



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201311758 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：101127162

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 07 月 27 日

(51)Int. Cl. : C08G61/12 (2006.01)

H01L51/30 (2006.01)

(30)優先權：2011/07/29 日本

2011-166836

(71)申請人：住友化學股份有限公司 (日本) SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED  
(JP)

日本

(72)發明人：寺井宏樹 TERAII, HIROKI (JP) ; 伊藤真也 ITO, SHINYA (JP) ; 檜木友也 KASHIKI, TOMOYA (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：9 共 64 頁

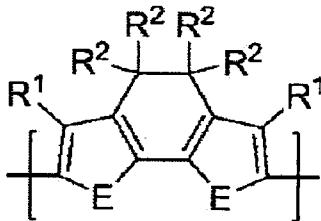
(54)名稱

高分子化合物及使用該高分子化合物之有機電晶體

POLYMER COMPOUND AND ORGANIC TRANSISTOR USING THE SAME

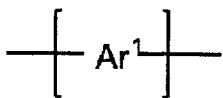
(57)摘要

本發明之課題在於提供一種高分子化合物，當其用於有機電晶體的活性層時可使場效移動率充分提高。課題的解決手段為一種高分子化合物，其含有下述式(1)所示之構造單元、以及與式(1)所示之構造單元不同的下述式(2)所示之構造單元。



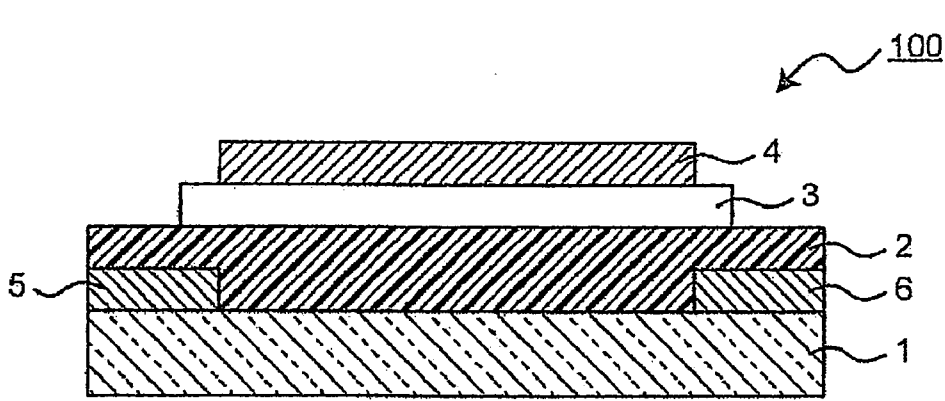
(1)

[式中，E 表示-O-、-S-或-Se-。R<sup>1</sup> 表示氫原子、烷基、烷氧基、烷硫基、芳基、雜芳基或鹵原子。R<sup>2</sup> 表示氫原子、烷基、芳基、雜芳基或鹵原子；或 2 個 R<sup>2</sup> 連接形成環]。



(2)

[式中，Ar<sup>1</sup> 表示 2 價芳族基、-CR<sup>3</sup>=CR<sup>3</sup>-所示之基或-C≡C-所示之基。R<sup>3</sup> 表示氫原子、烷基、芳基、雜芳基或氫基]。



- 1: 基板
- 2: 活性層
- 3: 絕緣層
- 4: 閘極
- 5: 源極
- 6: 汲極
- 100: 有機電晶體



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201311758 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：101127162

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 07 月 27 日

(51)Int. Cl. : C08G61/12 (2006.01)

H01L51/30 (2006.01)

(30)優先權：2011/07/29 日本

2011-166836

(71)申請人：住友化學股份有限公司 (日本) SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED  
(JP)

日本

(72)發明人：寺井宏樹 TERAII, HIROKI (JP) ; 伊藤真也 ITO, SHINYA (JP) ; 檜木友也 KASHIKI, TOMOYA (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：9 共 64 頁

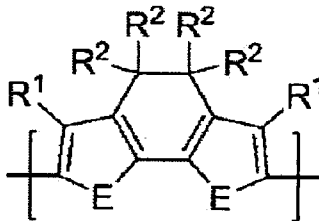
(54)名稱

高分子化合物及使用該高分子化合物之有機電晶體

POLYMER COMPOUND AND ORGANIC TRANSISTOR USING THE SAME

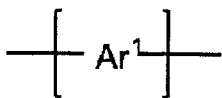
(57)摘要

本發明之課題在於提供一種高分子化合物，當其用於有機電晶體的活性層時可使場效移動率充分提高。課題的解決手段為一種高分子化合物，其含有下述式(1)所示之構造單元、以及與式(1)所示之構造單元不同的下述式(2)所示之構造單元。



(1)

[式中，E 表示-O-、-S-或-Se-。R<sup>1</sup> 表示氫原子、烷基、烷氧基、烷硫基、芳基、雜芳基或鹵原子。R<sup>2</sup> 表示氫原子、烷基、芳基、雜芳基或鹵原子；或 2 個 R<sup>2</sup> 連接形成環]。



(2)

[式中，Ar<sup>1</sup> 表示 2 價芳族基、-CR<sup>3</sup>=CR<sup>3</sup>-所示之基或-C≡C-所示之基。R<sup>3</sup> 表示氫原子、烷基、芳基、雜芳基或氫基]。

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101127162

C08G61/2 (2006.01)

※申請日：101.7.27

※IPC 分類：H01C5/30 (2006.01)

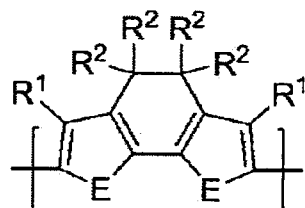
## 一、發明名稱：(中文/英文)

高分子化合物及使用該高分子化合物之有機電晶體

POLYMER COMPOUND AND ORGANIC TRANSISTOR USING THE SAME

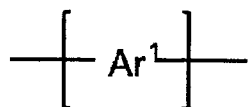
## 二、中文發明摘要：

本發明之課題在於提供一種高分子化合物，當其用於有機電晶體的活性層時可使場效移動率充分提高。課題的解決手段為一種高分子化合物，其含有下述式(1)所示之構造單元、以及與式(1)所示之構造單元不同的下述式(2)所示之構造單元。



(1)

[式中，E表示-O-、-S-或-Se-。R<sup>1</sup>表示氫原子、烷基、烷氧基、烷硫基、芳基、雜芳基或鹵原子。R<sup>2</sup>表示氫原子、烷基、芳基、雜芳基或鹵原子；或2個R<sup>2</sup>連接形成環]。

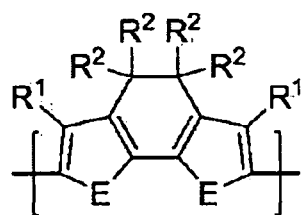


(2)

[式中，Ar<sup>1</sup>表示2價芳族基、-CR<sup>3</sup>=CR<sup>3</sup>-所示之基或-C≡C-所示之基。R<sup>3</sup>表示氫原子、烷基、芳基、雜芳基或氫基]。

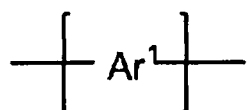
## 三、英文發明摘要：

Provided is a polymer compound capable of enabling a satisfying high field effect mobility while used in the active layer of an organic transistor. The polymer compound comprises a structure unit represented by formula (1) and a structure unit different from the structure unit represented by formula (1), represented by formula (2).



(1)

[wherein, E represents -O-, -S- or -Se-. R<sup>1</sup> represents hydrogen atom, alkyl group, alkoxy group, alkylthio group, aryl group, heteroaryl group or halogen atom. R<sup>2</sup> represents hydrogen atom, alkyl group, aryl group, heteroaryl group or halogen atom, and two R<sup>2</sup>s combine to form a ring.]



(2)

[wherein, Ar<sup>1</sup> represents two-valent aromatic group, a group represented by -CR<sup>3</sup>=CR<sup>3</sup>- or a group represented by -C≡C-. R<sup>3</sup> represents hydrogen atom, alkyl group, aryl group, heteroaryl group or cyano group.]

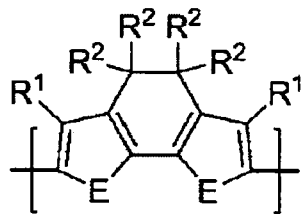
四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

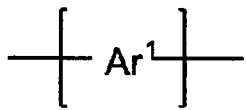
(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- |     |       |
|-----|-------|
| 1   | 基板    |
| 2   | 活性層   |
| 3   | 絕緣層   |
| 4   | 閘極    |
| 5   | 源極    |
| 6   | 汲極    |
| 100 | 有機電晶體 |

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



(1)



(2)

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種高分子化合物及使用該高分子化合物之有機電晶體。

### 【先前技術】

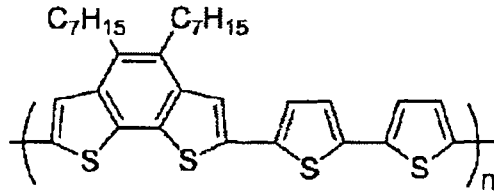
利用有機半導體材料作為有機電晶體的構成材料的情形，與以往利用無機半導體材料作為無機電晶體相比，因能夠期待達成元件輕量化、降低製造成本以及降低製造溫度，故目前正積極地進行研究開發。

有機半導體材料之中，化學安定性優異且可溶解於溶劑者，係可藉由塗佈法而簡單且廉價地達成薄膜化，特別是可降低有機電晶體的製造成本及製造溫度的降低。因此，在分子設計上自由度高且溶解於溶劑者之容易提供的高分子化合物特別受到矚目。

然而，有機電晶體與無機電晶體相比具有場效移動率較低的問題。有機電晶體的場效移動率係取決於活性層中所含有的有機半導體材料的場效移動率。因此，為了提升有機電晶體的場效移動率，而期望電荷移動率較高的有機半導體材料。

有機半導體材料，一般而言為分子內具有  $\pi$  共軛系之化合物群，電荷會通過  $\pi$  共軛系而移動。因此，選擇具有  $\pi$  共軛鍵之各種縮環化合物作為構造單元並加以組合，使得有機半導體材料中的  $\pi$  共軛鍵的配置最佳化，藉此可提高有機半導體材料的電荷移動率。

例如，專利文獻 1 中已提出下述高分子化合物，係用於有機電晶體之有機半導體材料。



### 先行技術文獻

專利文獻 1：日本特開 2007-269775 號公報

### 【發明內容】

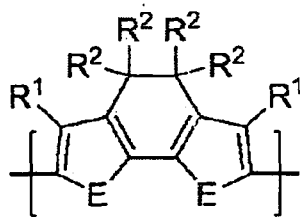
### 發明所欲解決之課題

然而，活性層中含有上述高分子化合物之有機電晶體有場效移動率不足的課題。

本發明之目的在於提供一種高分子化合物，當其用於有機電晶體的活性層時可使場效移動率充分提高。

### 用以解決課題之手段

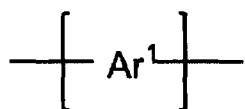
亦即，本發明提供一種高分子化合物，其含有下述式(1)所示之構造單元、以及與式(1)所示之構造單元不同的下述式(2)所示之構造單元。



(1)

[式中，E 為各自獨立，表示 -O-、-S- 或 -Se-。R<sup>1</sup> 為各自獨立，表示氫原子、可具有取代基之烷基、可具有取代基之烷氧基、可具有取代基之烷硫基、芳基、雜芳基或鹵

原子。 $R^2$  為各自獨立，表示氫原子、可具有取代基之烷基、芳基、雜芳基或鹵原子；或 2 個  $R^2$  連接形成環，而剩下的  $R^2$  為各自獨立，表示氫原子、可具有取代基之烷基、芳基、雜芳基或鹵原子]。



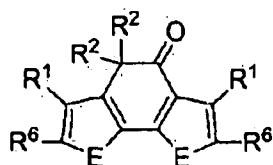
(2)

[式中， $\text{Ar}^1$  表示 2 價芳族基、 $-\text{CR}^3=\text{CR}^3-$  所示之基或  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  所示之基。 $R^3$  為各自獨立，表示氫原子、可具有取代基之烷基、芳基、雜芳基或氰基]。

此外，本發明提供一種有機半導體材料，其含有上述高分子化合物。

此外，本發明提供一種有機半導體元件，其具有含有上述有機半導體材料之有機層。

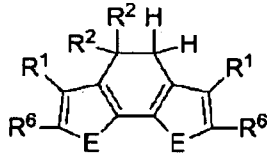
此外，本發明提供一種下述式(8)所示化合物之製造方法，其含有使下述式(7)所示之化合物與金屬氫化物進行反應之步驟。



(7)

[式中，E 為各自獨立，表示  $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$  或  $-\text{Se}-$ 。 $R^1$  為各自獨立，表示氫原子、可具有取代基之烷基、可具有取代基之烷氧基、亦可具有取代基之烷硫基、芳基、雜芳基或鹵原子。 $R^2$  為各自獨立，表示氫原子、可具有取代基之烷

基、芳基、雜芳基或鹵原子；或 2 個  $R^2$  連接形成環，而剩下的  $R^2$  為各自獨立，表示氫原子、可具有取代基之烷基、芳基、雜芳基或鹵原子。 $R^6$  為各自獨立，表示氫原子、可具有取代基之烷基、可具有取代基之烷氧基、可具有取代基之烷硫基、芳基、雜芳基或鹵原子]。



(8)

[式中，E、 $R^1$ 、 $R^2$ 、及  $R^6$  表示與上述相同的意義]。

### 發明效果

本發明之於活性層中含有高分子化合物之有機電晶體，係顯示高場效移動率。

### 【實施方式】

以下，視需要可參照圖式來詳細說明本發明之較佳的實施形態。另外，圖式的說明中相同的要素賦予相同的符號，而省略重複的說明。

本說明書中所謂「構造單元」，意指高分子化合物中存在 1 個以上的單元構造。「構造單元」較佳為作為「重複單元」(亦即高分子化合物中存在 2 個以上的單元構造)而含有於高分子化合物中。

< 高分子化合物 >

(第 1 構造單元)

本發明之高分子化合物係含有式(1)所示之構造單元(以下有時稱為「第 1 構造單元」)。在高分子化合物中可

僅含有一種第 1 構造單元，亦可含有二種以上。

式(1)中，E 為各自獨立，表示-O-、-S-或-Se-。

從成為本發明之高分子化合物之原料之單體其合成的容易度的觀點而言，E 較佳為-S-。

式(1)中、R<sup>1</sup> 為各自獨立，表示氫原子、可具有取代基之烷基、可具有取代基之烷氧基、可具有取代基之烷硫基、芳基、雜芳基或鹵原子；或 2 個 R<sup>2</sup> 連接形成環，而剩下的 R<sup>2</sup> 為各自獨立，表示氫原子、可具有取代基之烷基、芳基、雜芳基或鹵原子。

在此，烷基可為直鏈或分支，亦可為環烷基。烷基所具有的碳數通常為 1 至 60，較佳為 1 至 20。烷基之中以直鏈烷基、分支烷基較佳，又以直鏈烷基更佳。

烷基的具體例可列舉甲基、乙基、正丙基、正丁基、正己基、正辛基、正十二烷基、正十八烷基等直鏈烷基；異丙基、異丁基、第二丁基、第三丁基、2-乙基己基、3,7-二甲基辛基等分支烷基；環戊基、環己基等環烷基。

烷基可具有取代基，烷基可具有之取代基可列舉烷氧基、芳基、鹵原子等。具有取代基之烷基的具體例可列舉甲氧乙基、苯甲基、三氟甲基、全氟己基等。

烷氧基可具有取代基，取代基除外之烷氧基的碳數通常為 1 至 20。烷氧基可為直鏈或分支，亦可為環烷氧基。

烷氧基的具體例可列舉正丁氧基、正己氧基、2-乙基己氧基、3,7-二甲基辛氧基、正十二烷氧基等。

烷氧基可具有之取代基可列舉芳基、鹵原子等。

烷氧基之中以正丁氧基、正己氧基、正十二烷氧基等直鏈烷氧基較佳。

烷硫基可具有取代基，取代基除外之烷硫基的碳數通常為 1 至 20。烷硫基可為直鏈或分支，亦可為環烷硫基。

烷硫基的具體例可列舉正丁硫基、正己硫基、2-乙基己硫基、3,7-二甲基辛硫基、正十二烷硫基等。

烷硫基可具有之取代基可列舉芳基、鹵原子等。

烷硫基之中以正丁硫基、正己硫基、正十二烷硫基等直鏈烷硫基較佳。

芳基係從可具有取代基之芳族烴化物中去除 1 個直接鍵結於芳香環上的氫原子所得的原子團，包含具有苯環之基、具有縮合環之基、2 個以上獨立之芳族環或縮合環所直接鍵結之基。芳基所具有的碳數通常為 6 至 60，較佳為 6 至 20。芳基可列舉苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒽基、2-蒽基、9-蒽基、1-芘基、2-芘基、4-芘基、2-萸基、3-萸基、4-萸基、4-苯基苯基、4-己基苯基等。

芳族烴化物可具有之取代基可列舉烷氧基、烷硫基、雜芳基、鹵原子等。含有該等之基的芳基可列舉 3,5-二甲氧基苯基、五氟苯基等。當芳族烴化物具有取代基時，取代基較佳為烷基。

雜芳基係從可具有取代基之具有芳香性之雜環式化合物中去除 1 個直接鍵結於芳香環上的氫原子所得的原子團，包含具有縮合環之基、2 個以上獨立之雜芳族環或縮合環所直接鍵結之基。雜芳基所具有之碳數通常為 2 至

60，較佳為 3 至 20。雜芳基可列舉 2-呋喃基、3-呋喃基、2-噻吩基、3-噻吩基、2-吡咯基、3-吡咯基、2-噁唑基、2-噻唑基、2-咪唑基、2-吡啶基、3-吡啶基、4-吡啶基、2-苯并呋喃基、2-苯并噻吩基、2-噻吩并噻吩基等。

雜環式化合物可具有之取代基可列舉烷基、烷氧基、烷硫基、芳基、鹵原子等。含有該等之基之雜芳基可列舉 5-辛基-2-噻吩基、5-苯基-2-呋喃基等。當雜環式化合物具有取代基時，取代基較佳為烷基。

鹵原子可列舉氟原子、氯原子、溴原子、碘原子。

從成為本發明之高分子化合物之原料之單體其合成之容易度的觀點而言， $R^1$  較佳為氫原子。

$R^2$  為各自獨立，表示氫原子、可具有取代基之烷基、芳基、雜芳基或鹵原子；或 2 個  $R^2$  連接形成環，而剩下的  $R^2$  為各自獨立，表示氫原子、可具有取代基之烷基、芳基、雜芳基或鹵原子。

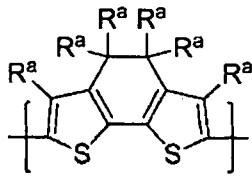
$R^2$  所示之烷基、芳基、雜芳基或鹵原子的定義、具體例，係與上述  $R^1$  所示之烷基、芳基、雜芳基或鹵原子的定義、具體例相同。

當 2 個  $R^2$  連接形成環時，該環可列舉可具有取代基之環戊烷環、可具有取代基之環己烷環、可具有取代基之環庚烷環。

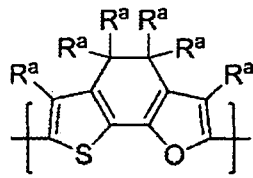
$R^2$  較佳為氫原子或可具有取代基之烷基。此外，較佳為複數個  $R^2$  均為相同的烷基。

第 1 構造單元可列舉例如式(1-1)至式(1-12)所示之

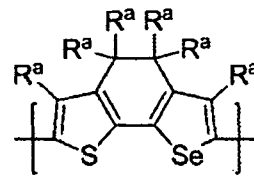
構造單元。其中，從成為本發明之高分子化合物之單體其合成的容易度之觀點而言，以式(1-1)所示之構造單元較佳。



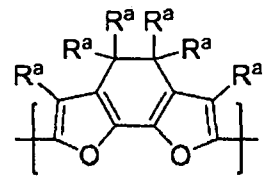
(1-1)



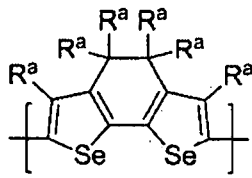
(1-2)



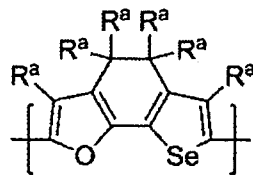
(1-3)



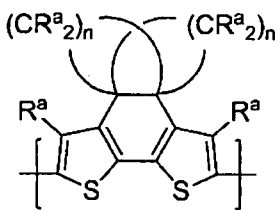
(1-4)



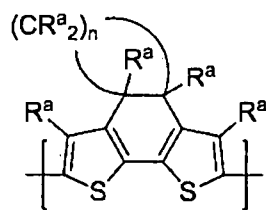
(1-5)



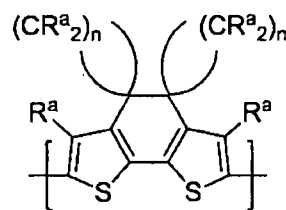
(1-6)



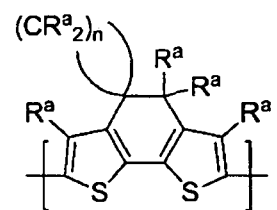
(1-7)



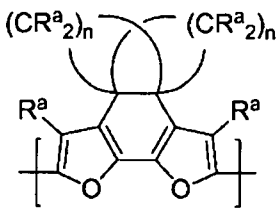
(1-8)



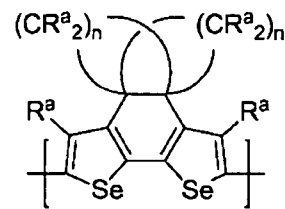
(1-9)



(1-10)



(1-11)



(1-12)

[式中、 $R^a$  為各自獨立，表示氫原子、可具有取代基之烷基、可具有取代基之烷氧基、可具有取代基之烷硫基、芳基、雜芳基或鹵原子。 $n$  為各自獨立，表示 1 至 20 之整數]。

$R^a$  所示之烷基、烷氧基、烷硫基、芳基或雜芳基的定義、具體例，係與上述  $R^1$  所示之烷基、烷氧基、烷硫基、

芳基或雜芳基的定義、具體例相同。

第1構造單元係含有二氧族元素苯(bichalcogenophene)其3位與3'位以乙烯交聯之構造。該構造擁有固定二氧族元素苯之間的二面角的效果，故認為有利於場效移動率。(第2構造單元)

本發明之高分子化合物係含有式(2)所示之構造單元(以下有時稱「第2構造單元」)。在高分子化合物中可僅含有一種第2構造單元，亦可含有二種以上。

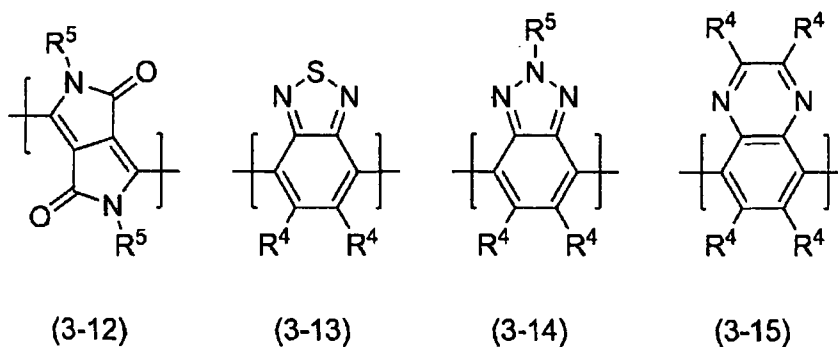
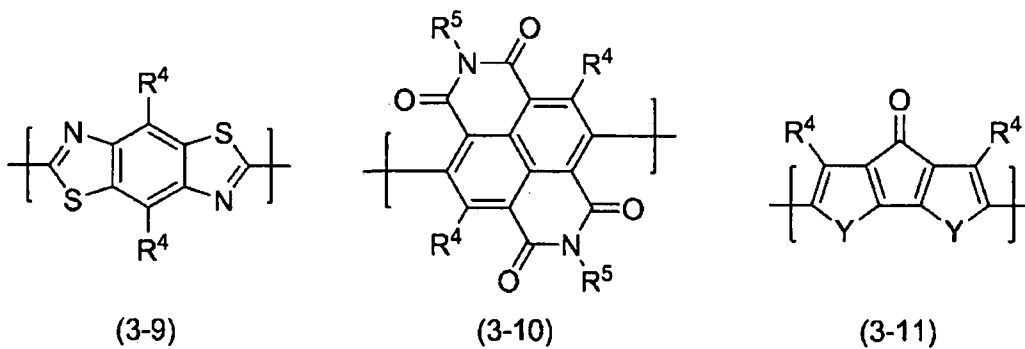
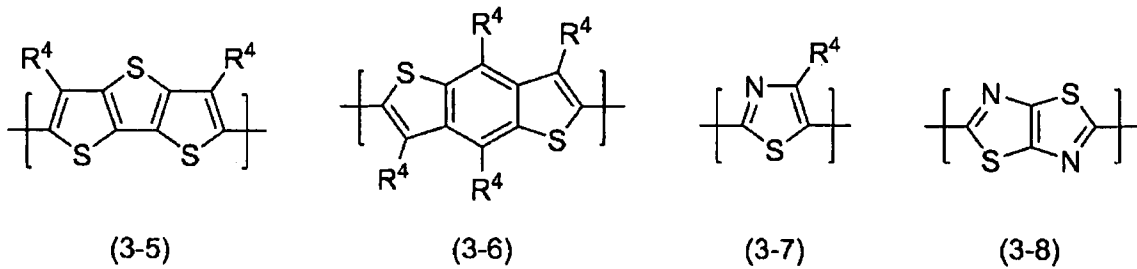
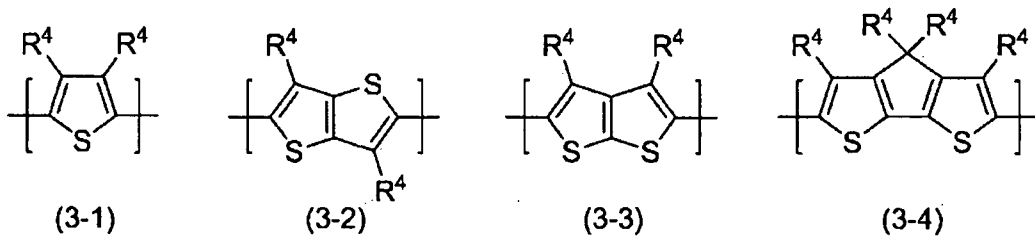
式中， $Ar^1$ 表示2價芳族基、 $-CR^3=CR^3-$ 所示之基或 $-C\equiv C-$ 所示之基。 $R^3$ 為各自獨立，表示氫原子、亦可具有取代基之烷基、芳基、雜芳基或氰基。

2價芳族基係從可具有取代基之芳族化合物中去除2個直接鍵結於構成芳香環的碳原子上的氫原子所得的原子團，包含具有苯環之基、具有縮合環之基、2個以上獨立之芳族環或縮合環所直接鍵結之基。該取代基可列舉烷基、烷氧基、烷硫基、芳基、雜芳基、鹵原子。烷基、烷氧基、烷硫基、芳基、雜芳基及鹵原子的定義、具體例，係與 $R^1$ 所示之烷基、烷氧基、烷硫基、芳基、雜芳基及鹵原子的定義、具體例相同。2價芳族基可列舉伸苯基、萘二基、蔥二基、菲二基、稠四苯二基、芘二基、稠五苯二基、芘二基、萸二基、喹二唑二基、噻二唑二基、喹唑二基、噻唑二基、噻吩二基、二噻吩二基、三噻吩二基、四噻吩二基、吡咯二基、咪喃二基、噻吩二基、吡啶二基、吡嗪二基、嘧啶二基、三嗪二基、苯并噻吩二基、苯并吡咯二基、苯并咪

喃二基、噻啉二基、異噻啉二基、噻吩并噻吩二基、苯并二噻吩二基、苯并噻二唑二基、噻啉二基等。

$R^3$  所示之烷基、芳基及雜芳基的定義、具體例，係與上述  $R^1$  所示之烷基、芳基及雜芳基的定義、具體例相同。

從提升高分子化合物的場效移動率的觀點而言， $Ar^1$  較佳為 2 價芳族基，更佳為含有具有雜原子之芳香環的 2 價芳族基，最佳為式(3-1)至式(3-15)所示之構造單元。

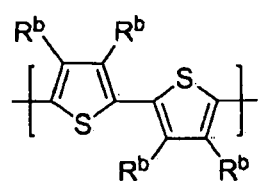


[式中， $R^4$  為各自獨立，表示氫原子、可具有取代基之

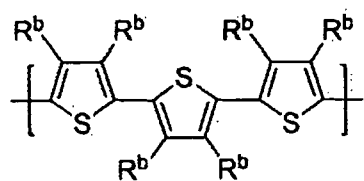
烷基、可具有取代基之烷氧基、可具有取代基之烷硫基、芳基、雜芳基或鹵原子。R<sup>5</sup> 為各自獨立，表示氫原子、可具有取代基之烷基、芳基或雜芳基]。

R<sup>4</sup> 所示之烷基、烷氧基、烷硫基、芳基、雜芳基及鹵原子的定義、具體例，係與上述 R<sup>1</sup> 所示之烷基、烷氧基、烷硫基、芳基、雜芳基及鹵原子的定義、具體例相同。R<sup>5</sup> 所示之烷基、芳基及雜芳基的定義、具體例，係與上述 R<sup>1</sup> 所示之烷基、芳基及雜芳基的定義、具體例相同。

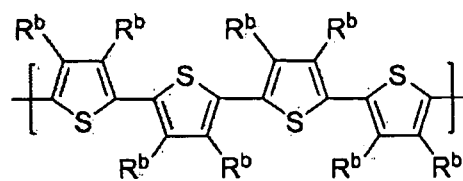
含有二個以上第 2 構造單元之高分子化合物之例可列舉含有式(4-1)至式(4-15)所示構造單元之高分子化合物。



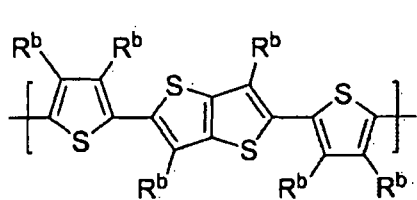
(4-1)



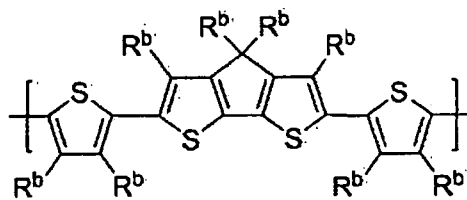
(4-2)



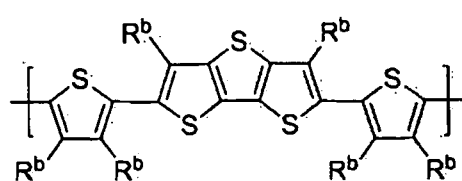
(4-3)



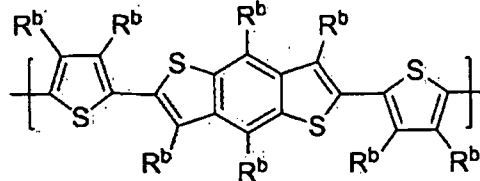
(4-4)



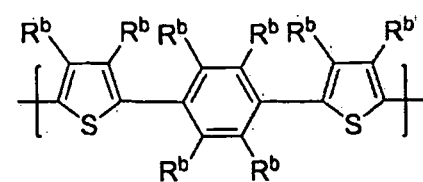
(4-5)



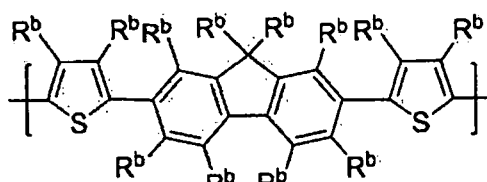
(4-6)



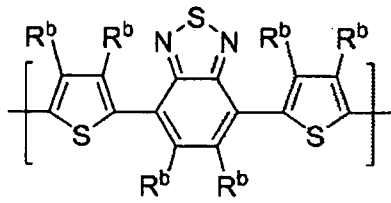
(4-7)



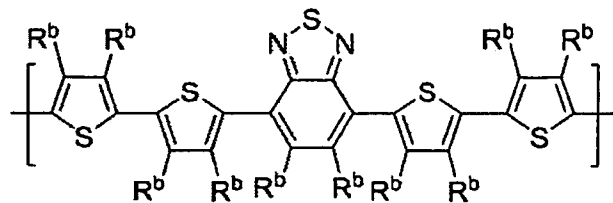
(4-8)



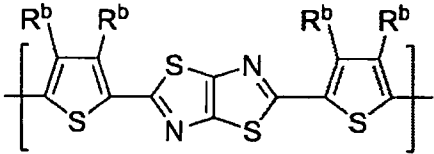
(4-9)



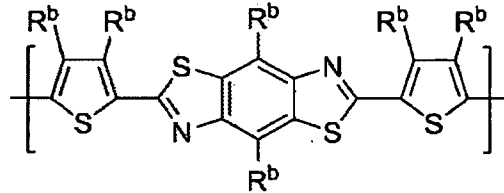
(4-10)



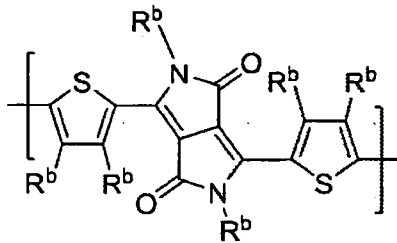
(4-11)



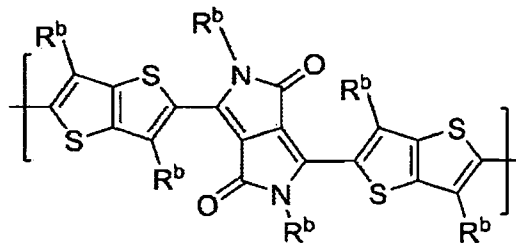
(4-12)



(4-13)



(4-14)



(4-15)

[式中， $R^b$  為各自獨立，表示氫原子、可具有取代基之烷基、可具有取代基之烷氧基、可具有取代基之烷硫基、芳基、雜芳基或鹵原子]。

$R^b$  所示之烷基、烷氧基、烷硫基、芳基及雜芳基的定義、具體例，係與上述  $R^1$  所示之烷基、烷氧基、烷硫基、芳基及雜芳基的定義、具體例相同。

第 1 構造單元中所有的  $R^1$  及  $R^2$  均為氫原子之構造單元為一種容易  $\pi$  堆疊之構造。從提升場效移動率的觀點而言較佳為容易  $\pi$  堆疊之構造。然而，僅由第 1 構造單元中所有的  $R^1$  及  $R^2$  均為氫原子之構造單元所構成之高分子化合物其對溶劑的溶解性會變低，使得製造有機半導體時有機薄膜的製作變得非常困難。

當第 1 構造單元中所有的  $R^1$  及  $R^2$  為氫原子時，為了使高分子化合物可容易溶解於溶劑中，第 2 構造單元較佳為含有至少 1 個烷基、烷氧基或烷硫基。

含有容易  $\pi$  堆疊之構造以及可提升對溶劑的溶解性之構造之高分子化合物推測可容易地製作有機薄膜，並具有高場效移動率。

(其他構造單元)

本發明之高分子化合物可含有第 1 構造單元、第 2 構造單元以外的構造單元(以下有時稱「其他構造單元」)。其他構造單元在分子化合物中可僅含有一種，亦可含有二種以上。

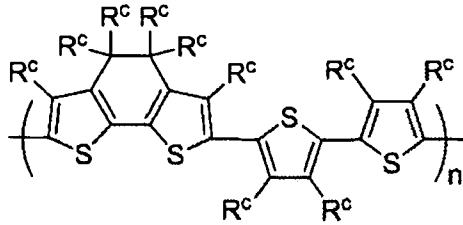
其他構造單元可列舉例如式  $-CR^e_2-$  所示之基、式  $-C(=O)-$  所示之基、式  $-C(=O)O-$  所示之基。 $R^e$  為各自獨立，表示氫原子、可具有取代基之烷基、芳基、雜芳基或鹵原子。

$R^e$  所示之烷基、芳基及雜芳基的定義、具體例，係與上述  $R^1$  所示之烷基、芳基及雜芳基的定義、具體例相同。  
(高分子化合物的具體例)

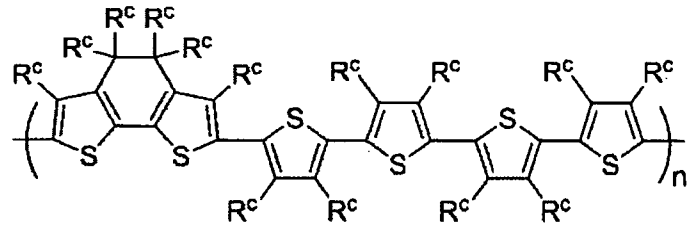
從提升高分子化合物的場效移動率的觀點而言，本發明之高分子化合物較佳為共軛高分子化合物。

本發明之高分子化合物為由第 1 構造單元、第 2 構造單元與其他構造單元所構成時，從提升高分子化合物的載體移動率的觀點而言，相對於高分子化合物所具有的構造單元的總計，第 1 構造單元與第 2 構造單元的總計較佳為 50 莫耳%以上，更佳為 70 莫耳%以上。

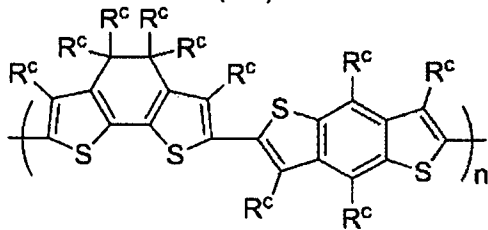
本發明之高分子化合物的具體例可列舉含有第 1 構造單元與第 2 構造單元之式(5-1)至式(5-15)所示之高分子化合物。



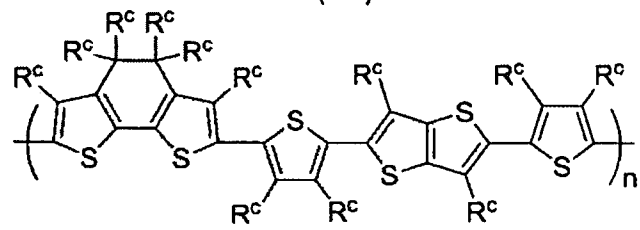
(5-1)



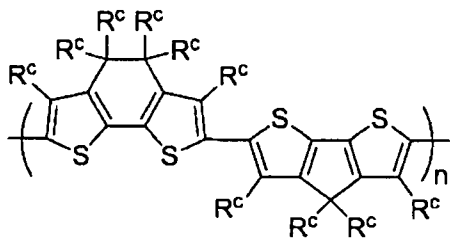
(5-2)



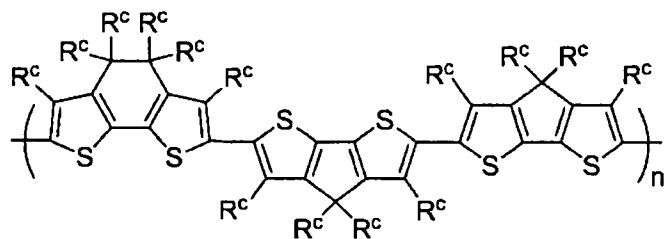
(5-3)



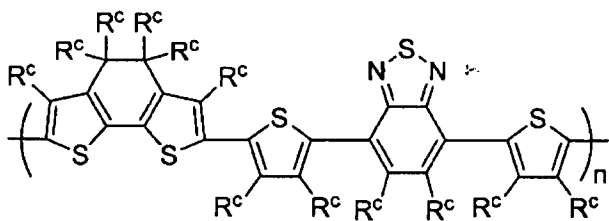
(5-4)



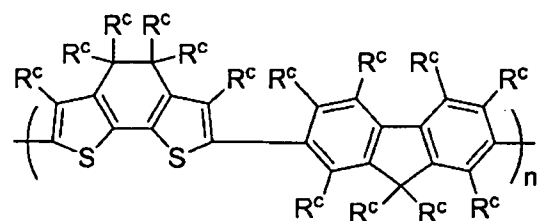
(5-5)



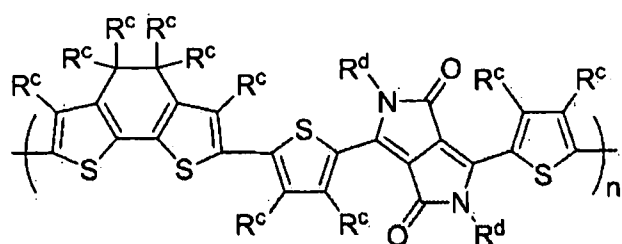
(5-6)



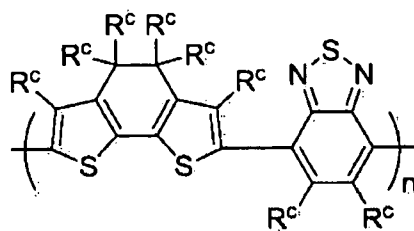
(5-7)



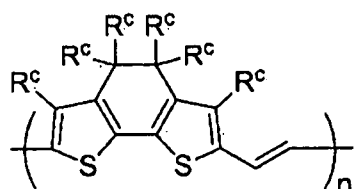
(5-8)



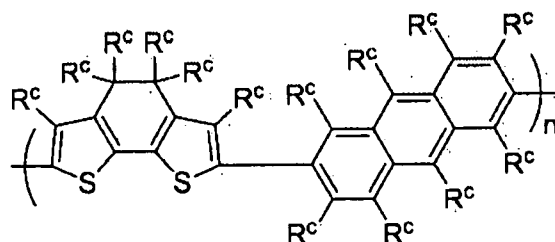
(5-9)



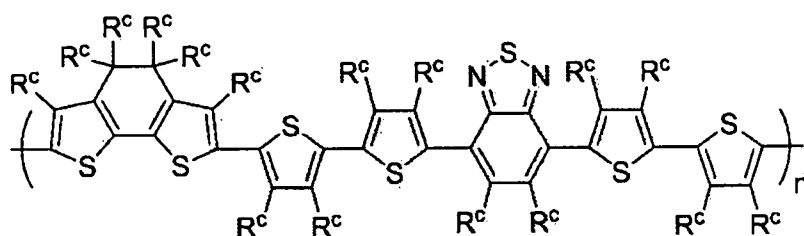
(5-10)



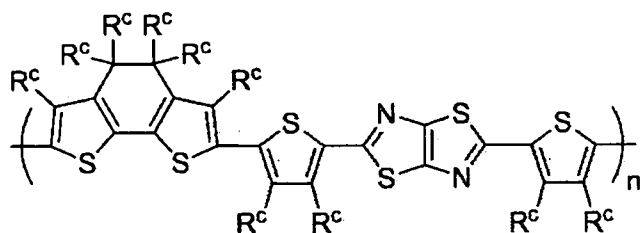
(5-11)



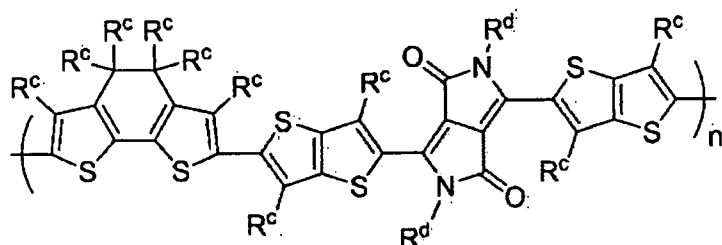
(5-12)



(5-13)



(5-14)



(5-15)

[式中， $R^c$ 為各自獨立，表示氫原子、可具有取代基之烷基、可具有取代基之烷氧基、可具有取代基之烷硫基、芳基、雜芳基或鹵原子。 $R^d$ 為各自獨立，表示氫原子、可具有取代基之烷基、芳基或雜芳基。 $n$ 表示5以上之整數]。

$R^c$  所示之烷基、烷氧基、烷硫基、芳基及雜芳基的定義、具體例，係與上述  $R^1$  所示之烷基、烷氧基、烷硫基、芳基及雜芳基的定義、具體例相同。

$R^d$  所示之烷基、芳基及雜芳基的定義、具體例，係與上述  $R^1$  所示之烷基、芳基及雜芳基的定義、具體例相同。

本發明之高分子化合物若其分子鏈末端殘留有對聚合反應具有活性之基時，該高分子化合物的場效移動率可能會降低。因此，分子鏈末端較佳為芳基、雜芳基等安定的基。

本發明之高分子化合物可為任何種類的共聚物，例如嵌段共聚物、隨機共聚物、交替共聚物、接枝共聚物等任一者。

本發明之高分子化合物以凝膠滲透色層分析(以下稱「GPC」)所測定之聚苯乙烯換算之數量平均分子量( $M_n$ )通常為  $1 \times 10^3$  至  $1 \times 10^8$ 。

從製作薄膜時形成良好的薄膜的觀點而言，數量平均分子量較佳為  $2 \times 10^3$  以上。

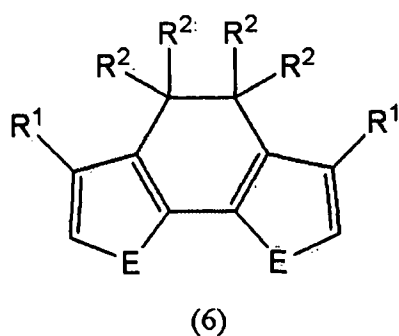
從提升對溶劑的溶解性，使製作薄膜容易進行的觀點而言，數量平均分子量較佳為  $1 \times 10^6$  以下。

(高分子化合物之製造方法)

本發明之高分子化合物可藉由共聚合作為第 1 構造單元之原料的單體、作為第 2 構造單元之原料的單體、視需要之作為其他構造單元之原料的單體而製造。

作為第 1 構造單元之原料的單體，例如為在式(1)所

示之構造單元的鍵結處鍵結有烷基金屬基之化合物。該單體係下述式(6)所示之化合物經烷基金屬化而製造。



[式中， $R^1$ 、 $R^2$ 及E係與上述相同意義]。

可將式(6)所示之化合物溶解於適當的溶劑中，並於鹼的存在下與烷基金屬化劑反應而進行式(6)所示化合物的烷基金屬化。溶劑可使用二乙醚、四氫呋喃(THF)、己烷、庚烷、甲苯等。鹼可使用正丁基鋰、第二丁基鋰、第三丁基鋰、二異丙胺鋰等。烷基金屬化劑可使用氯化三甲錫、氯化三丁錫等。

此時，作為第2構造單元之原料的單體，為在上述式(2)所示之構造單元的鍵結處鍵結有鹵原子之化合物。

在式(2)所示之構造單元的鍵結處鍵結有鹵原子之化合物，係在上述式(2)所示之構造單元的鍵結處鍵結有氫原子之化合物經鹵化而製造。

可將在式(2)所示之構造單元的鍵結處鍵結有氫原子之化合物溶解於適當的溶劑中並與鹵化劑反應，而進行在式(2)所示構造單元的鍵結處鍵結有氫原子之化合物的鹵化。溶劑可使用三氯甲烷、四氫呋喃、二甲基甲醯胺、醋酸等，鹵化劑可使用N-溴琥珀醯亞胺(NBS)、溴、N-碘琥珀

珀醯亞胺(NIS)、N-氯琥珀醯亞胺(NCS)等。

作為其他構造單元之原料的單體，例如作為在其他構造單元所例示之基的鍵結處鍵結有烷基金屬基或鹵原子之化合物。可藉由使用與上述相同的方法，將作為在其他構造單元所例示之基的鍵結處鍵結有氫原子之化合物進行烷基金屬化或鹵化而製造該等化合物。此處，烷基金屬基是指具有在金屬原子上鍵結有烷基的構造之 1 價之基。烷基金屬基可列舉例如經烷基取代之錫烷基、及經烷基取代之硼烷基。

接著，將在式(1)所示之構造單元的鍵結處鍵結有烷基金屬基之化合物、在式(2)所示之構造單元的鍵結處鍵結有鹵原子之化合物、及視需要之作為在其他構造單元所例示之基的鍵結處鍵結有鹵原子或烷基金屬基之化合物溶解於適當的溶劑中，並於過渡金屬錯合物及視需要之膦化合物存在下加熱並反應。

此時，作為第 1 構造單元之原料的單體與作為第 2 構造單元之原料的單體的反應量，其莫耳比係調整為 30/70 至 70/30，較佳為 35/65 至 65/35、更佳為 40/60 至 60/40。若兩單體反應量的比例未達 40 莫耳%時，則有高分子化合物的分子量低、場效移動率變低之情形。

當在上述反應時亦使用作為其他構造單元之原料的單體時，其使用量係如上所述，相對於單體的總計為 50 莫耳%以下，較佳為 30 莫耳%以下之量。

溶劑可使用甲苯、苯等芳族烴溶劑；四氫呋喃、苯甲

醚等醚溶劑；1-甲基-2-吡咯啉酮、N, N-二甲基甲醯胺、N, N-二甲基乙醯胺、二甲基亞砷、乙腈等非質子性極性溶劑等。過渡金屬錯合物可使用  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (此處，dba 表示反, 反-二苯亞甲基丙酮)、 $\text{Pd}(\text{dba})_2$ 、四(三苯基膦)鈀、醋酸鈀(II)、二氯雙(三苯基膦)鈀、雙(1, 5-環辛二烯)鎳(0)等。膦化合物可使用三(正丁基)膦、三(第三丁基)膦、三(環己基)膦、三(苯基)膦、三(甲苯基)膦(化合物中的甲苯基可為鄰甲苯基、間甲苯基、或對甲苯基)、三(甲氧基苯基)膦(化合物中的甲氧基苯基可為鄰甲氧基苯基、間甲氧基苯基、或對甲氧基苯基)、(2-聯苯基)二(第三丁基)膦、1, 2-雙(二苯基膦基)乙烷、1, 3-雙(二苯基膦基)丙烷、1, 1'-雙(二苯基膦基)二茂鐵等。鹼可使用碳酸鉀、碳酸鈉、碳酸鈹、氫氧化鉀、氫氧化鈉、氫氧化鋰、醋酸鉀、醋酸鈉等。考量到化合物的安定性及反應時間而調整反應溫度於 0 至 200°C。此時，反應時間為 30 分鐘至 100 小時。

然後，進行再沉澱、索式(Soxhlet)洗淨、萃取、矽膠管柱純化、凝膠滲透色層分析純化等純化操作，而獲得本發明之高分子化合物。該本發明之高分子化合物之製造方法稱為第一方法。

亦可利用與第一方法不同的第二方法來製造本發明之高分子化合物。

第二方法中，作為第 1 構造單元之原料的單體，為在式(1)所示之構造單元的鍵結處鍵結有鹵原子之化合物。該單體係上述式(6)所示之化合物經鹵化而製造。式(6)所示

之化合物的鹵化，除了使用式(6)所示之化合物取代在式(2)所示之構造單元的鍵結處鍵結有氫原子之化合物，其餘實質上係可以與將在上述式(2)所示之構造單元的鍵結處鍵結有氫原子之化合物鹵化的反應相同的方式進行。

此時，作為第 2 構造單元之原料的單體為在上述式(2)所示之構造單元的鍵結處鍵結有三烷錫基等烷基金屬基、二羥硼基(-B(OH)<sub>2</sub>)、或從硼酸二酯中去除羥基後所得的基之化合物。

在式(2)所示之構造單元的鍵結處鍵結有三烷錫基等烷基金屬基、二羥硼基、或從硼酸二酯中去除羥基後所得的基之化合物，係將式(2)所示之構造單元經硼酸化而製造。

在式(2)所示之構造單元的鍵結處鍵結有氫原子之化合物的烷基金屬化，除了使用在式(2)所示之構造單元的鍵結處鍵結有氫原子之化合物來取代式(6)所示之化合物，其餘實質上可以與上述式(6)所示之化合物的烷基金屬化的反應相同的方式進行。在式(2)所示之構造單元的鍵結處鍵結有氫原子之化合物的二羥硼烷化或硼酸二酯化，可將在式(2)所示之構造單元的鍵結處鍵結有氫原子之化合物溶解於適當的溶劑中，並於鹼的存在下與硼酸三烷酯反應而進行。溶劑可使用二乙醚、四氫呋喃(THF)、己烷、庚烷、甲苯等。鹼可使用正丁基鋰、第二丁基鋰、第三丁基鋰、二異丙胺鋰等。硼酸三烷酯可使用硼酸三甲酯、硼酸三異丙酯、2-異丙氧基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧雜環戊硼

烷(2-isopropoxy-4, 4, 5, 5-tetramethyl-1, 3, 2-dioxaborolane)等。

作為其他構造單元之原料的單體，例如在為作為其他構造單元所例示之基的鍵結處鍵結有鹵原子、鹼金屬基、二羥硼基、或從硼酸二酯中去除羥基後所得的基之化合物。該等化合物可藉由使用與上述相同的方法，將在作為其他構造單元所例示之基的鍵結處鍵結有氫原子之化合物進行鹵化、烷基金屬化、二羥硼烷化或硼酸二酯化而製造。

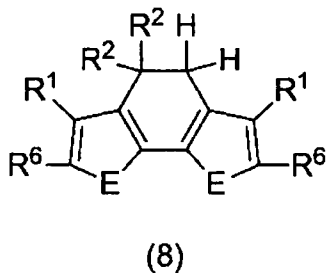
接著，將在式(1)所示之構造單元的鍵結處鍵結有鹵原子之化合物、在式(2)所示之構造單元的鍵結處鍵結有鹼金屬基、二羥硼基、或從硼酸二酯中去除羥基後所得的基之化合物、及視需要之在作為其他構造單元所例示之基的鍵結處鍵結有鹵原子、鹼金屬基、二羥硼基、或從硼酸二酯中去除羥基後所得的基之化合物溶解於適當的溶劑中，並於過渡金屬錯合物及視需要之膦化合物、以及鹼的存在下加熱進行反應，而獲得本發明之高分子化合物。

溶劑可使用甲苯、苯等芳族烴溶劑；四氫呋喃、苯甲醚等醚溶劑；1-甲基-2-吡咯啉酮、N, N-二甲基甲醯胺、N, N-二甲基乙醯胺、二甲基亞砷、乙腈等非質子性極性溶劑等。過渡金屬錯合物可使用  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (此處，dba 表示反, 反-二苯亞甲基丙酮)、 $\text{Pd}(\text{dba})_2$ 、四(三苯基膦)鈦、醋酸鈦(II)、二氯雙(三苯基膦)鈦、雙(1, 5-環辛二烯)鎳(0)等。膦化合物可使用三(正丁基)膦、三(第三丁基)膦、三(環己基)膦、三苯基膦、三(甲苯基)膦(化合物中的甲苯基可為

鄰甲苯基、間甲苯基、或對甲苯基)、三(甲氧基苯基)膦(化合物中的甲氧基苯基可為鄰甲氧基苯基、間甲氧基苯基、或對甲氧基苯基)、(2-聯苯基)二(第三丁基)膦、1,2-雙(二苯基膦基)乙烷、1,3-雙(二苯基膦基)丙烷、1,1'-雙(二苯基膦基)二茂鐵等。鹼可使用碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸鈹、氫氧化鉀、氫氧化鈉、氫氧化鋰、醋酸鉀、醋酸鈉等。考量到化合物的安定性及反應時間而反應溫度調整於 0 至 200°C。此時，反應時間為 30 分鐘至 100 小時。

然後，進行再沉澱、索式洗淨、萃取、矽膠管柱純化、凝膠滲透色層分析純化等純化操作，而獲得本發明之高分子化合物。

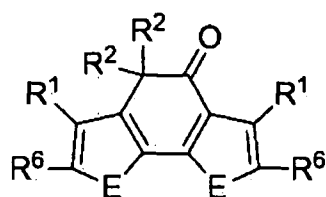
本發明之高分子化合物亦可使用式(8)所示之化合物來製造。



[式中， $R^6$  為各自獨立，表示氫原子、可具有取代基之烷基、可具有取代基之烷氧基、可具有取代基之烷硫基、芳基、雜芳基或鹵原子。式中，E、 $R^1$ 、及  $R^2$  表示與上述相同的意義]。

$R^6$  所示之烷基、芳基、雜芳基及鹵原子的定義及具體例，係與上述  $R^1$  所示之烷基、芳基、雜芳基及鹵原子的定義及具體例相同。 $R^6$  較佳為氫原子及鹵原子。

式(8)所示之化合物可藉由含有使式(7)所示之化合物與金屬氫化物進行反應之步驟的方法而製造。



(7)

[式中，E、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、及 R<sup>6</sup> 表示與上述相同的意義]。

本發明之製造方法所用之金屬氫化物可列舉例如氫化鋰鋁、氫化硼鈉、氫化二異丁基鋁、氫化鋰、氫化三苯基錫、氫化三丁基錫、氫化三乙基錫、三甲基矽烷、苯基矽烷、二苯基矽烷、聚甲基氫矽氧烷(Polymethylhydrosiloxane)、及三氯矽烷。

式(7)所示之化合物與金屬氫化物的反應可於路易斯酸(Lewis acid)存在下進行。路易斯酸可列舉例如三氟化硼、氯化鋁、氯化錫(IV)、氯化矽(IV)、氯化鐵(III)、氯化鈦、氯化鋅及該等酸的混合物。

式(7)所示之化合物與金屬氫化物的反應可於氮氣、氫氣等惰性氣體氛圍下進行，亦可於溶劑存在下進行。於溶劑存在下進行反應時反應溫度雖無特別限制，但較佳為於-80°C至溶劑沸點之範圍內的溫度進行。

式(7)所示之化合物與金屬氫化物的反應所用之溶劑可列舉例如戊烷、己烷、庚烷、辛烷、環己烷等飽和烴；苯、甲苯、乙苯、二甲苯等不飽和烴；二甲醚、二乙醚、甲基第三丁醚、四氫呋喃、四氫吡喃、二噁烷等醚。該溶

劑可單獨使用，亦可混合使用。

反應後(例如加水停止反應之後)利用有機溶劑萃取生成物，再進行餾除溶劑等通常的後處理，可獲得含有式(8)所示之化合物之混合物。混合物亦可藉由色層分析分離或藉由再結晶而純化。

#### <有機半導體元件>

本發明之高分子化合物由於場效移動率高，故可含於例如有機半導體元件之有機層中作為有機半導體材料。有機半導體元件可列舉有機電晶體、有機太陽電池、有機電致發光元件等。本發明之高分子化合物在其中特別有用於作為有機電晶體的電荷輸送材料。

#### <有機半導體材料>

有機半導體材料可為含有本發明之高分子化合物單獨1種類者，亦可為含有2種類以上者。此外，為了提高載體輸送性，有機半導體材料除了含有本發明之高分子化合物之外，亦可進一步含有具有載體輸送性之低分子化合物或高分子化合物。當有機半導體材料含有本發明之高分子化合物以外的成分時，本發明之高分子化合物較佳為含有30重量%以上，更佳為含有50重量%以上。當本發明之高分子化合物的含量未達30重量%時，有薄膜化變得困難，或不易獲得良好的電荷移動率之情形。

具有載體輸送性之化合物可例示芳香胺衍生物、二苯乙烯衍生物、寡聚噻吩及其衍生物、噁二唑衍生物、富勒烯類及其衍生物等低分子化合物；聚乙烯吡啶及其衍生

物、聚苯胺及其衍生物、聚噻吩及其衍生物、聚吡咯及其衍生物、聚伸苯基伸乙烯基(polyphenylene vinylene)及其衍生物、聚伸噻吩基伸乙烯基及其衍生物、聚萸及其衍生物等高分子化合物。

為了提升其特性，有機半導體材料亦可含有高分子化合物材料作為高分子黏合劑。高分子黏合劑較佳為不會使載體輸送性過度降低者。

高分子黏合劑之例可列舉聚(N-乙烯吡啶)、聚苯胺及其衍生物、聚噻吩及其衍生物、聚(對伸苯基伸乙烯基)及其衍生物、聚(2,5-伸噻吩基伸乙烯基)及其衍生物、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚矽氧烷。

#### <有機電晶體>

有機電晶體可舉出具有以下構成者，其具備有：源極及汲極；活性層，其含有本發明之高分子化合物，而作為該等電極間的電流路徑；閘極，其控制通過該電流路徑的電流量。具有如此構成之有機電晶體可列舉場效型有機電晶體、靜電誘導型有機電晶體等。

場效型有機電晶體，一般而言其具有：源極及汲極；活性層，其含有本發明之高分子化合物，而作為該等電極間的電流路徑；閘極，其控制通過該電流路徑的電流量；絕緣層，其配置於活性層與閘極之間。特別是源極及汲極以接觸活性層的方式設置，更佳為閘極夾著接觸活性層之絕緣層而設置之有機電晶體。

靜電誘導型有機電晶體，一般而言其具有：源極及汲極；活性層，其含有本發明之高分子化合物，而作為該等電極間的電流路徑；閘極，其控制通過該電流路徑的電流量。該閘極係設置於活性層中。特別佳為源極、汲極、及上述閘極以接觸上述活性層的方式設置之有機電晶體。

閘極，只要為可形成從源極往汲極流動的電流路徑，且在閘極施加之電壓下可控制流動於該電流路徑的電流量之構造即可，例如梳型電極。

第 1 圖為表示本發明之有機電晶體(場效型有機電晶體)之一例的示意剖面圖。第 1 圖所示之有機電晶體 100 具備：基板 1；源極 5 及汲極 6，其形成於基板 1 上而保持著既定的間隔；活性層 2，其形成於基板 1 上而覆蓋源極 5 及汲極 6；絕緣層 3，其形成於活性層 2 上；閘極 4，其形成於絕緣層 3 上而覆蓋源極 5 與汲極 6 之間的區域上的絕緣層 3。

第 2 圖為表示本發明之有機電晶體(場效型有機電晶體)之其他例的示意剖面圖。第 2 圖所示之有機電晶體 110 具備：基板 1；源極 5，其形成於基板 1 上；活性層 2，其形成於基板 1 上而覆蓋源極 5；汲極 6，其形成於活性層 2 上而與源極 5 保持著既定的間隔；絕緣層 3，其形成於活性層 2 及汲極 6 上；閘極 4，其形成於絕緣層 3 上而覆蓋源極 5 與汲極 6 之間的區域上的絕緣層 3。

第 3 圖為表示本發明之有機電晶體(場效型有機電晶體)之其他例的示意剖面圖。第 3 圖所示之有機電晶體 120

具備：基板 1；閘極 4，其形成於基板 1 上；絕緣層 3，其形成於基板 1 上而覆蓋閘極 4；源極 5 及汲極 6，其形成於絕緣層 3 上而保持著既定的間隔，並覆蓋於下部形成有閘極 4 之絕緣層 3 的一部分區域；活性層 2，其形成於絕緣層 3 上而覆蓋一部分的源極 5 及汲極 6。

第 4 圖為表示本發明之有機電晶體(場效型有機電晶體)之其他例的示意剖面圖。第 4 圖所示之有機電晶體 130 具備：基板 1；閘極 4，其形成於基板 1 上；絕緣層 3，其形成於基板 1 上而覆蓋閘極 4；源極 5，其形成於絕緣層 3 上而覆蓋於下部形成有閘極 4 之絕緣層 3 的一部分區域；活性層 2，其形成於絕緣層 3 上而覆蓋一部分的源極 5；汲極 6，其形成於絕緣層 3 上而與源極 5 保持著既定的間隔，並覆蓋一部分的活性層 2。

第 5 圖為表示本發明之有機電晶體(靜電誘導型有機電晶體)之其他例的示意剖面圖。第 5 圖所示之有機電晶體 140 具備：基板 1；源極 5，其形成於基板 1 上；活性層 2，其形成於源極 5 上；閘極 4，其於活性層 2 上形成複數個而保持著既定的間隔；活性層 2a，其形成於活性層 2 上而覆蓋所有的閘極 4(構成活性層 2a 的材料可與活性層 2 相同或不同)；汲極 6，其形成於活性層 2a 上。

第 6 圖為表示本發明之有機電晶體(場效型有機電晶體)之其他例的示意剖面圖。第 6 圖所示之有機電晶體 150 具備：基板 1；活性層 2，其形成於基板 1 上；源極 5 及汲極 6，其形成於活性層 2 上而保持著既定的間隔；絕緣層 3，

其形成於活性層 2 上而覆蓋一部分的源極 5 及汲極 6；閘極 4，其形成於絕緣層 3 上而分別覆蓋於下部形成有源極 5 之絕緣層 3 的一部分區域與於下部形成有汲極 6 之絕緣層 3 的一部分區域。

第 7 圖為表示本發明之有機電晶體(場效型有機電晶體)之其他例的示意剖面圖。第 7 圖所示之有機電晶體 160 具備：基板 1；閘極 4，其形成於基板 1 上；絕緣層 3，其形成於基板 1 上而覆蓋閘極 4；活性層 2，其形成於絕緣層 3 上而覆蓋於下部形成有閘極 4 之絕緣層 3 的區域；源極 5，其形成於活性層 2 上而覆蓋一部分的活性層 2；汲極 6，其形成於活性層 2 上而與源極 5 保持著既定的間隔，並覆蓋一部分的活性層 2。

第 8 圖為表示本發明之有機電晶體(場效型有機電晶體)之其他例的示意剖面圖。第 8 圖所示之有機電晶體 170 具備：閘極 4；絕緣層 3，其形成於閘極 4 上；活性層 2，其形成於絕緣層 3 上；源極 5 及汲極 6，其形成於活性層 2 上而保持著既定的間隔。此時係閘極 4 兼作為基板 1 之構成。

第 9 圖為表示本發明之有機電晶體(場效型有機電晶體)之其他例的示意剖面圖。第 9 圖所示之有機電晶體 180 具備：閘極 4；絕緣層 3，其形成於閘極 4 上；源極 5 及汲極 6，其形成於絕緣層 3 上而保持著既定的間隔；活性層 2，其形成於絕緣層 3 上而覆蓋一部分的源極 5 及汲極 6。

上述之本發明之有機電晶體中，活性層 2 及/或活性

層 2a 係由含有本發明之高分子化合物之膜所構成，並作為源電極 5 與汲極 6 之間的電流通路(channel)。此外，閘極 4 係藉由施加電壓來控制通過電流通路的電流量。

上述場效型有機電晶體可藉由公知的方法，例如日本特開平 5-110069 號公報記載之方法製造。此外，靜電誘導型有機電晶體可藉由日本特開 2004-006476 號公報記載之方法等公知的方法製造。

基板 1 的材料只要為不妨礙有機電晶體特性的材料即可。基板可使用玻璃基板、可撓性膜基板、塑膠基板。

絕緣層 3 的材料只要為電絕緣性高的材料即可，可使用  $\text{SiO}_x$ 、 $\text{SiN}_x$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、聚醯亞胺、聚乙烯醇、聚乙烯酚、有機玻璃、光阻等，而從低電壓化的觀點而言，較佳為使用介電率高的材料。

當絕緣層 3 上形成活性層 2 時，為了改善絕緣層 3 與活性層 2 的界面特性，亦可利用矽烷偶合劑等表面處理劑處理絕緣層 3 的表面將表面改質後，再形成活性層 2。

有機場效電晶體的情形，電子或電洞等電荷一般會通過絕緣層與活性層的界面附近。因此，該界面的狀態會對電晶體的移動率造成大的影響。因此，改良界面狀態以提升特性的方法，已提出利用矽烷偶合劑來控制界面(例如，表面化學，2007 年，第 28 卷，第 5 號，p. 242-248)。

矽烷偶合劑之例可列舉烷基氯矽烷類(辛基三氯矽烷(OTS)、十八烷基三氯矽烷(ODTS)、苯乙基三氯矽烷等)、烷基烷氧基矽烷類、氟化烷基氯矽烷類、氟化烷基烷氧基

矽烷類、六甲基二矽氮烷(HMDS)等矽胺化合物。

此外，以表面處理劑進行處理之前，亦可將絕緣層表面進行臭氧 UV 處理、 $O_2$  電漿處理。

藉由上述處理，可控制用以作為絕緣層之矽氧化膜等的表面能量。此外，藉由表面處理使構成活性層之膜的絕緣層上的配向性提升，而獲得高電荷輸送性(移動率)。

閘極 4 可使用金、鉑、銀、銅、鉻、鈹、鋁、銦、鉬、低電阻多晶矽、低電阻非晶矽等金屬、或錫氧化物、氧化銦、銦錫氧化物(ITO)等材料。

該等材料可單獨使用 1 種亦可併用 2 種以上。另外，閘極 4 亦可使用高濃度摻雜之矽基板。高濃度摻雜之矽基板具有作為閘極之性能，同時兼具作為基板之性能。當使用如此具有作為基板之性能之閘極 4 時，在基板 1 與閘極 4 相接觸之有機電晶體中亦可省略基板 1。

源極 5 及汲極 6 較佳為低電阻材料構成，特佳為以金、鉑、銀、銅、鉻、鈹、鋁、銦、鉬等構成。該等材料可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。

上述有機電晶體中，源極 5 及汲極 6 與活性層 2 之間亦可進一步介置有其他的化合物所構成之層。如此之層可列舉由以下化合物所形成之層：具有電子輸送性之低分子化合物；具有電洞輸送性之低分子化合物；鹼金屬、鹼土類金屬、稀土類金屬、該等金屬與有機化合物所形成之錯合物；碘、溴、氯、氯化碘等鹵素；硫酸、無水硫酸、二氧化硫、硫酸鹽等氧化硫化合物；硝酸、二氧化氮、硝酸

鹽等氧化氮化合物；過氯酸、次氯酸等鹵化化合物；烷基硫醇化合物、芳族硫醇類、氟化烷基芳族硫醇類等芳族硫醇化合物等。

此外，製作如上述之有機電晶體後，為了保護元件，較佳為於有機電晶體上形成保護膜。藉此使得有機電晶體與空氣隔絕，而可抑制有機電晶體特性的降低。此外，形成於有機電晶體上驅動的顯示元件時，其形成步驟中對有機電晶體的影響亦可藉由該保護膜而減低。

形成保護膜的方法可列舉將有機電晶體以 UV 硬化樹脂、熱硬化樹脂或無機  $\text{SiON}_x$  膜等加以覆蓋的方法等。為了有效進行與空氣隔絕，較佳為在製作有機電晶體之後以使用有機電晶體不暴露於空氣的方式(例如在乾燥的氮氛圍中、真空中等)形成保護膜。

如上述所構成之有機電晶體之一種的有機場效電晶體，其可適用作為主動矩陣驅動方式之液晶顯示器或有機電致發光顯示器之畫素驅動開關元件等。又，上述實施形態之有機場效電晶體，因其活性層含有本發明之高分子化合物，藉此具備提升電荷輸送性的活性層，故其場效移動率高。因此，可用於製造擁有充分應答速度的顯示器。

### 實施例

以下列示實施例藉以進一步詳細說明本發明，但本發明中並非侷限於此。

### (NMR 分析)

NMR 測定係將化合物溶解於氘化三氯甲烷或氘化丙酮

中，並使用 NMR 裝置(Varian 公司製，INOVA300)來進行。  
(質量分析)

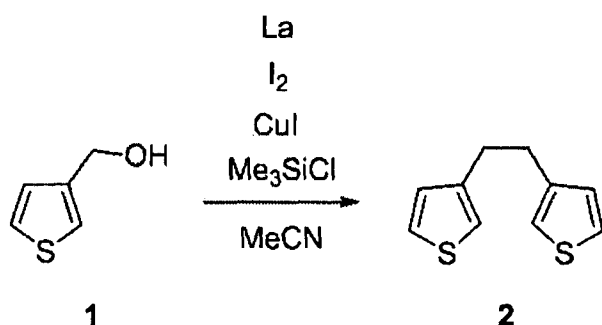
質量分析係利用質量分析裝置(AccuTOF TLC JMS-T100TD，日本電子製)求出。

(分子量分析)

高分子化合物的數量平均分子量及重量平均分子量係使用凝膠滲透色層分析(GPC, Waters 公司製，商品名：Alliance GPC2000)求出。測定之高分子化合物係溶解於鄰二氯苯中，再注入至 GPC。GPC 的移動相使用鄰二氯苯。管柱使用 TSKgel GMHHR-H(S)HT(2 根連接，Tosoh 製)。檢測器使用 UV 檢測器。

合成例 1

(化合物 2 的合成)



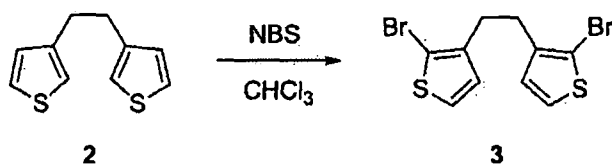
於燒瓶中置入 3-羥甲基噻吩 21g(0.18mol)、粉末狀鏷 25g(0.18mol)、碘 9.1g(36mmol)、碘化銅(I)6.8g(36mmol)、氯化三甲基矽烷 39g(0.36mol)、乙腈 540mL，並回流攪拌 2 小時。然後將反應液濃縮，再注入至水中，添加甲苯萃取含有反應生成物之甲苯溶液。將含有反應生成物之甲苯溶液以鹽酸水溶液進行洗淨，然後再以水洗淨。接著，利用蒸發器將甲苯溶液中之溶劑蒸發。然後將

所得之固體以使用己烷作為展開溶劑之矽膠管柱進行純化，並使分離之化合物 2 乾燥。化合物 2 的產量為 5.5g，產率為 32%。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.25(m, 2H), 6.93(m, 4H), 2.96(s, 4H)

### 合成例 2

(化合物 3 的合成)

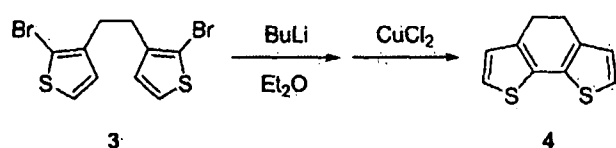


於燒瓶中置入 5.5g(28mmol)的化合物 2、N-溴琥珀醯亞胺 10g(57mmol)、三氯甲烷(280mL)，並於 0°C 攪拌 5 小時。然後將反應液添加至硫代硫酸鈉水溶液中，再加入三氯甲烷萃取含有反應生成物之三氯甲烷溶液。接著，將三氯甲烷溶液以水進行洗淨。利用蒸發器將三氯甲烷溶液中的溶劑蒸發。然後將所得之固體以使用己烷作為展開溶劑之矽膠管柱進行純化，並使分離之化合物 3 乾燥。化合物 3 的產量為 5.7g，產率為 57%。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.18(d, 2H), 6.73(d, 2H), 2.84(s, 4H)

### 合成例 3

(化合物 4 的合成)



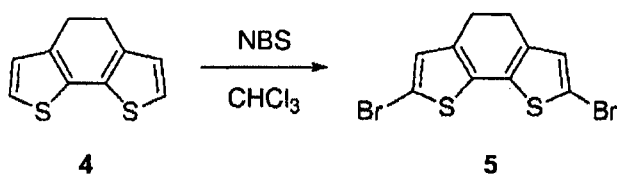
於燒瓶中置入 4.5g(13mmol)的化合物 3、二乙醚

180mL，攪拌並冷卻至 0°C。然後將 2.6M 的含有正丁鋰之己烷溶液 11mL 滴加至反應液中。然後將反應液於 0°C 攪拌 3 小時。接著，於反應液中添加氯化銅(II) 4.3g(32mmol)。然後將反應液於室溫攪拌 3 小時。接著將反應液注入至水中，添加甲苯萃取含有反應生成物之甲苯溶液。將甲苯溶液以鹽酸水溶液進行洗淨，然後再以水洗淨。接著，利用蒸發器將甲苯溶液中之溶劑蒸發。然後將所得之固體以使用己烷作為展開溶劑之矽膠管柱進行純化，並使分離之化合物 4 乾燥。化合物 4 的產量為 1.4g，產率為 57%。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.06(d, 2H), 6.90(d, 2H), 2.90(s, 4H)

合成例 4

(化合物 5 的合成)

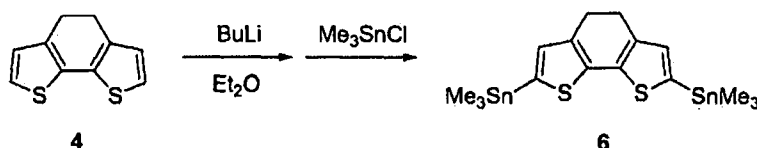


於燒瓶中置入 1.5g(7.5mmol)的化合物 4、N-溴琥珀醯亞胺 3.0g(17mmol)、三氯甲烷 30mL，並於室溫攪拌 2 小時。然後將反應液添加至硫代硫酸鈉水溶液中，再添加三氯甲烷萃取含有反應生成物之三氯甲烷溶液。然後將三氯甲烷溶液以水進行洗淨。接著，利用蒸發器將三氯甲烷溶液中之溶劑蒸發。然後將所得之固體以使用己烷作為展開溶劑之矽膠管柱進行純化，並使分離之化合物 5 乾燥。化合物 5 的產量為 0.50g，產率為 19%。

MS  $m/z = 347.90, 349.90, 351.89$ 

## 合成例 5

(化合物 6 的合成)

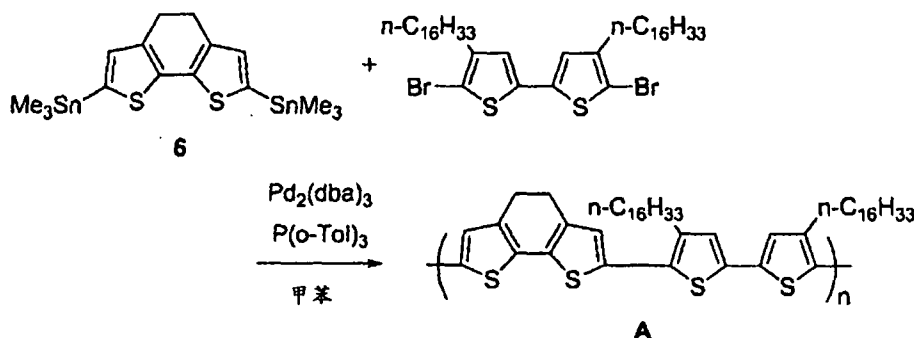


於燒瓶中置入 1.3g(6.8mmol)的化合物 4、二乙醚 26mL，攪拌並冷卻至 0°C。然後將 2.6M 的含有正丁鋰之己烷溶液 6.2mL 滴加至反應液中。然後將反應液於 0°C 攪拌 3 小時。接著於反應液中添加氯化三甲錫 3.5g(18mmol)。然後將反應液於室溫攪拌 3 小時。接著將反應液注入至水中，添加己烷萃取含有反應生成物之己烷溶液。將己烷溶液以鹽酸水溶液進行洗淨，然後再以水洗淨。接著利用蒸發器將己烷溶液中溶劑蒸發。然後將所得之固體以使用己烷作為展開溶劑之矽膠管柱進行純化，並使分離之化合物 6 乾燥。化合物 6 的產量為 0.80g，產率為 23%。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  6.98(s, 2H), 2.90(s, 4H), 0.37(s, 18H)

## 實施例 1

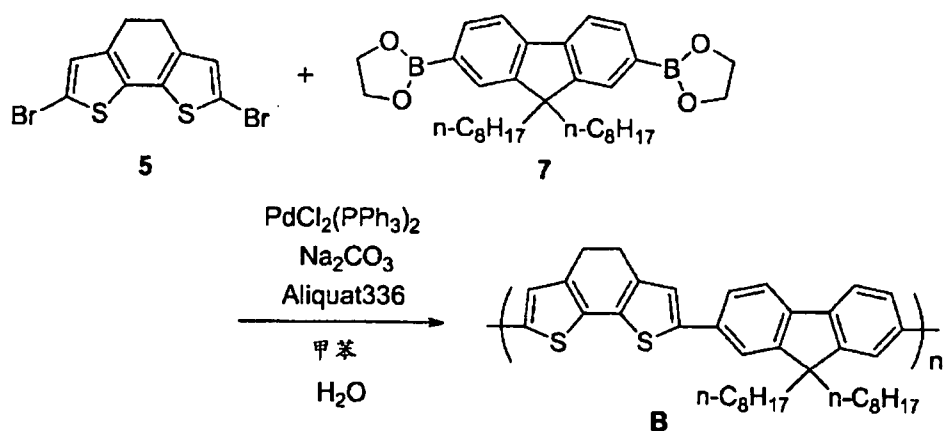
(高分子化合物 A 的合成)



於燒瓶內氣體經氮取代之燒瓶中置入 0.200g (0.386mmol) 的化合物 6、5,5'-二溴-4,4'-二-正十六烷基-2,2'-雙噻吩 0.284g(0.367mmol)、三(二苯亞甲基丙酮)二鈦 5.3mg、三鄰甲苯基磷 10.6mg、及甲苯 28mL，回流 4 小時。然後於反應液中添加溴苯 1.0g，回流 30 分鐘。然後將反應液注入至甲醇中。濾取析出物，並藉由索式洗淨器將濾物以甲醇洗淨 4 小時、丙酮洗淨 4 小時。然後將洗淨後之固體溶解於甲苯中，再於所得之甲苯溶液中添加 N,N-二乙基二硫胺甲酸鈉三水合物 1.0g 與水並回流 3 小時。將回流後之溶液注入至甲醇中，濾取析出物。然後將析出物溶解於甲苯中，以使用甲苯作為展開溶劑之矽膠管柱進行純化。再將所得之甲苯溶液注入至甲醇中，濾取析出物，而獲得 0.10g 的高分子化合物 A。高分子化合物 A 之聚苯乙烯換算之數量平均分子量為  $1.9 \times 10^4$ ，聚苯乙烯換算之重量平均分子量為  $3.4 \times 10^4$ 。

## 實施例 2

(高分子化合物 B 的合成)

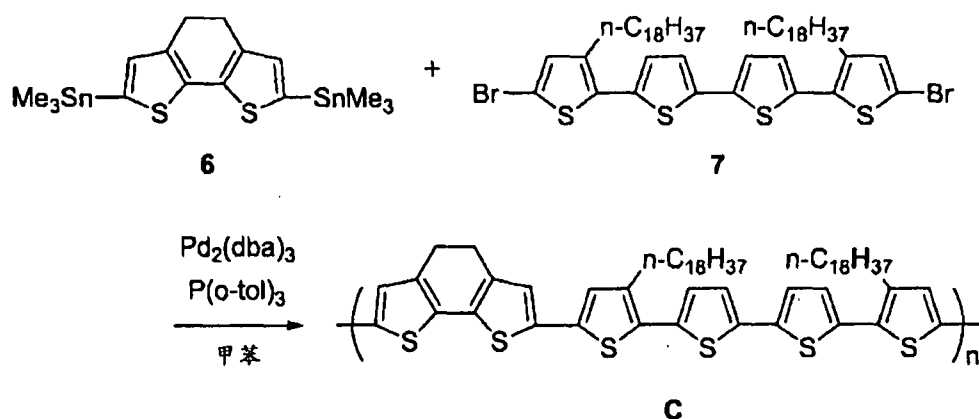


於燒瓶內氣體經氮取代之燒瓶中置入 0.350g (1.00

mmol)的化合物 5、0.531g(1.00mmol)的化合物 7、甲苯 58mL、二氯雙(三苯基膦)鈀 35mg、氯化甲基三辛基銨 0.16g 並攪拌。於該溶液中滴加 2mol/L 的碳酸鈉水溶液 1.5mL，回流 3 小時。然後於反應液中添加溴苯 31mg，回流 1 小時。接著於反應液中添加 N,N-二乙基二硫胺甲酸鈉三水合物 1.0g，回流 3 小時。然後將反應液注入至水中，再添加甲苯，萃取甲苯層。接著將甲苯溶液以醋酸水溶液及水進行洗淨之後，再將甲苯溶液滴加至丙酮中，獲得析出物。將析出物溶解於甲苯中，以使用甲苯作為展開溶劑之矽膠管柱進行純化。再將純化後之甲苯溶液滴加至甲醇中，然後過濾析出物，而獲得 0.10g 的高分子化合物 B。高分子化合物 B 之聚苯乙烯換算之數量平均分子量為  $9.8 \times 10^3$ ，重量平均分子量為  $2.2 \times 10^4$ 。

### 實施例 3

(高分子化合物 C 的合成)

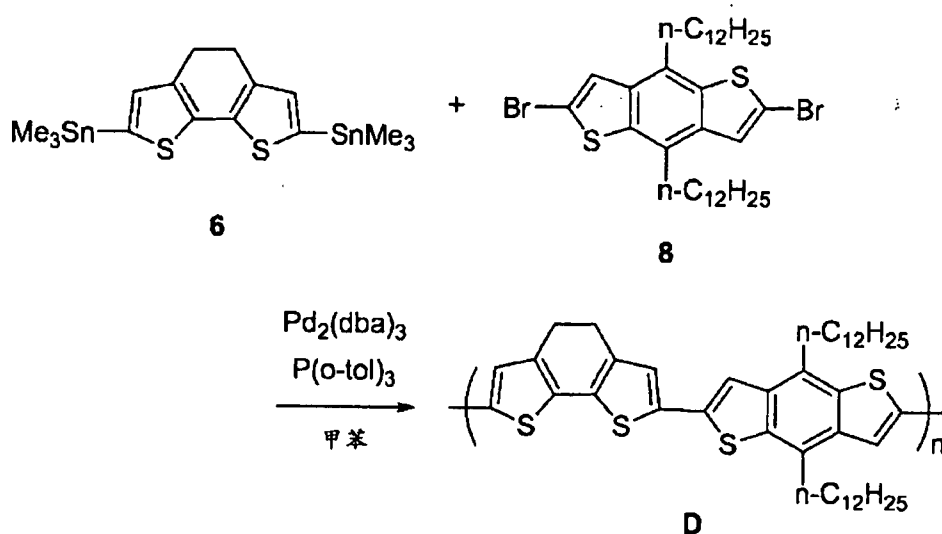


於燒瓶內氣體經氮取代之燒瓶中置入 0.146g (0.282mmol)的化合物 6、0.266g(0.268mmol)的化合物 7、三(二苯亞甲基丙酮)二鈀 3.9mg、三鄰甲苯基膦 7.7mg、及

甲苯 50mL，回流 4 小時。然後於反應液中添加溴苯 1.0g，回流 30 分鐘。然後將反應液注入至甲醇中。接著濾取析出物，並藉由索式洗淨器將濾物以甲醇洗淨 4 小時、丙酮洗淨 4 小時。然後將洗淨後之固體溶解於甲苯中，再於所得之甲苯溶液中添加 N,N-二乙基二硫胺甲酸鈉三水合物 1.0g 與水並回流 3 小時。將回流後之溶液注入至甲醇中，濾取析出物。然後將析出物溶解於甲苯中，以使用甲苯作為展開溶劑之矽膠管柱進行純化。再將所得之甲苯溶液注入至甲醇中，濾取析出物，而獲得 0.10g 的高分子化合物 C。高分子化合物 C 之聚苯乙烯換算之數量平均分子量為  $2.0 \times 10^4$ 、聚苯乙烯換算之重量平均分子量為  $6.0 \times 10^4$ 。

#### 實施例 4

(高分子化合物 D 的合成)

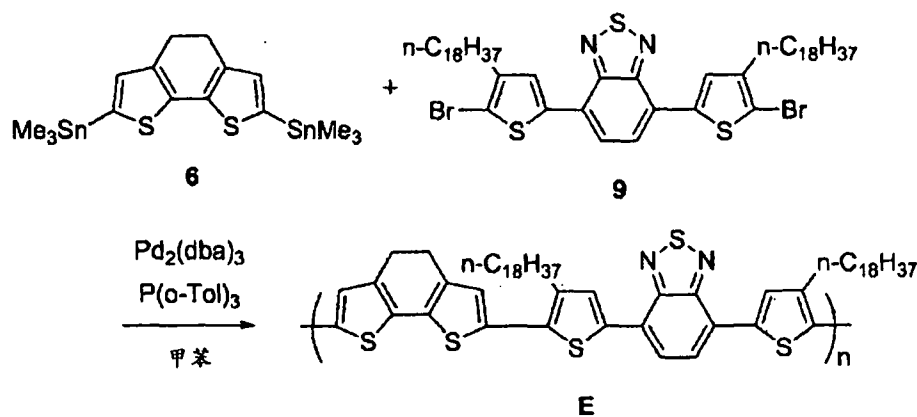


於燒瓶內氣體經氮取代之燒瓶中置入 0.150g (0.290 mmol) 的化合物 6、0.188g (0.275 mmol) 的化合物 8、三(二苯亞甲基丙酮)二鈹 4.0mg、三鄰甲苯基磷 7.9mg、及甲苯

50mL，回流 4 小時。然後於反應液中添加溴苯 1.0g，回流 30 分鐘。然後將反應液注入至甲醇中。接著濾取析出物，並藉由索式洗淨器將濾物以甲醇洗淨 4 小時、丙酮洗淨 4 小時。然後將洗淨後之固體溶解於甲苯中，再於所得之甲苯溶液中添加 N,N-二乙基二硫胺甲酸鈉三水合物 1.0g 與水並回流 3 小時。將回流後之溶液注入至甲醇中，濾取析出物。然後將析出物溶解於甲苯中，以使用甲苯作為展開溶劑之矽膠管柱進行純化。再將所得之甲苯溶液注入至甲醇中，濾取析出物，而獲得 0.10g 的高分子化合物 D。高分子化合物 D 之聚苯乙烯換算之數量平均分子量為  $1.6 \times 10^4$ ，聚苯乙烯換算之重量平均分子量為  $3.4 \times 10^4$ 。

#### 實施例 5

(高分子化合物 E 的合成)



於燒瓶內氣體經氮取代之燒瓶中置入 0.200g (0.386 mmol) 的化合物 6、0.353g (0.467 mmol) 的化合物 9、三(二苯亞甲基丙酮)二鈦 5.3mg、三鄰甲苯基磷 10.6mg、及甲苯 50mL，回流 4 小時。然後於反應液中添加溴苯 1.0g，回流 30 分鐘。然後將反應液注入至甲醇中。接著濾取析出物，

並藉由索式洗淨器將濾物以甲醇洗淨 4 小時、丙酮洗淨 4 小時。然後將洗淨後之固體溶解於甲苯中，再於所得之甲苯溶液中添加 N,N-二乙基二硫胺甲酸鈉三水合物 1.0g 與水並回流 3 小時。將回流後之溶液注入至甲醇中，濾取析出物。然後將析出物溶解於甲苯中，以使用甲苯作為展開溶劑之矽膠管柱進行純化。再將所得之甲苯溶液注入至甲醇中，濾取析出物，而獲得 0.10g 的高分子化合物 E。高分子化合物 E 之聚苯乙烯換算之數量平均分子量為  $1.6 \times 10^4$ ，聚苯乙烯換算之重量平均分子量為  $3.9 \times 10^4$ 。

#### 實施例 6

(有機電晶體 1 的製作及評價)

使用含有高分子化合物 A 之溶液，製作具有第 9 圖所示之構造之有機電晶體 1。

將作為閘極之高濃度摻雜之 n-型矽基板的表面進行熱氧化，形成矽氧化膜(以下稱「熱氧化膜」)。熱氧化膜具有絕緣層之機能。接著，藉由光蝕刻步驟而於熱氧化膜上製作出源極及汲極。該源極及該汲極由熱氧化膜側起具有鉻(Cr)層與金(Au)層，通路長為  $20 \mu\text{m}$ ，通路寬為  $2\text{mm}$ 。然後將如此所獲得之形成有熱氧化膜、源極及汲極之基板以丙酮進行超音波洗淨，再以臭氧 UV 潔淨器進行 UV 臭氧處理。然後，以  $\beta$ -苯乙基三氯矽烷對熱氧化膜的表面加以修飾，並以五氟苯硫醇對源極及汲極的表面加以修飾。接著，以 1000rpm 的旋轉速度將 0.5 重量%之高分子化合物 A 之鄰二氯苯溶液旋塗佈於經過上述表面處理之熱氧化

膜、源極及汲極上，而形成有機半導體層(活性層)。然後，將有機半導體層於 170°C 加熱 30 分鐘，製造出有機電晶體 1。

改變所得之有機電晶體 1 的閘電壓  $V_g$ 、源極/汲極間電壓  $V_{sd}$  來測定電晶體特性。場效移動率為  $6.5 \times 10^{-1} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 。

### 實施例 7

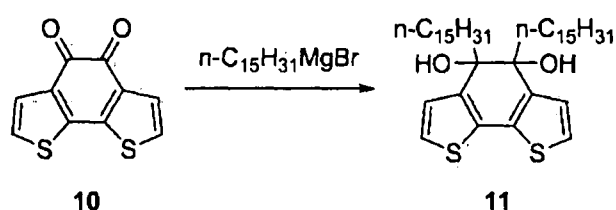
(有機電晶體 2 的製作及評價)

除了使用高分子化合物 C 來取代高分子化合物 A 以外，其餘以與實施例 6 相同的方式來製作有機電晶體 2。

改變所得之有機電晶體 2 的閘電壓  $V_g$ 、源極/汲極間電壓  $V_{sd}$  來測定電晶體特性。場效移動率為  $7.6 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 。

### 合成例 6

(化合物 11 的合成)



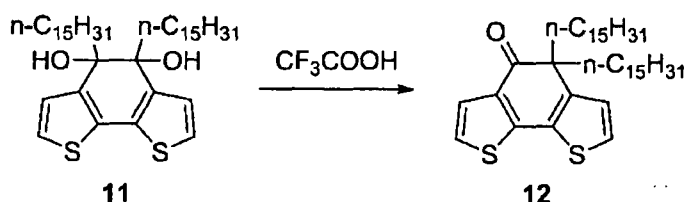
利用氮取代 100mL 三口燒瓶內之氣體，並於燒瓶內添加 0.4g(1.8mmol)的化合物 10、5.4mL 的乾燥 THF，並加熱至 80°C。然後，於 80°C 添加 5.4mmol 的含有溴化正十五烷鎂之 THF 溶液 10.9mL，並攪拌 2 小時。然後加入 10mL 的水結束反應，再以三氯甲烷萃取反應溶液 2 次。接著將所得之有機層以飽和氯化銨水溶液洗淨 2 次、飽和食鹽水洗

淨 1 次，再以無水硫酸鈉進行乾燥，然後於減壓下餾除溶劑。所得之殘渣以矽膠管柱色層分析進行純化，而獲得化合物 11。化合物 11 的產量為 512mg，產率為 34%。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz、 $\text{CO}(\text{CD}_3)_2$ ) :  $\delta$  (ppm) = 7.25(d, 2H), 7.20(d, 2H), 3.83(s, 2H), 2.0-1.0(m, 56H), 0.93(t, 6H).

合成例 7

(化合物 12 的合成)

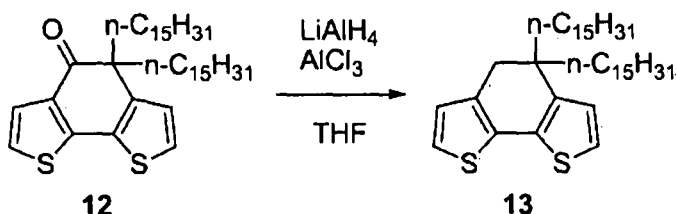


利用氮取代 100mL 三口燒瓶內之氣體，然後於燒瓶內添加 0.5g(0.77mmol)的化合物 11、醋酸 40mL、三氟醋酸 20mL，並於 80°C 加熱 1 小時。反應結束後，將反應溶液注入至 300mL 的水中，再以甲苯萃取 2 次。接著將所得之有機層以飽和碳酸氫鈉水溶液洗淨 3 次，再以無水硫酸鎂進行乾燥，然後於減壓下餾除溶劑。所得之殘渣以矽膠管柱色層分析進行純化，而獲得化合物 12。化合物 12 的產量為 451mg，產率為 93%。藉由相同的方法，進而合成化合物 12。

$^1\text{H-NMR}$  (300MHz、 $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  (ppm) = 7.44(d, 1H), 7.34(d, 1H), 7.05(d, 1H), 6.98(s, 1H), 2.16(m, 4H), 1.72(m, 2H), 1.24(m, 48H), 0.87(t, 6H).

實施例 8

(化合物 13 的合成)

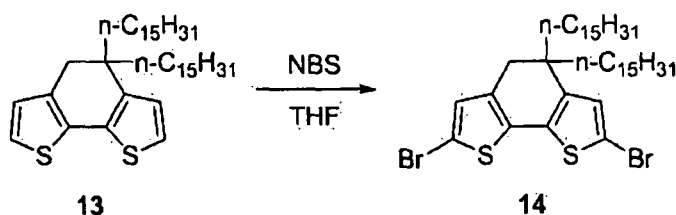


氮氛圍下，於 500mL 燒瓶中添加 3.0g(4.57mmol)的化合物 12、150mL 的乾燥 THF。接著，添加 1.74g(45.8mmol)的氫化鋰鋁(LiAlH<sub>4</sub>)，然後少量分次添加氯化鋁 3.05g(22.9mmol)，並於 60°C 攪拌 3 小時。反應結束後，將所得之反應溶液緩慢地滴加至 200ml 的冰水中。然後於所得之溶液中加入 4N 鹽酸使之成為酸性，然後再以甲苯萃取 3 次。接著將所得之有機層以飽和食鹽水洗淨 2 次後，再以無水硫酸鎂進行乾燥，然後於減壓下餾除溶劑。所得之殘渣以使用己烷作為移動相之矽膠管柱色層分析進行純化，而獲得黃色油狀物之化合物 13。化合物 13 的產量為 2.75g，產率為 98%。

<sup>1</sup>H-NMR(300MHz、CDCl<sub>3</sub>) : δ (ppm) = 7.03(d, 1H), 7.03(d, 1H), 6.88(d, 1H), 6.85(d, 1H), 2.78(brs, 2H), 1.50(m, 4H), 1.25(m, 20H), 0.88(t, 6H)。

合成例 8

(化合物 14 的合成)



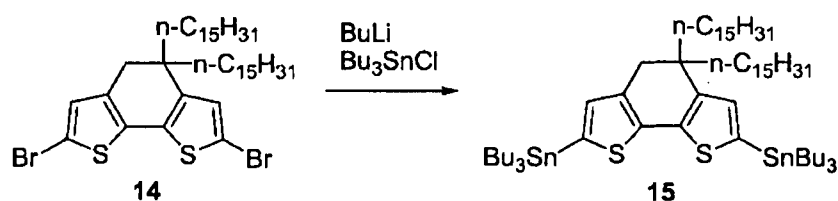
在氮氛圍下，於 500mL 燒瓶中添加 0.59g(0.96mmol)

的化合物 13、100mL 的乾燥 THF。然後添加 N-溴琥珀酸醯亞胺 0.38g(2.12mmol)，並於室溫攪拌 3 小時。反應結束後，添加 2ml 的飽和硫代硫酸鈉水溶液、20ml 的水，然後以甲苯萃取 2 次。接著將所得之有機層以飽和食鹽水洗淨 2 次後，再以無水硫酸鎂進行乾燥，然後於減壓下餾除溶劑。所得之殘渣以使用己烷作為移動相之矽膠管柱色層分析進行純化，然後再以循環分離凝膠滲透色層分析(日本分析工業製：JAIGEL-1H, 2H)進行純化，而獲得淡黃色固體之化合物 14。化合物 14 的產量為 0.66g，產率為 89%。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz、 $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 6.82(s, 1H), 6.81(s, 1H), 2.69(brs, 2H), 1.50(m, 4H), 1.25(m, 20H), 0.88(t, 6H)。

合成例 9

(化合物 15 的合成)



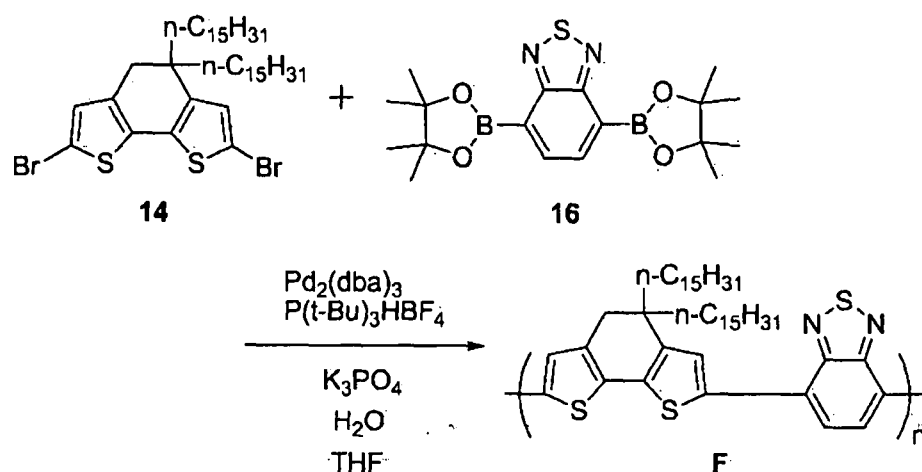
於燒瓶內氣體經氮取代之反應容器中置入 1.0g(1.30 mmol)的化合物 14、50mL 的脫水 THF，並使其成為均勻的溶液。然後將該溶液保持於 $-78^\circ\text{C}$ ，花費 10 分鐘將 2.69M 的正丁鋰之己烷溶液 1.93mL(5.19mmol)滴加至該溶液中。滴加後，於 $-78^\circ\text{C}$ 攪拌 1 小時。然後，添加氯化三丁基錫 1.69g(5.19mmol)。添加後，於 $-78^\circ\text{C}$ 攪拌 10 分鐘，接著於室溫( $25^\circ\text{C}$ )攪拌 2 小時。然後，添加 100ml 的水停止

反應，再以己烷萃取反應生成物。然後將己烷溶液之有機層以水進行洗淨，再以無水硫酸鎂進行乾燥，過濾後，利用蒸發器濃縮濾液，並餾除溶劑。接著將所得之油狀物質使用展開溶劑中有乙腈與 THF 所構成之混合溶劑之 ODS 管柱色層分析進行純化，而獲得 1.14g 的化合物 15。化合物 15 的產率為 73%。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz、 $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  (ppm) = 0.87(m, 24H), 1.20(m, 76H), 1.60(m, 16H), 2.78(s, 2H), 6.86(s, 2H)。

### 實施例 9

(高分子化合物 F 的合成)

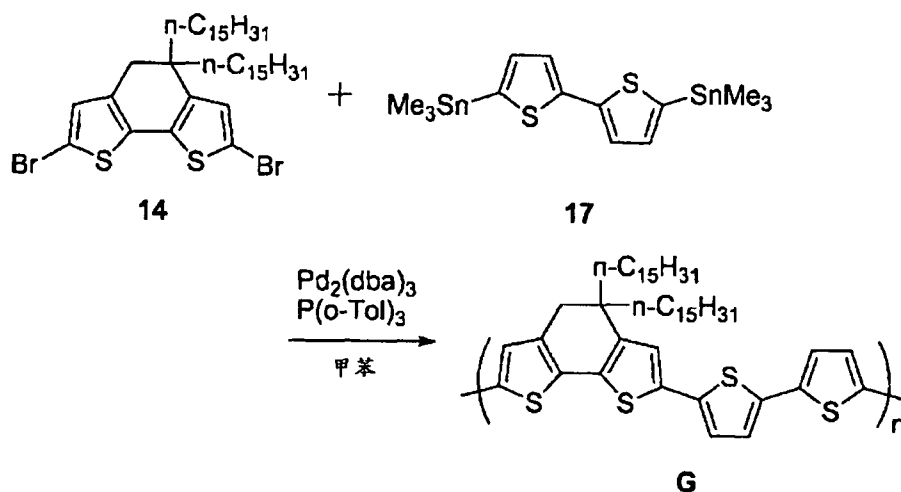


利用氮取代裝設有回流管之 200mL 燒瓶內之氣體後，添加 115.6mg(1.50mmol)的化合物 14，然後再添加 3.8ml 的 THF，並將所得之混合溶液以氫氣起泡(bubbling)30 分鐘。然後，添加三(二苯亞甲基丙酮)二鈀(0)6.87mg(7.5  $\mu\text{mol}$ )、三(第三丁基)磷四氟硼酸鹽 4.87mg(16  $\mu\text{mol}$ )、3M 的磷酸鉀水溶液 0.75mL、含有 58.2mg(0.15mmol)的化合物 16 之 THF 溶液 3.8mL，並於 80°C 攪拌 1 小時。然後，添加含有 50mg 的苯基硼酸之氯苯溶液 5.1mL，再於 80°C 反

應 1 小時。然後，添加二乙基二硫代胺甲酸鈉 1.3g、水 15g，並於 3 小時的回流下進行攪拌。接著將所得之反應溶液靜置，將分液之有機層以水及 10 重量%醋酸水溶液進行洗淨。然後，將分液之有機層滴加至 100mL 的丙酮 100mL 中，而獲得析出物。所得之析出物以使用鄰二氯苯作為展開溶劑之矽膠管柱進行純化，然後再將所得之鄰二氯苯溶液注入至甲醇中，使固體析出。接著將所得之固體過濾、乾燥，而獲得 27mg 的高分子化合物 F。高分子化合物 F 之聚苯乙烯換算之數量平均分子量為  $3.0 \times 10^4$ ，聚苯乙烯換算之重量平均分子量為  $2.0 \times 10^5$ 。

#### 實施例 10

(高分子化合物 G 的合成)

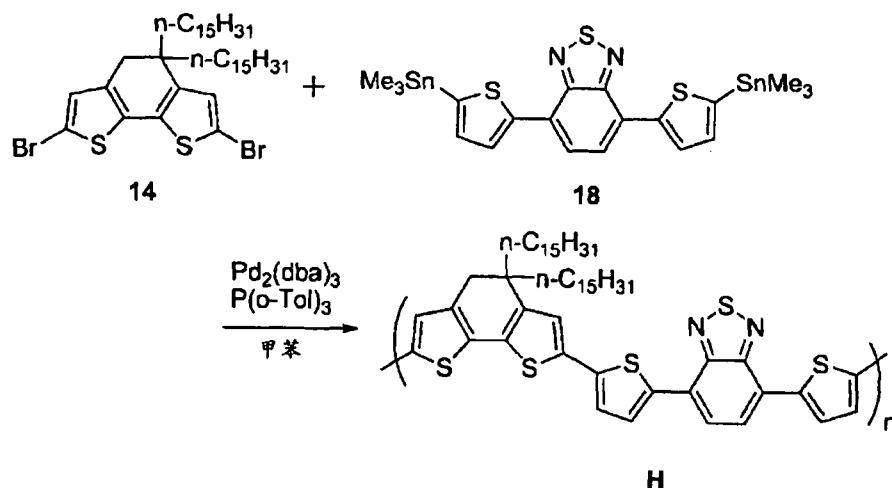


利用氮取代裝設有回流管之 100mL 四口燒瓶內之氣體後，添加 109.9mg (0.143mmol) 的化合物 14、73.8mg (0.150mmol) 的化合物 17、及乾燥甲苯 15mL，並以氫氣起泡 30 分鐘進行脫氣。然後，添加三(二苯亞甲基丙酮)二鈀(0) 1.8mg ( $2 \mu\text{mol}$ )、及三(鄰甲苯甲醯基)膦 2.4mg ( $8 \mu\text{mol}$ )，並

於 100°C 攪拌 5 小時。然後將含有 70.7mg(0.45mmol) 的溴苯之鄰二氯苯溶液 6.2mL 預先以氫氣起泡 30 分鐘進行脫氣，再將該鄰二氯苯溶液添加至反應液中，並於 100°C 攪拌 1 小時。然後，於反應液中添加 N,N-二乙基二硫胺甲酸钠三水合物 0.9g、水 7.9g，並於 100°C 攪拌 3 小時。接著將所得之反應溶液靜置，將分液之有機層以水及 10 重量% 醋酸水溶液進行洗淨。然後，將分液之有機層滴加至丙酮 100mL 中，而獲得析出物。所得之析出物以使用鄰二氯苯作為展開溶劑之矽膠管柱進行純化，然後再將所得之鄰二氯苯溶液注入至甲醇中，使固體析出，再將所得之固體過濾。接著利用索式萃取器將所得之固體以丙酮洗淨 3 小時、甲醇洗淨 4 小時、丙酮洗淨 4 小時、己烷洗淨 4 小時，然後使其乾燥，而獲得 69mg 的高分子化合物 G。高分子化合物 G 的產率為 59%。高分子化合物 G 之聚苯乙烯換算之數量平均分子量為  $2.9 \times 10^4$ ，聚苯乙烯換算之重量平均分子量為  $3.0 \times 10^5$ 。

#### 實施例 11

(高分子化合物 H 的合成)

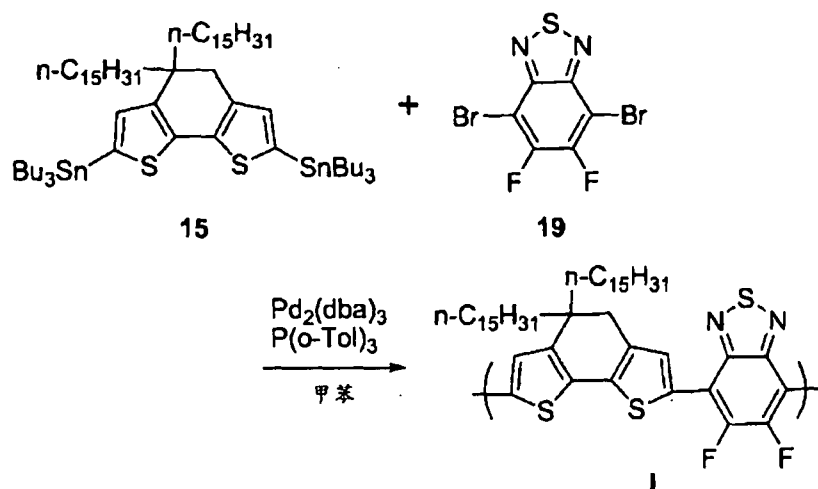


利用氮取代裝設有回流管之 100mL 四口燒瓶內之氣體後，添加 83.3mg(0.108mmol)的化合物 14、75.1mg(0.120mmol)的化合物 18、及乾燥甲苯 12mL，並以氫氣起泡 30 分鐘進行脫氣。然後添加三(二苯亞甲基丙酮)二鈀(0)2.20mg(2.4 $\mu$ mol)、及三(鄰甲苯甲醯基)膦 2.92mg(9.6 $\mu$ mol)，並於 100°C 攪拌 3 小時。然後將含有 188.4mg(1.2mmol)的溴苯之鄰二氯苯溶液 5.0mL 預先以氫氣起泡 30 分鐘進行脫氣，再將該鄰二氯苯溶液添加至反應液中，並於 100°C 攪拌 1 小時。然後，添加 N,N-二乙基二硫胺甲酸鈉三水合物 0.6g、水 5.4g，並於 100°C 攪拌 3 小時。接著將所得之反應溶液靜置，將分液之有機層以水及 10 重量%醋酸水溶液進行洗淨。然後，將分液之有機層滴加至 80mL 丙酮中，而獲得析出物。所得之析出物以使用鄰二氯苯作為展開溶劑之矽膠管柱進行純化，然後再將所得之鄰二氯苯溶液注入至 80mL 甲醇中，使固體析出，再將所得之固體過濾。接著利用索式萃取器將所得之固體以丙酮洗淨 3 小時，然後使其乾燥，而獲得 47.8mg 的高分子化合物 H。所得之高分子

化合物 H 之聚苯乙烯換算之數量平均分子量為  $1.1 \times 10^4$ 、  
聚苯乙烯換算之重量平均分子量為  $2.4 \times 10^4$ 。

### 實施例 12

(高分子化合物 I 的合成)



利用氮取代裝設有回流管之 100mL 四口燒瓶內之氣體後，添加 178.7mg(0.15mmol)的化合物 15、39.6mg(0.12mmol)的化合物 19、及乾燥甲苯 15mL，並以氫氣起泡 30 分鐘進行脫氣。然後添加三(二苯亞甲基丙酮)二鈦(0)2.75mg( $3 \mu\text{mol}$ )、及三(鄰甲苯甲醯基)膦 3.65mg( $12 \mu\text{mol}$ )，並於  $100^\circ\text{C}$  攪拌 3 小時。然後將含有 235mg( $1.5\text{mmol}$ )的溴苯之鄰二氯苯溶液 6.2mL 預先以氫氣起泡 30 分鐘進行脫氣，再將該鄰二氯苯溶液添加至反應液中，並於  $100^\circ\text{C}$  攪拌 1 小時。然後，添加 N,N-二乙基二硫胺甲酸鈉三水合物 0.8g、水 6.8g，並於  $100^\circ\text{C}$  攪拌 3 小時。接著將所得之反應溶液靜置，將分液之有機層以水及 10 重量%醋酸水溶液進行洗淨。然後，將分液之有機層滴加至 100mL 丙酮中，而獲得析出物。所得之析出物以使用鄰二氯苯作為展開溶

劑之矽膠管柱進行純化，然後再將所得之鄰二氯苯溶液注入至 100mL 甲醇中，使固體析出，再將所得之固體過濾。接著利用索式萃取器將所得之固體以丙酮洗淨 3 小時，然後使其乾燥，而獲得 81mg 的高分子化合物 I。所得之高分子化合物 I 之聚苯乙烯換算之數量平均分子量為  $3.7 \times 10^4$ ，聚苯乙烯換算之重量平均分子量為  $2.2 \times 10^5$ 。

### 實施例 13

(有機電晶體 3 的製作及評價)

除了使用高分子化合物 F 來取代高分子化合物 A 以外，其餘以與實施例 6 相同的方式來製作有機電晶體 3。

改變所得之有機電晶體 3 的閘電壓  $V_g$ 、源極/汲極間電壓  $V_{sd}$  來測定電晶體特性。場效移動率為  $0.13 \text{cm}^2/\text{Vs}$ 。

### 實施例 14

(有機電晶體 4 的製作及評價)

除了使用高分子化合物 G 來取代高分子化合物 A 以外，其餘以與實施例 6 相同的方式來製作有機電晶體 4。

改變所得之有機電晶體 4 的閘電壓  $V_g$ 、源極/汲極間電壓  $V_{sd}$  來測定電晶體特性。場效移動率為  $0.024 \text{cm}^2/\text{Vs}$ 。

### 實施例 15

(有機電晶體 5 的製作及評價)

除了使用高分子化合物 H 來取代高分子化合物 A 以外，其餘以與實施例 6 相同的方式來製作有機電晶體 5。

改變所得之有機電晶體 5 的閘電壓  $V_g$ 、源極/汲極間電壓  $V_{sd}$  來測定電晶體特性。場效移動率為  $0.0051 \text{cm}^2/\text{Vs}$ 。

## 實施例 16

(有機電晶體 6 的製作及評價)

除了使用高分子化合物 I 來取代高分子化合物 A 以外，其餘以與實施例 6 相同的方式來製作有機電晶體 6。

改變所得之有機電晶體 6 的閘電壓  $V_g$ 、源極/汲極間電壓  $V_{sd}$  來測定電晶體特性。場效移動率為  $0.027\text{cm}^2/\text{Vs}$ 。

**【圖式簡單說明】**

第 1 圖為表示本發明之有機電晶體之一例的示意剖面圖。

第 2 圖為表示本發明之有機電晶體之其他例的示意剖面圖。

第 3 圖為表示本發明之有機電晶體之其他例的示意剖面圖。

第 4 圖為表示本發明之有機電晶體之其他例的示意剖面圖。

第 5 圖為表示本發明之有機電晶體之其他例的示意剖面圖。

第 6 圖為表示本發明之有機電晶體之其他例的示意剖面圖。

第 7 圖為表示本發明之有機電晶體之其他例的示意剖面圖。

第 8 圖為表示本發明之有機電晶體之其他例的示意剖面圖。

第 9 圖為表示本發明之有機電晶體之其他例的示意剖面圖。

面圖。

【主要元件符號說明】

1 基板

2、2a 活性層

3 絕緣層

4 閘極

5 源極

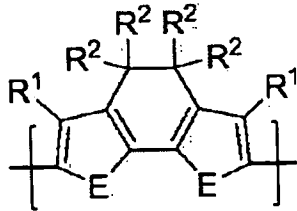
6 汲極

100、110、120、130、140、150、160、170、180

有機電晶體

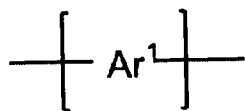
## 七、申請專利範圍：

1. 一種高分子化合物，其含有下述式(1)所示之構造單元、以及與式(1)所示之構造單元不同的下述式(2)所示之構造單元；



(1)

[式中，E 為各自獨立，表示-O-、-S-或-Se-；R<sup>1</sup> 為各自獨立，表示氫原子、可具有取代基之烷基、可具有取代基之烷氧基、可具有取代基之烷硫基、芳基、雜芳基或鹵原子；R<sup>2</sup> 為各自獨立，表示氫原子、可具有取代基之烷基、芳基、雜芳基或鹵原子；或 2 個 R<sup>2</sup> 連接形成環，而剩下的 R<sup>2</sup> 為各自獨立，表示氫原子、可具有取代基之烷基、芳基、雜芳基或鹵原子]；



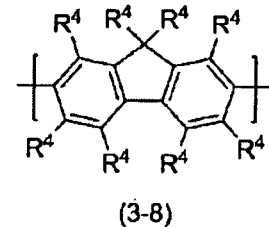
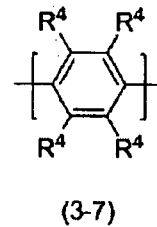
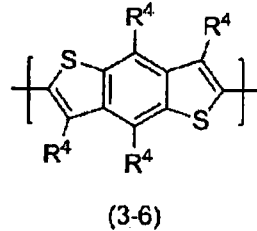
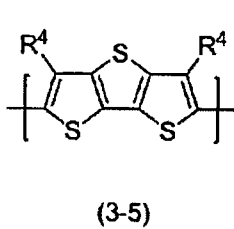
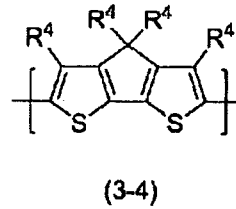
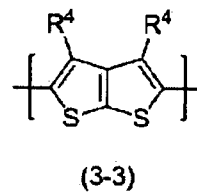
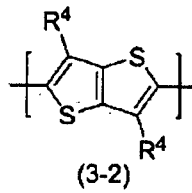
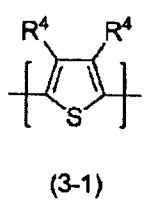
(2)

[式中，Ar<sup>1</sup> 表示 2 價芳族基、-CR<sup>3</sup>=CR<sup>3</sup>- 所示之基或 -C≡C- 所示之基；R<sup>3</sup> 為各自獨立，表示氫原子、可具有取代基之烷基、芳基、雜芳基或氰基]。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之高分子化合物，其中 E 為-S-。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之高分子化合物，其中

$R^1$  為氫原子。

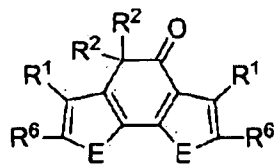
4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項所述之高分子化合物，其中  $R^2$  為氫原子。
5. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項所述之高分子化合物，其中式 (2) 所示之構造單元為下述式 (3-1) 至式 (3-8) 所示之構造單元；



[式中， $R^4$  為各自獨立，表示氫原子、可具有取代基之烷基、可具有取代基之烷氧基、可具有取代基之烷硫基、芳基、雜芳基或鹵原子]。

6. 如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項所述之高分子化合物，其為共軛高分子化合物。
7. 一種有機半導體材料，其含有申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項所述之高分子化合物。
8. 一種有機半導體元件，其具有有機層，該有機層含有申請專利範圍第 7 項所述之有機半導體材料。
9. 一種有機電晶體，其具有源極、汲極、閘極及活性層，該活性層含有申請專利範圍第 7 項所述之有機半導體材料。

10. 一種式(8)所示之化合物之製造方法，其包含使下述式(7)所示之化合物與金屬氫化物進行反應之步驟；



(7)

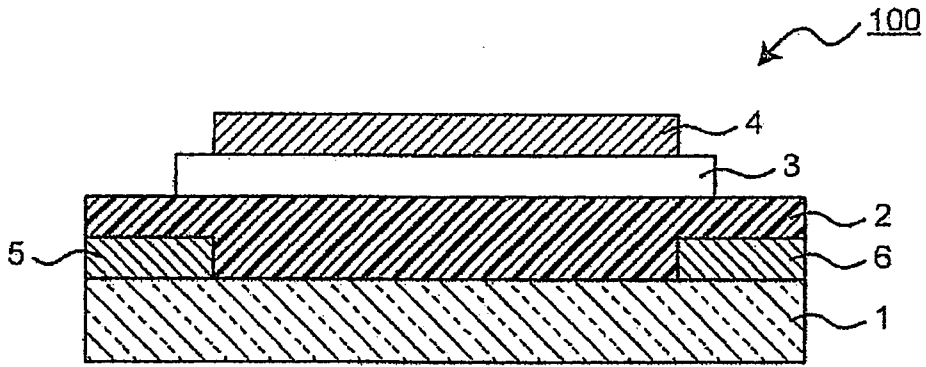
[式中，E 為各自獨立，表示-O-、-S-或-Se-；R<sup>1</sup> 為各自獨立，表示氫原子、可具有取代基之烷基、可具有取代基之烷氧基、可具有取代基之烷硫基、芳基、雜芳基或鹵原子；R<sup>2</sup> 為各自獨立，表示氫原子、可具有取代基之烷基、芳基、雜芳基或鹵原子；或 2 個 R<sup>2</sup> 連接形成環，而剩下的 R<sup>2</sup> 為各自獨立，表示氫原子、可具有取代基之烷基、芳基、雜芳基或鹵原子；R<sup>6</sup> 為各自獨立，表示氫原子、可具有取代基之烷基、可具有取代基之烷氧基、可具有取代基之烷硫基、芳基、雜芳基或鹵原子]；



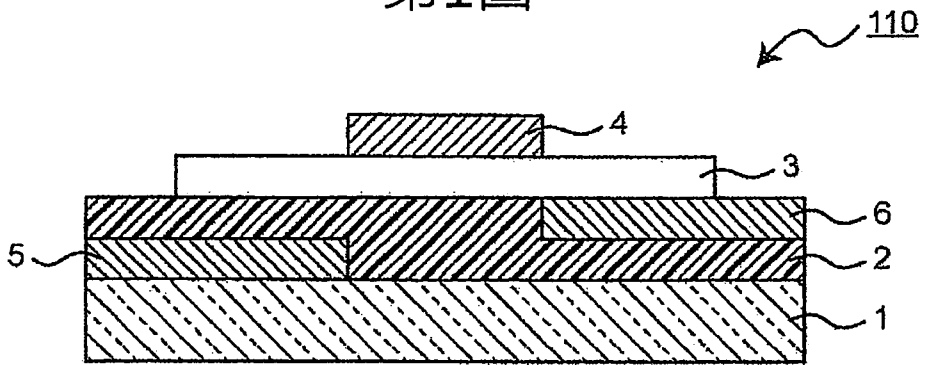
(8)

[式中，E、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、及 R<sup>6</sup> 表示與上述相同的意義]。

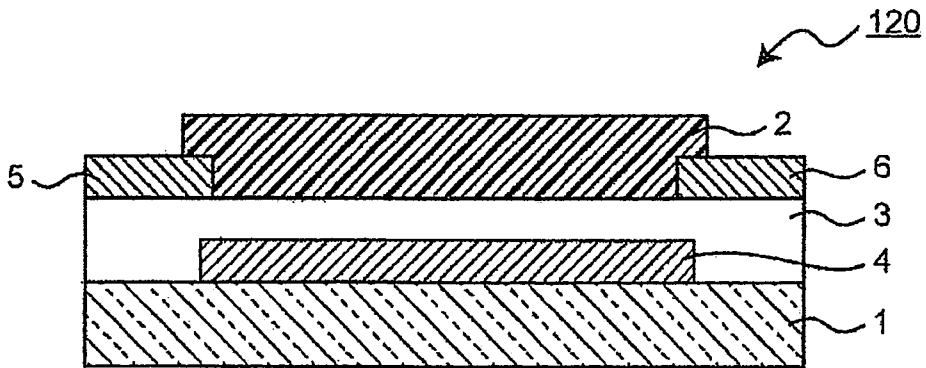
八、圖式：



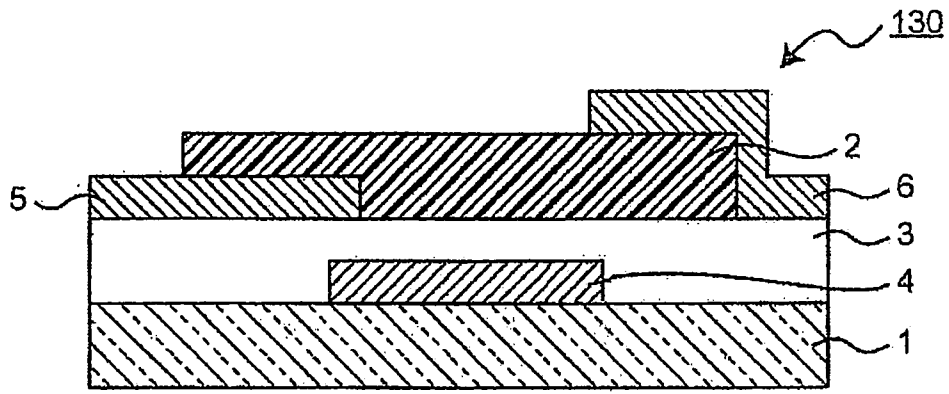
第1圖



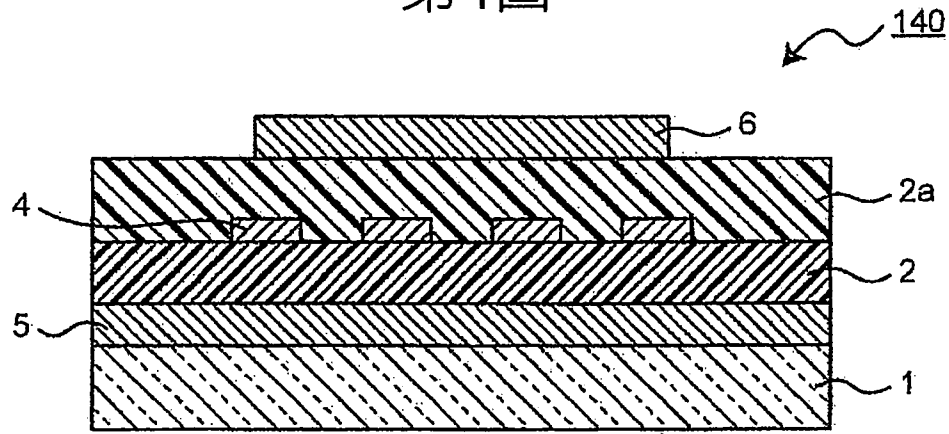
第2圖



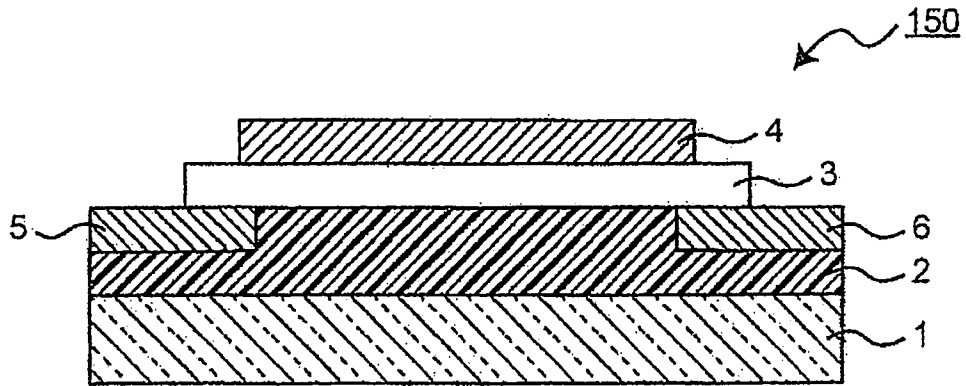
第3圖



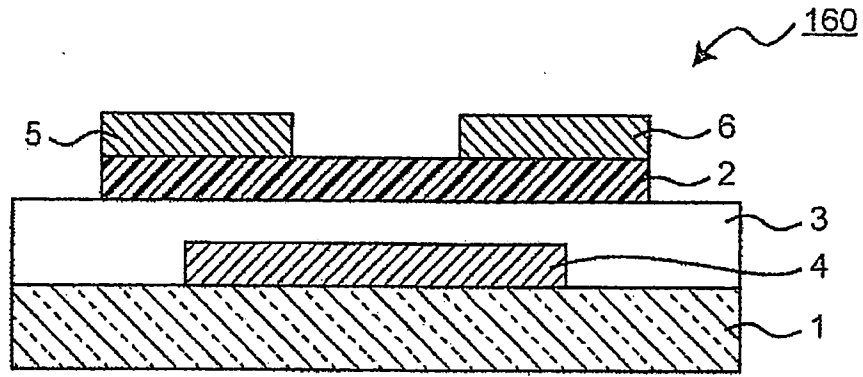
第4圖



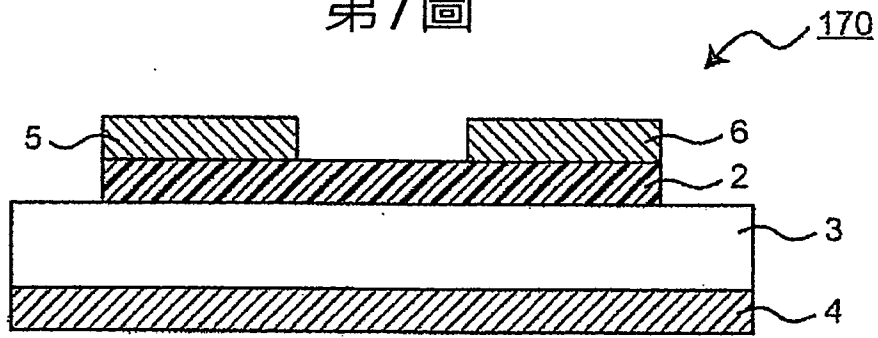
第5圖



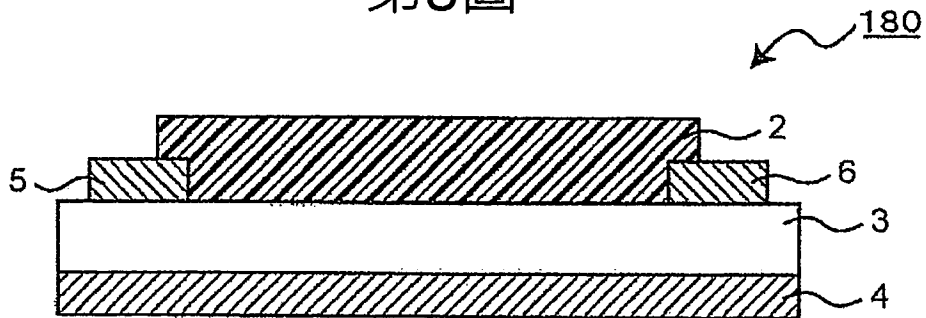
第6圖



第7圖



第8圖



第9圖