\text{Hz}$, 4H) 、 1.60-1.67 (m, 4H) 、 1.42-1.50 (m, 24H) 、 1.20-1.39 (m, 24H) 、 0.87 (t, $J=6.4\text{Hz}$, 6H)

MS (EI) $m/z=664$ (M^+)

mp 73-74°C

合成例 6

2,7-Didodecyl- [1] benzoselenopheno [2,3-b] benzoselenophene
之合成
〔化 10〕



於上述合成例 2 中，除使用上述式 (9) 之化合物取代上述式 (5) 之化合物外，藉由進行相同的操作，製得以上述式 (10) 所示目的化合物 (收量 229mg、收率 82%)。本化合物為上述表 1 之化合物 No.51 的化合物。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) :

δ 7.75 (s, 2H) 、 7.68 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 2H) 、 7.25 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 2H) 、 2.72 (t, $J=7.6\text{Hz}$, 4H) 、 1.60-1.70 (m, 4H) 、 1.18-1.33 (m, 36H) 、 0.88 (t, $J=6.8\text{Hz}$, 6H)

MS (EI) $m/z=672$ (M^+)

mp 110-111°C

實施例 1

使以上述合成例 2 所得的化合物 No.16 之化合物以 0.4% 之濃度溶解於氯仿中，調製半導體裝置製作用油墨。

使所得的油墨被覆於 200nm 之附有 SiO_2 熱氧化膜之 n 頂部矽晶圓 (面電阻 $0.02\Omega\cdot\text{cm}$ 以下) 上，使用旋轉被覆

法（4000rpm、25 秒），形成半導體薄膜（層），另外使該薄膜在氬氣環境、80℃下進行熱處理 30 分鐘。

然後，使該基板設置於真空蒸餾裝置內，且使排氣至裝置內之真空度為 $1.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 以下為止，藉由電阻加熱蒸鍍法，使金之電極（源極及汲極電極）以 40nm 之厚度予以蒸鍍處理，製得本發明之場效電晶體。於本實施例之場效電晶體中，附有熱氧化膜之 n 頂部矽晶圓中之熱氧化膜具有絕緣層（4）之機能，且 n 頂部矽晶圓具有基板（6）及閘層（5）之機能（參照第 3 圖）。

使所得的場效電晶體設置於晶圓檢測器，且使用半導體參數分析器，在大氣中測定半導體特性。半導體特性係使閘電壓以 20V 階段、自 10V 至 -100V 進行掃描，另外，使汲極自 10V 至 -100V 掃描，且測定汲極電流-汲極電壓。結果，觀察電流飽和，藉由所得的電壓電流曲線，本元件具有 p 型半導體，且載體移動度為 $0.66 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 。on/off 比為 1×10^7 ，臨界值為 -47V。

實施例 2

於實施例 1 中，除使化合物 No.16 之化合物改為以上述合成例 4 所得的化合物 No.20 之化合物外，與實施例 1 相同地，製作本發明之有機場效電晶體。同樣地藉由測定半導體特性，本元件具有 p 型半導體，其載體移動度為 $0.61 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ，on/off 比為 1×10^7 ，臨界值為 -25V。

實施例 3

於實施例 1 中，除使化合物 No.16 之化合物改為以上述合成例 1 所得的化合物 No.88 之化合物外，與實施例 1 相同地，製作本發明之有機場效電晶體。同樣地藉由測定半導體特性，本元件具有 p 型半導體，其載體移動度為 $4 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{Vs}$ ，on/off 比為 1×10^2 ，臨界值為 -35V。

實施例 4

於實施例 1 中，除使化合物 No.16 之化合物改為以上述合成例 6 所得的化合物 No.51 之化合物外，與實施例 1 相同地，製作本發明之有機場效電晶體。同樣地藉由測定半導體特性，本元件具有 p 型半導體，其載體移動度為 $0.012 \text{cm}^2/\text{Vs}$ ，on/off 比為 1×10^4 ，臨界值為 -30V。

實施例 5

使以上述合成例 2 所得的化合物 No.16 之化合物溶解於 0.4%之濃度的氯仿中，調製半導體裝置製作用油墨。

使所得的油墨被覆於 200nm 之附有 SiO_2 熱氧化膜之 n 頂部矽晶圓（面電阻 $0.02 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下）上，使用旋轉被覆法（4000rpm、25 秒），形成半導體薄膜（層）。

然後，使該基板設置於真空蒸餾裝置內，且使排氣至裝置內之真空度為 $1.0 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 以下為止，藉由電阻加熱蒸鍍法，使金之電極（源極及汲極電極）以 40nm 之厚度予以蒸鍍處理，然後，在氮氣環境、80℃下進行加熱處理 30

分鐘，製得本發明之場效電晶體。

使所得的場效電晶體設置於晶圓檢測器，且使用半導體參數分析器，在大氣中測定半導體特性。半導體特性係使閘電壓以 20V 階段、自 10V 至 -100V 進行掃描，另外，使汲極自 10V 至 -100V 進行掃描，且測定汲極電流-汲極電壓。結果，觀察電流飽和，藉由所得的電壓電流曲線，本元件具有 p 型半導體，且載體移動度為 $0.9\text{cm}^2/\text{Vs}$ 。on/off 比為 1×10^7 ，臨界值為 -47V。

實施例 6

於實施例 5 中，除使化合物 No.16 之化合物改為以上述合成例 4 所得的化合物 No.20 之化合物外，與實施例 1 相同地，製作本發明之有機場效電晶體。同樣地藉由測定半導體特性，本元件具有 p 型半導體，其載體移動度為 $1.2\text{cm}^2/\text{Vs}$ ，on/off 比為 1×10^7 ，臨界值為 -25V。

實施例 7

在附有經六甲基二矽胺烷處理的 300nm 之 SiO_2 熱氧化膜之 n 頂部矽晶圓（面電阻 $0.02\Omega\cdot\text{cm}$ 以下）上被覆光阻材料，予以曝光圖案化，於其上使 1nm 鉻、及 40nm 金進行蒸鍍處理。然後，使光阻劑剝離，形成源極電極（1）及汲極電極（3）（隧道長度 $25\mu\text{m}$ ×隧道寬度 2mm ×20 個梳子型電極）。

使以上述合成例 2 所得的化合物 No.16 之化合物以

1%之濃度溶解於甲苯中，調製半導體裝置製作用油墨。

使上述之梳子型電極浸漬於該半導體裝置作成用油墨中，直接以 5mm/sec 之速度進行拉伸浸漬處理，形成半導體層膜，且使該薄膜在大氣、80℃下進行熱處理 5 分鐘，製得本發明之底部接觸型場效電晶體。於本實施例之場效電晶體中，附有熱氧化膜之 n 頂部矽晶圓的熱氧化膜，具有絕緣層（4）之機能，且 n 頂部晶圓具有基板（6）及閘層（5）之機能（參照第 1-A 圖）。

使所得的場效電晶體設置於晶圓檢測器，且使用半導體參數分析器，在大氣中測定半導體特性。半導體特性係使閘電壓以 20V 階段、自 10V 至 -100V 進行掃描，另外，使汲極自 10V 至 -100V 進行掃描，且測定汲極電流-汲極電壓。結果，觀察電流飽和，藉由所得的電壓電流曲線，本元件具有 p 型半導體，且載體移動度為 $0.59\text{cm}^2/\text{Vs}$ 。on/off 比為 1×10^7 ，臨界值為 -52V。

實施例 8

使以上述合成例 2 所得的化合物 No.16 之化合物溶解於 1%濃度之甲苯中，調製半導體裝置製作用油墨。

使用所得的油墨，藉由具有壓力式頭、機種名亞伯羅（譯音）II（亞伯羅 II 為斯貝古頓拉（譯音）公司製印表機系統），在附有 300nm 之 SiO_2 熱氧化膜之 n 頂部矽晶圓（譯音）（面電阻 $0.02\Omega \cdot \text{cm}$ 以下）上，使用噴墨記錄方法進行被覆圖案化，形成半導體薄膜（層），以及使該

薄膜在大氣中、80℃下進行熱處理 5 分鐘。

然後，使該基板設置於真空蒸餾裝置內，且使排氣至裝置內之真空度為 $1.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 以下為止，藉由電阻加熱蒸鍍法，使金之電極（源極及汲極電極）以 40nm 之厚度予以蒸鍍處理，製得本發明之場效電晶體。於本實施例之場效電晶體中，附有熱氧化膜之 n 頂部矽晶圓之熱氧化膜具有絕緣層（4）之機能，且 n 頂部矽晶圓具有基板（6）及閘層（5）之機能（參照第 1-B 圖）。

使所得的場效電晶體設置於晶圓檢測器，且使用半導體參數分析器，在大氣中測定半導體特性。半導體特性係使閘電壓以 20V 階段、自 10V 至 -100V 進行掃描，另外，使汲極自 10V 至 -100V 進行掃描，且測定汲極電流-汲極電壓。結果，觀察電流飽和，藉由所得的電壓電流曲線，本元件具有 p 型半導體，且載體移動度為 $0.086 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 。on/off 比為 1×10^4 ，臨界值為 -50V。

實施例 9

使以上述合成例 2 所得的化合物 No.16 之化合物以 1%濃度溶解於甲苯中，調製半導體裝置製作用油墨。

使用所得的油墨，藉由具有壓力式頭、機種名亞伯羅（譯音）II（亞伯羅 II 為斯貝古頓拉（譯音）公司製印表機系統），與實施例 7 相同地在梳子型電極上使用噴墨記錄方法進行被覆圖案化，形成半導體薄膜（層），以及使該薄膜在大氣中、80℃下進行熱處理 5 分鐘，製得本發明

之底部接觸型場效電晶體。於本實施例之場效電晶體中，附有熱氧化膜之 n 頂部矽晶圓之熱氧化膜具有絕緣層（4）之機能，且 n 頂部矽晶圓具有基板（6）及閘層（5）之機能（參照第 1-A 圖）。

使所得的場效電晶體設置於晶圓檢測器，且使用半導體參數分析器，在大氣中測定半導體特性。半導體特性係使閘電壓以 20V 階段、自 10V 至 -100V 進行掃描，另外，使汲極自 10V 至 -100V 進行掃描，且測定汲極電流-汲極電壓。結果，觀察電流飽和，藉由所得的電壓電流曲線，本元件具有 p 型半導體，且載體移動度為 $0.085\text{cm}^2/\text{Vs}$ 。on/off 比為 1×10^6 ，臨界值為 -56V。

實施例 10

使以上述合成例 2 所得的化合物 No.16 之化合物以 1%濃度溶解於甲苯中，調製半導體裝置製作用油墨。

使所得的油墨被覆於 300nm 之附有 SiO_2 熱氧化膜之 n 頂點矽晶圓（面電阻 $0.02\Omega \cdot \text{cm}$ 以下）上，使用旋轉被覆法（2000rpm、20 秒），形成半導體薄膜（層），另外使該薄膜在氬氣環境、80℃下進行熱處理 10 分鐘。

然後，使該基板設置於真空蒸餾裝置內，且使排氣至裝置內之真空度為 $1.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 以下為止，藉由電阻加熱蒸鍍法，使金之電極（源極及汲極電極）以 40nm 之厚度予以蒸鍍處理，製得本發明之場效電晶體。於本實施例之場效電晶體中，附有熱氧化膜之 n 頂部矽晶圓之熱氧化膜具

有絕緣層（4）之機能，且 n 頂部矽晶圓具有基板（6）及閘層（5）之機能（參照第 1-B 圖）。

使所得的場效電晶體設置於晶圓檢測器，且使用半導體參數分析器，在大氣中測定半導體特性。半導體特性係使閘電壓以 20V 階段、自 10V 至 -100V 進行掃描，另外，使汲極自 10V 至 -100V 進行掃描，且測定汲極電流-汲極電壓。結果，觀察電流飽和，藉由所得的電壓電流曲線，本元件具有 p 型半導體，且載體移動度為 $2.5\text{cm}^2/\text{Vs}$ 。on/off 比為 1×10^8 ，臨界值為 -58V。

實施例 11

使以上述合成例 2 所得的化合物 No.16 之化合物以 0.5%濃度溶解於環己酮中，調製半導體裝置製作用油墨。

使所得的油墨被覆於 300nm 之附有 SiO_2 熱氧化膜之 n 頂部矽晶圓（面電阻 $0.02\Omega\cdot\text{cm}$ 以下）上，使用旋轉被覆法（2000rpm、20 秒），形成半導體薄膜（層），另外使該薄膜在大氣、80℃下進行熱處理 10 分鐘。

然後，使該基板設置於真空蒸餾裝置內，且使排氣至裝置內之真空度為 $1.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 以下為止，藉由電阻加熱蒸鍍法，使金之電極（源極及汲極電極）以 40nm 之厚度予以蒸鍍處理，製得本發明之頂部接觸型場效電晶體。於本實施例之場效電晶體中，附有熱氧化膜之 n 頂部矽晶圓之熱氧化膜具有絕緣層（4）之機能，且 n 頂部矽晶圓具有基板（6）及閘層（5）之機能（參照第 1-B 圖）。

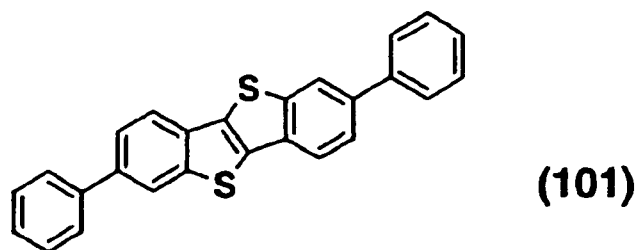
使所得的場效電晶體設置於晶圓檢測器，且使用半導體參數分析器，在大氣中測定半導體特性。半導體特性係使閘電壓以 20V 階段、自 10V 至 -100V 進行掃描，另外，使汲極自 10V 至 -100V 進行掃描，且測定汲極電流-汲極電壓。結果，觀察電流飽和，藉由所得的電壓電流曲線，本元件具有 p 型半導體，且載體移動度為 $4.5\text{cm}^2/\text{Vs}$ 。on/off 比為 1×10^8 ，臨界值為 -64V。

溶解性試驗 1

就製作被覆型半導體而言，為確認重要特性之一的溶劑溶解性時，測定對甲苯而言試驗化合物之溶解度。溶解度係在室溫下、甲苯中加入少量的試驗化合物，予以攪拌且以目視判斷是否溶解。在試驗化合物沒有溶解下，殘存時直接合計所加入的試驗化合物之質量，計算對甲苯之溶解度作為質量%。結果如表 2 所示。

表 2 中之「化合物 No.」，係指與上述表 1 相同之意。而且，比較例 1 中使用專利文獻 3 中揭示的實施例 15 之化合物 16，藉由與上述相同的試驗方法，求取對甲苯之溶解度。比較例 1 使用的化合物之構造式如下述式（101）所示。

〔化 11〕



〔表 5〕

表 2

化合物 No.	溶解度 (質量%)
16	1.5
20	0.2
比較例 1	0.01 以下

由表 2 之結果可知，以實施例 1、7～11 及實施例 2 所使用的化合物 No.16 及 20 之化合物，與比較例 1 使用的芳基衍生物相比時，對甲苯而言溶解度至少為 50 倍及 20 倍以上之大值，可充分賦予印刷特性。

溶解性試驗 2

另外，為確認溶劑溶解性時，測定對氯仿而言試驗化合物之溶解度。溶解度係在室溫下、氯仿中加入試驗少量的試驗化合物予以攪拌，以目視判斷是否溶解。在試驗化合物沒有溶解、殘存的情形下，直接與加入的試驗化合物之質量合計，求取對氯仿之溶解度作為質量%。結果如表 3 所示。

表 3 中之「化合物 No.」係表示與上述表 1 相同的意

義。

[表 6]

表 3 溶解性試驗結果

化合物 No.	溶解度 (質量%)
8	4.1
12	4.7
14	4.7
16	5.4
17	6.1
18	1.6
20	0.6
22	0.2

藉由表 3 之結果可知，包含實施例 1、7~11 及實施例 2 所使用的化合物 No.16 及 20 之化合物，本發明之化合物對氯仿而言具有充分的溶解性，且賦予充分的印刷特性。

由各實施例記載的半導體特性、及表 2 及表 3 之溶解性試驗結果，可確認本發明之場效電晶體在大氣中安定地運作，半導體特性亦高，且製作半導體層時不需特別設備等之真空蒸鍍法，可藉由被覆法等簡單且低成本予以製作。

此外，藉由比較實施例 1 及 5、及實施例 2 及 6，可知於製作本發明電晶體之過程中所進行的熱處理，就載體移動度而言以製作半導體膜，且使電極藉由蒸鍍處理予以形成後進行者更佳。

另外，可知於使用戊省衍生物等之習知有機場效電晶體中，半導體層所使用的化合物藉由大氣中之濕氣等而進行分解，會有在大氣中之安定性的問題。而且，可知以各實施例所製作的本發明電晶體，於第 10 日後再測定半導體特性時，具有與最初同等之值，即使於大氣中仍具有充分的安定性。因此，本發明之場效電晶體係為極有用者。

實施例 12～22

（半導體層之熱處理效果試驗）

藉由使以上述合成例 2 所得的表 1 之化合物 No.16 溶解於氯仿中，調製含有 1.0wt%該化合物之本發明半導體裝置作成用油墨。使約 10 微升所得的油墨滴於附有 200nm 之 SiO_2 熱氧化膜的 n-摻雜劑矽晶圓（面電阻 $0.02\Omega\cdot\text{cm}$ 以下）後，以 3000～4500rpm 進行旋轉被覆 20～30 秒，與上述實施例 1 相同地形成半導體薄膜。

熱處理條件之不同處，係為觀察賦予電晶體性能之效果時，於形成半導體薄膜後及金之電極蒸鍍後的該 n-摻雜劑矽晶圓上各實施不同的熱處理後，各測定本發明場效電晶體之電荷移動度。而且，本發明之電晶體中所含的半導體薄膜，由於即使在大氣下仍具有充分的安定性，故熱處理可藉由在大氣下使該 n-摻雜劑矽晶圓在熱板上靜置 10 分鐘予以進行。結果如下述表 4 所示。而且，本試驗所使用的化合物 No.16 之熔點為 129-131℃，熱相轉移點在昇溫時之測定為 109℃與 128℃，降溫時之測定為 127℃與

99℃，各測定 2 個。

參照上述熱相轉移點之測定值，熱處理係在下述 5 種溫度下進行。

- 1) 沒有進行熱處理
- 2) 熱相轉移點之下限值以下的 80℃
- 3) 大約相當於熱相轉移點之下限值的 100℃
- 4) 在熱相轉移點範圍內之 120℃
- 5) 熔解開始溫度以上之 130℃

參考例 1 及 2

除使熱處理溫度為 130℃外，與實施例 16 及 14 相同地，製得參考例 1 及 2 之場效電晶體。該電晶體之電荷移動度的測定結果如下述表 4 所示。

〔 表 7 〕

表 4

	熱處理溫度 (°C)		電荷移動度 (cm^2/Vs)
	半導體膜形成後	電極蒸鍍後	
實施例 12	120	100	1.3~1.8
實施例 13	120	80	0.9~1.8
實施例 14	120	無	0.7~1.3
實施例 15	80	120	0.6~0.8
實施例 16	無	120	0.5~0.8
實施例 17	80	80	0.19~0.24
實施例 18	無	100	0.09~0.23
實施例 19	無	80	0.14~0.2
實施例 20	80	無	0.12~0.2
實施例 21	80	100	0.16~0.19
實施例 22	無	無	0.08~0.17
參考例 1	無	130	沒有運作
參考例 2	130	無	沒有運作

由表 4 可知，對在完全沒有熱處理之實施例 22 的電荷移動度為 $0.08 \sim 0.17 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 而言，在 80°C 或 100°C 以下實施熱處理之實施例 17~21 的電荷移動度為 $0.09 \sim 0.24 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ，進行熱處理者會有電荷移動度提高的傾向。另外，在任何製程中實施 120°C 之熱處理的實施例 12~16 之電荷移動度為 $0.5 \sim 1.8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ，係為極高值，以在適當的溫度下進行熱處理更佳。

另外，在 100°C 以下實施熱處理的實施例 17~22 之電荷移動度，與在 120°C 下實施熱處理的實施例 12~16 相比時，係為低值。

此外，在 130°C 下實施熱處理的參考例 1~2，不具場

效電晶體特性。

上述半導體層之熱處理效果試驗中所使用的化合物之示差熱分析（DSC），觀察昇溫時 109℃與 128℃之 2 個吸熱點，降溫時 127℃與 99℃之 2 個發熱點，此等之熱點即使同一試料重複測定時仍沒有變化。結果表示該化合物具有 2 個相轉移溫度，且低溫側之相轉移係由固體轉移至液晶狀態，高溫側係由液晶狀態轉移至熔融或熔解狀態。藉由該材料在 120℃下進行熱處理，變化成引起分子配列變化之液晶狀態，為採用適合於電荷移動之分子配列時，可考慮提高電荷移動度。此外，在熔解開始溫度以上之 130℃下實施熱處理的參考例 1 及 2，伴隨該化合物熔解，即使以目視觀察時會有薄膜自基板上流落的情形，不具電晶體特性。

由此等之結果可知，以適當選擇熱處理溫度為宜。

比較例 2

比較例 2 係進行以上述式（101）所示化合物之半導體特性試驗。

上述式（101）所示化合物對甲苯而言之溶解度，如上所述為 0.01 質量%以下，由於即使使用該溶液，仍不會形成薄膜且不具印刷特性，無法使用作為被覆型場效電晶體之半導體材料。因此，使用溶解度較甲苯更高、該化合物之溶解度為 0.02 質量%的氯仿作為有機溶劑，如下述試行製作半導體。

調製以上述式（101）所示化合物之氫仿懸浮液後，過濾分別不溶固體，製得濾液。該濾液中以上述式（101）所示化合物之溶解度為0.02質量%。

除使所得的濾液使用作為半導體裝置作成用油墨外，藉由與實施例1相同的操作，製得比較用場效電晶體。以目視觀察時，所得的電晶體沒有形成半導體層，惟為確認時，與實施例1相同地試行半導體特性測定。而且，使用所得的電晶體時，電流沒有流通下，不具作為半導體之性質。

由上述比較例2可知，由於上述式（101）之化合物對有機溶劑而言溶解性過低，藉由被覆製作電晶體係極為困難。對此而言，本發明之電晶體中所使用的上述式（1）之化合物，對有機溶劑而言之溶解性為充分高值，就使用作為被覆型場效電晶體之半導體材料而言極為適合。

〔產業上之利用價值〕

本發明藉由使用具有特定構造且對有機溶劑之溶解度高的化合物作為半導體材料，可藉由被覆或印刷等之方法予以作成，製得具有優異載體移動性之場效電晶體。

【圖式簡單說明】

〔第1圖〕係表示本發明之場效電晶體之構造形態例的簡略圖。

〔第2圖〕係為製造本發明之場效電晶體的一形態例

之製程簡略圖。

〔第 3 圖〕係為以實施例 1 所得的本發明場效電晶體之簡略圖。

【主要元件符號說明】

於第 1 圖～第 3 圖中相同名稱時，以相同的編號。

1：源極電極

2：半導體層

3：汲極電極

4：絕緣體層

5：閘電極

6：基板

7：保護層

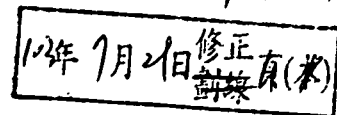
A：底部接觸型構造

B：頂端型接觸構造

C：作成有機單結晶之 FET 時所使用的較佳構造

D：頂端 & 底部接觸型電晶體之構造

E：具有縱型構造之 FET

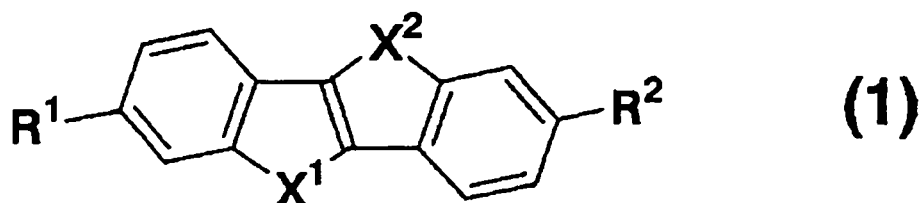


十、申請專利範圍

1. 一種場效電晶體，其特徵為使用含有以下述式

(1) 所示之化合物作為半導體材料，

[化 1]



(式 (1) 中， X^1 及 X^2 係各獨立表示硫原子、硒原子、碲原子； R^1 及 R^2 係各獨立表示未經取代或鹵取代 C1~C36 脂肪族烴基)。

2. 如申請專利範圍第 1 項之場效電晶體，其中式 (1) 之 X^1 及 X^2 係各獨立為硫原子或硒原子。

3. 如申請專利範圍第 1 項之場效電晶體，其中式 (1) 之 X^1 及 X^2 皆為硫原子。

4. 如申請專利範圍第 1 項之場效電晶體，其中式 (1) 之 R^1 及 R^2 係各獨立為未經取代或鹵取代 C2~C24 脂肪族烴基。

5. 如申請專利範圍第 1 項之場效電晶體，其中式 (1) 之 R^1 及 R^2 係各獨立為未經取代或鹵取代 C4~C20 脂肪族烴基。

6. 如申請專利範圍第 1 項之場效電晶體，其中式 (1) 之 R^1 及 R^2 係各獨立為未經取代之脂肪族烴基。

7. 如申請專利範圍第 6 項之場效電晶體，其中式 (1) 之 R^1 及 R^2 係各獨立為飽和脂肪族烴基。

8. 如申請專利範圍第 7 項之場效電晶體，其中式 (1) 之 R^1 及 R^2 係各獨立為直鏈脂肪族烴基。

9. 如申請專利範圍第 1 項之場效電晶體，其中具有在閘電極上所設置的絕緣體層上設置含有以式 (1) 所示之化合物的層，且在連接於該層之上方各設置源極及汲極之表層接觸型構造。

10. 如申請專利範圍第 1 項之場效電晶體，其中在具有絕緣層、藉其所隔離的閘電極及連接於該絕緣體層所設置的源極與汲極之底層接觸型構造之電極上，設置含有以式 (1) 所示化合物之層。

11. 如申請專利範圍第 9 項之場效電晶體，其中含有以式 (1) 所示之化合物的層，係以噴墨記錄方法予以設置。

12. 一種半導體裝置製作用油墨，其特徵為含有式 (1) 之化合物。

13. 一種場效電晶體之製造方法，其特徵為藉由在基板上塗佈如申請專利範圍第 12 項之半導體裝置製作用油墨、且予以乾燥，形成半導體層。

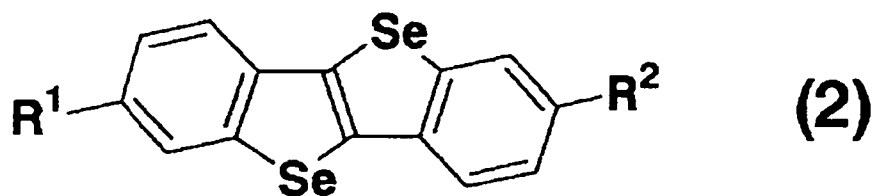
14. 如申請專利範圍第 13 項之場效電晶體之製造方法，其中塗佈係使用噴墨記錄方法予以進行。

15. 如申請專利範圍第 13 項之場效電晶體之製造方法，其中在大氣中形成半導體層。

16. 如申請專利範圍第 13 項之場效電晶體之製造方法，其中於形成半導體層後進行熱處理。

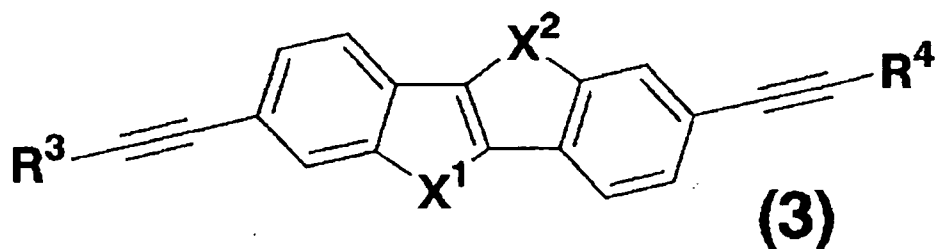
17. 如申請專利範圍第 16 項之場效電晶體之製造方法，其中熱處理溫度為 $40 \sim 120^{\circ}\text{C}$ 。

18. 一種場效電晶體，其特徵為使用以下述式 (2) 所示之化合物，作為半導體材料，
〔化 2〕



(式 (2) 中， R^1 及 R^2 係各獨立表示未經取代或鹵代 $C1 \sim C36$ 脂肪族烴基)。

19. 一種場效電晶體，其特徵為使用以下述式 (3) 所示之化合物，作為半導體材料，
〔化 3〕



(式 (3) 中， R^3 及 R^4 係各獨立表示未經取代或鹵代 $C1 \sim C34$ 脂肪族烴基； X^1 及 X^2 係各獨立表示硫原子、硒原子、碲原子)。

20. 如申請專利範圍第 1 項之場效電晶體，其中式 (1) 之 R^1 及 R^2 係各獨立為不飽和脂肪族烴基。

21. 如申請專利範圍第 1 項之場效電晶體，其中式 (1) 之 R^1 及 R^2 係各獨立為支鏈脂肪族烴基。

22. 如申請專利範圍第 18 項之場效電晶體，其中式 (2) 之 R^1 及 R^2 係各獨立為不飽和或支鏈脂肪族烴基。

23. 如申請專利範圍第 19 項之場效電晶體，其中式 (3) 之 R^3 及 R^4 係各獨立為不飽和或支鏈脂肪族烴基。

24. 如申請專利範圍第 1 項之場效電晶體，其中 R^1 及 R^2 係各獨立為未經取代 C1~C36 脂肪族烴基。

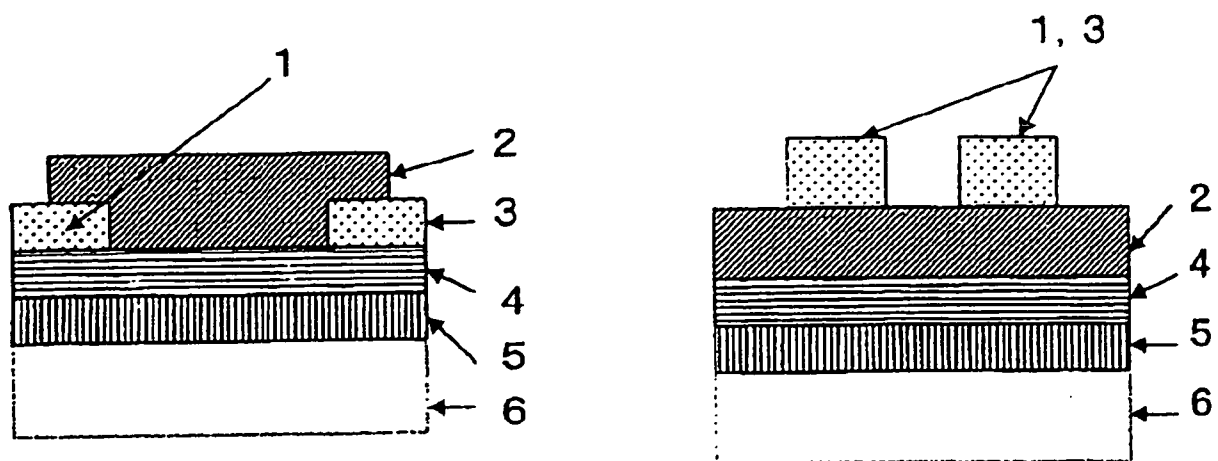
25. 如申請專利範圍第 1 項之場效電晶體，其中 R^1 及 R^2 係各獨立為未經取代 C4~C20 脂肪族烴基。

26. 如申請專利範圍第 1 項之場效電晶體，其中 R^1 及 R^2 係各獨立為未經取代 C4~C14 脂肪族烴基。

27. 如申請專利範圍第 1 項之場效電晶體，其中 R^1 及 R^2 係各為正 -C₈H₁₇ 基團。

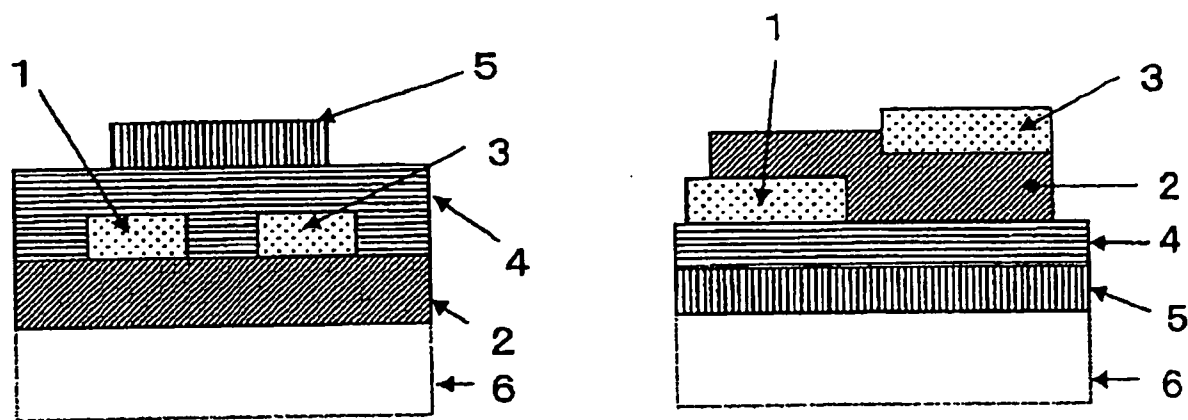
28. 如申請專利範圍第 1 項之場效電晶體，其中 R^1 及 R^2 係各為正 -C₁₂H₂₅ 基團。

第1圖



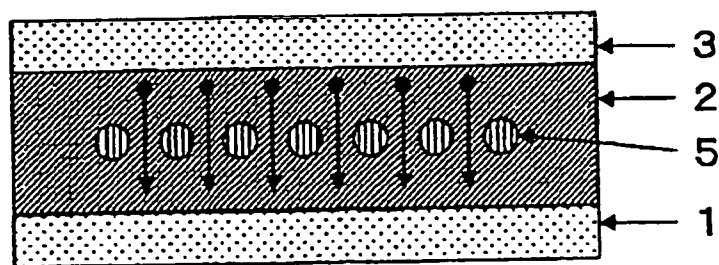
A

B



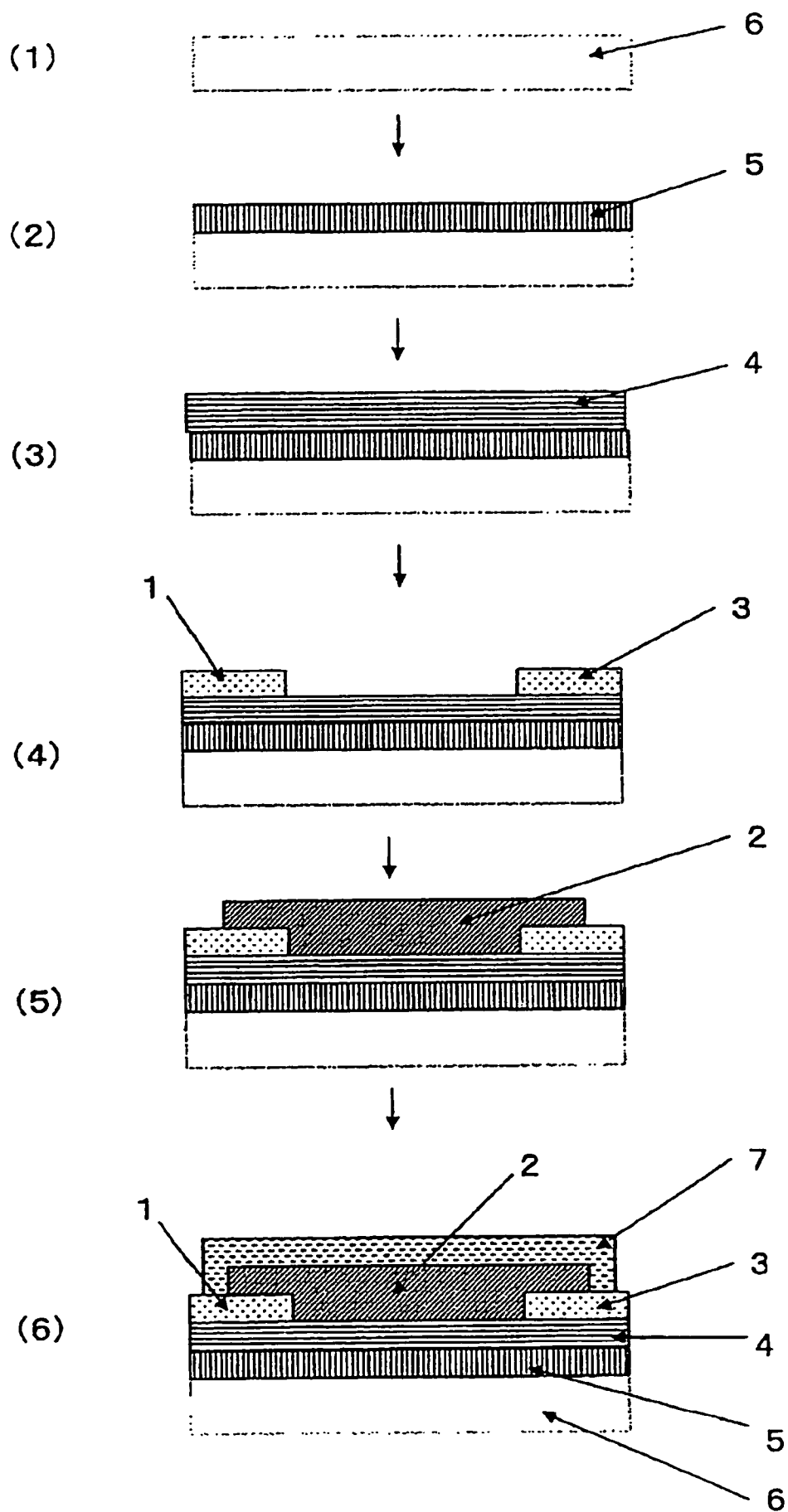
C

D



E

第2圖



第3圖

