

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： 97/23749

※ 申請日期： 97.6.25

※IPC 分類： C07D 311/78 (2006.01)
C07D 335/04 (2006.01)
H01L 51/30 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

用於電子裝置之以雜萘為主的半導體材料

HETEROPYRENE-BASED SEMICONDUCTOR MATERIALS FOR
ELECTRONIC DEVICES

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商柯達公司

EASTMAN KODAK COMPANY

代表人：(中文/英文)

馬克 G 波克伽帝

BOCCHETTI, MARK G.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國紐約州羅徹斯特市史谷特街343號

343 STATE STREET ROCHESTER, N.Y. 14650, U. S. A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 5 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 迪帕可 蘇可拉
SHUKLA, DEEPAK
2. 湯瑪士 R 威爾特
WELTER, THOMAS R.
3. 安 L 卡洛-李
CARROLL-LEE, ANN L.
4. 溫蒂 G 艾恩
AHEARN, WENDY G.
5. 道格拉斯 R 羅貝洛
ROBELLO, DOUGLAS R.

國 籍：(中文/英文)

1. 印度 INDIA
2. 美國 U.S.A.
3. 美國 U.S.A.
4. 美國 U.S.A.
5. 美國 U.S.A.

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：

1. 美國；2007年06月26日；11/768,262

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 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。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於雜芑化合物作為電子裝置(例如，電子裝置之薄膜電晶體)中之半導體材料之用途。本發明亦係關於製造該等電晶體及裝置之方法。

【先前技術】

薄膜電晶體(TFT)廣泛用作電子設備(例如，主動矩陣式液晶顯示器、智慧卡及多種其他電子裝置及其組件)中之開關元件。薄膜電晶體(TFT)為場效電晶體(FET)之實例。FET之最熟知實例為MOSFET(金屬氧化物半導體場效電晶體)，其為用於高速應用之現今習知之開關元件。目前，大部分薄膜裝置係使用非晶矽作為半導體製成。非晶矽為晶態矽之較廉價替代物。該事實對於在大面積應用中降低電晶體成本而言尤其重要。然而，非晶矽之應用侷限於低速裝置，因為其最大遷移率($0.5-1.0 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$)比晶態矽之最大遷移率小一千倍。

雖然對於在TFT中使用而言，非晶矽比高晶態矽價格低廉，但非晶矽仍具有其缺點。在製造電晶體之過程中，非晶矽之沈積需要成本相對較高之方法(諸如，電漿增強化學氣相沈積)及高溫(360°C)來達成足以滿足顯示器應用之電特徵。該等高加工溫度不允許使用由某些塑膠製成之基板來沈積，而該等塑膠可能希望被用於諸如可撓性顯示器之應用中。

在過去的十年裏，有機材料已作為用於TFT之半導體通

道中之無機材料(諸如非晶矽)的潛在替代物而受到關注。有機半導體材料易於加工，尤其彼等可溶於有機溶劑中之有機材料，且因此其能夠由諸如旋塗、浸塗及微接觸印刷之極廉價方法塗覆於大面積上。此外，有機材料可在較低溫度下沈積，為可撓性電子裝置開拓更廣範之基板材料，包括塑膠。因此，由有機材料製成之薄膜電晶體可視為用於塑膠電路或裝置之潛在關鍵技術，其中製造之容易性及/或適中之操作溫度為重要的考慮因素，及/或需要產物之機械可撓性。

在TFT中可使用有機半導體材料來在電子組件中提供開關元件及/或邏輯元件，其中許多需要遠遠超過 $0.01 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 之大遷移率及大於1000之電流通/斷比(current on/off ratio)(以下稱為"通/斷比(on/off ratio)")。具有該等性質之有機TFT能夠用於諸如顯示器之像素驅動器(pixel driver)、識別標籤(identification tag)、攜帶型電腦、呼叫器、交易車(transaction cart)中之記憶體元件、電子標籤(electronic sign)等之電子應用。

例如 Garnier 等人之標題為 "Thin-Layer Field-Effect Transistors with MIS Structure Whose Insulator and Semiconductors Are Made of Organic Materials" 之美國專利第 5,347,144 號中揭示在 TFT 中用作潛在半導體通道(semiconductor channel)之有機材料。

多種材料已視為有機半導體，其中最常見的為稠合并苯(acene)(諸如并四苯(tetracene)及并五苯(pentacene))、含噻

吩或萸單元之寡聚材料，及聚合材料(如區域規則性聚(3-烷基噻吩))。雖然聚合物可由溶液塗佈，但當與藉由高真空氣相沈積製備之良序薄膜相比時，裝置效能較差。

在并苯類別之有機半導體中，具有5個稠合苯環之并五苯為該類別之主要代表，且已報導以并五苯為主之電晶體之正電荷載流子遷移率(p型)高達 $3.3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Kelley, T. W.; Boardman, L. D.; Dunbar, T. D.; Muyres, D. V.; Pellerite, M.; Smith, T. P., *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 5877-5881)，通/斷電流比大於 10^8 (Knipp, D.; Street, R. A.; Völkel, A.; Ho, J., *J. Appl. Phys.* 2003, 93, 347-355)，且亞臨限電壓小於 0.5 V (Klauk, H.; Halik, M.; Zschieschang, U.; Schmid, G.; Radlik, W.; Weber, W., *J. Appl. Phys.* 2002, 92, 5259-5263)。該等值可比於或優於以非晶矽為主之裝置之該等值。

并五苯已在效能改良(尤其溶解性、組織錨固基團(anchoring group)及電子改質)探索中經廣泛探測且改良。已藉由向中心環添加不穩定狄爾斯-阿德耳反應加成物(Diels-Alder adduct)(美國專利公開案第2003/0136964 A1號)及藉由添加非不穩定增溶基團(2004年2月10日頒布之Anthony等人之美國專利第6,690,029號)達成并五苯之溶解性增強。該等及其他策略可增強并五苯之溶解性。然而，自無序溶液或氣相產生有序膜仍為一種挑戰。C. Nuckolls等人(*J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 15048-15050)認識到該難題且設法用甲氧基或羥基官能化并四苯之一端。意欲該

等不對稱置放之錨固基團經由氫鍵吸引力將分子組織在介電質表面上。關於不對稱型分子，可設想除氫鍵以外之其他類型之表面-分子相互作用。

已藉由(例如)用噻吩環置換兩個末端環改變并五苯結構之電子及化學性質(能帶隙、HOMO-LUMO能級、氧化勢)(J. G. Laquindanum, H. E. Katz, A. J. Lovinger, *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 664-672)。然而，在并苯之兩端置放噻吩不可避免會產生順式-反式混合物。另外，單端不對稱結構之獨特定向效應因對稱方法而受到損失。儘管如此，存在替代半導體材料可提供改良之若干區域。裝置架構、材料之選擇及基板粗糙度均影響裝置效能。在以并五苯為主之裝置中，該等變化部分歸因於存在數種多晶型(Mattheus, C. C.; de Wijs, G. A.; de Groot, R. A.; Palstra, T. T., *M. J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 6323-6330)。并五苯分子之排列或結構順序對各多晶型或結晶相而言不同，且該結構順序決定裝置之電子性質。并五苯所採用之結晶相係視形成晶體之方法及條件而定。可藉由暴露於諸如異丙醇、丙酮或乙醇之溶劑使并五苯之薄膜形式轉化為體相(bulk phase)。(例如參見，Gundlach等人，*Appl. Phys. Lett.*, 2000, 74(22) 3302)。

另外，并五苯之長期氧化及熱穩定性尚未知，以并五苯為主之半導體裝置之壽命亦未知。合成及純化之容易性為關於有機半導體之效用應考慮之另一因素。詳言之，可溶性物質可藉由再結晶或層析純化，該等技術為不可為如并

五苯之稠合并苯所用之熟知技術。使用溶液加工技術 (solution-processing technique) 構造裝置之能力為實現低成本製造方法之潛在關鍵。最後，很可能，特定應用可能需要多種具有一定範圍之物理及化學性質之有機半導體材料。

Oyamada 等人標題為 "Pyrene compound and, utilizing the same, light emitting transistor device and electroluminescence device" 之 WO 2006057325 中揭示用作發光電晶體裝置中之潛在半導體材料之芘。

雖然經噻吩基取代之芘已用作薄膜電晶體中之活性 p 型材料，但其展示 $0.0037 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 之低遷移率及極高臨限電壓 (Zhang 等人, *Chemical Communications*, 2005, 7, 755-757)。雖然經寡聚噻吩末端取代之芘之真空蒸鍍薄膜已在場效電晶體中用作活性層，但其僅展示 $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 之小電洞遷移率 (*Journal of Materials Chemistry* (2006), 16(24), 2380-2386)。

雖然已證明用 1-亞胺基氮氧化物芘 (1-imino nitroxide pyrene) 之氣相沈積膜製造之薄膜電晶體展示 p 型特徵，其中遷移率高達 $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ，但其展示 10^4 之較差電流通/斷比 (*Journal Am. Chem. Soc.* (2006), 128(40), 13058-13059)。此外，該化合物為使其化學不穩定之有機基團。

鑒於上文，吾人認識到對化學穩定且提供穩定且可重現之電特徵的新穎有機半導體存在需要。本發明揭示適用作有機半導體之雜芘化合物。本發明之化合物可可靠地製

備，視特定材料而定由梯度昇華及/或再結晶及/或層析有利地加以純化。

【發明內容】

本發明係關於雜芘化合物作為(例如)薄膜電晶體中之半導體材料之用途。

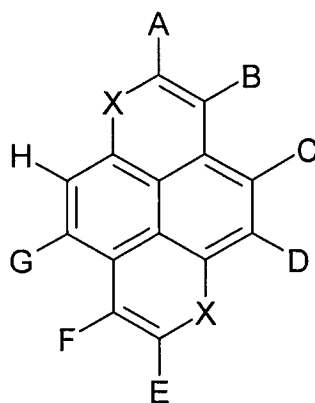
在一實施例中，本發明係關於1,6-雜芘化合物在p通道半導體膜中之用途，其中該化合物中1及6位處存在之兩個雜原子係選自由氧及硫組成之群，其中雜芘核上之任何位置可視情況經取代，該等取代基中之任兩者可組合為飽和環、不飽和環或芳族稠環。

呈膜形式之該等膜能夠使半導體膜展現適用場效電子遷移率及適用相關性質。該等半導體膜亦能夠提供至少 10^5 範圍內之裝置通/斷比。

本發明之另一態樣為該等p通道半導體膜在有機薄膜電晶體中之用途，各該電晶體進一步包含連接於p通道半導體膜之間隔開之第一與第二接觸構件。第三接觸構件可與該第一與該第二接觸構件間隔開且適於藉助於施加於該第三接觸構件之電壓控制在第一與第二接觸構件之間穿過該膜之電流。第一、第二及第三接觸構件可對應於場效電晶體中之汲電極、源電極及閘電極。

本發明之另一態樣係針對一種較佳藉由將p通道半導體膜昇華或溶液相沈積於基板上來製造薄膜半導體或電晶體之方法，其中在沈積過程中，基板溫度較佳在不超過 250°C 之溫度下。

在一特定實施例中，本發明係針對一種物品，其在薄膜電晶體中包含包括雜芘化合物之有機半導體材料之薄膜。在本發明之一實施例中，有機半導體材料包含由如下結構I表示之雜芘化合物：



I

其中在結構I中：X各自獨立地選自O或S，且A、B、C、D、E、F、G及H獨立地為氫或符合薄膜中化合物之有效半導體性質之取代基，且其中取代基A、B、C、D、E、F、G及H中之任兩者可視情況形成稠合於雜芘部分之非芳族環，且其中A與B及/或E與F可視情況形成稠合於雜芘部分之芳族環。

如本文中所使用，術語"雜芘核"或"雜芘部分"係指結構I、II或III之化合物，其中取代基A、B、C、D、E、F、G及H係經未指定之鍵或化合價置換。

使用該等化合物可改良半導體膜之穩定性或溶解性質、成膜特徵或半導體膜之可加工性。另外，本發明之雜芘化合物允許在末端環上容易地引入多種效能改進末端取代基A及E基團。另外，末端取代基A及E可含有促進與介電質

或導體表面之相互作用，使得能夠分子內組織化，增強於合意塗佈溶劑中之溶解度或賦予最終裝置增強之穩定性的附加官能基。

本發明亦係針對一種製造薄膜半導體裝置之方法，該方法包含以下步驟，未必按以下順序進行：(a)在基板上沈積包含雜芘化合物之有機半導體材料薄膜，以使得該有機半導體材料薄膜展現大於 $0.01 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 之p型場效遷移率；(b)形成間隔開之源電極與汲電極，其中該源電極與該汲電極係由該p型半導體膜分隔開且與該p型半導體膜電連接；及(c)形成與該有機半導體材料間隔開之閘電極。

較佳藉由昇華或藉由溶液相沈積使化合物沈積於基板上，其中在沈積過程中，基板具有不超過 250°C 、較佳不超過 100°C 之溫度。

如本文中所使用，"一"或"該"與"至少一個"可互換使用，意謂"一或多個"所修飾之元件。

如本文中所使用，關於包含薄膜半導體之電子組件中之層的術語"上"、"上方"及"下"及其類似術語通常指示支撐物或基板上該等層之順序，但不一定指示該等層直接相鄰或不存在中間層。

除非另外特別說明，否則術語"經取代"或"取代基"之使用意謂除氫之外的任何基團或原子。另外，當使用術語基團或取代基時，意謂當取代基含有可取代氫時，其亦不僅意欲涵蓋取代基之未經取代形式，而且亦意欲涵蓋可進一步經任何取代基、一或多個基團取代(至多最大可能的數

目)之程度的形式，只要取代基不破壞半導體效用所需之性質。必要時，取代基可自身經可接受之取代基進一步取代一或多次。舉例而言，烷基或烷氧基可經一或多個氟原子取代。當化合物具有兩個或兩個以上取代基時，除非另有規定，否則取代基可聯接在一起以形成呈取代基之間的橋或稠合於雜芑核之環形式的可選脂族、不飽和或芳族環。

【實施方式】

當結合以下描述及圖式時，本發明之上述及其他目標、特徵及優點將變得更為明顯，在以下描述及圖式中，可能時使用相同參考數字來指定各圖中共有之相同或類似特徵。

本發明半導體薄膜材料適用於(例如)薄膜電晶體及其類似物中。圖1及2中展示典型有機薄膜電晶體之橫截面視圖，其中圖1說明典型底接點組態且圖2說明典型頂接點組態。

圖1及圖2中之各薄膜電晶體(TFT)含有源電極20、汲電極30、閘電極44、閘極介電質56、基板28及本發明中所使用之使源電極20與汲電極30連接之呈膜形式的半導體70，該半導體包含選自本文中所述之以含有末端噻吩基團之稠合雜芑為主的化合物類別的化合物。

當TFT以累積模式(accumulation mode)操作時，主要在100埃(Angstrom)半導體-介電質界面內之薄通道區中，自源電極20注入半導體70中之電荷可遷移且電流自源電極流

向汲電極。參見 A. Dodabalapur, L. Torsi, H. E. Katz, *Science* 1995, 268, 270。在圖1之組態中，僅需要將電荷自源電極20橫向注入來形成通道。在不存在閘極場之情況下，該通道理想地幾乎無電荷載流子，因此理想地不存在源極-汲極導電。

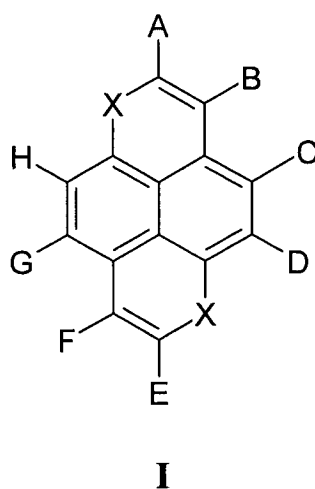
斷開電流係定義為當未有意藉由施加閘極電壓將電荷注入通道中時，源電極20與汲電極30之間流動的電流。對於諸如對許多有機半導體而言典型之p通道累積模式TFT而言，當閘極-源極電壓比稱為臨限電壓之特定電壓正時，發生斷開行為。參見 Sze, *Semiconductor Devices-Physics and Technology*, John Wiley & Sons (1981)，第438-443頁。接通電流係定義為當已藉由施加適當電壓於閘電極44在通道中有意累積電荷載流子且通道導電時，源電極20與汲電極30之間流動的電流。對於p通道累積模式TFT而言，當閘極-源極電壓比臨限電壓負時，產生接通電流。此確保當閘極連同源極一起保持接地時，裝置處於斷開模式。通與斷之間的切換係藉由施加及移除自閘電極44穿過閘極介電質56至半導體-介電質界面之電場來實現，從而有效使電容器充電。

根據本發明，本發明中所使用之有機半導體材料在周圍條件下可展現高效能而無需特殊化學下層。

包含如本文中所述之雜芘化合物之本發明的半導體膜能夠展現大於 $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 且較佳大於 $0.001 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 之p型場效遷移率。

另外，本發明中所使用之半導體膜能夠提供至少 10^2 、有利地至少 10^5 之通/斷比。通/斷比為當閘極電壓自 5 V 變化至 -50 V 且採用二氧化矽閘極介電質時，最大汲極電流與最小汲極電流之比率。

如上所指示，本發明係針對一種物品，其包含有機半導體材料薄膜，該材料包含由如下結構 I 表示之雜芘化合物：



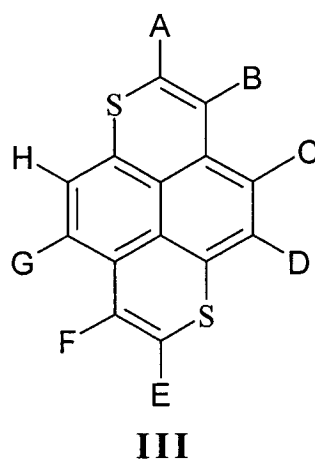
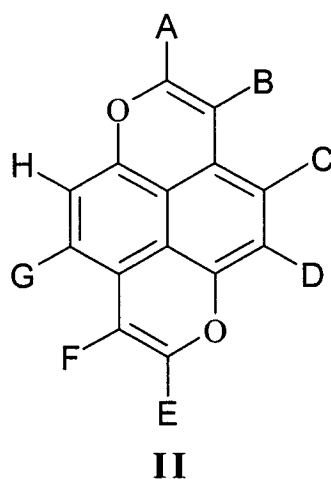
其中在結構 I 中：X 各自獨立地選自 O 或 S，且 A、B、C、D、E、F、G 及 H 獨立地為氫或符合薄膜中化合物之有效半導體性質之取代基，且其中取代基 A、B、C、D、E、F、G 及 H 中之任兩者可視情況形成稠合於雜芘部分之非芳族環，且其中 A 與 B 及 / 或 E 與 F 可視情況形成稠合於雜芘部分之芳族環。

取代基 A、B、C、D、E、F、G 及 H 較佳經選擇以與取代基全部為氫之化合物相比，不會不利地影響而是改良化合物之有效性質。所有取代基 A、B、C、D、E、F、G 及 H 更佳獨立地選自氫及含有 1 至 12 個碳原子、較佳 1 至 6 個碳原

子之有機基團，該等基團可含有諸如氧、硫、氮、磷或氟之其他原子，但較佳為推電子基。

在一較佳實施例中，X各自獨立地選自O或S，且A、B、C、D、E、F、G及H各自為氫或經取代或未經取代之烷基或芳基或烷基芳基取代基，且其中視情況任何兩個呈組合形式之取代基可形成一或多個環烷基環及/或A與B及/或D與F中之任兩者可視情況形成稠合苯并環。

兩個較佳實施例分別由結構II及III描述。



其中(對任一結構II及III而言)：A、B、C、D、E、F、G及H各自獨立地為氫或如結構I中之取代基，且其中取代基可形成如結構I中之一或多個環。

在結構I、II及III之較佳實施例中，取代基B、C、D、F、G及H獨立地為氫或經取代或未經取代之烷基或芳基取代基，且取代基A及E為如結構I中之有機取代基。

在結構I、II及II之另一較佳實施例中，取代基C、D、G及H為氫且A、B、E及F獨立地為取代基，其中取代基A與B及/或取代基E與F可形成一或多個各環具有5至7個碳原子之芳族或非芳族稠環。

在其他較佳實施例中，取代基A、B、C、D、E、F、G及H可獨立地選自氫及各種有機取代基或基團。在一較佳實施例中，該等基團(尤其A、B、E及F，更尤其A及E)可含有含氧有機取代基及/或含碳取代基。較佳含氧取代基包括經取代或未經取代之烷氧基、芳氧基、烷羰基($-\text{C}(=\text{O})\text{R}$)、芳羰基($-\text{C}(=\text{O})\text{Ar}$)、烷氧羰基($-\text{C}(=\text{O})\text{OR}$)、芳氧羰基($-\text{C}(=\text{O})\text{OAr}$)。較佳含碳取代基包括具有1-20個碳之烷基、具有1-20個碳之環烷基、具有6-20個碳之芳基、具有6-20個碳之烷芳基及具有至少一個雜原子及2-20個碳之雜環基；所有均經取代或未經取代。其他較佳含氧有機取代基包括烷基芳基或烷基酮($-\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{R}$)或($-\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{Ar}$)，所有均經取代或未經取代。其他合適A、B、C、D、E、F、G及H(尤其A、B、E及F取代基且更尤其A及E)可包括(但不限於)鹵素；氰基($-\text{CN}$)；羥基、胺基、烷基胺基、氰基、硝基、羧基、胺基羰基、磺醯胺基、胺磺醯基、磺酸基、磺酸酯基或烷基銨。此外，以下A、B、C、D、E、F、G及H之組中之任何兩個成員，尤其兩個最相鄰基團可聯接

以形成脂族或不飽和稠環(包括橋接取代基之環)，且A、B、E及F可視情況為芳族稠環，其限制條件為任何環之形成不會過度干擾包含本發明化合物之半導體薄膜的功能。

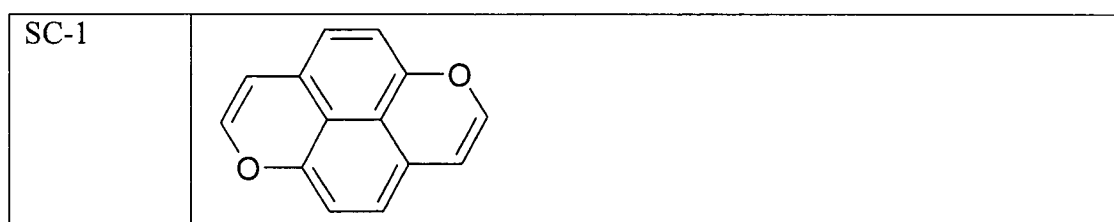
任何所提及之基團上之取代基的實例可包括已知取代基，諸如：氯、氟、溴、碘；羥基；烷氧基，尤其"低碳烷基"(亦即，具有1至12個碳原子，例如，甲氧基、乙氧基)；經取代或未經取代之烷基，尤其低碳烷基(例如，甲基、三氟甲基)；硫烷基(例如，甲硫基或乙硫基)，尤其任一具有1至12個碳原子之硫烷基；經取代或未經取代之烯基，較佳具有2至12個碳原子(例如，乙烯基、丙烯基或丁烯基)；經取代及未經取代之芳基，尤其具有6至20個碳原子之芳基(例如，苯基)；及經取代或未經取代之雜芳基，尤其具有含有1至3個選自N、O或S之雜原子之5或6員環的雜芳基(例如，吡啶基、噻吩基、呋喃基、吡咯基)；酸基團或酸鹽基團；該等基團諸如羥基、胺基、烷基胺基、氰基、硝基、羧基、羧酸酯基、醯基、烷氧基羰基、胺基羰基、磺醯胺基、胺磺醯基、磺酸基、磺酸酯基或烷基銨；及此項技術中已知之其他基團。另外，關於任何烷基或伸烷基，應瞭解該等基團可為支鏈或非支鏈且包括環結構。

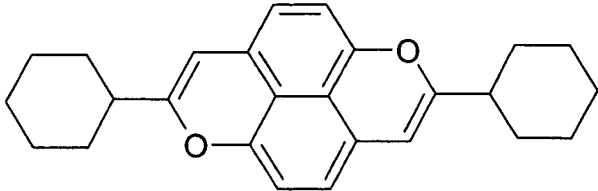
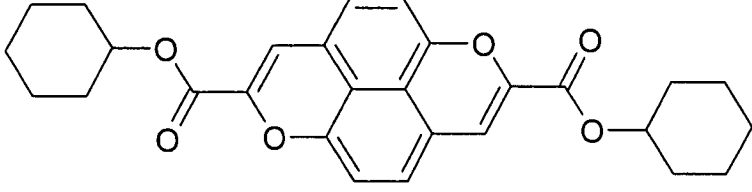
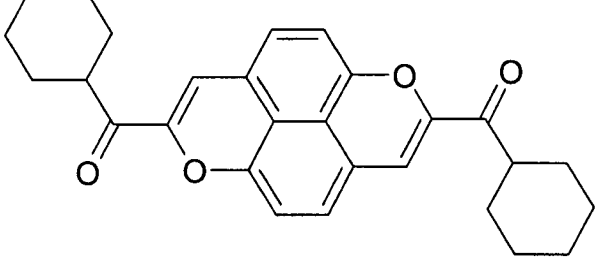
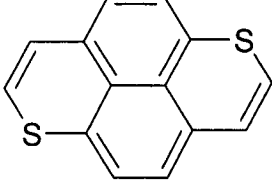
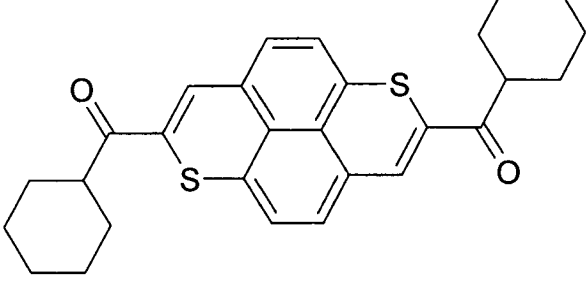
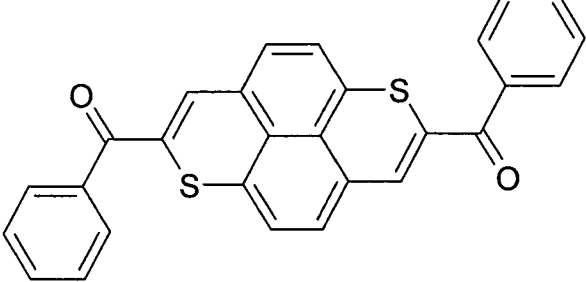
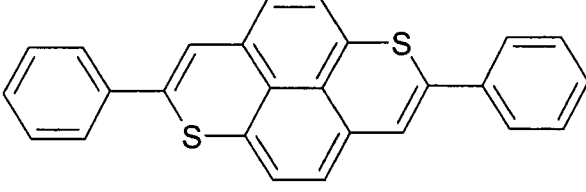
關於本文中結構I、II或III中任一者中之取代基所提及之任何烷基的其他實例為甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第三丁基、戊基、己基、辛基、2-乙基己基及其同類基團(congener)。烷基或其他有機基團較佳具有1至12個碳原子，更佳1至8個碳原子，最佳1至4個碳原子，

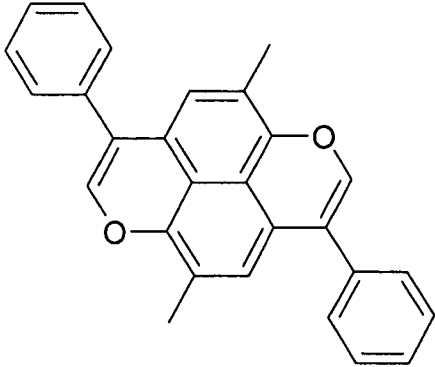
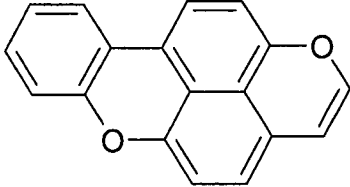
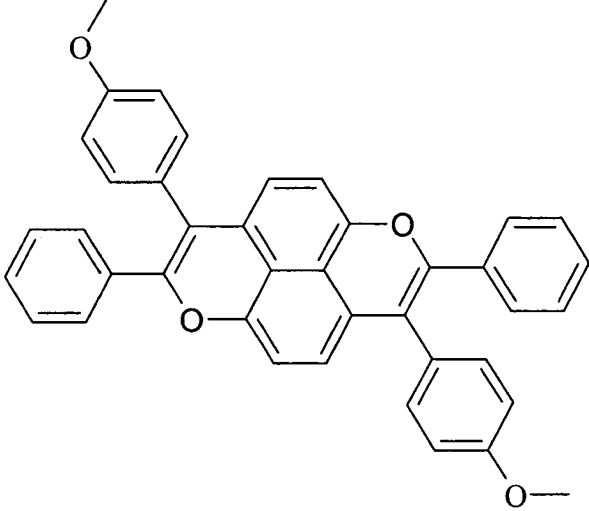
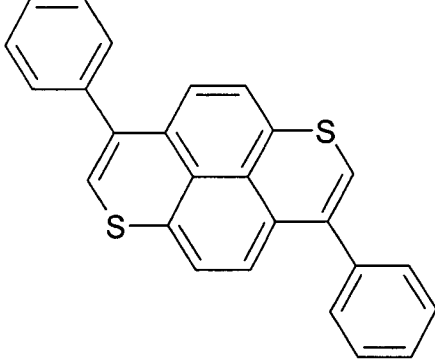
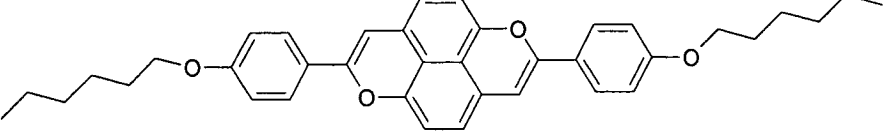
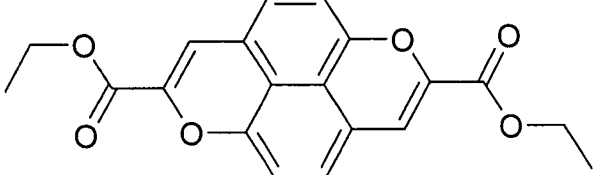
且意欲包括支鏈或直鏈基團。烯基(例如)可為乙烯基、1-丙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基及其同類基團。炔基(例如)可為乙炔基、1-丙炔基、1-丁炔基及其同類基團。芳基(例如)可為苯基、萘基、苯乙烯基及其同類基團。芳基烷基(例如)可為苄基、苯乙基及其同類基團。

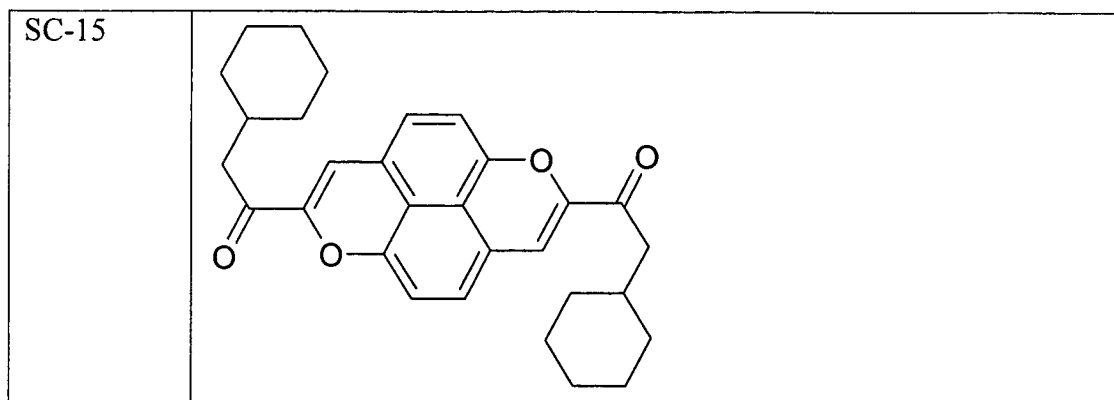
當本文中提及推電子基時，其可由 L.P. Hammett 於 *Physical Organic Chemistry*(McGraw-Hill Book Co., NY, 1940) 中所述之 Hammett 取代基常數 (Hammett substituent constant, σ_p , σ_m) 或由 R. W. Taft 於 *Steric Effects in Organic Chemistry*(Wiley and Sons, NY, 1956) 中及其他標準有機教科書中所定義之 Taft 極性取代基常數 (Taft polar substituent constant, σ_i) 來說明或評估。雖然後續研究已擴展且改進原始概念及資料，但出於預測及相關性目的， σ_p 之標準設定可廣泛於化學文獻中獲得，如例如於 C. Hansch 等人，*J. Med. Chem.*, 17, 1207 (1973) 中。較佳地，推電子基具有小於 0、更佳小於 -0.05、最佳小於 -0.1 之 σ_p 或 σ_m 。 σ_p 值可用於說明本發明之結構，如本文中之結構 I、II 或 III 中之基團的推電子性質。

適用雜芑化合物及衍生物之特定說明性實例由下列式展示：



SC-2	
SC-3	
SC-4	
SC-5	
SC-6	
SC-7	
SC-8	

SC-9	 <chem>Cc1c2c(c3cc4ccccc4cc3c2c1Cc1ccccc1)Oc1ccccc1</chem>
SC-10	 <chem>O=C1C=CC2=C(C=C1)OC(=O)C2</chem>
SC-11	 <chem>COc1ccc(cc1)C2=C(C(=C3C=C(C(=C2)OC(=C3)C4=CC=CC=C4)C5=CC=CC=C5)C6=CC=CC=C6)C7=CC=C(C=C7)OC</chem>
SC-12	 <chem>c1ccc(cc1)C2=C(C(=C3C=C(C(=C2)SC(=C3)C4=CC=CC=C4)C5=CC=CC=C5)C6=CC=CC=C6)C7=CC=C(C=C7)S</chem>
SC-13	 <chem>CCOC(=O)C1=CC=C(C=C1)C2=C(C(=C3C=C(C(=C2)OC(=C3)C4=CC=CC=C4)C5=CC=CC=C5)C6=CC=CC=C6)C7=CC=C(C=C7)OC</chem>
SC-14	 <chem>CCOC(=O)C1=CC=C(C=C1)C2=C(C(=C3C=C(C(=C2)OC(=C3)C4=CC=CC=C4)C5=CC=CC=C5)C6=CC=CC=C6)C7=CC=C(C=C7)OC</chem>



本發明中所使用之化合物可藉由文獻中所揭示之方法或由熟習此項技術者可用之標準有機化學技術製備。Buisson及Demerseman報導1,6-二氧雜芘之合成(*Journal of Heterocyclic Chemistry* (1990), 27(7), 2213-14)。隨後Mortensen等人描述改良之程序(*Acta Chemica Scandinavica* (1997), 51(6/7) 807-809)。Christensen及其同事亦記錄多種1,6-二氧雜芘衍生物之製備(*Journal of Organic Chemistry* (1991), 56, 7055-7058)。化學文獻中已詳細記錄1,6-二硫雜芘之合成；值得注意之稿件為Morita等人之稿件，其中製備母化合物與碘化衍生物(*Bulletin of the Chemical Society of Japan* (2003), 76(1), 205-206)。

本發明之另一態樣係關於製造半導體組件及合併有該等組件之電子裝置之方法。在一實施例中，提供基板且可將如上所述之半導體材料層塗覆於該基板上，由該層製造電接點。確切方法順序係由所要半導體組件之結構決定。因此，在製造有機場效電晶體過程中，例如，首先可將閘電極沉積於可撓性基板(例如，有機聚合物膜)上，隨後可用介電質使該閘電極絕緣，接著可將源電極及汲電極及半導

體材料層塗覆於頂部。該電晶體之結構及因此其製造順序可以熟習此項技術者已知之習用方式改變。或者，因此，可首先沈積閘電極，接著沈積閘極介電質，隨後可塗覆有機半導體，且最後可在半導體層上沈積源電極及汲電極之接點。第三種結構可首先沈積源電極及汲電極，隨後沈積有機半導體，同時在頂部沈積介電質及閘電極。

在本發明之又一實施例中，源極、汲極及閘極所有均可位於共同基板上且閘極介電質可封閉閘電極以使閘電極與源電極及汲電極電絕緣，且可使半導體層定位於源極、汲極及介電質上方。

熟習此項技術者將認識到，在薄膜電晶體之上述組件之間可構造其他結構及/或可插入中間表面改質層。

在製造、測試及/或使用過程中，可使用支撐物來支撐TFT。熟習此項技術者應瞭解，經選擇用於商業實施例之支撐物可與經選擇用於測試或篩選各種實施例之支撐物不同。在一些實施例中，支撐物不向TFT提供任何必要的電功能。該類型之支撐物在本文獻中稱為"非參與支撐物(non-participating support)"。適用材料可包括有機或無機材料。舉例而言，支撐物可包含無機玻璃、陶瓷箔、聚合材料、填充聚合材料、經塗佈金屬箔、丙烯酸樹脂、環氧樹脂、聚醯胺、聚碳酸酯、聚醯亞胺、聚酮、聚(氧基-1,4-伸苯基氧基-1,4-伸苯基羰基-1,4-伸苯基)(有時稱為聚(醚醚酮)或PEEK)、聚降冰片烯、聚苯醚、聚(萘二甲酸乙二酯)(PEN)、聚(對苯二甲酸乙二酯)(PET)、聚(苯硫

醚)(PPS)及纖維增強塑膠(FRP)。

在本發明之一些實施例中使用可撓性支撐物。其使得可連續之輥軋加工，從而提供優於平面及/或剛性支撐物之規模經濟及製造經濟。所選之可撓性支撐物較佳能夠使用如由徒手之小力纏繞包圍直徑小於50 cm、更佳直徑為25 cm、最佳直徑為10 cm之圓柱圓周，而無扭曲或破裂。較佳可撓性支撐物可自行捲起。

在本發明之一些實施例中，支撐物為可選的。舉例而言，在如圖2中之頂部構造中，當閘電極44及/或閘極介電質56向所得TFT之預定用途提供足夠支撐時，不需要支撐物。另外，可將該支撐物與臨時支撐物組合。在該實施例中，諸如當出於臨時目的(例如，製造、運輸、測試及/或儲存)需要支撐物時，可將支撐物可拆卸附著於或機械固定於該支撐物。舉例而言，可將可撓性聚合支撐物附著於剛性玻璃支撐物，該剛性玻璃支撐物可移除。

閘電極可為任何適用導電材料。此項技術中已知之多種閘極材料亦為合適的，包括金屬、簡并摻雜半導體(degenerately doped semiconductor)、導電聚合物及諸如碳墨或銀-環氧樹脂之可印刷材料。舉例而言，閘電極可包含摻雜矽或諸如鋁、鉻、金、銀、鎳、鈮、鉑、鈹及鈦之金屬。亦可使用導電性聚合物，例如聚苯胺、聚(3,4-伸乙二氧基噻吩)/聚(苯乙烯磺酸酯)(PEDOT:PSS)。另外，該等材料之合金、組合及多層可適用。

在本發明之一些實施例中，同一材料即可提供閘電極功

能且亦可提供支撐物之支撐功能。舉例而言，摻雜矽可充當閘電極且支撐TFT。

閘極介電質係提供於閘電極上。該閘極介電質使閘電極與TFT裝置之其餘部分電絕緣。因此，該閘極介電質包含電絕緣材料。閘極介電質應具有2以上、更佳5以上之介電常數。必要時，閘極介電質之介電常數亦可以極高，例如80至100或甚至更高。閘極介電質之適用材料可包含(例如)無機電絕緣材料。閘極介電質可包含聚合材料，諸如聚偏二氟乙烯(PVDF)、氰基纖維素、聚醯亞胺等。

適用於閘極介電質之材料之特定實例包括鋇酸鹽、鉭酸鹽、鈦酸鹽、鋁酸鹽、氧化鋁、氧化矽、氧化鉭、氧化鈦、氮化矽、鈦酸鋇、鈦酸鋇鋁、鈦酸鋇鋁、硒化鋅及硫化鋅。另外，該等實例之合金、組合及多層可用於閘極介電質。在該等材料中，氧化鋁、氧化矽及硒化鋅較佳。另外，諸如聚醯亞胺之聚合材料及絕緣體展現高介電常數。該等絕緣體論述於美國專利第5,981,970號中。

閘極介電質可以單獨層形式提供於TFT中或諸如藉由氧化閘極材料以形成閘極介電質而形成於閘極上。介電質層可包含具有不同介電常數之兩個或兩個以上層。

源電極及汲電極係由閘極介電質與閘電極分隔開，而有機半導體層可位於源電極及汲電極上方或下方。源電極及汲電極可為任何適用導電性材料。適用材料包括以上關於閘電極所述之大部分材料，例如鋁、鋇、鈣、鉻、金、銀、鎳、鈹、鉑、鈦、聚苯胺、PEDOT:PSS、其他導電性

聚合物、其合金、其組合及其多層。

薄膜電極(例如，閘電極、源電極及汲電極)可由諸如物理氣相沈積(例如，熱蒸鍍、濺鍍)或噴墨印刷之任何適用方法提供。該等電極之圖案化可由諸如遮蔽罩法、加成光微影法、差減光微影法、印刷、微接觸印刷及圖案塗佈之已知方法實現。

如以上關於薄膜電晶體物品所述，可將有機半導體層提供於源電極及汲電極上方或下方。本發明亦提供一種積體電路，其包含由本文所述之方法製成之複數個TFT。使用以含有末端噻吩基團之稠合并苯為主之上述化合物製備的半導體材料能夠形成於任何合適基板上，該基板可包含支撐物及任何中間層，諸如介電質或絕緣體材料，包括此項技術中已知之材料。

製造本發明之較佳薄膜電晶體或積體電路之整個方法係在 250°C 、更佳低於 250°C 、甚至更佳低於 150°C 且最佳低於 100°C 之最大支撐物溫度以下或甚至在約室溫(25°C 至 70°C)之溫度下進行。溫度選擇一般而言視此項技術中已知之支撐物及加工溫度而定，只要具備本文中所含之本發明之知識。該等溫度遠低於傳統積體電路及半導體加工溫度，此使得能夠使用諸如可撓性聚合支撐物之多種相對廉價支撐物中之任一種。因此，本發明使得能夠生產含有機薄膜電晶體之相對廉價之積體電路，而其效能顯著改良。

本發明中所用之化合物可容易地加工且熱穩定達到其可蒸鍍之程度。該等化合物具有顯著的揮發性，從而必要

時，可容易地達成氣相沈積。該等化合物可藉由真空昇華或溶劑加工沈積於基板上，該溶劑加工包括浸塗、滴落澆鑄法(drop casting)、旋塗、刀塗。

亦可能藉由快速昇華方法沈積。一種該方法為將35毫托(mtorr)之真空施加於含有基板及容納粉末狀化合物之源容器之腔室，且將該容器加熱持續數分鐘直至該化合物昇華至基板上。最適用化合物通常形成良序膜，而非晶膜不太適用。

或者，例如，首先可將上述化合物溶解於溶劑中，隨後旋塗或印刷以沈積於基板上。

本發明中所用之半導體膜所適用之裝置尤其包括薄膜電晶體(TFT)，尤其有機場效薄膜電晶體(TFT)。該等膜亦可用於多種類型之具有有機p-n接面之裝置中，諸如Liu之US 2004,0021204 A1之第13至15頁所述之裝置。

TFT及其他裝置所適用之電子裝置包括(例如)更複雜電路，例如移位暫存器、積體電路、邏輯電路、智慧卡、記憶體裝置、射頻識別標籤、用於主動式矩陣顯示器之底板、主動矩陣式顯示器(例如，液晶或OLED)、太陽能電池、環式振盪器及諸如反相器電路之互補電路，例如與使用可用n型有機半導體材料製造之其他電晶體組合。在主動式矩陣顯示器中，可使用本發明之電晶體作為顯示器像素之電壓維持電路之一部分。在含有本發明之TFT之裝置中，該等TFT由此項技術已知之構件操作性連接。本發明進一步提供製造任何上述電子裝置之方法。因此，在包含

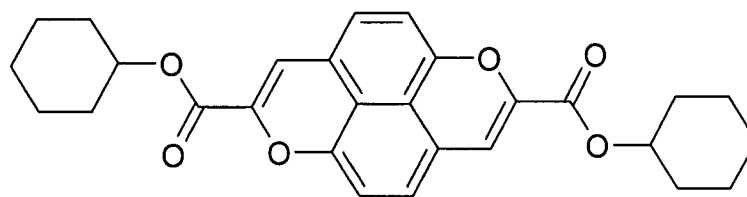
一或多個所述TFT之物品中實施本發明。本發明薄膜半導體材料因其半導體性質亦可用於其他裝置中，包括OLED及光伏打裝置(photovoltaic device)。

本發明之優點將由以下實例例示，該等實例意欲具有例示性。

A.材料：

如以上大體所述，本發明中所使用之化合物可由文獻中所揭示之方法或由熟習此項技術者可用之標準有機化學技術製備。

製備且測試以下含有環己基酯基團之1,6-二氧雜芘化合物(SC-3)。



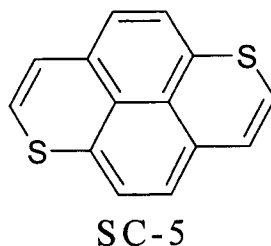
SC-3

SC-3之合成程序：

如下製備SC-3半導體化合物。將1,6-二氧雜芘-2,7-二甲酸乙酯(SC-15；CAS 193902-20-4；1.76 g，5.00 mmol)之溶液在環己醇(50 mL)中在濃硫酸(0.25 mL)存在下在160℃下攪拌7小時。將混合物冷卻至周圍溫度且用若干體積之二甲苯及二氯甲烷稀釋，接著添加2 mL三乙胺。在真空中濃縮整個混合物。添加數份二甲苯(3×200 mL)且在真空中蒸餾以移除殘餘環己醇。使所得粗物質流經矽膠，用二氯甲烷溶離以提供紅橙色固體(1.95 g，85%)。將該固體自丙

睛中再結晶以得到紅橙色固體(1.76 g, 76%)。該物質證明為層析均質的且呈現與其指定結構一致之光譜特徵。

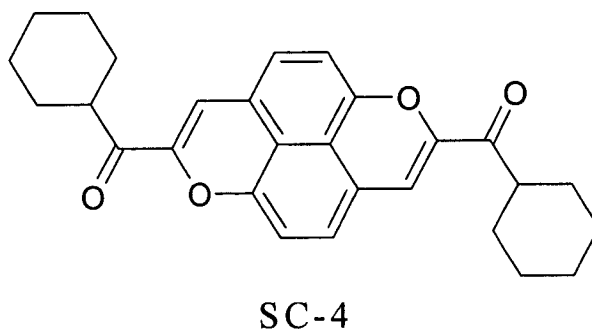
製備且測試以下1,6-二硫雜芘化合物(SC-5)。



SC-5之合成程序：

基本上使用 Morita 等人之方法(見上)製備 SC-5 半導體化合物 1,6-二硫雜芘。

製備以下含有末端酮基環己基之1,6-二氧雜芘化合物(SC-4)。

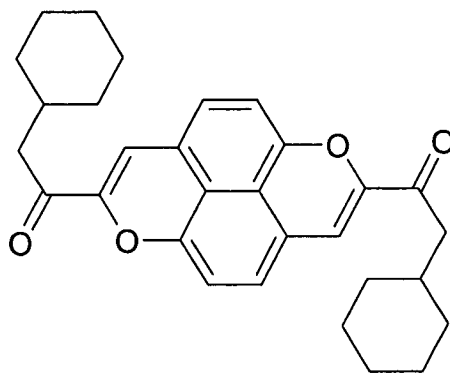


SC-4之合成程序：

如下製備 SC-4 半導體化合物。將 1,5-二羥基-萘-4,8-二甲醛(CAS 128038-46-0; 1.34 g, 6.2 mmol)、2-溴-1-環己基乙酮(CAS 56077-28-2; 3.67 g, 17.9 mmol)、碳酸鉍(8.0 g, 12 mmol)及 50 mL 四氫呋喃之混合物在氫氣下在 25℃ 下攪拌 4 天，隨後在回流下攪拌 18 小時。將反應混合物冷卻至 25℃，過濾且濃縮以沈積紅色糊狀物。將產物經管柱層

析純化，接著自甲苯與庚烷之混合物中再結晶以產生標題化合物。質譜及NMR波譜係與指定結構一致。

製備以下含有末端酮基甲基環己基之1,6-二氧雜芘化合物(SC-15)。



SC-15

SC-15之合成程序：

如下製備SC-15半導體化合物。將1,5-二羥基-萘-4,8-二甲醛(CAS 128038-46-0；1.28 g，5.9 mmol)、1-溴-3-環己基-2-丙酮(CAS 152757-52-3；3.72 g，17.0 mmol)、碳酸鉍(4.8 g，15 mmol)及50 mL四氫呋喃之混合物在氫氣下在25℃下攪拌4天，隨後在回流下攪拌18小時。將反應混合物冷卻至25℃，過濾且濃縮以沈積紅色固體。將產物經管柱層析純化，接著自甲苯與庚烷之混合物中再結晶以產生標題化合物。質譜及NMR波譜係與指定結構一致。

B.裝置製備

為測試本發明之各種材料之電特徵，通常使用頂接點幾何構造來製造場效電晶體。所用基板為重摻雜矽晶圓，其亦充當電晶體之閘極。閘極介電質為具有185 nm厚度之熱生長SiO₂層。

在熱蒸發器中經由真空沈積沈積雜芘活性層。對於大部分實驗而言，當基板溫度保持在 22°C 時，沈積速率為每秒0.1埃。雖然在一些實驗中活性層之厚度可變化，但通常為17-20 nm。經由遮蔽罩沈積厚度為50 nm之金接點。使通道寬度保持在650微米，而使通道長度在50微米與150微米之間變化。執行一些實驗以查看其他接點材料之效果。少數裝置以底接點幾何構造製造，其中先於活性材料沈積接點。

使各雜芘半導體材料薄膜蒸鍍於在充當閘電極之重摻雜n-Si上十八烷基三氯矽烷(OTS)處理之185 nm厚 SiO_2 介電質上。使用金頂部接點作為源極及汲極。在 5×10^{-7} 托之壓力及0.1埃/秒之速率下藉由真空昇華使經純化半導體材料SC-3沈積至如由石英晶體所量測20 nm之厚度。在沈積過程中，使基板保持在 22°C 之恆溫下。將樣品暴露於空氣中較短時間，隨後接著經由遮蔽罩使金(Au)源電極及汲電極沈積至50 nm之厚度。所製得之裝置具有650微米通道寬度，而通道長度在50-150微米範圍內變化。

C. 裝置之量測及分析

用HEWLETT-PACKARD HP 4145B參數分析儀執行所製造裝置之電表徵。除彼等意欲在空氣中測試裝置穩定性之量測外，對於所有量測，將探針量測台保持在正性氮氣環境中。除非研究對白光之敏感性，否則量測係在硫照明下執行。測試之前，使裝置暴露於空氣中。

對於各裝置而言，對於不同閘極電壓(V_g)值以源極-汲

極電壓 (V_d) 之函數形式量測汲極電流 (I_d)。對於大部分裝置，對於各所量測之閘極電壓將 V_d 自 0 掃描至 -50 V。該量測之閘極電壓通常以 10 V 之增量自 0 步進至 -50 V。在該等量測中，亦記錄閘極電流 (I_g) 以偵測流經裝置之任何漏電流。此外，對於各裝置而言，對於不同源極-汲極電壓值以閘極電壓之函數形式量測汲極電流。對於大部分裝置，對於各所量測之汲極電壓將 V_g 自 5 V 掃描至 -50 V，通常為 -30 V、-40 V 及 -50 V。

自資料中提取之參數包括場效遷移率 (μ)、臨限電壓 (V_{th})、亞臨限斜率 (S) 及所量測到汲極電流之 I_{on}/I_{off} 比。場效遷移率係取自 $V_d > V_g - V_{th}$ 之飽和區域。在該區域中，汲極電流由以下等式給出 (參見 Sze, *Semiconductor Devices-Physics and Technology*, John Wiley & Sons (1981))：

$$I_d = \frac{W}{2L} \mu C_{ox} (V_g - V_{th})^2$$

其中 W 及 L 分別為通道寬度及長度，且 C_{ox} 為氧化層之電容，其與氧化物厚度及材料之介電常數有關。鑒於該等式，飽和場效遷移率係取自擬合為 $\sqrt{I_d}$ 對 V_g 曲線之線性部分之直線。臨限電壓 V_{th} 為該直線擬合之 x 截距。遷移率亦可取自 $V_d \leq V_g - V_{th}$ 之線性區域。此處汲極電流係由如下等式給出 (參見 Sze, *Semiconductor Devices-Physics and Technology*, John Wiley & Sons (1981))：

$$I_d = \frac{W}{L} \mu C_{ox} \left[V_d (V_g - V_{th}) - \frac{V_d^2}{2} \right]$$

對於該等實驗，不提取線性能譜中之遷移率，因為該參

數極受接點處之任何注入問題影響。低 V_d 下 I_d 對 V_d 曲線之非線性指示裝置之效能受接點之電荷注入限制。為獲得更獨立於給定裝置之接點缺陷之結果，提取飽和遷移率而非線性遷移率作為裝置效能之特徵參數。

繪製與閘極電壓有關之汲極電流之對數。取自 $\log I_d$ 曲線之參數包括 I_{on}/I_{off} 比及亞臨限斜率(S)。 I_{on}/I_{off} 比僅為最大與最小汲極電流之比率，且S為汲極電流增大(亦即，裝置處於開啟狀態)之區域中 I_d 曲線斜率之倒數。

D. 結果

以下實例例示包含本發明之雜芘之有機薄膜電晶體裝置起具有適用遷移率及通/斷比之p通道半導體材料之作用。所計算之飽和區中之遷移率係介於 $0.001 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 與 $0.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 之間，而通/斷比為 10^4 至 10^5 。除改良效能外，裝置亦展示極佳重現性。

實例 1

該實例例示由化合物SC-3製成之p型TFT裝置。使用具有厚度為185 nm之熱生長 SiO_2 層之重摻雜矽晶圓作為基板。在piranah溶液中清洗晶圓10分鐘，接著在UV/臭氧腔室中暴露6分鐘。隨後用在濕度受控環境下由庚烷溶液製成之十八烷基三氯矽烷(OTS)之自組裝單層處理經清洗表面。量測水接觸角及層厚度以確保經處理表面之品質。具有良好品質OTS層之表面具有 $>90^\circ$ 之水接觸角及由橢圓光度法測定在 $27\text{\AA}$ 至 $35\text{\AA}$ 範圍內之厚度。

在 2×10^{-7} 托之壓力及0.1埃/秒之速率下藉由真空昇華使

經純化SC-3化合物沈積至如由石英晶體所量測17 nm之厚度。沈積過程中，使基板保持在22°C之恆溫下。將樣品暴露於空氣中較短時間，隨後接著經由遮蔽罩使Au源電極及汲電極沈積至50 nm之厚度。所製得之裝置具有650微米通道寬度，而通道長度在50微米至150微米範圍內變化。製備多個TFT且測試各沈積操作之4至12個TFT之代表樣品。

將裝置暴露於空氣中，隨後在氬氣氛中使用HEWLETT-PACKARD 4145B半導體參數分析儀量測。由 $(I_D)^{1/2}$ 對 V_G 曲線之斜率計算各電晶體之場效遷移率 μ 。可見飽和區域中平均遷移率為0.05 cm²/Vs。平均通-斷比為 1×10^4 ，且平均臨限電壓為15.1 V。以此方式量測所製備之裝置之飽和遷移率高達0.1 cm²/Vs。

實例2

該實例例示由SC-5化合物製成之p型TFT裝置。使用具有厚度為185 nm之熱生長SiO₂層之重摻雜矽晶圓作為基板。在piranah溶液中清洗晶圓10分鐘，接著在UV/臭氧腔室中暴露6分鐘。隨後用在濕度受控環境下由庚烷溶液製成之十八烷基三氯矽烷(OTS)之自組裝單層處理經清洗表面。量測水接觸角及層厚度以確保處理表面之品質。具有良好品質OTS層之表面具有>90°之水接觸角及由橢圓光度法測定在27Å至35Å範圍內之厚度。

在 2×10^{-7} 托之壓力及0.1埃/秒之速率下藉由真空昇華使經純化化合物SC-5沈積至如由石英晶體所量測17 nm之厚度。沈積過程中，使基板保持在22°C之恆溫下。將樣品暴

露於空氣中較短時間，隨後接著經由遮蔽罩使Au源電極及汲電極沈積至50 nm之厚度。所製得之裝置具有650微米通道寬度，而通道長度在50微米至150微米範圍內變化。製備多個TFT且測試各沈積操作之4至12個TFT之代表樣品。

將裝置暴露於空氣中，隨後在氬氣氛中使用HEWLETT-PACKARD 4145B半導體參數分析儀量測。由 $(I_D)^{1/2}$ 對 V_G 曲線之斜率計算各電晶體之場效遷移率 μ 。可見飽和區域中平均遷移率為 $0.002 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 。平均通-斷比為 1×10^5 ，且平均臨限電壓為17.1 V。以此方式量測所製備之裝置之飽和遷移率高達 $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 。

應瞭解，在該等實例中，吾人例示該新穎類別之材料之半導體性質。在以上實例中，吾人已清楚例示本發明之雜芘展現p型半導體特性且能夠傳遞電洞。在TFT應用中，能夠以大於 1×10^{-6} 之遷移率傳遞電荷之材料視為適用的。此外，活性電晶體材料之遷移率可藉由過程優化而優化至甚至更高之值。

實例3

該實例例示由SC-4化合物製成之p型TFT裝置。使用具有厚度為185 nm之熱生長 SiO_2 層之重摻雜矽晶圓作為基板。在piranah溶液中清洗晶圓10分鐘，接著在UV/臭氧腔室中暴露6分鐘。隨後用在濕度受控環境下由庚烷溶液製成之十八烷基三氯矽烷(OTS)之自組裝單層處理經清洗表面。量測水接觸角及層厚度以確保處理表面之品質。具有良好品質OTS層之表面具有 $>90^\circ$ 之水接觸角及由橢圓光度

法測定在27Å至35Å範圍內之厚度。

在 2×10^{-7} 托之壓力及0.5埃/秒之速率下藉由真空昇華使經純化化合物SC-4沈積至如由石英晶體所量測40 nm之厚度。沈積過程中，使基板保持在22°C之恆溫下。將樣品暴露於空氣中較短時間，隨後接著經由遮蔽罩使Au源電極及汲電極沈積至50 nm之厚度。所製得之裝置具有650微米通道寬度，而通道長度在50微米至150微米範圍內變化。製備多個TFT且測試各沈積操作之4至12個TFT之代表樣品。

將裝置暴露於空氣中，隨後在氬氣氛中使用HEWLETT-PACKARD 4145B半導體參數分析儀量測。由 $(I_D)^{1/2}$ 對 V_G 曲線之斜率計算各電晶體之場效遷移率 μ 。可見飽和區域中平均遷移率為 $0.25 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 。平均通-斷比為 1×10^6 ，且平均臨限電壓為-5.2 V。以此方式量測所製備之裝置之飽和遷移率高達 $0.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 。

【圖式簡單說明】

圖1說明具有底接點組態(bottom contact configuration)之典型有機薄膜電晶體之橫截面視圖；及

圖2說明具有頂接點組態(top contact configuration)之典型有機薄膜電晶體之橫截面視圖。

【主要元件符號說明】

20	源電極
28	基板
30	汲電極
44	閘電極

200909424

56

閘極介電質

70

半導體

五、中文發明摘要：

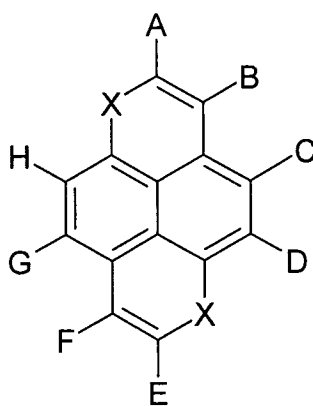
本發明揭示一種包含有機半導體薄膜材料之有機半導體材料薄層，其中該薄膜材料大體上包含雜芘化合物或衍生物。在一實施例中，薄膜電晶體包含該有機半導體材料之層。本發明進一步揭示一種較佳藉由相對低溫昇華或溶液相沈積於基板上來製造有機薄膜電晶體裝置之方法。

六、英文發明摘要：

A thin layer of organic semiconductor material comprising a comprising an organic semiconductor thin film material is disclosed in which the thin film material substantially comprises a heteropyrene compound or derivative. In one embodiment, a thin film transistor comprises a layer of the organic semiconductor material. Further disclosed is a process for fabricating an organic thin-film transistor device, preferably by relative low-temperature sublimation or solution-phase deposition onto a substrate.

十、申請專利範圍：

1. 一種物品，其包含包括 1,6-雜芘化合物之有機半導體材料薄膜，該 1,6-雜芘化合物在該化合物之 1、6 位處包含選自由氧及硫組成之群之雜原子，其中該化合物之雜芘芳族核上之任何位置可視情況經取代，該等取代基中之任兩者可組合為飽和環、不飽和環或芳族稠環。
2. 如請求項 1 之物品，其中該物品為包含介電層、閘電極、源電極及汲電極之薄膜場效電晶體，且其中該介電層、該閘電極、該有機半導體材料薄膜、該源電極及該汲電極呈任何順序，只要該閘電極及該有機半導體材料薄膜兩者皆接觸該介電層，且該源電極及該汲電極兩者皆接觸該有機半導體材料薄膜。
3. 如請求項 1 之物品，其中該有機半導體材料薄膜包含由如下結構 I 表示之雜芘化合物：



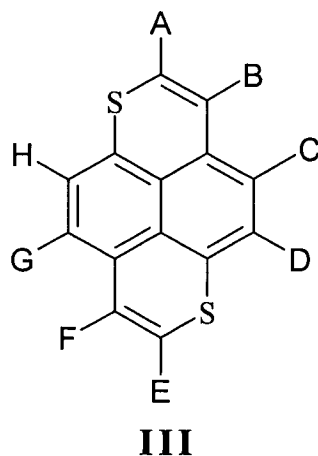
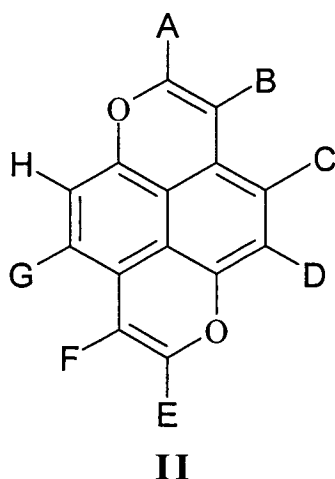
I

其中，X各自獨立地選自 O 或 S，且 A、B、C、D、E、F、G 及 H 獨立地為氫或符合薄膜中化合物之有效半導體性質之取代基，且其中該等取代基 A、B、C、D、E、

F、G及H中之任兩者可視情況形成稠合於該雜芑核之非芳族環，且其中A與B及/或E與F可視情況形成稠合於該雜芑核之芳族環。

4. 如請求項3之物品，其中該等取代基A、B、C、D、E、F、G及H獨立地選自氫及含有1至12個碳原子之有機基團，該等基團可含有選自由諸如氧、硫、氮、磷或氟組成之群之其他原子，該等有機基團係經選擇以不對雜芑化合物之有效半導體性質產生過度的不利影響。
5. 如請求項3之物品，其中該等取代基A、B、C、D、E、F、G及H各自為氫或經取代或未經取代之烷基、環烷基、芳基或烷基芳基取代基，且其中任何兩個呈組合形式之取代基視情況可形成一或多個環烷基環或不飽和環及/或A與B及/或D與F中之任兩者可視情況形成稠合苯并環。
6. 如請求項3之物品，其中該雜芑化合物係經至少一個推電子基取代。
7. 如請求項3之物品，其中該雜芑核上之該等取代基若存在時所有均為推電子有機取代基。
8. 如請求項6之物品，其中該至少一個推電子基為烷基。
9. 如請求項3之物品，其中在該結構中，A、B、C、D、E、F、G及H獨立地選自H、CH₃、直鏈或支鏈C₂-C₄烷基、烯基、烷氧基或具有1至12個碳原子之其他推電子有機基團，該基團可經氧原子或羰基取代。
10. 如請求項3之物品，其中該雜芑化合物係由以下兩個結

構結構II及III中之一者表示：



其中，對任一結構II及III而言，A、B、C、D、E、F、G及H各自獨立地為氫或取代基，且其中該等取代基可形成一或多個如以上所定義之環。

11. 如請求項10之物品，其中在該等結構II及III中，取代基B、C、D、F、G及H獨立地為氫或包含經取代或未經取代之烷基、環烷基或芳基取代基。
12. 如請求項10之物品，其中在該等結構II及III中，該等取代基C、D、G及H為氫且A、B、E及F獨立為取代基，其中取代基A與B及/或取代基E與F可形成一或多個在各環中具有5至7個碳原子之芳族或非芳族稠環。

13. 如請求項10之物品，其中在該等結構II及III中，該等取代基A、B、C、D、E、F、G及H可獨立地選自氫及選自由含氧有機取代基及/或含碳取代基組成之群之有機取代基，其中含氧取代基具有1至12個碳原子且選自由烷氧基、芳氧基、烷羰基(-C(=O)R)、芳羰基(-C(=O)Ar)、烷氧羰基(-C(=O)OR)、芳氧羰基(-C(=O)OAr)、芳基酮或烷基酮(-RC(=O)R)或(-ArC(=O)Ar)組成之群，該等基團所有均經取代或未經取代，其中R為經取代或未經取代之具有1至11個碳原子之烷基且Ar為具有1至11個碳原子之經取代或未經取代之芳族基；且其中含碳取代基係選自由具有1至12個碳之烷基、具有1至12個碳之環烷基、具有6至12個碳之芳基、具有6至12個碳之烷芳基及具有至少一個雜原子及2至12個碳之雜環基組成之群，該等基團所有均經取代或未經取代；其中該雜芑核上之兩個最相鄰之基團視情況可聯接以形成脂族或不飽和稠環，且A、B、E及F可視情況為芳族稠環，其限制條件為任何環之形成均不會過度干擾包含該化合物之半導體薄膜之功能。
14. 如請求項1之物品，其中該有機半導體材料薄膜能夠展現大於 $0.001 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 之電子遷移率。
15. 如請求項2之物品，其中該薄膜電晶體具有至少 10^4 之源極/汲極電流之通/斷比。
16. 如請求項2之物品，其中該閘電極適於藉助於施加於該閘電極之電壓控制在該源電極與該汲電極之間穿過該有

機半導體材料薄膜之電流。

17. 如請求項2之物品，其中該源電極、該汲電極及該閘電極各自獨立地包含選自摻雜矽、金屬及導電聚合物之材料。
18. 一種電子裝置，其係選自由包含多種如請求項2之薄膜電晶體之積體電路、主動矩陣式顯示器及太陽能電池組成之群。
19. 如請求項18之電子裝置，其中該多種薄膜電晶體係位於視情況具有可撓性之非參與支撐物(non-participating support)上。
20. 一種製造薄膜半導體裝置之方法，其包含以下步驟，未必按以下順序進行：
 - (a)在基板上沈積p通道有機半導體材料薄膜，該薄膜大體上包含如請求項1之1,6-雜芘化合物且展現大於 $0.01 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 之場效電子遷移率；
 - (b)形成間隔開之源電極與汲電極，
其中該源電極與該汲電極係由該p通道半導體膜分隔開且與該p通道半導體膜電連接；及
 - (c)形成與該有機半導體材料間隔開之閘電極。
21. 如請求項20之方法，其中該化合物係藉由昇華或溶液相沈積沈積於該基板上，且其中該基板在沈積期間具有不超過 250°C 之溫度。
22. 如請求項21之方法，其包含以下步驟，未必按順序進行：

(a)提供基板；

(b)在該基板上提供閘電極材料；

(c)在該閘電極材料上提供閘極介電質；

(d)將該p通道有機半導體材料薄膜沈積在該閘極介電質上；及

(e)毗連該p通道有機半導體材料薄膜提供源電極及汲電極。

23. 如請求項22之方法，其中按所列順序執行該等步驟，且該基板具有可撓性。

24. 如請求項22之方法，其全部在100°C之峰值溫度以下進行。

25. 一種積體電路，其包含複數個藉由如請求項22之方法製造之薄膜電晶體。

十一、圖式：

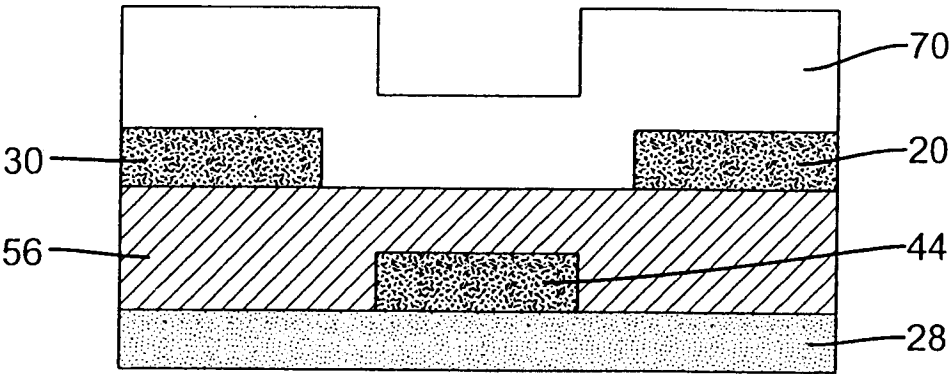


圖1

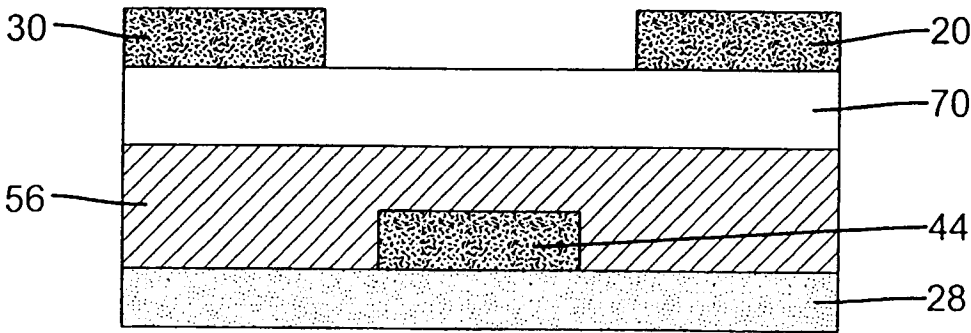


圖2

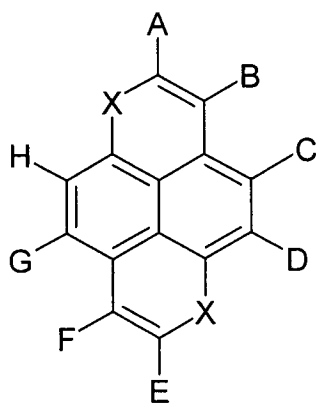
七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (2) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

20	源電極
28	基板
30	汲電極
44	閘電極
56	閘極介電質
70	半導體

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