

(21)申請案號：101131164

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 08 月 28 日

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

H01L29/786 (2006.01)

H01L51/05 (2006.01)

H01L51/30 (2006.01)

(30)優先權：2011/09/07 日本

2011-194758

(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 TERAJI, HIROKI (JP)

(74)代理人：林志剛

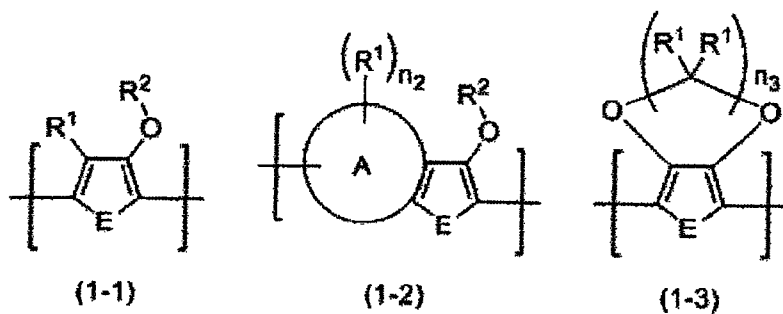
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：17 項 圖式數：9 共 63 頁

(54)名稱

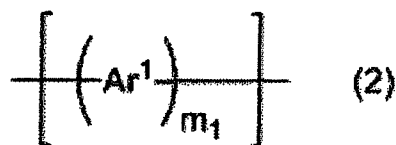
高分子化合物及有機電晶體

(57)摘要

本發明提供一種含有由以式(1-1)~式(1-3)表示之構造單位所組成群組選出之至少一種構造單位，及以式(2)表示之構造單位之高分子化合物，其係用於製作場效移動度高之有機電晶體。



[式中， R^1 表示氫原子、可經取代之烷基、可經取代之烷氧基、可經取代之烷硫基、芳基、一價之雜環基或鹵素原子， R^2 表示碳數 2 以上之可經取代之烷基，E 表示-O-、-S-、-Se-或-N(R^a)-， R^a 表示氫原子、可經取代之烷基、芳基或一價雜環基，環 A 表示芳香環或雜環， n_2 表示 0 以上之整數， n_3 表示 1~3 之整數]，



[式中， Ar^1 表示伸芳基或二價雜環基， m_1 表示 3~10 之整數]。



(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 201326248 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：101131164

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 08 月 28 日

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

H01L29/786 (2006.01)

H01L51/05 (2006.01)

H01L51/30 (2006.01)

(30)優先權：2011/09/07 日本

2011-194758

(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 TERAJI, HIROKI (JP)

(74)代理人：林志剛

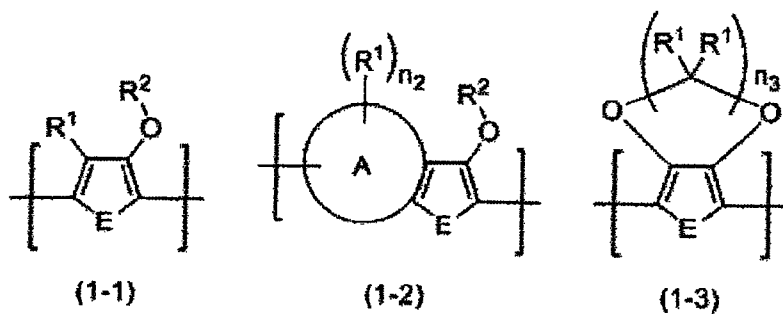
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：17 項 圖式數：9 共 63 頁

(54)名稱

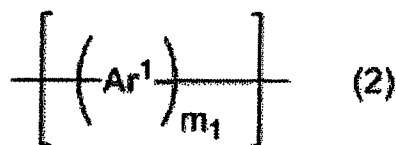
高分子化合物及有機電晶體

(57)摘要

本發明提供一種含有由以式(1-1)~式(1-3)表示之構造單位所組成群組選出之至少一種構造單位，及以式(2)表示之構造單位之高分子化合物，其係用於製作場效移動度高之有機電晶體。



[式中， R^1 表示氫原子、可經取代之烷基、可經取代之烷氧基、可經取代之烷硫基、芳基、一價之雜環基或鹵素原子， R^2 表示碳數 2 以上之可經取代之烷基，E 表示-O-、-S-、-Se-或-N(R^a)-， R^a 表示氫原子、可經取代之烷基、芳基或一價雜環基，環 A 表示芳香環或雜環， n_2 表示 0 以上之整數， n_3 表示 1~3 之整數]，



[式中， Ar^1 表示伸芳基或二價雜環基， m_1 表示 3~10 之整數]。

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101131164

※申請日：101 年 08 月 28 日

※IPC 分類：C08G 61/12 (2006.01)

H01L 29/786 (2006.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

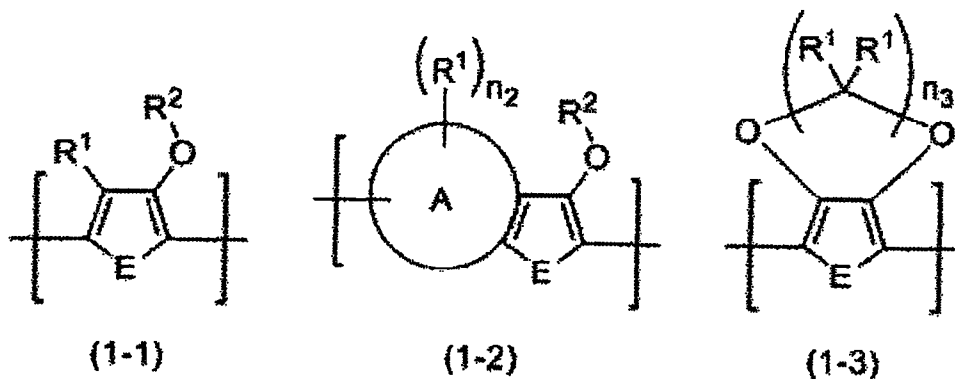
高分子化合物及有機電晶體

51/05 (2006.01)

51/30 (2006.01)

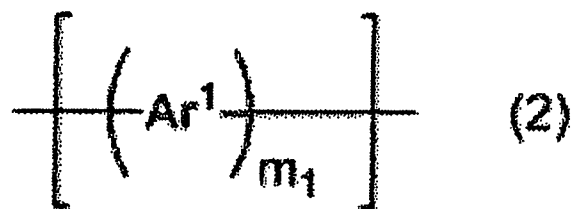
二、中文發明摘要：

本發明提供一種含有由以式 (1-1) ~ 式 (1-3) 表示之構造單位所組成群組選出之至少一種構造單位，及以式 (2) 表示之構造單位之高分子化合物，其係用於製作場效移動度高之有機電晶體。



[式中， R^1 表示氫原子、可經取代之烷基、可經取代之烷氧基、可經取代之烷硫基、芳基、一價之雜環基或鹵素原子， R^2 表示碳數 2 以上之可經取代之烷基，E 表示 -O-、-S-、-Se- 或 -N(R^a)-， R^a 表示氫原子、可經取代之烷基、芳基或一價雜環基，環 A 表示芳香環或雜環， n_2 表示 0

以上之整數， n_3 表示1~3之整數]，



[式中， Ar^1 表示伸芳基或二價雜環基， m_1 表示3~10之整數]。

三、英文發明摘要：

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

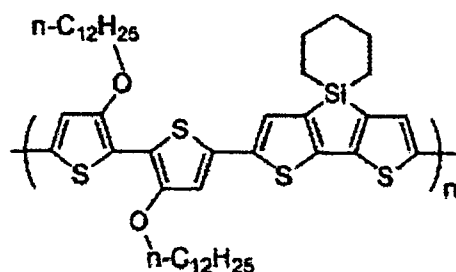
本發明係關於高分子化合物及使用其之有機電晶體。

【先前技術】

利用有機半導體材料之有機電晶體相較於過去之利用無機半導體材料之電晶體，由於被期待裝置之輕量化、或製造成本降低、可在低溫下製造，故已積極地進行研究開發。

有機電晶體之性能之一的場效移動度由於與活性層中所含有機半導體材料之場效移動度之依存性大，故已檢討於有機電晶體之活性層中使用各種有機半導體材料。

例如，Chemistry of Materials, 2011 年，23 卷，2185-2200 頁中提案具有烷氧基噻吩作為構造單位之下述高分子化合物作為有機電晶體中使用之有機半導體材料。



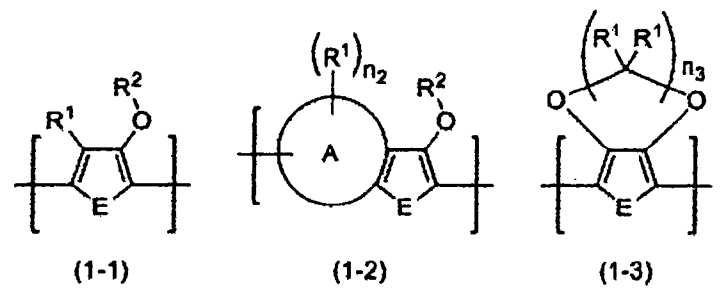
然而，使用上述高分子化合物之有機電晶體之場效移動度並未充分提高。

【發明內容】

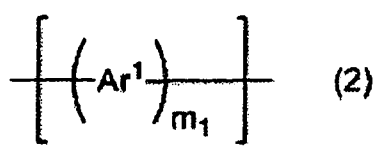
本發明提供一種場效移動度高之高分子化合物及使用

其之有機電晶體。

本發明提供一種高分子化合物，其含有由以式（1-1）表示之構造單位、以式（1-2）表示之構造單位及以式（1-3）表示之構造單位所組成群組選出之至少一種構造單位，及以式（2）表示之構造單位，



[式中， R^1 各獨立表示氫原子、可經取代之烷基、可經取代之烷氧基、可經取代之烷硫基、芳基、一價之雜環基或鹵素原子， R^1 複數個存在時，該等可相同亦可不同， R^2 表示碳數 2 以上之可經取代之烷基，E 表示 -O-、-S-、-Se-或 -N(R^a)-， R^a 表示氫原子、可經取代之烷基、芳基或一價雜環基，環 A 表示芳香環或雜環， n_2 表示 0 以上之整數， n_3 表示 1~3 之整數]，



[式中， Ar^1 各獨立表示伸芳基或二價雜環基，但， Ar^1 與以式（1-1）表示之構造單位、以式（1-2）表示之構造單位及以式（1-3）表示之構造單位不同，複數存在之 Ar^1 可相同亦可不同， m_1 表示 3~10 之整數]。

又，本發明提供含前述高分子化合物之有機半導體材料。



再者，本發明提供具有含前述有機半導體材料之有機層之有機半導體元件。

【實施方式】

以下，視需要參照圖式詳細說明本發明之較佳實施形態。又，圖式之說明對於相同要素賦予相同符號，且省略重複說明。

〈以式（1-1）表示之構造單位〉

前述式（1-1）中， R^1 表示氫原子、可經取代之烷基、可經取代之烷氧基、可經取代之烷硫基、芳基、一價雜環基或鹵素原子。

烷基可具有一個以上之取代基，取代基除外之烷基之碳數通常為 1~60，較好為 1~20。烷基可為直鏈、分支、環狀之任一者。

烷基之具體例列舉為甲基、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、3,7,11-三甲基十二烷基、2-己基癸基、2-辛基十二烷基等分支烷基，環戊基、環己基等環狀烷基。

烷基可具有之取代基列舉為烷氧基（碳數通常為 1~60）、芳基（碳數通常為 6~60）、鹵素原子等。經取代之烷基之具體例列舉為甲氧基乙基、苄基、三氟甲基及

全氟己基。

烷氧基可具有一個以上之取代基，取代基除外之烷氧基之碳數通常為 1~60，較好為 1~20。烷氧基之烷基部分可為直鏈、分支、環狀之任一種。

烷氧基之具體例列舉為正丁氧基、正己氧基、2-乙基己氧基、3,7-二甲基辛氧基及正十二烷氧基。

烷氧基可具有之取代基列舉為芳基（碳數通常為 6~60）、鹵素原子等。

烷硫基可具有一個以上之取代基，取代基除外之烷硫基之碳數通常為 1~60，較好為 1~20。烷硫基之烷基部分可為直鏈、分支、環狀之任一種。

烷硫基之具體例列舉為正丁硫基、正己硫基、2-乙基己硫基、3,7-二甲基辛硫基及正十二烷硫基。

烷硫基可具有之取代基列舉為芳基（碳數通常為 6~60）、鹵素原子等。

芳基為自可具有取代基之芳香族烴化合物去除一個直接鍵結於芳香環之氫原子而成之原子團，包含具有苯環之基、具有縮合環之基、直接鍵結有獨立選自芳香環及縮合環之兩個以上環而成之基。

芳香族烴化合物之取代基除外之芳基之碳數通常為 6~60，較好為 6~20。至於芳基列舉為例如苯基、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-菲基、3-菲基、4-菲基及 4-苯基苯基。

芳香族烴化合物可具有之取代基列舉為烷基（碳數通

常爲 1~60)、烷氧基(碳數通常爲 1~60)、烷硫基(碳數通常爲 1~60)、一價雜環基、鹵素原子等。含該等基之芳基列舉爲 4-己基苯基、3,5-二甲氧基苯基、五氟苯基等。芳香族烴化合物具有取代基時,取代基較好爲烷基。

一價雜環基爲由可具有取代基之雜環式化合物去除一個直接鍵結於環上之氫原子而成之原子團,包含具有縮合環之基、直接鍵結有獨立由雜環及縮合環選出之兩個以上環而成之基。

雜環式化合物之取代基除外之一價雜環基所具有之碳數通常爲 2~60,較好爲 3~20。

一價雜環基較好爲一價芳香族雜環基,列舉爲例如 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-苯并噻吩基及 2-噻吩并噻吩基。

雜環式化合物可具有之取代基列舉爲烷基(碳數通常爲 1~60)、烷氧基(碳數通常爲 1~60)、烷硫基(碳數通常爲 1~60)、芳基(碳數通常爲 6~60)、鹵素原子等。含該等基之一價雜環基列舉爲例如 5-辛基-2-噻吩基及 5-苯基-2-呋喃基。雜環式化合物具有取代基時,取代基較好爲烷基。

鹵素原子列舉爲氟原子、氯原子、溴原子、碘原子。

就進一步提高高分子化合物之場效移動度之觀點而言,前述 R^1 較好爲氫原子、烷氧基、鹵素原子,更好爲氫

原子、烷氧基，又更好為氫原子。

前述 R^2 表示可經取代之碳數 2 以上之烷基。

以 R^2 表示之取代基除外之烷基之碳數通常為 2~60，較好為 2~24。以 R^2 表示之烷基可為直鏈、分支、環狀之任一者。

以 R^2 表示之烷基之具體例列舉為乙基、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、3,7,11-三甲基十二烷基、2-己基癸基、2-辛基十二烷基等分支烷基，環戊基、環己基等環狀烷基。

以 R^2 表示之烷基可具有一個以上之取代基，烷基可具有之取代基列舉為烷氧基（碳數通常為 1~60）、芳基（碳數通常為 6~60）、鹵素原子等。經取代之烷基之具體例列舉為甲氧基乙基、苜基、三氟甲基及全氟己基。

就提高溶解性以進行利用印刷法製作有機半導體元件之觀點而言，前述 R^2 較好為碳數 8 以上之烷基，更好為碳數 12 以上之烷基，又更好為碳數 16 以上之烷基。

另外，就提高溶解性以進行利用印刷法製作有機半導體元件之觀點而言， R^2 較好為分支烷基。

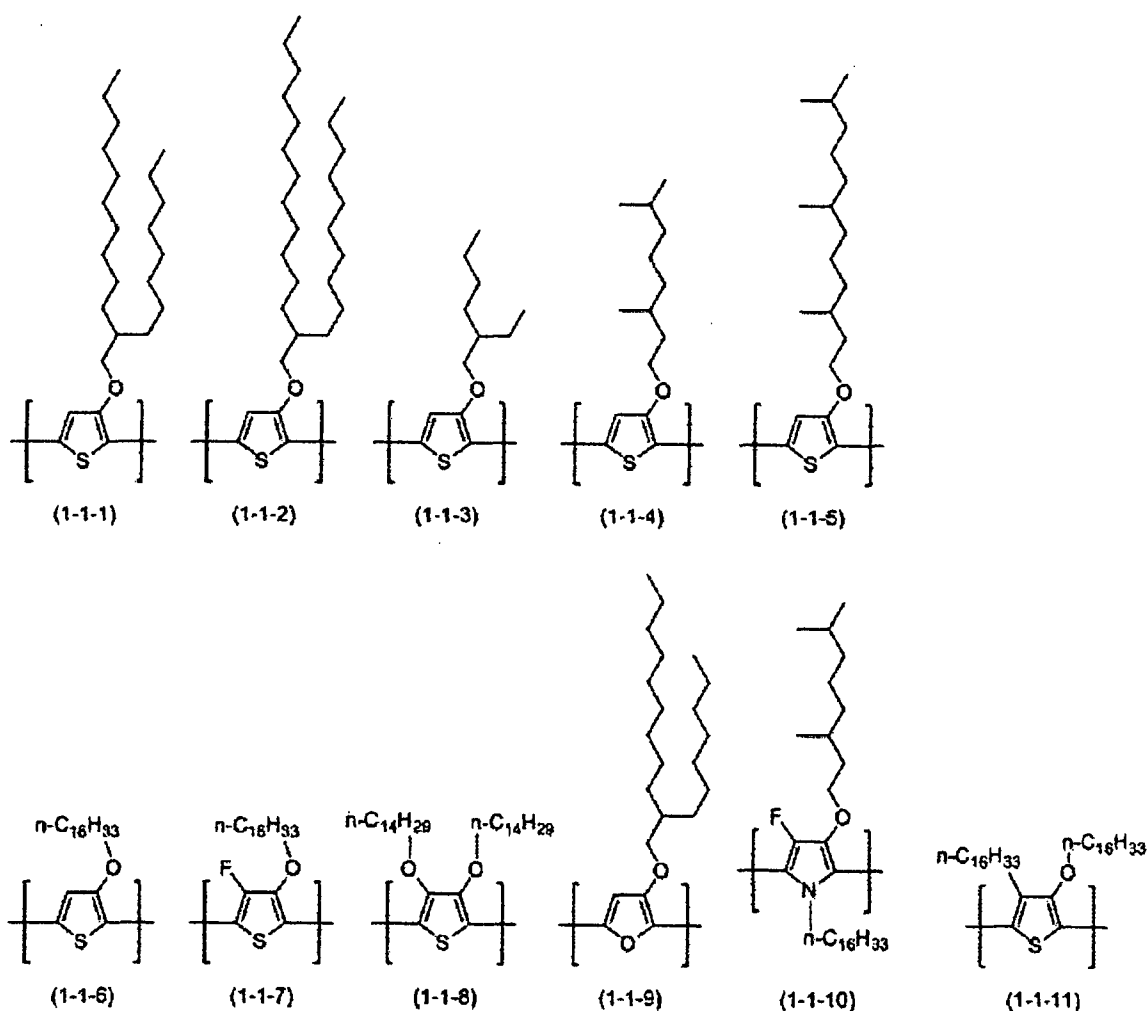
E 表示 -O-、-S-、-Se- 或 -N(R^a)-。

R^a 表示氫原子、可經取代之烷基、芳基或一價雜環基。可經取代之烷基、芳基及一價雜環基之定義及具體例係與前述式 (1-1) 中以 R^1 表示之可經取代之烷基、芳基

及一價雜環基之定義及具體例相同。

就合成容易之觀點而言，E 較好為 -S-。

以式 (1-1) 表示之構造單位之具體例列舉為以式 (1-1-1) ~ 式 (1-1-11) 表示之構造單位。就提高溶解性以進行利用印刷法製作有機半導體元件之觀點而言，式 (1-1) 表示之構造單位較好為式 (1-1-1)、式 (1-1-2)、式 (1-1-4) ~ 式 (1-1-11)，更好為式 (1-1-1)、式 (1-1-2)、式 (1-1-5) ~ 式 (1-1-9)、式 (1-1-11)。且，就合成容易之觀點而言，式 (1-1) 表示之構造單位較好為式 (1-1-1) ~ 式 (1-1-6)。



〈以式 (1-2) 表示之構造單位〉

式 (1-2) 中， R^1 各獨立表示氫原子、可經取代之烷基、可經取代之烷氧基、可經取代之烷硫基、芳基、一價雜環基或鹵素原子。 R^1 複數個存在時，該等可相同亦可不同。可經取代之烷基、可經取代之烷氧基、可經取代之烷硫基、芳基、一價雜環基或鹵素原子之定義及具體例係與前述式 (1-1) 中之以 R^1 表示之可經取代之烷基、可經取代之烷氧基、可經取代之烷硫基、芳基、一價雜環基或鹵素原子之定義及具體例相同。

n^2 表示 0 以上之整數。

式 (1-2) 中， R^2 表示碳數 2 以上之可經取代之烷基。碳數 2 以上之可經取代之烷基之定義、具體例及較佳例係與前述式 (1-1) 中之以 R^2 表示之碳數 2 以上之可經取代之烷基之定義、具體例及較佳例相同。

式 (1-2) 中，E 表示 -O-、-S-、-Se- 或 -N(R^a)-。

R^a 表示氫原子、可經取代之烷基、芳基或一價雜環基。可經取代之烷基、芳基及一價雜環基之定義及具體例係與前述式 (1-1) 中以 R^1 表示之可經取代之烷基、芳基及一價雜環基之定義及具體例相同。

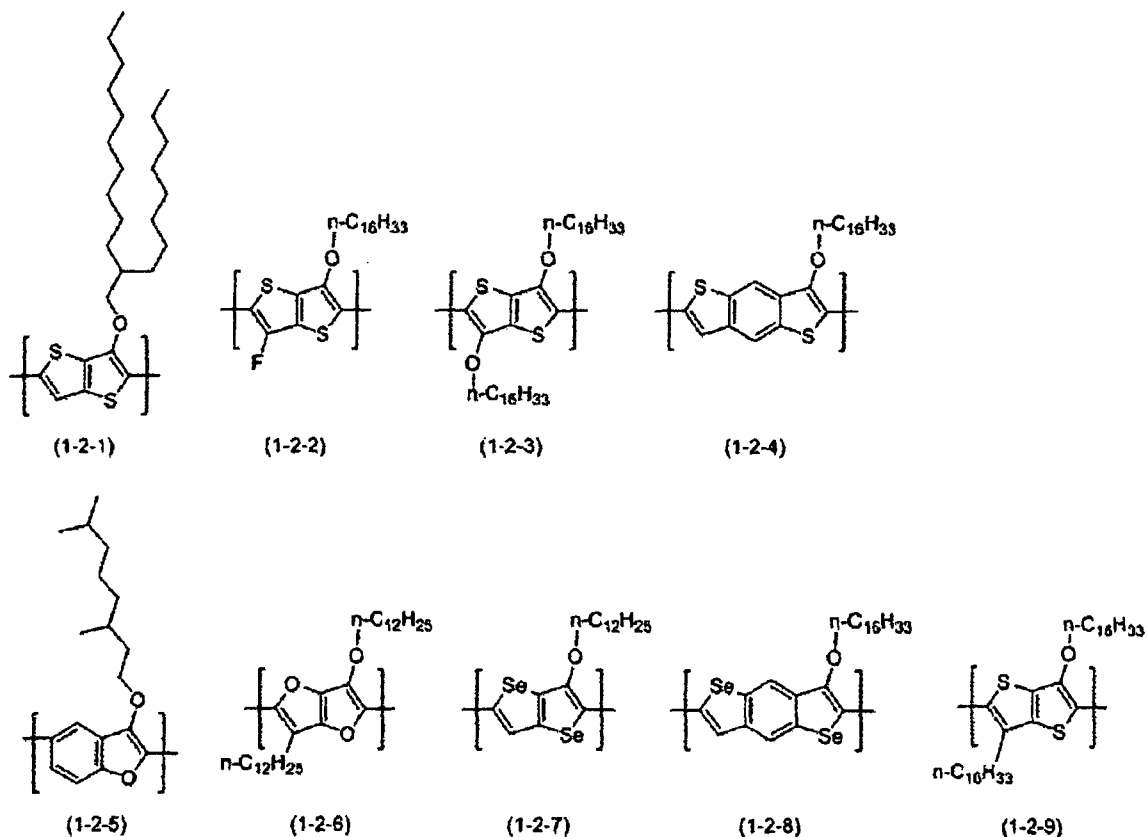
E 之較佳例係與前述式 (1-1) 中之 E 之較佳例相同。

環 A 表示芳香環或雜環。環 A 為與包含前述 E 之 5 員環縮合者。

以環 A 表示之芳香環之碳數通常為 6~60，較好為

6~20。又，以環 A 表示之雜環之碳數通常為 2~60，較好為 3~20。芳香環列舉為例如苯環、萘環、蒽環、菲環、并四苯環及并五苯環，至於雜環列舉為例如呋喃環、噻吩環、硒吩（selenophene）環、吡咯環、噻吩并噻吩環及苯并噻吩環。就進一步提高本發明之高分子化合物之場效移動度之觀點而言，環 A 較好為雜環，更好為噻吩環、噻吩并噻吩環、苯并噻吩環。

以式（1-2）表示之構造單位之具體例列舉為以式（1-2-1）~式（1-2-9）表示之構造單位。就進一步提高本發明之高分子化合物之場效移動度之觀點而言，式（1-2）表示之構造單位較好為式（1-2-1）~式（1-2-3），更好為式（1-2-1）。



〈以式 (1-3) 表示之構造單位〉

式 (1-3) 中， R^1 各獨立表示氫原子、可經取代之烷基、可經取代之烷氧基、可經取代之烷硫基、芳基、一價雜環基或鹵素原子。複數個存在之 R^1 可相同亦可不同。可經取代之烷基、可經取代之烷氧基、可經取代之烷硫基、芳基、一價雜環基及鹵素原子之定義及具體例係與前述式 (1-1) 中之以 R^1 表示之可經取代之烷基、可經取代之烷氧基、可經取代之烷硫基、芳基、一價雜環基及鹵素原子之定義及具體例相同。

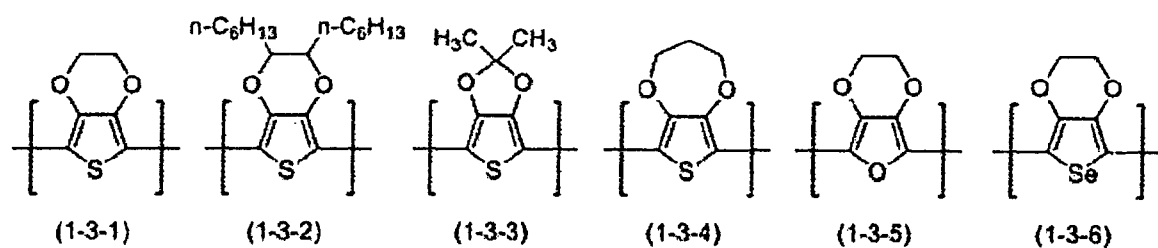
n^3 表示 1~3 之整數。

式 (1-3) 中，E 表示 -O-、-S-、-Se- 或 -N(R^a)-。

R^a 表示氫原子、可經取代之烷基、芳基或一價雜環基。可經取代之烷基、芳基及一價雜環基之定義及具體例係與前述式 (1-1) 中以 R^1 表示之可經取代之烷基、芳基及一價雜環基之定義及具體例相同。

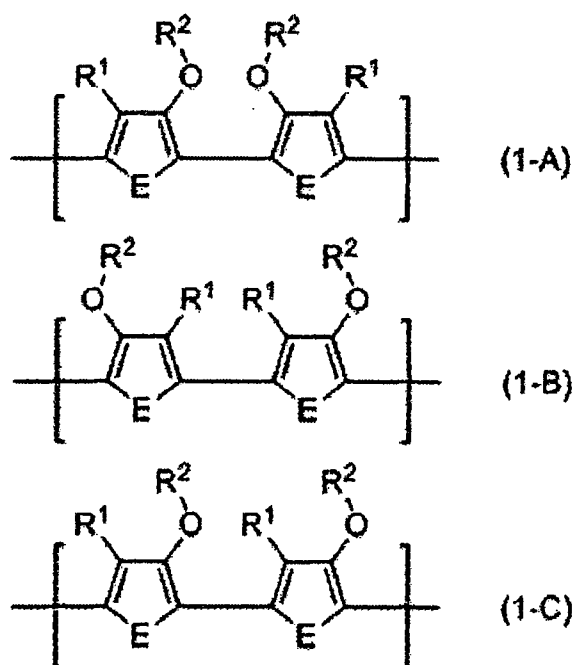
E 之較佳例係與前述式 (1-1) 中之 E 之較佳例相同。

以式 (1-3) 表示之構造單位之具體例列舉為以式 (1-3-1) ~ 式 (1-3-6) 表示之構造單位。就提高溶解性以進行利用印刷法製作有機半導體元件之觀點而言，以式 (1-3) 表示之構造單位較好為式 (1-3-2)、式 (1-3-3)，更好為式 (1-3-2)。且，就合成容易之觀點而言，式 (1-3) 表示之構造單位較好為式 (1-3-1) ~ 式 (1-3-4)。



〈以式 (1-A)、式 (1-B) 及式 (1-C) 表示之構造單位〉

以式 (1-1) 表示之構造單位較好以使兩個連結成為以式 (1-A)、式 (1-B) 或式 (1-C) 表示之構造單位而包含於高分子化合物中。



[式中， R^1 、 R^2 及 E 各獨立表示與前述相同之意]。

式 (1-A) ~ 式 (1-C) 中， R^1 各獨立表示氫原子、可經取代之烷基、可經取代之烷氧基、可經取代之烷硫基、芳基、一價雜環基或鹵素原子。複數個存在之 R^1 可相同亦可不同。可經取代之烷基、可經取代之烷氧基、可經取代之烷硫基、芳基、一價雜環基或鹵素原子之定義及具體

例係與前述式 (1-1) 中之以 R^1 表示之可經取代之烷基、可經取代之烷氧基、可經取代之烷硫基、芳基、一價雜環基或鹵素原子之定義及具體例相同。

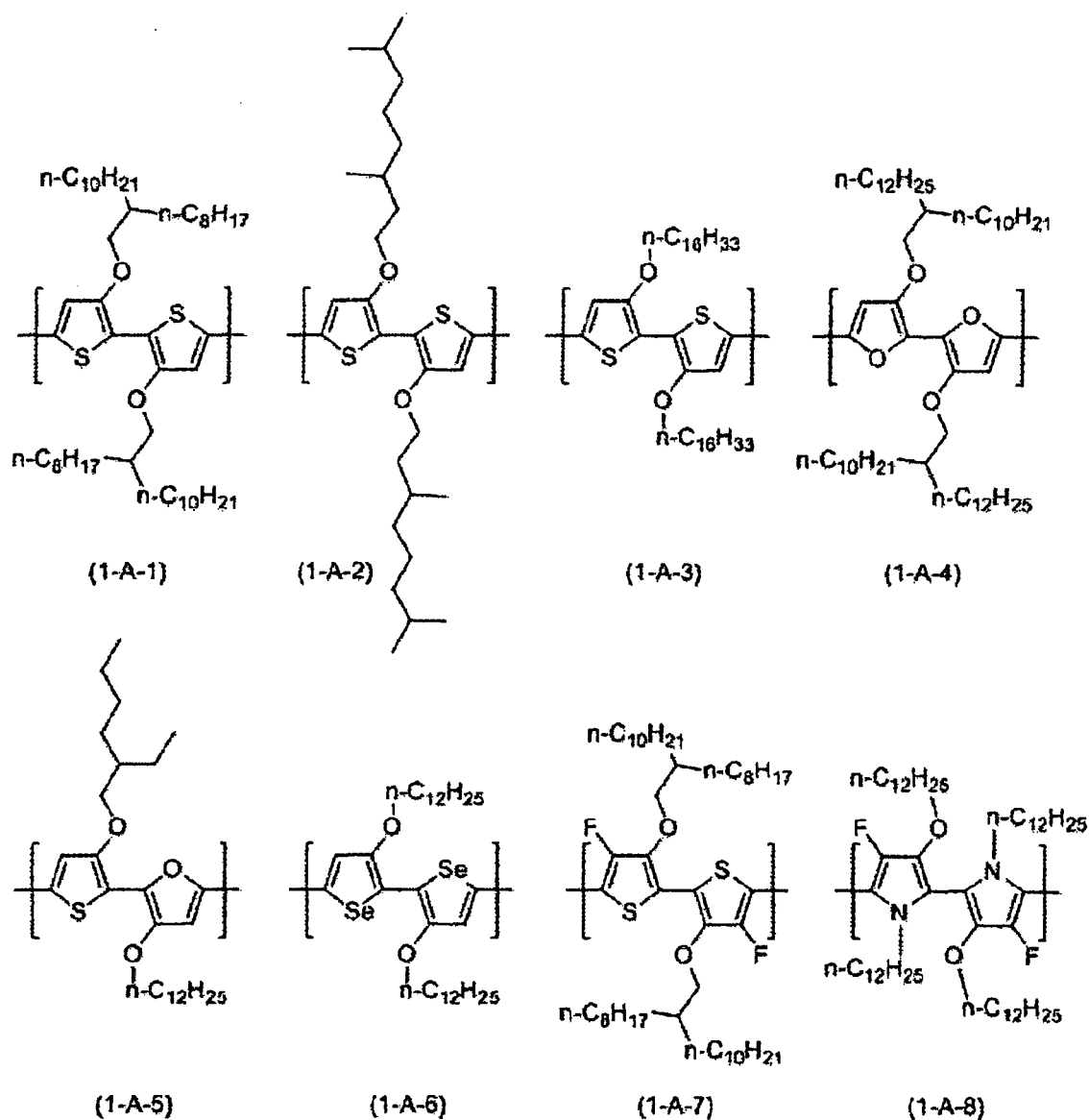
式 (1-A) ~ 式 (1-C) 中， R^2 各獨立表示碳數 2 以上之可經取代之烷基。複數個存在之 R^2 可相同亦可不同。碳數 2 以上之可經取代之烷基之定義、具體例及較佳例係與前述式 (1-1) 中之以 R^2 表示之碳數 2 以上之可經取代之烷基之定義、具體例及較佳例相同。

式 (1-A) ~ 式 (1-C) 中，E 各獨立表示 -O-、-S-、-Se- 或 -N(R^a)-。複數存在之 E 可相同亦可不同。

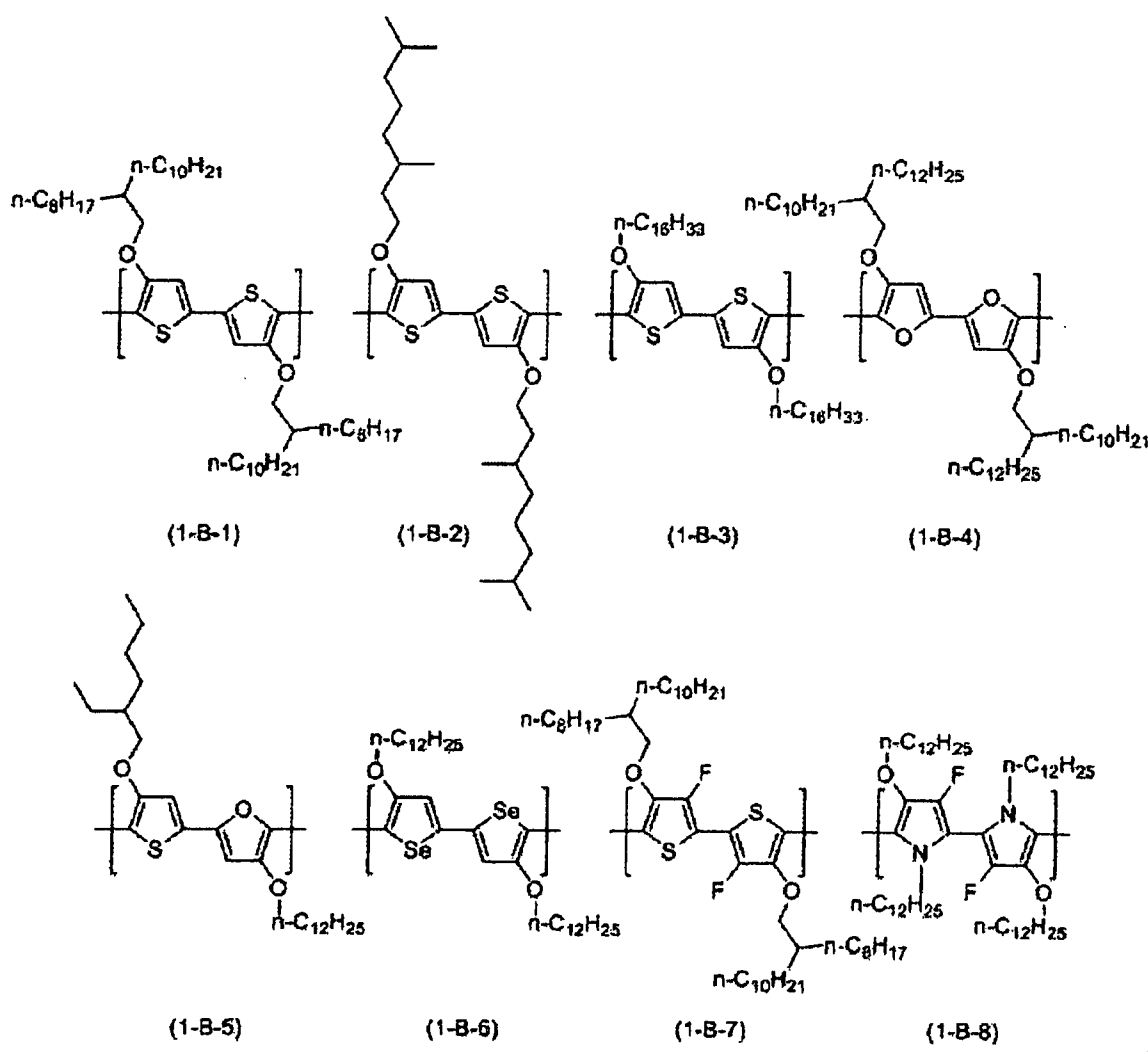
R^a 表示氫原子、可經取代之烷基、芳基或一價雜環基。可經取代之烷基、芳基及一價雜環基之定義及具體例係與前述式 (1-1) 中以 R^1 表示之可經取代之烷基、芳基及一價雜環基之定義及具體例相同。

E 之較佳例係與前述式 (1-1) 中之 E 之較佳例相同。

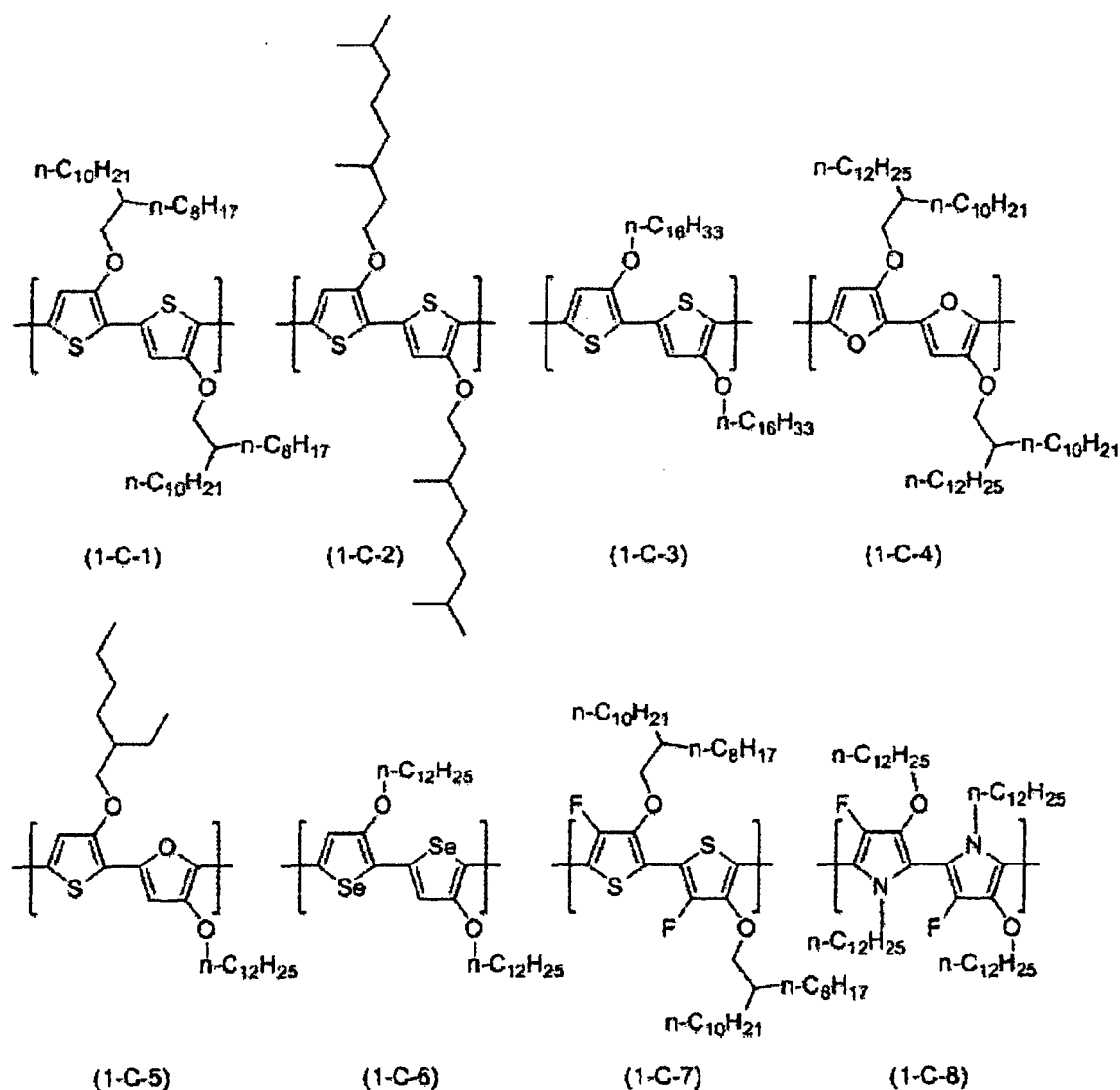
以式 (1-A) 表示之構造單位之具體例列舉為以式 (1-A-1) ~ 式 (1-A-8) 表示之構造單位。就合成容易之觀點而言，式 (1-A) 表示之構造單位較好為式 (1-A-1) ~ 式 (1-A-3)。



以式 (1-B) 表示之構造單位之具體例列舉為以式 (1-B-1) ~ 式 (1-B-8) 表示之構造單位。就合成容易之觀點而言，式 (1-B) 表示之構造單位較好為式 (1-B-1) ~ 式 (1-B-3)。



以式（1-C）表示之構造單位之具體例列舉為以式（1-C-1）~式（1-C-8）表示之構造單位。就合成容易之觀點而言，以式（1-C）表示之構造單位較好為式（1-C-1）~式（1-C-3）。



〈以式(2)表示之構造單位〉

式(2)中， Ar^1 各獨立表示伸芳基或二價雜環基。複數存在之 Ar^1 可相同亦可不同。

式(2)中， m_1 表示3~10之整數，就合成容易之觀點而言， m_1 較好為3~7之整數，更好為3~5之整數，又更好為3。

伸芳基為自可具有取代基之芳香族烴化合物去除兩個直接鍵結於構成芳香環之碳原子之氫原子而成之原子團，包含具有縮合環之基。又，直接鍵結由獨立之二價基的芳

香環及縮合環選出之兩個以上環而成之基並不包含於此處定義之伸芳基中。

該取代基列舉為烷基、烷氧基、烷硫基、芳基、一價雜環基、鹵素原子。烷基、烷氧基、烷硫基、芳基、一價雜環基及鹵素原子之定義及具體例係與前述式(1-1)中之以 R^1 表示之烷基、烷氧基、烷硫基、芳基、一價雜環基及鹵素原子之定義及具體例相同。不含取代基之伸芳基之碳數通常為 6~60，較好為 6~20。

伸芳基列舉為例如伸苯基、蔡二基、蔥二基、菲二基、并四苯二基、芘二基、并五苯二基、花二基及萆二基。

二價雜環基為自可具有取代基之雜環式化合物去除直接鍵結於環上之氫原子而成之原子團，包含具有縮合環之基。又，直接鍵結有自獨立為二價基的雜環及縮合環選出之兩個以上環而成之基不含在此處定義之二價雜環基中。

雜環式化合物之取代基除外之二價雜環基所具有之碳數通常為 2~60，較好為 3~20。

至於該取代基列舉為烷基、烷氧基、烷硫基、芳基、一價雜環基及鹵素原子。烷基、烷氧基、烷硫基、芳基、一價雜環基及鹵素原子之定義及具體例係與前述式(1-1)中之以 R^1 表示之烷基、烷氧基、烷硫基、芳基、一價雜環基及鹵素原子之定義及具體例相同。

就進一步提高本發明之高分子化合物之場效移動度之觀點而言， Ar^1 之至少一個較好為具有拉電子性之取代基或羰基之伸芳基。

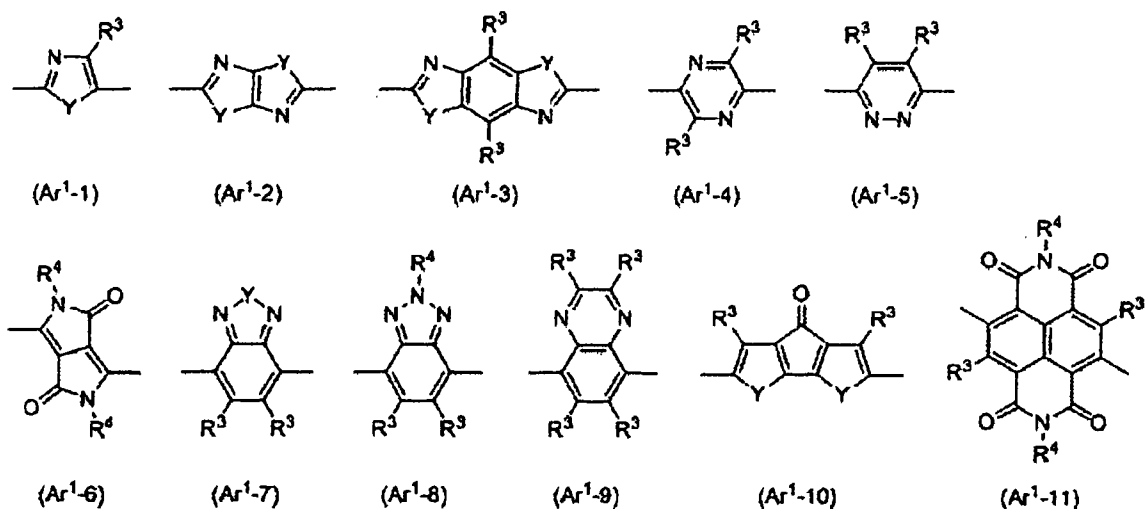
且， Ar^1 之至少一個較好為具有拉電子性取代基、 sp^2 氮原子或羰基之二價芳香族雜環基，更好為拉電子性取代基或 sp^2 氮原子及羰基之二價芳香族雜環基，

所謂拉電子性取代基為哈密特 (Hammett) 之 σ_p 值為正的取代基。取代基之哈密特之 σ_p 值記載於例如化學回顧 (Chemical Review)，1991 年，第 91 卷，第 165-195 頁中。其中所記載之 σ_p 值係以計算求得。以計算求得時，可以物理化學期刊 A (Journal of Physical Chemistry A)，1997 年，第 101 卷，5593-5595 頁中所記載之方法算出化合物之酸解離平衡常數，並求得取代基之哈密特之 σ_p 值。

取代基之哈密特之 σ_p 值較好在 0.01~1.00 之範圍內。具體的取代基列舉為硝基、氰基、三氟甲基羰基、三氟甲基、全氟己基、乙醯基、氯原子、氟原子等，最好為氰基、三氟甲基、氯原子、氟原子。

前述二價雜環基較好為二價之芳香族雜環基，列舉為噁二唑二基、噻二唑二基、噻吩二基、吡咯二基、呋喃二基、硒吩二基、吡啶二基、三嗪二基、苯并噻吩二基、苯并吡咯二基、苯并呋喃二基、喹啉二基、異喹啉二基、噻吩并噻吩二基、苯并二噻吩二基、環戊并二噻吩二基、及以式 (Ar^1-1) ~ 式 (Ar^1-14) 表示之基等。就進一步提高本發明之高分子化合物之場效移動度之觀點而言，二價雜環基最好為以式 (Ar^1-1) ~ 式 (Ar^1-11) 表示之基，特佳為以式 (Ar^1-1)、式 (Ar^1-2)、式 (Ar^1-3)、式 (Ar^1-

6)、式 (Ar^1-7) 表示之基，最好為以式 (Ar^1-6) 表示之基。



[式中， R^3 各獨立表示氫原子、可經取代之烷基、芳基、一價雜環基或鹵素原子， R^3 複數個存在時，該等可相同亦可不同， R^4 各獨立表示氫原子、可經取代之烷基、芳基或一價雜環基， R^4 複數個存在時，其等可相同亦可不同， Y 各獨立表示 $-S-$ 、 $-O-$ 或 $-Se-$ ， Y 複數個存在時，其等可相同亦可不同]。

就進一步提高本發明之高分子化合物之場效移動度之觀點而言，前述 R^3 較好為氫原子或碳數 1~6 之烷基，更好為氫原子或碳數 1~3 之烷基，最好為氫原子或甲基。

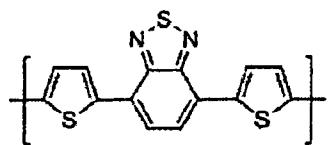
就進一步提高本發明之高分子化合物之場效移動度之觀點而言，前述 R^4 較好為氫原子或碳數 1~6 之烷基，更好為氫原子或碳數 1~3 之烷基，最好為氫原子或甲基。

就進一步提高本發明之高分子化合物之場效移動度之觀點而言，前述 Ar^1 之至少一個較好為單環式之伸芳基或單環式之二價雜環基，更好為無取代之伸芳基或無取代之

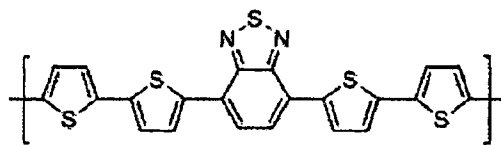
二價雜環基，又更好為無取代之伸苯基或無取代之噻吩二基。

該單環式之伸芳基或單環式之二價雜環基，就進一步提高本發明之高分子化合物之場效移動度之觀點而言，較好與以式 (Ar¹-1) ~ 式 (Ar¹-11) 表示之基組合。

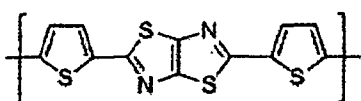
以式 (2) 表示之構造單位之具體例列舉為以式 (2-1) ~ 式 (2-25) 表示之構造單位。就進一步提高本發明之高分子化合物之場效移動度之觀點而言，以式 (2) 表示之構造單位較好為式 (2-1) ~ 式 (2-6)、式 (2-12) ~ 式 (2-16)、式 (2-23) ~ 式 (2-25)，更好為式 (2-1)、式 (2-3)、式 (2-5)、式 (2-6)。



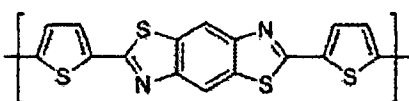
(2-1)



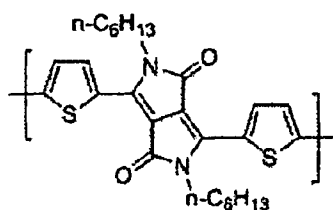
(2-2)



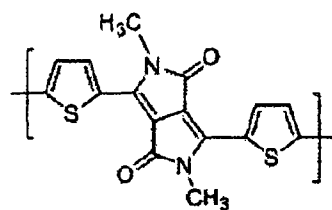
(2-3)



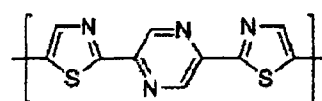
(2-4)



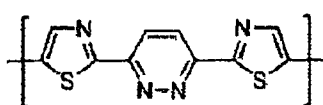
(2-5)



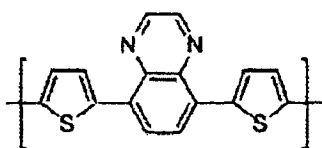
(2-6)



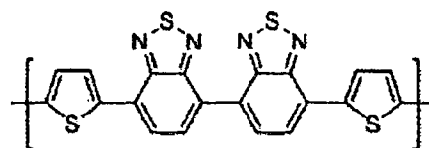
(2-7)



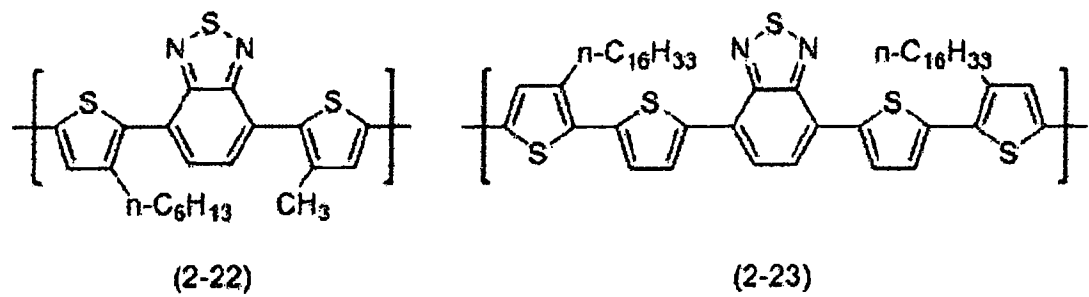
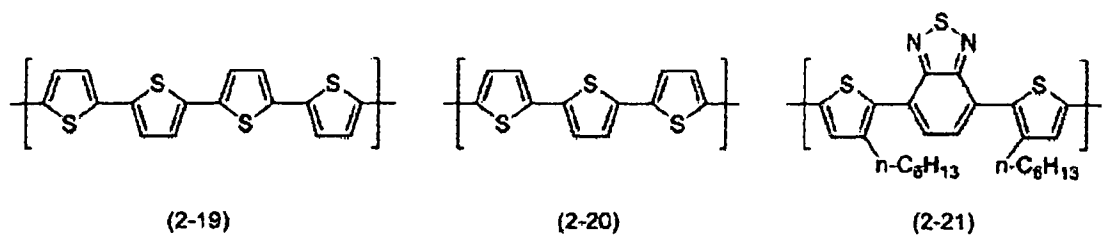
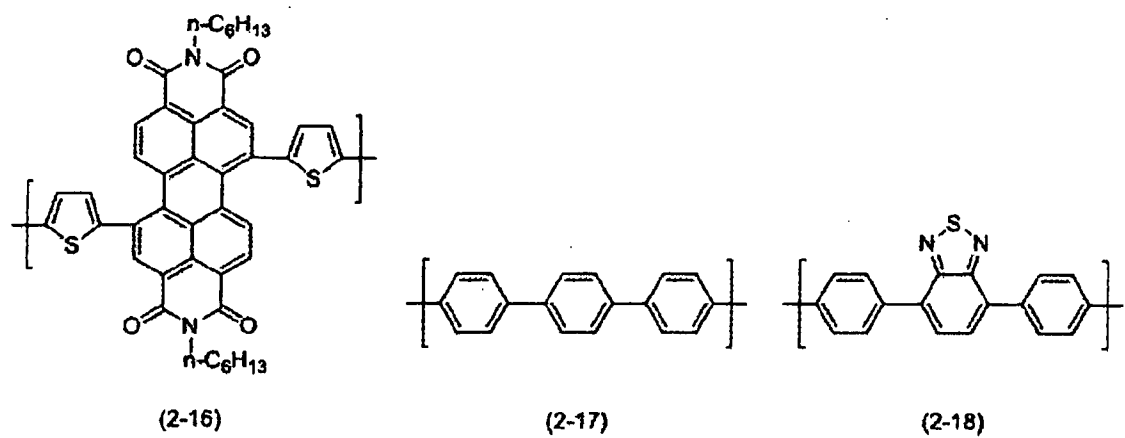
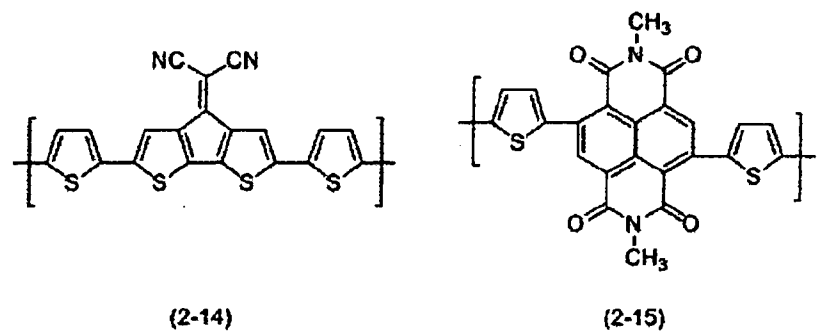
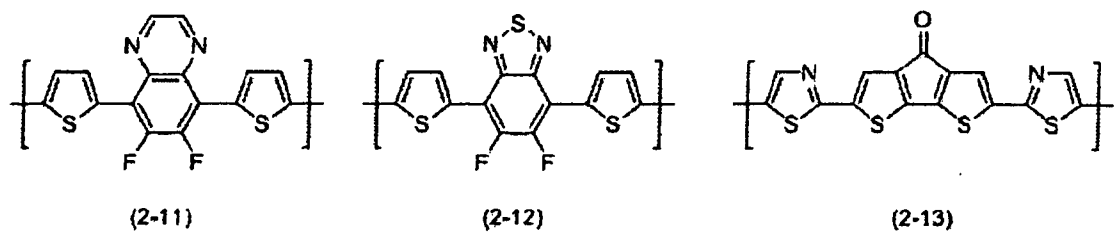
(2-8)

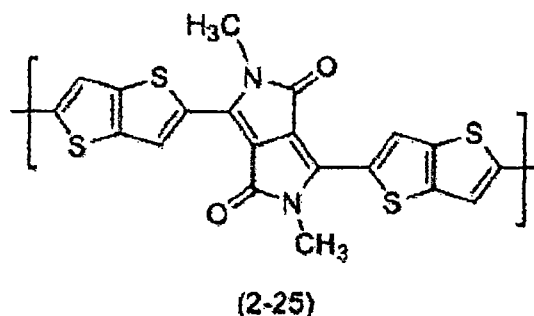
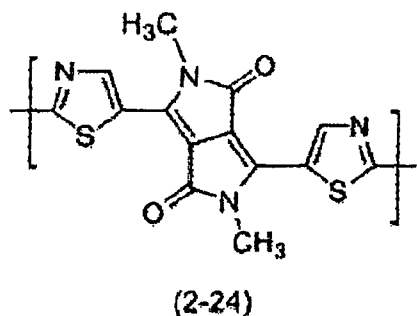


(2-9)



(2-10)





〈 其他構造單位 〉

本發明之高分子化合物可包含以式 (1-1) 表示之構造單位、以式 (1-2) 表示之構造單位、以式 (1-3) 表示之構造單位、以式 (1-A) 表示之構造單位、以式 (1-B) 表示之構造單位、以式 (1-C) 表示之構造單位及以式 (2) 表示之構造單位以外之構造單位 (以下有時稱為「其他構造單位」) 。其他構造單位於高分子化合物中可僅包含一種，亦可包含兩種以上。

其他構造單位列舉為例如以式 $-CR^b_2-$ 表示之基、以式 $-CR^c=CR^c-$ 表示之基及以式 $-C(=O)-$ 表示之基。

R^b 及 R^c 各獨立表示氫原子、可經取代之烷基、芳基、一價雜環基或鹵素原子。以 R^b 及 R^c 表示之可經取代之烷基、芳基、一價雜環基及鹵素原子之定義及具體例係與前述式 (1-1) 中之以 R^1 表示之可經取代之烷基、芳基、一價雜環基及鹵素原子之定義及具體例相同。

〈 高分子化合物 〉

本發明之高分子化合物，就進一步提高場效移動度之觀點而言，較好為共軛高分子化合物。

本發明之高分子化合物為由自以式（1-1）表示之構造單位、以式（1-2）表示之構造單位及以式（1-3）表示之構造單位所組成群組選出之至少一種構造單位、及以式（2）表示之構造單位及其他構造單位所組成之高分子化合物，但就進一步提高高分子化合物之場效移動度之觀點而言，較好為由以式（1-1）表示之構造單位、以式（2）表示之構造單位、及其他構造單位所組成之高分子化合物，更好為自由以式（1-A）表示之構造單位、以式（1-B）表示之構造單位及以式（1-C）表示之構造單位所組成群組選出之至少一種構造單位、及以式（2）表示之構造單位及其他構造單位所組成之高分子化合物。

就進一步提高本發明之高分子化合物之場效移動度之觀點而言，以式（1-1）表示之構造單位、以式（1-2）表示之構造單位、以式（1-3）表示之構造單位及以式（2）表示之構造單位之合計相對於高分子化合物所具有之構造單位之合計之比例較好為 50 莫耳 % 以上，更好為 70 莫耳 % 以上。

就進一步提高本發明之高分子化合物之場效移動度之觀點而言，較好為以式（1-1）表示之構造單位、以式（1-2）表示之構造單位或以式（1-3）表示之構造單位、與以式（2）表示之構造單位之共聚物，更好為以式（1-1）表示之構造單位與以式（2）表示之構造單位之共聚物，又更好為由以式（1-A）表示之構造單位、以式（1-B）表示之構造單位及以式（1-C）表示之構造單位所組成群組

選出之至少一種構造單位與以式（2）表示之構造單位之共聚物。

本發明之高分子化合物之較佳具體例列舉為以式（1-A）表示之構造單位、以式（1-B）表示之構造單位或以式（1-C）表示之構造單位與以式（2）表示之構造單位之共聚物的以式（3-1）~式（3-32）表示之高分子化合物，列舉為以式（1-1）表示之構造單位、以式（1-2）表示之構造單位或以式（1-3）表示之構造單位與以式（2）表示之構造單位之共聚物的以式（3-33）~式（3-38）表示之高分子化合物。

[表1]

高分子化合物	以式(1-A)、式(1-B)、式(1-C)、式(1-1)、式(1-2)或式(1-3)表示之構造單位	以式(2)表示之構造單位
(3-1)	(1-A-1)	(2-1)
(3-2)	(1-A-1)	(2-2)
(3-3)	(1-A-1)	(2-3)
(3-4)	(1-A-1)	(2-4)
(3-5)	(1-A-1)	(2-5)
(3-6)	(1-A-1)	(2-6)
(3-7)	(1-A-1)	(2-7)
(3-8)	(1-A-1)	(2-8)
(3-9)	(1-A-1)	(2-9)
(3-10)	(1-A-1)	(2-10)
(3-11)	(1-A-1)	(2-11)
(3-12)	(1-A-1)	(2-12)
(3-13)	(1-A-1)	(2-13)
(3-14)	(1-A-3)	(2-14)
(3-15)	(1-A-1)	(2-15)
(3-16)	(1-A-1)	(2-16)
(3-17)	(1-A-1)	(2-17)
(3-18)	(1-A-2)	(2-18)
(3-19)	(1-A-2)	(2-19)
(3-20)	(1-A-7)	(2-20)
(3-21)	(1-A-7)	(2-21)
(3-22)	(1-A-3)	(2-22)
(3-23)	(1-A-3)	(2-23)
(3-24)	(1-A-3)	(2-24)
(3-25)	(1-A-1)	(2-25)
(3-26)	(1-A-2)	(2-5)
(3-27)	(1-A-2)	(2-6)
(3-28)	(1-A-7)	(2-6)
(3-29)	(1-B-1)	(2-6)
(3-30)	(1-B-2)	(2-1)
(3-31)	(1-C-1)	(2-6)
(3-32)	(1-C-2)	(2-1)
(3-33)	(1-1-1)	(2-1)
(3-34)	(1-1-2)	(2-6)
(3-35)	(1-2-1)	(2-1)
(3-36)	(1-2-2)	(2-6)
(3-37)	(1-3-1)	(2-1)
(3-38)	(1-3-2)	(2-6)

〈 高分子化合物之製造方法 〉

接著，說明本發明之高分子化合物之製造方法。



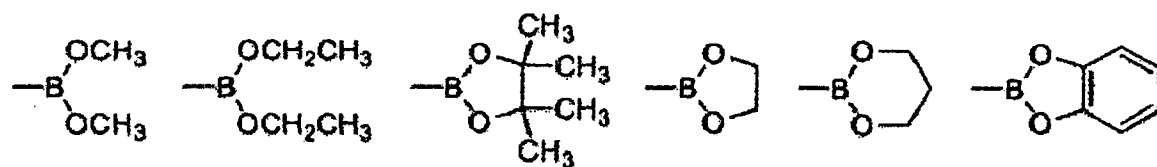
本發明之高分子化合物可藉任何方法製造，例如可藉由將以式： $X^{11}-A^{11}-X^{12}$ 表示之化合物，與以式： $X^{13}-A^{12}-X^{14}$ 表示之化合物視需要溶解於有機溶劑中，且視需要添加鹼，使用適當觸媒之習知芳基偶合等聚合方法合成。

式中， A^{11} 表示以式（1-1）、（1-2）、（1-3）、（1-A）、（1-B）、或（1-C）表示之構造單位， A^{12} 表示以式（2）表示之構造單位。式中， X^{11} 、 X^{12} 、 X^{13} 及 X^{14} 各獨立表示聚合反應性基。

聚合反應性基列舉為鹵素原子、硼酸酯殘基、硼酸殘基（ $-B(OH)_2$ ）、三烷基甲錫烷基（stannyl）等。

前述聚合反應性基之鹵素原子列舉為氟原子、氯原子、溴原子、碘原子。

前述聚合反應性基之硼酸酯殘基列舉為以下述式表示之基。



前述聚合反應性基之三烷基甲錫烷基列舉為三甲基甲錫烷基及三丁基甲錫烷基。

前述芳基偶合等之聚合方法列舉為藉由 Suzuki 偶合反應聚合之方法（Chemical Review，1995 年，第 95 卷，2457-2483 頁）、藉由 Stille 偶合反應聚合之方法（European Polymer Journal，2005 年，第 41 卷，2923-2933 頁）等。

前述聚合反應性基，於使用 Suzuki 偶合反應等鎳觸媒或鈀觸媒時，為鹵素原子、硼酸酯殘基、硼酸殘基等。就聚合反應簡易之觀點而言，較好為溴原子、碘原子、硼酸酯殘基。

藉由 Suzuki 偶合反應聚合本發明之高分子化合物時，前述聚合反應性基的溴原子、碘原子之合計莫耳數與硼酸酯殘基之合計莫耳數之比率較好為 0.7~1.3，更好為 0.8~1.2。

前述聚合反應性基，於使用 Stille 偶合反應等之鈀觸媒時，為鹵素原子、三烷基甲錫烷基等。就聚合反應簡易之觀點而言，較好為溴原子、碘原子、三烷基甲錫烷基。

藉由 Stille 偶合反應聚合本發明之高分子化合物時，前述聚合反應性基的溴原子、碘原子之合計莫耳數與三烷基甲錫烷基之合計莫耳數之比率較好為 0.7~1.3，更好為 0.8~1.2。

聚合中使用之有機溶劑列舉為苯、甲苯、二甲苯、氯苯、二氯苯、四氫呋喃、二噁烷等。該等有機溶劑可單獨使用一種亦可混合兩種以上使用。

聚合中使用之鹼列舉為碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸銨、氟化鉀、氟化銨、磷酸三鉀等無機鹼，氟化四丁基銨、氯化四丁基銨、溴化四丁基銨、氫氧化四乙基銨、氫氧化四丁基銨等有機鹼。

聚合中使用之觸媒為由肆（三苯基膦）鈀、參（二亞苄基丙酮）二鈀、乙酸鈀、二氯雙三苯基膦鈀等鈀錯合物等

之過渡金屬錯合物與視需要之三苯膦、三第三丁基膦、三環己基膦等配位子所組成之觸媒。該等觸媒可使用預先合成者，亦可直接使用於反應系統中調製者。且，該等觸媒可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

聚合反應溫度較好為 $0\sim 200^{\circ}\text{C}$ ，更好為 $0\sim 150^{\circ}\text{C}$ ，又更好為 $0\sim 120^{\circ}\text{C}$ 。

聚合反應時間通常為 1 小時以上，較好為 $2\sim 500$ 小時。

聚合之後處理可藉習知方法進行，例如，可藉由將前述聚合中獲得之反應液添加於甲醇等低級烷醇中析出之沉澱予以過濾並乾燥之方法進行。

由上述聚合反應獲得之高分子化合物之純度低時，只要以再結晶、以抽氣萃取器連續萃取、以管柱層析等方法純化即可。

本發明之高分子化合物在分子鏈末端殘留對聚合反應具活性之基時，會有使該高分子化合物之場效移動度降低之可能性。因此，分子鏈末端較好為芳基、一價芳香族雜環基等之安定基。

本發明之高分子化合物可為任何種類之共聚物，例如可為嵌段共聚物、無規共聚物、交互共聚物、接枝共聚物等之任一種。

本發明之高分子化合物之以凝膠滲透層析儀（以下稱為「GPC」）測定之聚苯乙烯換算之數平均分子量（ M_n ）通常為 $1\times 10^3\sim 1\times 10^8$ 。就薄膜製作時形成良好薄膜之觀點

而言，數平均分子量較好為 2×10^3 以上。就提高對溶劑之溶解性、薄膜容易製作之觀點而言，數平均分子量較好為 1×10^6 以下。

〈有機半導體元件〉

本發明之高分子化合物由於場效移動度高，故可例如包含於有機半導體元件之有機層中作為有機半導體材料使用。至於有機半導體元件列舉為有機電晶體、有機太陽能電池、有機電致發光元件等。其中，本發明之高分子化合物作為有機電晶體之電荷輸送材料特別有用。

〈有機半導體材料〉

有機半導體材料可為單獨含有本發明之高分子化合物之一種者，亦可為含有兩種以上者。且，有機半導體材料除本發明之高分子化合物以外，亦可進一步含有具有場效移動度之低分子化合物或高分子化合物。有機半導體材料含有本發明之高分子化合物以外之成分時，較好包含 30 重量% 以上之本發明之高分子化合物，更好包含 50 重量% 以上。本發明之高分子化合物之含量未達 30 重量% 時，會有難以薄膜化之情況。

具有場效移動度之化合物例示為芳基胺衍生物、二苯乙烯衍生物、寡噻吩及其衍生物、噁二唑衍生物、富勒烯類及其衍生物等低分子化合物，聚（N-乙基基吡啶）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、聚伸苯基伸乙烯及其衍生物、聚伸噻吩伸乙烯及其衍生物、聚萸及其衍生物等高分子化合物。

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結劑。該高分子黏結劑之例列舉為聚（N-乙烯基吡啶）、聚苯胺及其衍生物、聚噻吩及其衍生物、聚（對-伸苯基伸乙烯）及其衍生物、聚（2,5-伸噻吩伸乙烯）及其衍生物、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯、聚氯化乙烯、聚矽氧烷等。

〈有機電晶體〉

有機電晶體列舉為具有具備源極電極及汲極電極、及在該等電極間成為電流路徑之含本發明之高分子化合物之活性層、及控制通過該電流路徑之電流量之閘極電極之構成者。具有該構成之有機電晶體列舉為場效型有機電晶體、靜電感應型有機電晶體等。

場效型有機電晶體通常為具有源極電極及汲極電極、在該等電極間成為電流路徑之含本發明之高分子化合物之活性層、控制通過該電流路徑之電流量之閘極電極、與配置在活性層與閘極電極之間之絕緣層之有機電晶體。尤其，較好為源極電極及汲極電極鄰接於活性層而設置，進而設置隔著絕緣層而鄰接於活性層之閘極電極之有機電晶體。

靜電感應型有機電晶體通常為具有源極電極及汲極電極、在該等電極間成為電流路徑之含本發明之高分子化合

物之活性層、控制通過該電流路徑之電流量之閘極電極，且該閘極電極設於活性層中之有機電晶體。尤其，較好為源極電極、汲極電極及閘極電極鄰接於活性層而設置之有機電晶體。

閘極電極只要是可形成自源極電極流向汲極電極之電流路徑，且可以施加於閘極電極之電壓控制流過該電流路徑之電流量之構造即可，列舉為例如梳型電極。

圖 1 為顯示本發明之有機電晶體（場效型有機電晶體）之一例之模式剖面圖。圖 1 所示之有機電晶體 100 為具備基板 1、於基板 1 上以具有特定間隔形成之源極電極 5 及汲極電極 6，以被覆源極電極 5 及汲極電極 6 之方式於基板 1 上形成之活性層 2，於活性層 2 上形成之絕緣層 3，及以被覆源極電極 5 與汲極電極 6 之間之區域上之絕緣層 3 之方式，於絕緣層 3 上形成之閘極電極 4 者。

圖 2 為顯示本發明之有機電晶體（場效型有機電晶體）之另一例之模式剖面圖。圖 2 所示之有機電晶體 110 為具備基板 1 與於基板 1 上形成之源極電極 5，以被覆源極電極 5 之方式於基板 1 上形成之活性層 2，與源極電極 5 具有特定間隔之於活性層 2 上形成之汲極電極 6，於活性層 2 及汲極電極 6 上形成之絕緣層 3，及被覆源極電極 5 與汲極電極 6 之間之區域上之絕緣層 3 之方式於絕緣層 3 上形成之閘極電極 4 者。

圖 3 為顯示本發明之有機電晶體（場效型有機電晶體）之另一例之模式剖面圖。圖 3 所示之有機電晶體 120 為

具備基板 1 與於基板 1 上形成之閘極電極 4，以被覆閘極電極 4 之方式於基板 1 上形成之活性層 3，以被覆於下部形成有閘極電極 4 之絕緣層 3 之區域之一部分之方式，於絕緣層 3 上以具有特定間隔形成之源極電極 5 及汲極電極 6，及以被覆源極電極 5 及汲極電極 6 之一部分之方式於絕緣層 3 上形成之活性層 2。

圖 4 為顯示本發明之有機電晶體（場效型有機電晶體）之另一例之模式剖面圖。圖 4 所示之有機電晶體 130 為具備基板 1，於基板 1 上形成之閘極電極 4，以被覆閘極電極 4 之方式於基板 1 上形成之絕緣層 3，以被覆於下部形成有閘極電極 4 之絕緣層 3 之區域之一部分之方式，於絕緣層 3 上形成之源極電極 5，以被覆源極電極 5 之一部分之方式於絕緣層 3 上形成之活性層 2，及以被覆活性層 2 之一部分之方式，以與源極電極 5 具有特定間隔而於絕緣層 3 上形成之汲極電極 6 者。

圖 5 為顯示本發明之有機電晶體（靜電感應型有機電晶體）之另一例之模式剖面圖。圖 5 所示之有機電晶體 140 為具備基板 1，於基板 1 上形成之源極電極 5，於源極電極 5 上形成之活性層 2，於活性層 2 上以具有特定間隔複數形成之閘極電極 4，以被覆閘極電極 4 全部之方式於活性層 2 上形成之活性層 2a（構成活性層 2a 之材料可與活性層 2 相同亦可不同），及於活性層 2a 上形成之汲極電極 6 者。

圖 6 為顯示本發明之有機電晶體（場效型有機電晶體

）之另一例之模式剖面圖。圖 6 所示之有機電晶體 150 為具備基板 1，於基板 1 上形成之活性層 2，於活性層 2 以具有特定間隔形成之源極電極 5 及汲極電極 6，以被覆源極電極 5 及汲極電極 6 之一部分之方式於活性層 2 上形成之絕緣層 3，以分別被覆於下部形成有源極電極 5 之絕緣層 3 之區域與於下部形成有汲極電極 6 之絕緣層 3 之區域之一部份之方式，於絕緣層 3 上形成之閘極電極 4 者。

圖 7 為顯示本發明之有機電晶體（場效型有機電晶體）之另一例之模式剖面圖。圖 7 所示之有機電晶體 160 為具備基板 1，於基板 1 上形成之閘極電極 4，以被覆閘極電極 4 之方式於基板 1 上形成之絕緣層 3，以被覆於下部形成有閘極電極 4 之絕緣層 3 之區域之方式形成之活性層 2，以被覆活性層 2 之一部分之方式於活性層 2 上形成之源極電極 5，及以被覆活性層 2 之一部分之方式，以與源極電極 5 具有特定間隔於活性層 2 上形成之汲極電極 6 者。

圖 8 為顯示本發明之有機電晶體（場效型有機電晶體）之另一例之模式剖面圖。圖 8 所示之有機電晶體 170 為具備閘極電極 4，於閘極電極 4 上形成之絕緣層 3，於絕緣層 3 上形成之活性層 2，於活性層 2 上以具有特定間隔形成之源極電極 5 及汲極電極 6 者。該情況下，成為閘極電極 4 兼作基板 1 之構成。

圖 9 為顯示本發明之有機電晶體（場效型有機電晶體）之另一例之模式剖面圖。圖 9 所示之有機電晶體 180 為

具備閘極電極 4，於閘極電極 4 上形成之絕緣層 3，於絕緣層 3 上以具有特定間隔形成之源極電極 5 及汲極電極 6，以被覆源極電極 5 與汲極電極 6 之一部分之方式於絕緣層 3 上形成之活性層 2 者。

上述本發明之有機電晶體中，活性層 2 及/或活性層 2a 係以含有本發明之高分子化合物之膜構成，成為在源極電極 5 與汲極電極 6 之間之電流路徑（通道）。且，閘極電極 4 係藉由施加電壓控制通過電流路徑（通道）之電流量。

該場效型有機電晶體可利用習知方法，例如特開平 5-110069 號公報記載之方法製造。且，靜電感應型有機電晶體可利用 US2004/004215 中所記載之方法等習知方法製造。

基材 1 之材料只要是不妨礙有機電晶體之特性之材料即可。至於基板可使用玻璃基板、可撓性薄膜基板、塑膠基板。

絕緣層 3 之材料只要是電絕緣性高之材料即可，可使用 SiO_x 、 SiN_x 、 Ta_2O_5 、聚醯亞胺、聚乙烯醇、聚乙烯酚、有機玻璃、光阻等，但就低電壓化之觀點而言，較好使用介電率高之材料。

於絕緣層 3 上形成活性層 2 時，為改良絕緣層 3 與活性層 2 之界面特性，亦可以矽烷偶合劑等表面處理劑處理絕緣層 3 之表面，經表面改質後形成活性層 2。

有機場效電晶體之情況，電子或電洞等電荷一般係通

過絕緣層與活性層之表面附近。因此，該界面狀態對電晶體之移動度造成大的影響。因此，提案以矽烷偶合劑控制界面作為改良界面狀態提高特性之方法（例如，表面化學，2007年，第28卷，第5號，242-248頁）。

矽烷偶合劑之例列舉為烷基氯矽烷類（辛基三氯矽烷（OTS）、十八烷基三氯矽烷（ODTS）、苯基乙基三氯矽烷等）、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）等矽烷基胺化合物。又，以表面處理劑處理前，絕緣層表面亦可經臭氧UV處理、O₂電漿處理。藉由該處理，可控制作為絕緣層使用之矽氧化膜等之表面能量。且，藉由表面處理，而提高構成活性層之膜之絕緣層上之配向性，獲得高的電荷輸送性（移動度）。

閘極電極4可使用金、鉑、銀、銅、鉻、鈮、鋁、銦、鉬、低電阻聚矽、低電阻非晶矽等金屬、或錫氧化物、氧化銦、氧化銦・錫（ITO）等材料。該等材料可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。又，閘極電極4亦可使用經高濃度摻雜之矽基板。經高濃度摻雜之矽基板亦一併具有作為閘極電極之性能，以及作為基板之性能。使用該種具有作為基板之性能之閘極電極4時，於基板1與閘極電極4鄰接之有機電晶體中亦省略基板1。

源極電極5及汲極電極6較好由低電阻材料構成，最好由金、鉑、銀、銅、鉻、鈮、鋁、銦、鉬等構成。該等材料可單獨使用一種亦可併用兩種以上。

有機電晶體中，源極電極 5 及汲極電極 6 與活性層 2 之間可進一步介隔由其他化合物構成之層。至於該層列舉為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、芳香族硫醇類、氟化烷基芳香族硫醇類等芳香族硫醇化合物等所組成之層。

且，如上述製作有機電晶體後，較好於有機電晶體上形成保護膜以保護元件。據此，可使有機電晶體與大氣隔離，抑制有機電晶體之特性下降。且，於有機電晶體上形成驅動顯示裝置時，其形成步驟中對有機電晶體之影響亦可藉由該保護膜降低。

形成保護膜之方法列舉為以 UV 硬化樹脂、熱硬化樹脂或無機之 SiON_x 膜等被覆有機電晶體之方法等。為有效地進行與大氣之隔離，故較好在製作有機電晶體後，不使有機電晶體暴露於大氣中（例如在乾燥之氮氣環境中、真空中等）而形成保護膜。

如此構成之有機電晶體之一種的場效型有機電晶體可使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影像驅動開關元件等。因此，上述實施形態之有機場效電晶體由於具備含有本發明之高分子化合物且據此提高電荷輸送性之活性層作為活性層，故成為其場效移動

度高者。因此，可使用於製造具有充分應答速度之顯示器。

實施例

以下列示實施例以更詳細說明本發明，但本發明並不受限於該等。

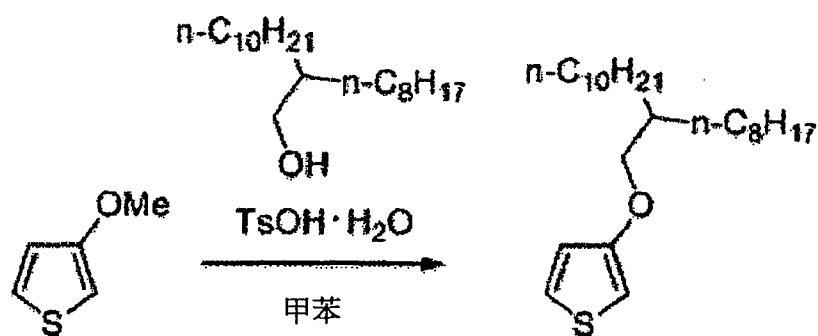
〈 NMR 分析 〉

NMR 測定係使化合物溶解於氘化氯仿中，使用 NMR 裝置（ Varian 公司製， INOVA300 ）進行。

〈 分子量分析 〉

高分子化合物之數平均分子量及重量平均分子量係使用凝膠滲透層析儀（ GPC， Waters 公司製，商品名： Alliance GPC 2000 ）求得。將待測定之高分子化合物係溶解於鄰二氯苯中，且注入於 GPC 中。GPC 之移動相係使用鄰二氯苯。管柱係使用 TSKgel GMHHR-H（ S ） HT（ 兩根串聯， TOSOH 製 ）。偵測器使用 UV 偵測器。

〈 合成例 1： 3-（ 2-辛基十二烷氧基 ） 噻吩之合成 〉

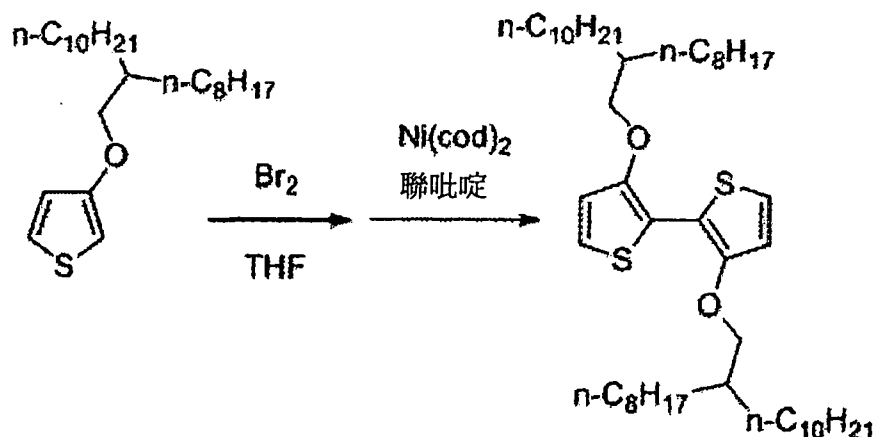


於燒瓶中加入 5.00g (43.8mmol) 之 3-甲氧基噻吩、26.1g (87.6mmol) 之 1-羥基-2-辛基十二烷、0.833g (4.38mmol) 之對甲苯磺酸單水合物、甲苯 100ml，且回流 16 小時。將反應液注入水中，以水洗淨，以蒸發器餾除甲苯。所得液體使用己烷作為展開溶劑，以矽膠管柱進行純化，獲得 3-(2-辛基十二烷氧基)噻吩。收量為 15.2g，收率為 91%。

3-(2-辛基十二烷氧基)噻吩之 $^1\text{H-NMR}$ 分析之結果示於下。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 7.16 (m, 1H), 6.75 (m, 1H), 6.22 (m, 1H), 3.81 (d, 2H), 1.74 (m, 1H), 1.00-1.70 (m, 34H), 0.88 (t, 6H)。

〈合成例 2：3,3'-雙(2-辛基十二烷氧基)-2,2'-聯噻吩之合成〉

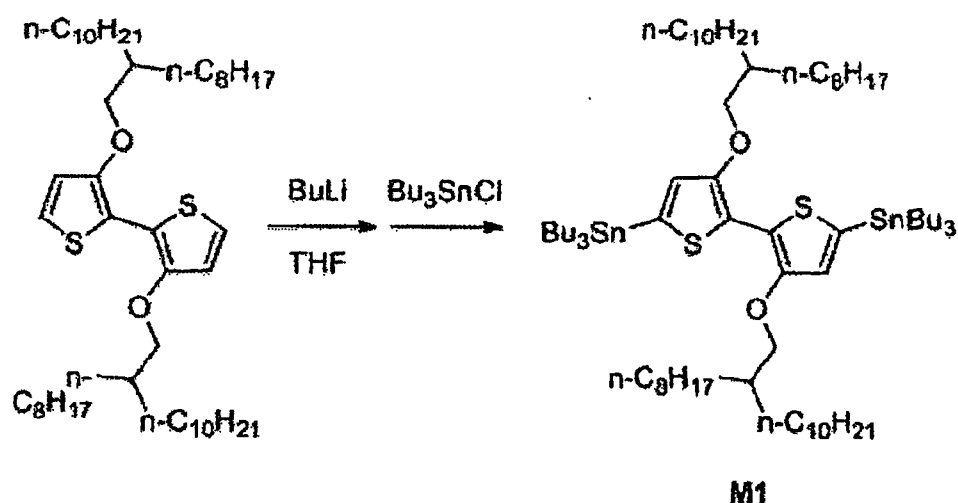


於燒瓶中加入 17.5 g (46.0 mmol) 之 3-(2-辛基十二烷氧基)噻吩、7.35 g (46.0 mmol) 之溴、四氫呋喃 200 ml，且攪拌 2 小時。於該溶液中加入 28.7 g (184 mmol) 之 2,2'-聯吡啶、13.9 g (50.6 mmol) 之雙(環辛二烯)鎳(0)，並在 60℃ 攪拌 3 小時。反應液經矽藻土過濾，以蒸餾器濃縮濾液。將甲苯及水添加於其中，以甲苯萃取。以鹽酸洗淨，再以水洗淨。以蒸發器使甲苯溶液蒸發。使用己烷與氯仿之 4/1 混合液作為展開溶劑，以矽膠管柱進行所得液體之純化，獲得 3,3'-雙(2-辛基十二烷氧基)-2,2'-聯噻吩。收量為 7.72 g，收率為 44%。

3,3'-雙(2-辛基十二烷氧基)-2,2'-聯噻吩之 ¹H-NMR 分析之結果示於下。

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 7.07 (d, 2H), 6.83 (d, 2H), 4.09 (d, 4H), 0.80-1.90 (m, 82H)。

〈合成例 3：化合物 M1 之合成〉

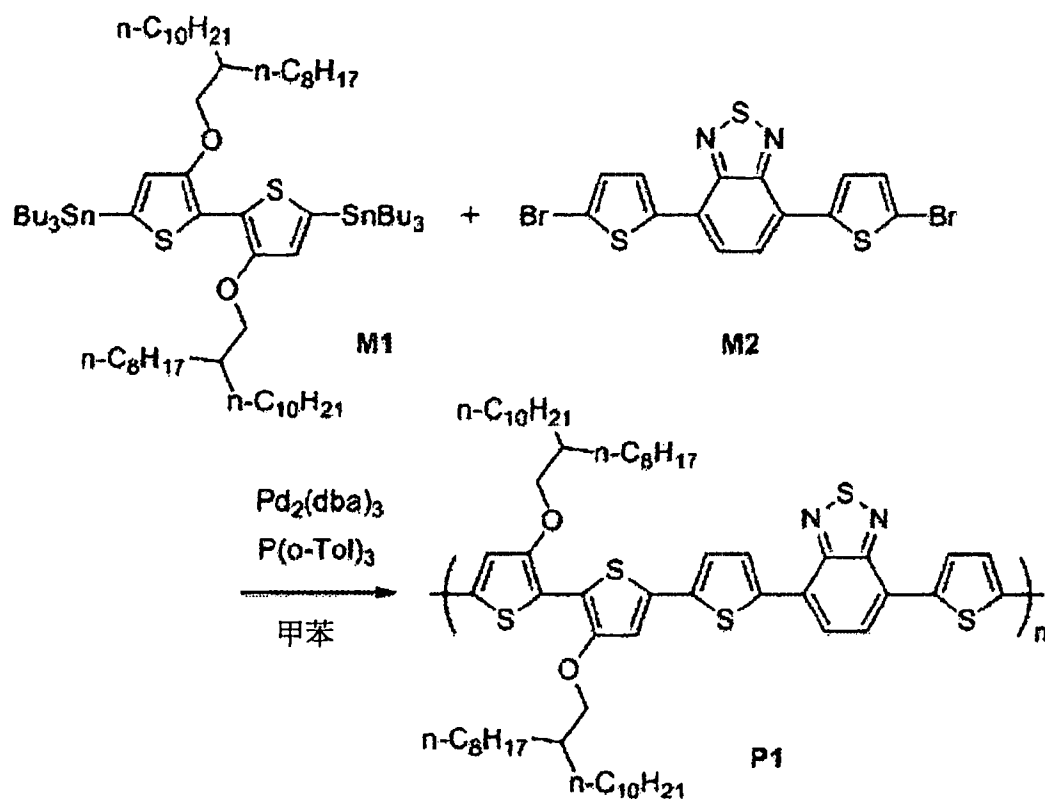


於燒瓶中加入 7.72 g (10.2 mmol) 之 3,3'-雙(2-辛基十二烷氧基)-2,2'-聯噻吩、四氫呋喃 200 mL，且冷卻至 0℃。於該溶液中滴加正丁基鋰之己烷溶液 (2.6 mol/L，15.6 mmol)，升溫至室溫且攪拌 1 小時。反應液再度冷卻至 0℃，且添加 13.2 g (40.7 mmol) 之氯化三丁基錫。使反應液升溫至室溫且攪拌 2 小時。將反應液注入水中，以甲苯萃取，以水洗淨。以蒸發器餾除甲苯獲得之液體，使用乙腈與四氫呋喃之 1/1 混合液作為展開溶劑，以逆相矽膠管柱進行純化，獲得化合物 M1。收量為 11.6 g，收率為 85%。

化合物 M1 之 $^1\text{H-NMR}$ 分析之結果示於下。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 6.82 (d, 2H), 4.01 (d, 4H), 0.80-1.90 (m, 136H)。

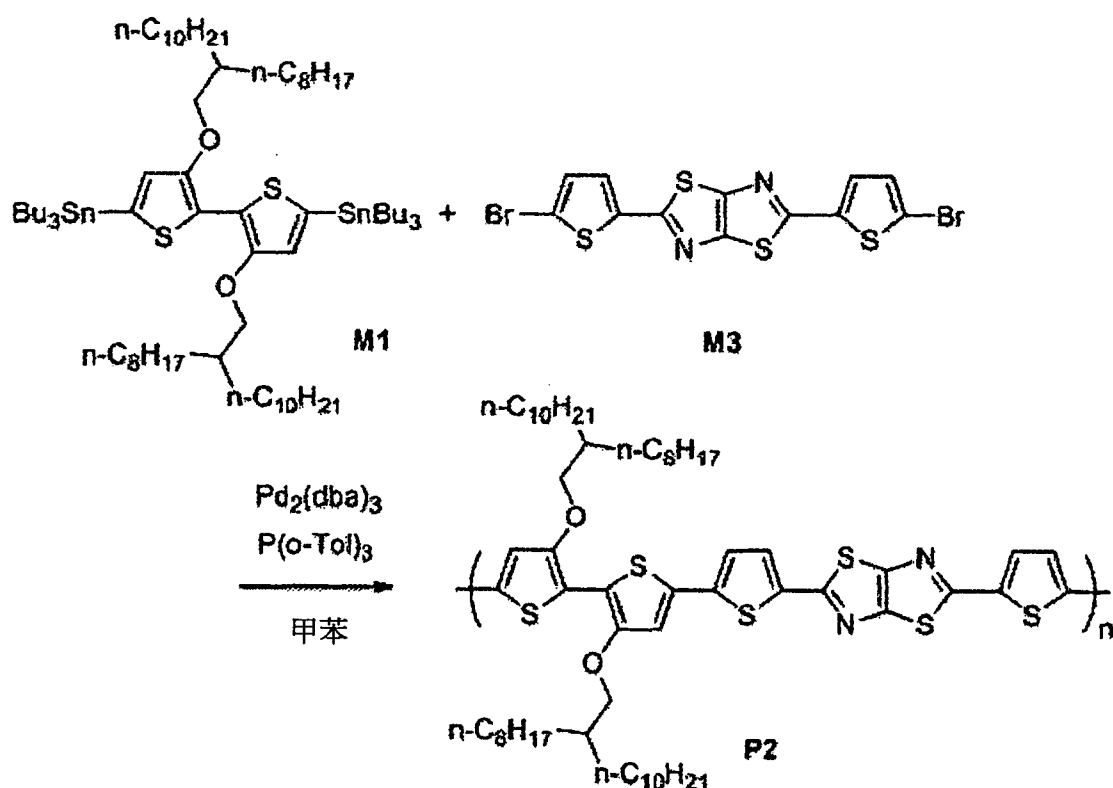
〈實施例 1：高分子化合物 P1 之合成〉



於以氮氣置換燒瓶內之氣體之燒瓶中加入 0.300 g (0.224 mmol) 之化合物 M1、0.0987 g (0.215 mmol) 之化合物 M2、50 mL 之甲苯、3.1 mg 之參(二亞苺基丙酮)二鈀、6.1 mg 之三鄰甲苯基磷，且回流 5 小時。於反應液中添加 35 mg 之溴苯，回流 1 小時。將反應液滴加於丙酮中，獲得析出物。濾取析出物。於析出物中添加甲苯與水及 N,N-二乙基二硫代胺基甲酸鈉三水合物，且回流 3 小時。隨後，萃取甲苯層。以乙酸水溶液及水洗淨甲苯溶液後，將甲苯溶液滴加於丙酮中，獲得析出物。使用丙酮作為溶劑，以 Soxhlet 萃取器洗淨析出物，獲得高分子化合物 P1。收量為 0.15 g，聚苯乙烯換算之數平均分子量為 6.6×10^4 ，重量平均分子量為 1.3×10^5 。

又，化合物 M2 係依據 Chemistry of Materials, 2008 年，20 卷，4045 頁中所記載之方法合成。

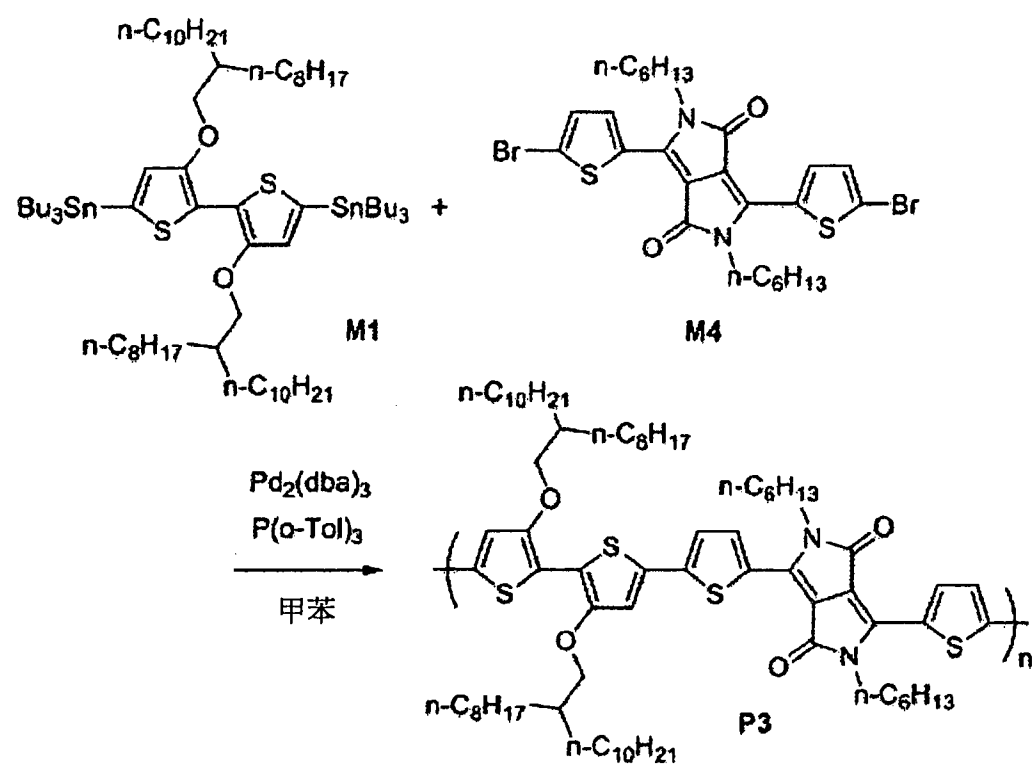
〈實施例 2：高分子化合物 P2 之合成〉



除使用 0.0937g (0.202mmol) 之化合物 M3 取代化合物 M2 以外，餘如實施例 1 般合成高分子化合物 P2。收量為 0.13g，聚苯乙烯換算之數平均分子量為 1.7×10^4 ，重量平均分子量為 2.4×10^5 。

又，化合物 M3 係依據 Chemistry A European Journal，2010 年，16 卷，3743 頁中所記載之方法合成。

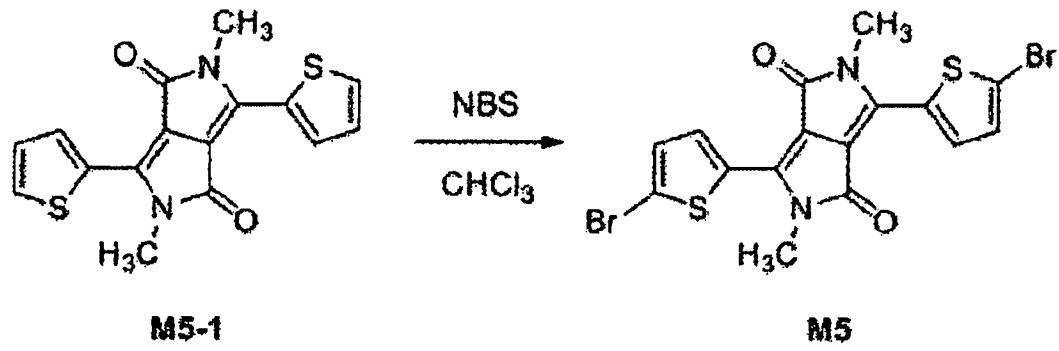
〈實施例 3：高分子化合物 P3 之合成〉



除使用 0.138 g (0.220 mmol) 之化合物 M4 取代化合物 M2 以外，餘如實施例 1 般合成高分子化合物 P3。收量為 0.21 g，聚苯乙烯換算之數平均分子量為 3.1×10^4 ，重量平均分子量為 8.8×10^4 。

又，化合物 M4 係依據 Synthetic Material，2010 年，160 卷，2422 頁中所記載之方法合成。

〈 合成例 4：化合物 M5 之合成 〉



依據「Tetrahedron，2010 年，66 卷，1837 頁」中所

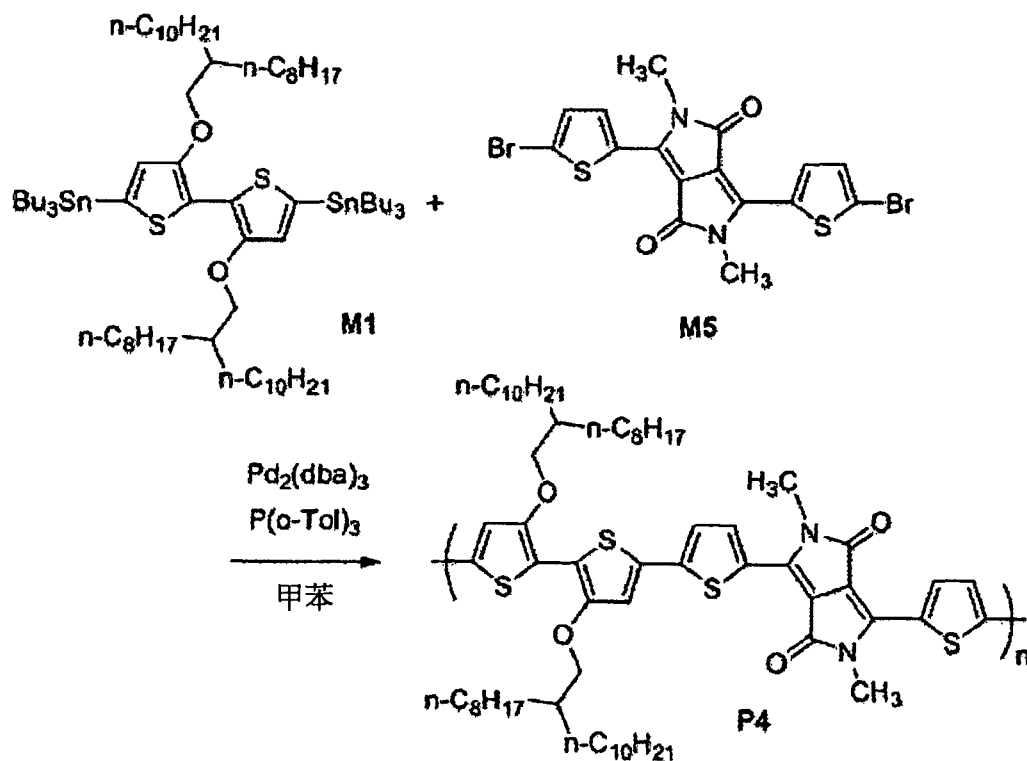
記載之方法合成化合物 M5-1。

於燒瓶中加入 4.30g (13.1mmol) 之化合物 M5-1、4.90g (27.5mmol) 之 N-溴琥珀醯亞胺、氯仿 300mL，攪拌 3 小時。濃縮反應液，且注入甲醇中。過濾所得沉澱物，以甲醇及丙酮洗淨，獲得化合物 M5。收量為 3.17g，收率為 50%。

化合物 M1 之 $^1\text{H-NMR}$ 分析之結果示於下。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 8.66 (d, 2H), 7.26 (d, 2H), 3.57 (s, 6H)。

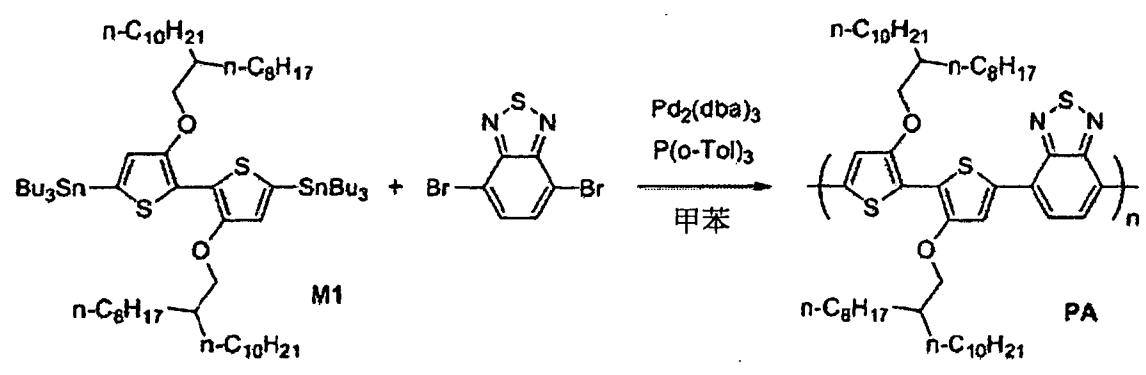
〈實施例 4：高分子化合物 P4 之合成〉



除使用 0.0872g (0.179mmol) 之化合物 M5 取代化合物 M2 以外，餘如實施例 1 般合成高分子化合物 P4。收量為 0.12g，聚苯乙烯換算之數平均分子量為 2.5×10^4 ，重量

平均分子量為 1.5×10^5 。

〈合成例 5：高分子化合物 PA 之合成〉



除使用 0.0653 g (0.222 mmol) 之 4,7-二溴苯并-2,1,3-噻二唑取代化合物 M2 以外，餘如實施例 1 般合成高分子化合物 PA。收量為 0.12 g，聚苯乙烯換算之數平均分子量為 2.7×10^4 ，重量平均分子量為 1.1×10^5 。

〈實施例 5：有機電晶體 1 之製作及評價〉

使用含高分子化合物 P1 之溶液，製作具有如圖 9 所示構造之有機電晶體。

成為閘極電極之經高濃度摻雜之 n-型矽基板之表面經熱氧化，形成矽氧化膜（以下稱為「熱氧化膜」）。熱氧化膜係作為絕緣層之功能。接著，以微影步驟在熱氧化膜上製作源極電極及汲極電極。該源極電極及該汲極電極自熱氧化膜側依序具有鉻（Cr）層與金（Au）層，且通道長度為 $20 \mu\text{m}$ ，通道寬為 2 mm。如此獲得之形成熱氧化膜、源極電極及汲極電極之基板以丙酮進行超音波洗淨，且以臭氧 UV 洗淨機進行 UV 臭氧處理。隨後，以 β -苯乙

基三氯矽烷修飾熱氧化膜之表面，以五氟苯硫醇修飾源極電極及汲極電極表面。接著，於上述經表面處理之熱氧化膜、源極電極及汲極電極上，以 1000rpm 之旋轉速度旋轉塗佈 0.5 重量 % 之高分子化合物 P1 之鄰二氯苯溶液，形成有機半導體層（活性層）。隨後，在 170℃ 加熱有機半導體層 30 分鐘，製造有機電晶體 1。

改變所得有機電晶體 1 之閘極電壓 V_g 、源極・汲極間電壓 V_{sd} ，測定電晶體特性。場效移動度為 $1.6 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 。結果示於表 2。

〈實施例 6：有機電晶體 2 之製作及評價〉

除使用高分子化合物 P2 取代高分子化合物 P1 以外，餘如實施例 5 般，製作有機電晶體 2。

改變所得有機電晶體 2 之閘極電壓 V_g 、源極・汲極間電壓 V_{sd} ，測定電晶體特性。場效移動度為 $1.4 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 。結果示於表 2。

〈實施例 7：有機電晶體 3 之製作及評價〉

除使用高分子化合物 P3 取代高分子化合物 P1 以外，餘如實施例 5 般，製作有機電晶體 3。

改變所得有機電晶體 3 之閘極電壓 V_g 、源極・汲極間電壓 V_{sd} ，測定電晶體特性。場效移動度為 $3.6 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 。結果示於表 2。

〈 實施例 8：有機電晶體 4 之製作及評價 〉

除使用高分子化合物 P4 取代高分子化合物 P1 以外，
餘如實施例 5 般，製作有機電晶體 4。

改變所得有機電晶體 4 之閘極電壓 V_g 、源極・汲極
間電壓 V_{sd} ，測定電晶體特性。場效移動度為 $2.7 \times$
 $10^{-1} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 。結果示於表 2。

〈 比較例 1：有機電晶體 C1 之製作及評價 〉

除使用高分子化合物 PA 取代高分子化合物 P1 以外，
餘如實施例 5 般，製作有機電晶體 C1。

改變所得有機電晶體 C1 之閘極電壓 V_g 、源極・汲極
間電壓 V_{sd} ，測定電晶體特性。場效移動度為 $3.5 \times$
 $10^{-4} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 。結果示於表 2。

[表 2]

		有機半導體層	場效移動度 (cm^2/Vs)
實施例 5	有機電晶體 1	高分子化合物 P1	1.6×10^{-2}
實施例 6	有機電晶體 2	高分子化合物 P2	1.4×10^{-2}
實施例 7	有機電晶體 3	高分子化合物 P3	3.6×10^{-2}
實施例 8	有機電晶體 4	高分子化合物 P4	2.7×10^{-1}
比較例 1	有機電晶體 C1	高分子化合物 PA	3.5×10^{-4}

[產業上之可能利用性]

依據本發明，可提供一種場效移動度充分高之高分子
化合物。且，可提供一種活性層中含本發明之高分子化合

物，且場效移動度充分高之有機電晶體。

【圖式簡單說明】

圖 1 為顯示本發明之有機電晶體之一例之模式剖面圖。

圖 2 為顯示本發明之有機電晶體之另一例之模式剖面圖。

圖 3 為顯示本發明之有機電晶體之另一例之模式剖面圖。

圖 4 為顯示本發明之有機電晶體之另一例之模式剖面圖。

圖 5 為顯示本發明之有機電晶體之另一例之模式剖面圖。

圖 6 為顯示本發明之有機電晶體之另一例之模式剖面圖。

圖 7 為顯示本發明之有機電晶體之另一例之模式剖面圖。

圖 8 為顯示本發明之有機電晶體之另一例之模式剖面圖。

圖 9 為顯示本發明之有機電晶體之另一例之模式剖面圖。

【主要元件符號說明】

1：基板

2 及 2a：活 性 層

3：絕 緣 層

4：閘 極 電 極

5：源 極 電 極

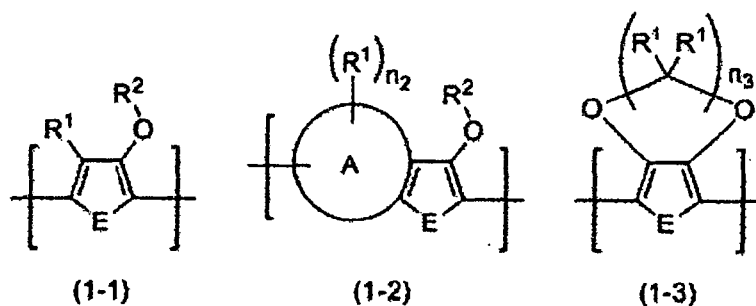
6：汲 極 電 極

100、110、120、130、140、150、160、170、180：

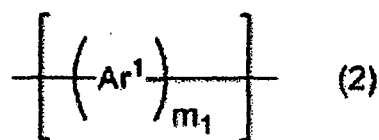
有 機 電 晶 體

七、申請專利範圍：

1. 一種高分子化合物，其含有由以式（1-1）表示之構造單位、以式（1-2）表示之構造單位及以式（1-3）表示之構造單位所組成群組選出之至少一種構造單位，及以式（2）表示之構造單位，



[式中， R^1 各獨立表示氫原子、可經取代之烷基、可經取代之烷氧基、可經取代之烷硫基、芳基、一價之雜環基或鹵素原子， R^1 複數個存在時，該等可相同亦可不同， R^2 表示碳數 2 以上之可經取代之烷基，E 表示 -O-、-S-、-Se- 或 -N(R^a)-， R^a 表示氫原子、可經取代之烷基、芳基或一價雜環基，環 A 表示芳香環或雜環， n_2 表示 0 以上之整數， n_3 表示 1~3 之整數]，

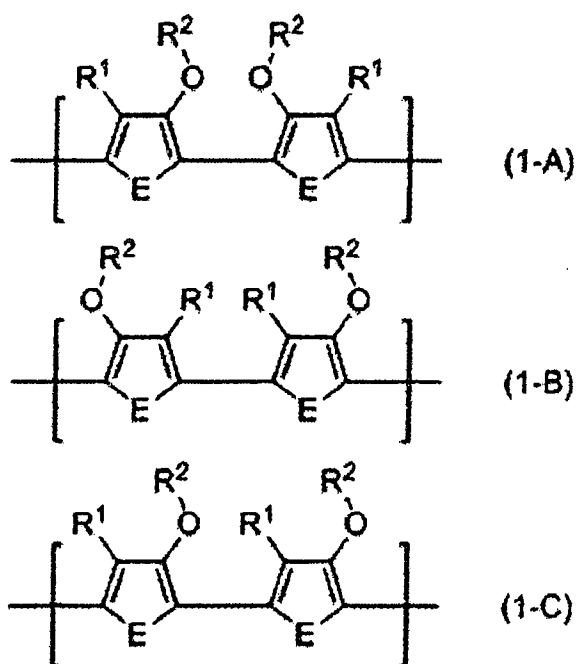


[式中， Ar^1 各獨立表示伸芳基或二價雜環基，但， Ar^1 與以式（1-1）表示之構造單位、以式（1-2）表示之構造單位及以式（1-3）表示之構造單位不同，複數存在之 Ar^1 可相同亦可不同， m_1 表示 3~10 之整數]。

2. 如申請專利範圍第 1 項之高分子化合物，其中含

有以式 (1-1) 表示之構造單位及以式 (2) 表示之構造單位。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之高分子化合物，其中包含自以式 (1-A) 表示之構造單位、以式 (1-B) 表示之構造單位及以式 (1-C) 表示之構造單位所組成群組選出之至少一種構造單位，



[式中， R^1 、 R^2 及 E 各獨立表示與前述相同意義]。

4. 如申請專利範圍第 3 項之高分子化合物，其係以式 (1-A) 表示之構造單位、以式 (1-B) 表示之構造單位或以式 (1-C) 表示之構造單位與以式 (2) 表示之構造單位之交互共聚物。

5. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之高分子化合物，其中 R^2 為碳數 8 以上之烷基。

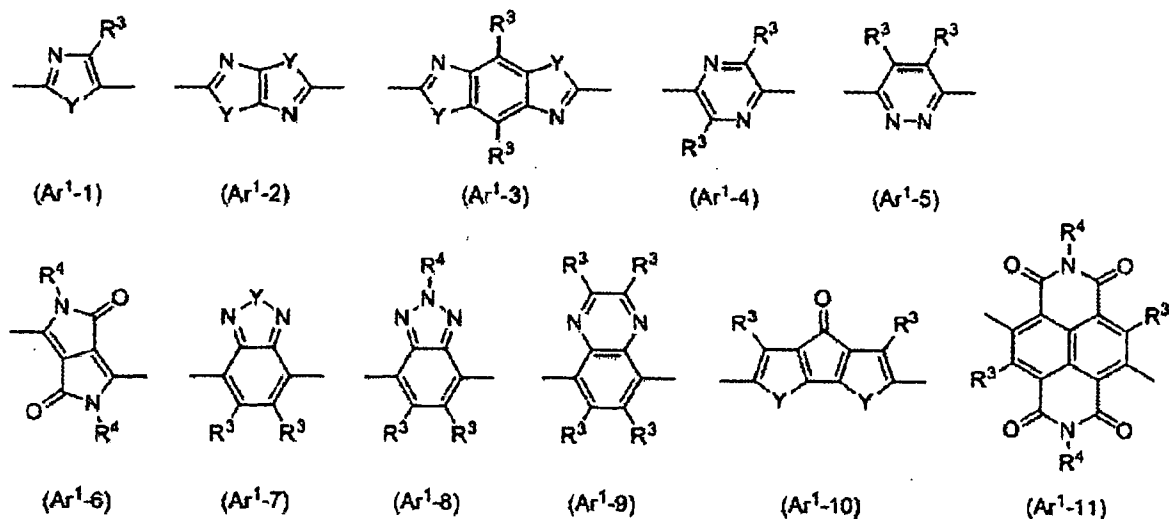
6. 如申請專利範圍第 5 項之高分子化合物，其中 R^2 為碳數 8 以上之支鏈烷基。

7. 如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之高分子化合物，其中 E 為 -S-。

8. 如申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項之高分子化合物，其中 Ar^1 之至少一個為具有拉電子性取代基或羰基之伸芳基。

9. 如申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項之高分子化合物，其中 Ar^1 之至少一個為具有拉電子性取代基、 sp^2 氮原子或羰基之二價芳香族雜環基。

10. 如申請專利範圍第 1~9 項中任一項之高分子化合物，其中 Ar^1 之至少一個為由以式 (Ar^1 -1) 表示之基~以式 (Ar^1 -11) 表示之基所組成群組選出之至少一種基，



[式中， R^3 各獨立表示氫原子、可經取代之烷基、芳基、二價雜環基或鹵素原子， R^3 複數個存在時，該等可相同亦可不同，

R^4 各獨立表示氫原子、可經取代之烷基、芳基或二價雜環基， R^4 複數個存在時，其等可相同亦可不同，

Y 各獨立表示 -S-、-O-或 -Se-，Y 複數個存在時，其

等可相同亦可不同]。

11. 如申請專利範圍第 10 項之高分子化合物，其中前述 R^3 及 R^4 為氫原子或碳數 1~6 之烷基。

12. 如申請專利範圍第 1~11 項中任一項之高分子化合物，其中 Ar^1 之至少一個為單環式伸芳基或單環式之二價雜環基。

13. 如申請專利範圍第 1~12 項中任一項之高分子化合物，其中 Ar^1 之至少一個為無取代之伸芳基或無取代之二價雜環基。

14. 如申請專利範圍第 13 項之高分子化合物，其中 Ar^1 之至少一個為無取代之伸芳基或無取代之噻吩二基。

15. 一種有機半導體材料，其包含如申請專利範圍第 1~14 項中任一項之高分子化合物。

16. 一種有機半導體元件，其具有包含如申請專利範圍第 15 項之有機半導體材料之有機層。

17. 一種有機電晶體，其具有源極電極、汲極電極、閘極電極及活性層，且活性層中含有如申請專利範圍第 15 項之有機半導體材料。

圖 1

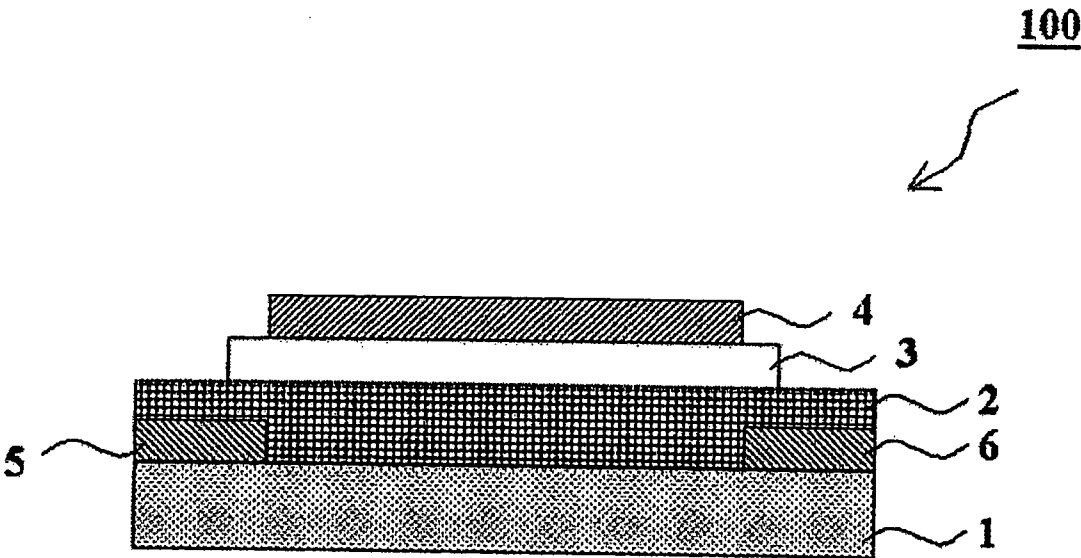


圖 2

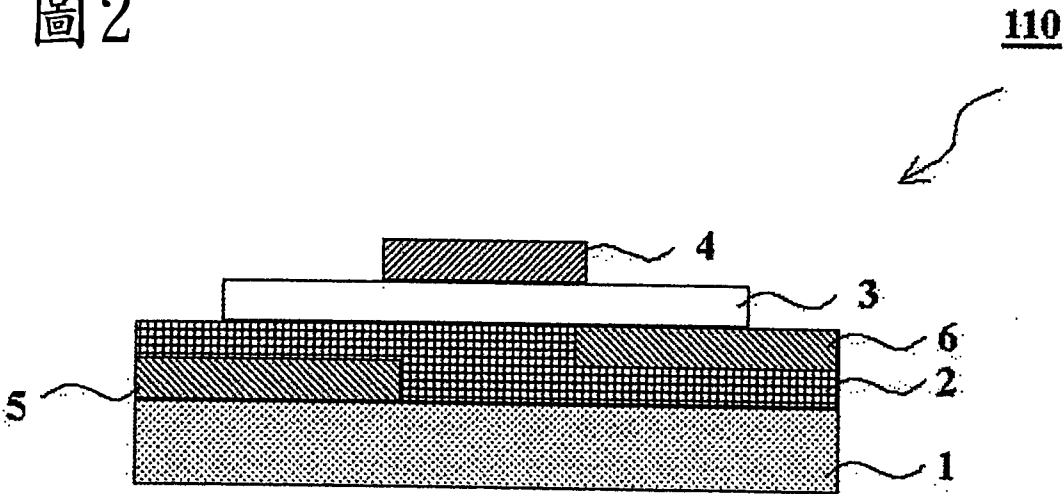


圖3

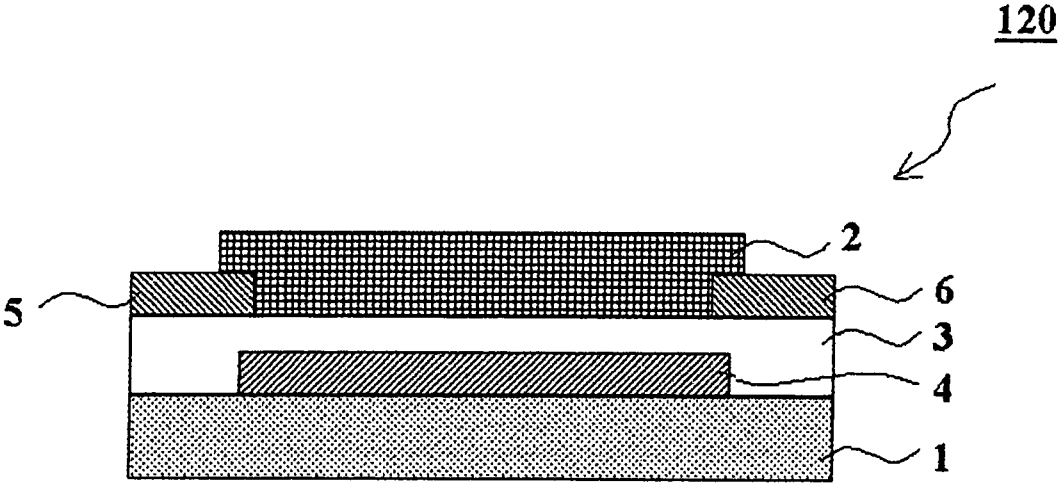


圖4

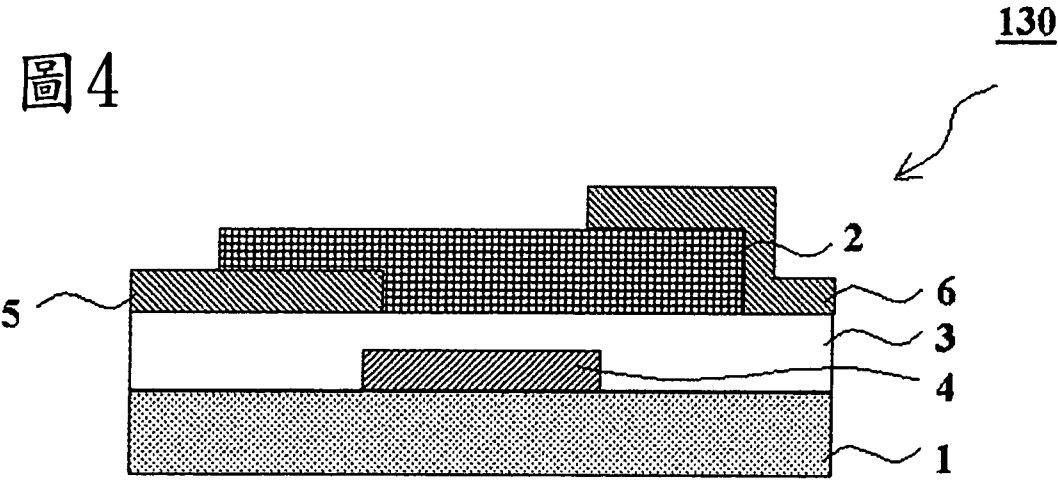


圖5

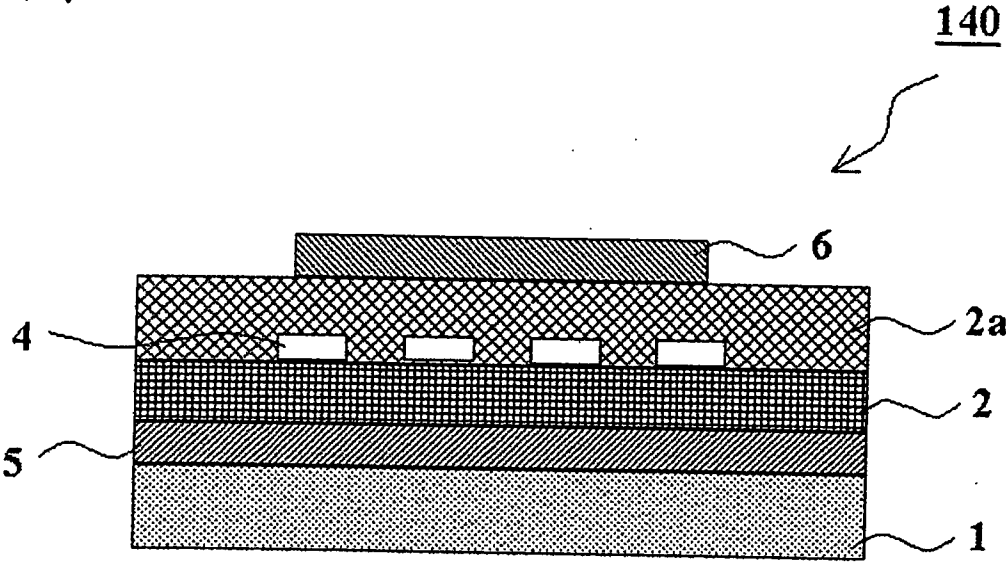


圖6

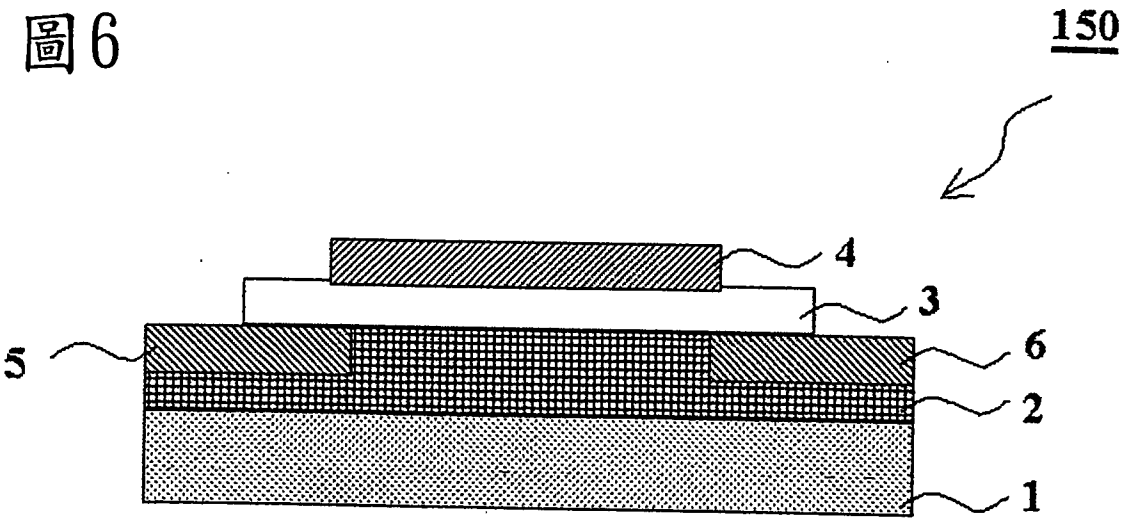


圖 7

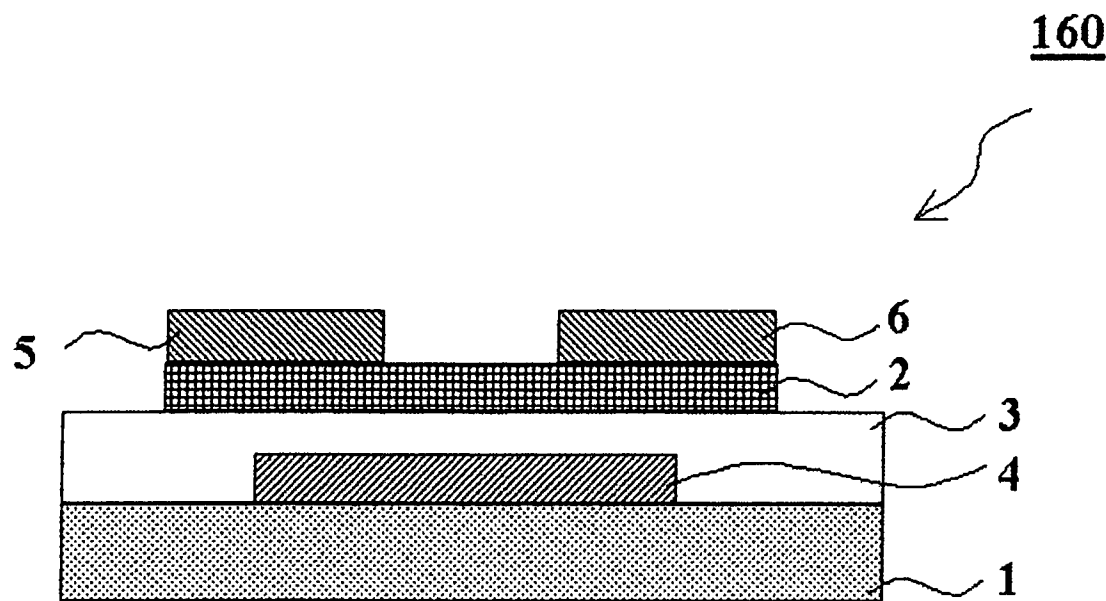


圖 8

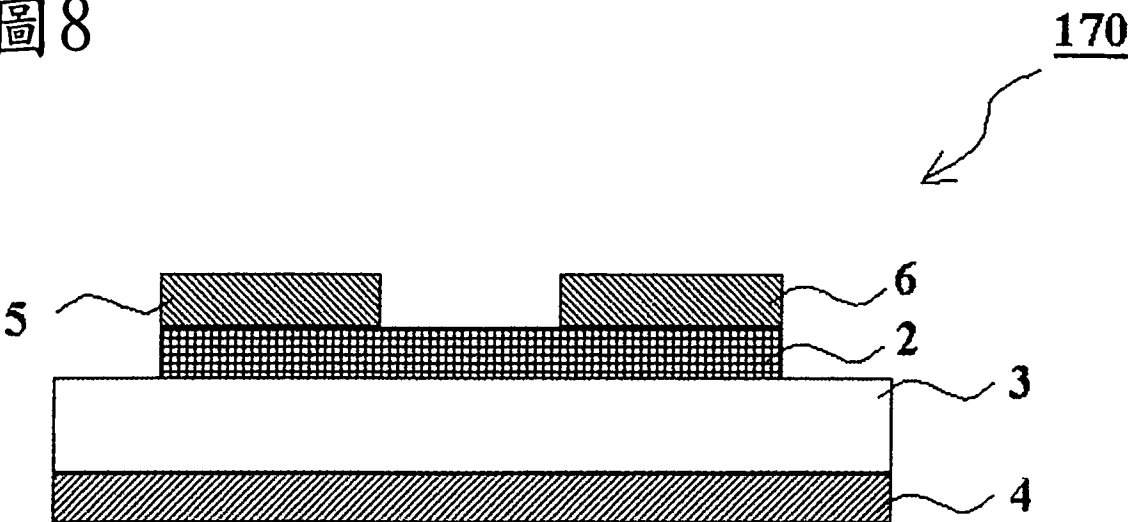


圖9

