

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：97124451

※ 申請日期：97.6.27

※IPC 分類：H01L

51/30, 51/05, 29/786

一、發明名稱：(中文/英文)

(2006.01)

用於薄膜電晶體之四羧酸二醯亞胺半導體

TETRACARBOXYLIC DIIMIDE SEMICONDUCTOR FOR THIN FILM
TRANSISTORS

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 3 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. 溫蒂 G 艾恩

AHEARN, WENDY G.

國 籍：(中文/英文)

1. 印度 INDIA

2. 美國 U.S.A.

3. 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29日；11/771,196

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】

本發明係關於經雜環烷基取代(亦稱為經雜脂環族基團取代)之萘-1,4,5,8-雙(二甲醯亞胺)化合物作為n-通道半導體膜中之半導體材料之用途。本發明亦關於該等材料在電子裝置之薄膜電晶體中之用途及製造該等電晶體及裝置之方法。

【先前技術】

薄膜電晶體(TFT)廣泛用作電子器件中之開關元件，例如在主動矩陣液晶顯示器、智慧卡、及各種其他電子裝置及其組件中。薄膜電晶體(TFT)係場效電晶體(FET)之一個實例。FET之最熟知實例係MOSFET(金屬-氧化物-半導體-FET)，其係目前用於高速應用之習用開關元件。目前，大多數薄膜裝置係使用非晶矽作為半導體製得。非晶矽係結晶矽之較便宜替代物。此事實對於降低大面積應用中電晶體之成本尤為重要。然而，非晶矽之應用限於相對低速裝置，此乃因其最大遷移率($0.5-1.0 \text{ cm}^2/\text{V sec}$)比結晶矽小數千倍。

儘管非晶矽用於TFT中比高度結晶矽便宜，但非晶矽仍具有其缺點。在電晶體製造期間非晶矽之沈積需要相對費用大的方法(例如，電漿增強之化學氣相沈積)及高溫(360°C)以達成足以用於顯示器應用之電特性。該等高處理溫度不允許使用由一些應用(例如，撓性顯示器)中原本期望使用之某些塑膠製得之基板用於沈積。

在過去十年中，有機材料作為無機材料(例如，非晶矽)之潛在替代物用於TFT之半導體通道中已受到關注。有機半導體材料、尤其彼等溶於有機溶劑中者使製程更簡單，且因此能夠藉由極其便宜的製程(例如，旋塗、浸塗及微接觸印刷)施加於大面積。此外，有機材料可在較低溫度下沈積，此開闢了用於撓性電子裝置之較寬範圍基板材料(包括塑膠)。因此，由有機材料製得之薄膜電晶體可視為顯示器驅動器、便攜式電腦、呼叫器、事務卡中之記憶體元件、及識別標籤及諸如此類中之塑膠元件的潛在關鍵技術，其中製造容易、機械靈活性、及/或適度操作溫度係重要考慮因素。

已經做出相當大的努力來發現可用於TFT中之新有機半導體材料以提供電子組件中之開關及/或邏輯元件，該等元件中許多需要有效遷移率遠高於 $0.01 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ，且電流導通/關斷比(在下文中稱為"導通/關斷比")大於1000。具有該等性質之有機TFT能夠用於電子應用，例如，用於顯示器及識別標籤之像素驅動器。然而，展示該等合意性質之大多數化合物係"p-型"或"p-通道"，此意味相對於源極電壓施加負閘極電壓以在該裝置之通道區域中誘導正電荷(電洞)。

作為p-型有機半導體材料之替代物，N-型有機半導體材料可作為p-型有機半導體材料之替代物用於TFT中，其中術語"n-型"或"n-通道"表明相對於源極電壓施加正閘極電壓以在裝置之通道區域中誘導負電荷。

此外，TFT電路之一種重要類型(稱為互補電路)除p-型半導體材料以外需要n-型半導體材料。參見Dodabalapur等人於"Complementary circuits with organic transistors" *Appl. Phys. Lett.* 1996, 69, 4227中。具體而言，互補電路之製造需要至少一個p-通道TFT及至少一個n-通道TFT。簡單組件(例如，反相器)已經使用互補電路構造實現。互補電路相對於普通TFT電路之優點包括較低功率耗散、較長壽命及較佳雜訊耐受性。在該等互補電路中，通常期望其遷移率及導通/關斷比值類似於p-通道裝置之遷移率及導通/關斷比之n-通道裝置。習知使用有機p-型半導體及無機n-型半導體之混合互補電路，如闡述於Dodabalapur等人之(*Appl. Phys. Lett.* 1996, 68, 2264.)中，但為製造容易，該等電路中期望有機n-通道半導體材料。

僅開發出少數有機材料用作TFT中之半導體n-通道。一種該等材料巴克明斯特·富勒烯(buckminsterfullerene)C₆₀展示遷移率為0.08 cm²/Vs，但認為在空氣中不穩定。參見R. C. Haddon、A. S. Perel、R. C. Morris、T. T. M. Palstra、A. F. Hebard及R. M. Fleming, "C₆₀ Thin Film Transistors" *Appl. Phys. Lett.* 1995, 67, 121。全氟化銅酞菁具有0.03 cm²/Vs之遷移率，且通常對於空氣作業穩定，但基板應加熱至高於100°C之溫度以最大化在此材料中之遷移率。參見"New Air-Stable n-Channel Organic Thin Film Transistors" Z. Bao、A. J. Lovinger及J. Brown *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 207。亦已經報告其他n-通道半導體

(包括一些基於萘框架者)，但其具有較低遷移率。參見 Laquindanum 等人之 "n-Channel Organic Transistor Materials Based on Naphthalene Frameworks" *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 11331。一種該以萘為主之n-通道半導體材料四氰基萘醌-二甲烷(TCNNQD)能夠在空氣中作業，但該材料已展示低導通/關斷比而且難以製備及純化。

亦已證實，基於萘芳族框架之芳族四羧酸二醯亞胺作為n-型半導體使用頂部接觸構造裝置(其中源電極及汲電極在半導體頂部)提供至多 $0.16 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 之n-通道遷移率。利用底部接觸裝置(即，其中源電極及汲電極在半導體下面)可獲得相當的結果，但需要在必須為金之電極與半導體之間施加硫醇下層。參見Katz等人"Naphthalenetetracarboxylic Diimide-Based n-Channel Transistor Semiconductors: Structural Variation and Thiol-Enhanced Gold Contacts" *J. Am. Chem. Soc.* 2000 122, 7787；"A Soluble and Air-stable Organic Semiconductor with High Electron Mobility" *Nature* 2000 404, 478；Katz等人之歐洲專利申請案第EP1041653號或美國專利第6,387,727號。在缺少硫醇下層之情況下，發現在底部接觸裝置中Katz等人之化合物的遷移率降低若干數量級。頒予Katz等人之美國專利第6,387,727 B1號揭示稠合環四羧酸二醯亞胺化合物，其一個實例係N,N'-雙(4-三氟甲基苄基)萘-1,4,5,8-四甲酸二醯亞胺。該等化合物係易於還原的顏料。頒予Katz等人之美國專利第6,387,727 B1號中所報告N,N'-二辛基萘-1,4,5,8-

四甲酸二醯亞胺之最高遷移率介於0.1與0.2 cm²/Vs之間。

已在具有直鏈烷基側鏈之萘四羧酸二醯亞胺膜中使用脈衝輻解時間分辨微波傳導率量測法(pulse-radiolysis time-resolved microwave conductivity measurement)量測到相對高遷移率。參見Struijk等人"Liquid Crystalline Perylene Diimides: Architecture and Charge Carrier Mobilities" *J. Am. Chem. Soc.* 第2000卷, 122, 11057。

頒予Dimitrakopoulos等人之美國專利公開案第2002/0164835號揭示與以萘為主之化合物相比由芘四羧酸二醯亞胺化合物製得之經改良n-通道半導體膜，其一個實例係N,N'-二(正-1H,1H-全氟辛基)芘-3,4,9,10-四甲酸二醯亞胺。在該二醯亞胺結構中連接至醯亞胺氮之取代基包含烷基鏈、缺電子烷基、缺電子苄基，該等鏈較佳具有4至18個原子之長度。使用基於具有芘框架之材料作為有機半導體之裝置導致低遷移率，例如對於芘四羧酸二酐(PTCDA)為10⁻⁵ cm²/Vs且對於NN'-二苯基芘四羧酸二醯亞胺(PTCDI-Ph)為1.5 X 10⁻⁵ cm²/Vs。參見Horowitz等人於"Evidence for n-Type Conduction in a Perylene Tetracarboxylic Diimide Derivative" *Adv. Mater.* 1996, 8, 242及Ostrick等人之*J. Appl. Phys.* 1997, 81, 6804。

頒予Marks等人之美國專利公開案第2005/0176970號揭示由單及二醯亞胺芘及萘化合物製得之經改良n-通道半導體膜，該等化合物之N-及核心經吸電子基團取代。在該二醯亞胺結構中連接至醯亞胺氮之取代基可選自烷基、環烷

基、經取代環烷基、芳基及經取代芳基部分。然而，Marks等人並未看到在醯亞胺氮上使用環烷基之任何優點。因此，自含有N-辛基及N-環己基之茱二醯亞胺獲得之遷移率實際上不易覺察(第10頁，第1列，實例10)。而且，頒予Marks等人之美國專利公開案第2005/0176970 A1號中所報告最高遷移率為 $0.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 。Marks等人未展示關於茱化合物之試驗數據，而且需要其核心經二氟基取代。

2006年12月7日提出申請頒予Shukla等人之美國專利第11/567,954號揭示在1,4,5,8-茱四羧酸二醯亞胺在一個或兩個醯亞胺氮上具有4-取代環己基之情況下，與構型混合的1,4,5,8-茱四羧酸二醯亞胺相比構型受控的N,N'-二取代-1,4,5,8-茱四羧酸二醯亞胺在薄膜電晶體裝置中展示優良n-型半導體性質。

如以上所討論，已經獲得各種1,4,5,8-茱四羧酸二醯亞胺並測試n-型半導體性質。通常，該等材料作為n-型半導體使用頂部接觸構造裝置已提供高達 $0.16 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 之n-通道遷移率。該項技術需要用於電晶體材料之新的且經改良有機半導體材料及用於其製造及使用之經改良技術。業內尤其需要在有機薄膜電晶體裝置中展示有效遷移率及電流導通/關斷比之n-型半導體材料。

具體而言，期望與具有烷基之1,4,5,8-茱四羧酸二醯亞胺相比展示優良n-型半導體性質之1,4,5,8-茱四羧酸二醯亞胺。

【發明內容】

本發明係關於包含經雜環烷基取代之萘-1,4,5,8-雙(二甲醯亞胺)化合物之n-通道半導體或材料，該化合物具有直接連接至兩個醯亞胺氮中至少一個(或在其上取代)之雜環烷基環系統(即，雜脂環族基團)，該環系統在環中具有4至10個原子以及至少一個非碳雜原子，例如在環中具有5個碳原子及1個氮之六氫吡啶環。該(等)雜環烷基環可獨立經取代或未經取代。在一或兩個雜環烷基環系統上之可選取代較佳包括供電子基團。由該等化合物製得之半導體膜在膜形式下能夠展示高達 $1.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 之有效場效電子遷移率。該等半導體膜亦能夠提供在至少 10^5 之範圍內的裝置導通/關斷比。

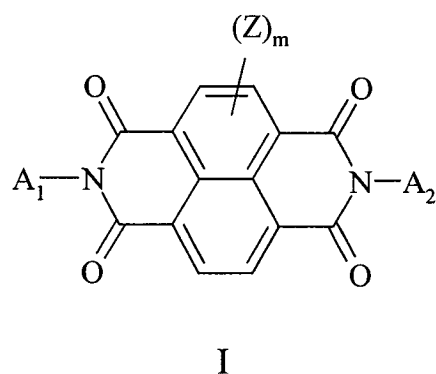
本發明之一個實施例係關於該等n-通道半導體膜在有機薄膜電晶體中之用途，其各自包含連接至n-通道半導體膜之間隔開的第一及第二接觸構件。第三接觸構件可與該第一及第二接觸構件間隔開且適用於借助施加於該第三接觸構件上之電壓控制在該第一與第二接觸構件之間流過該膜之電流。該第一、第二及第三接觸構件可對應於場效電晶體中之汲電極、源電極及閘電極。

本發明之另一態樣係關於製造薄膜電晶體之方法，其較佳藉由昇華或溶液相沈積n-通道半導體膜於基板上，其中沈積期間基板溫度為不超過 100°C 之溫度。

更具體而言，本發明係關於在薄膜電晶體中包含有機半導體材料之薄膜的物件，其包含具有連接至至少一個醯亞胺氮原子之經取代或未經取代雜環烷基環系統的經雜環烷

基取代之萘-1,4,5,8-雙(二甲醯亞胺)化合物。若一或兩個環經取代，則經取代之每個環上的取代基較佳包含至少一個供電子有機基團。舉例而言，若該兩個雜環烷基環系統上存在一或多個取代基，則該兩個環每一者上之該等取代基包含至少一個供電子基團。更佳地，兩個該等雜環烷基環系統上之所有取代基皆為供電子基團。

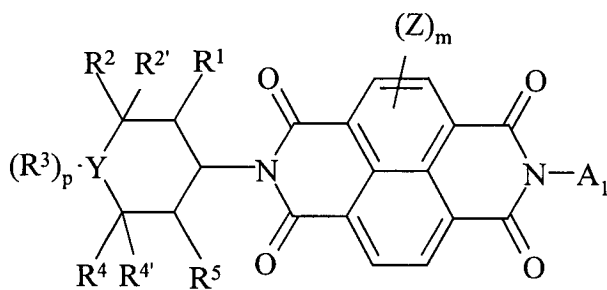
在本發明一個實施例中，本發明中所用經雜環烷基取代之萘-四甲酸二醯亞胺化合物由以下一般結構I表示：



其中， A_1 與 A_2 中至少一個獨立為在環中包含4至10個原子之經取代或未經取代雜環烷基環系統，其中若存在， A_1 或 A_2 中另一個為任一有機取代基。較佳地，該等雜環烷基環系統係含有1個至4個選自O、N及S之雜原子、較佳1或2個雜原子之未橋接單環或橋接雙環環系統。雜環烷基環系統之實例包括氧雜環丁烷、四氫呋喃、四氫吡喃、或氧雜環庚烷、二噁烷、氮雜環丁烷、吡咯啉、六氫吡啶、六氫氮呋、四氫二氮呋、四氫噻吩、噻唑、四氫噻喃、硫雜環庚烷、嗎啉以及橋接雜環烷基系統(例如，氧雜雙環[4.4.0]癸烷及氮雜雙環[2,2,1]十一碳烷)。

在以上結構I中，第一及第二二羧酸醯亞胺部分係在萘核之1,8及4,5位連接至該等萘核的對置側。該等萘核可視情況經至多四個獨立選擇之Z基團取代，其中m係0至4之任一整數。較佳地，Z基團獨立選自不影響由該等化合物製得之膜的n-型半導體性質之供電子基團(或至少不為吸電子基團)。

在一個尤其有用之實施例中，用於本發明之雜環烷基萘-四甲酸二醯亞胺化合物由結構II表示



II

其中，Y係O、S、或N；R¹、R²、R⁴、R⁵、R²'、R⁴'各自獨立為H或供電子有機基團，只是允許環系統上視情況任何兩個R基團(其可在毗鄰碳上)可組合以形成經取代或未經取代四至六員脂環族環作為橋接環系統的一部分。當Y係O或S時，p為0。當Y為N時，p為1，且R³為H或供電子有機基團。A₁係有機取代基，如上文針對結構II所定義具有獨立選擇之Y及R基團的視情況另一雜環烷基。

有利地，根據本發明用於電晶體裝置中之n-通道半導體膜未必需要為獲得高遷移率而預先處理連接至該膜之第一及第二接觸構件。而且，用於本發明方法中之化合物具有

有效揮發度，因此若合意氣相沈積可用於以將n-通道半導體膜施加於有機薄膜電晶體中之基板上。

本文所用"一(a或an)"或"該"與"至少一個"互換使用，係指"一或多個"所修飾元件。

本文所用關於有機薄膜電晶體中層之術語"在...之上"、"在...上方"、及"在...之下"及諸如此類係指該等層之順序，其中有機薄膜層係在閘電極上方，但未必表示該等層緊鄰或其中沒有中間層。

【實施方式】

典型有機薄膜電晶體之剖視圖展示於圖1及2中，其中圖1繪示典型底部接觸構造且圖2繪示典型頂部接觸構造。

圖1及2實施例中之各薄膜電晶體 (TFT)包含源電極20、汲電極30、閘電極44、閘極介電質56、基板28及本發明所用為將源電極20連接至汲電極30之膜形式之半導體70，半導體70包含選自本文所述經雜環烷基取代之萘-1,4,5,8-雙(二甲醯亞胺)化合物類型的化合物。

當TFT以累積模式運行時，自源電極注入半導體之電荷移動且電流自源極流向汲極，此主要發生在半導體-介電質介面100埃內之薄通道區域中。參見A. Dodabalapur、L. Torsi H. E. Katz, *Science* 1995, 268, 270。在圖1之構造中，僅需自源電極20橫向注入電荷以形成通道。在缺少閘極場之情況下，理論上該通道具有少數電荷載子；因此理論上無源極-汲極傳導。

關斷電流定義為當尚未藉由施加閘極電壓有意將電荷注

入通道時在源電極20與汲電極30之間流動的電流。對於累積模式TFT而言，假設為n-通道，此發生於閘極-源極電壓比稱為臨限電壓之某一電壓更負之情況下。參見Sze在*Semiconductor Devices--Physics and Technology*, John Wiley & Sons (1981)，第438-443頁中。導通電流定義為當藉由將適當電壓施加於閘電極44而有意使電荷載子在通道中累積，且該通道導電時在源電極20與汲電極30之間流動的電流。對於n-通道累積模式TFT而言，此發生於閘極-源極電壓比臨限電壓更正之情況下。對於n-通道作業而言期望此臨限電壓為零或稍正。藉由將電場自閘電極44跨越閘極介電質56至半導體-介電質介面施加及移除電場來實現導通與關斷之切換，以對電容器有效充電。

根據本發明，本發明所用有機半導體材料當以n-通道膜形式使用時在惰性條件下可展示高性能而無需特別化學下層。

本文所述本發明之經改良n-通道半導體膜包含經雜環烷基取代之萘-1,4,5,8-雙(二甲醯亞胺)化合物、較佳為雜環烷基-1,4,5,8-萘-四羧酸二醯亞胺化合物，其能夠展示大於 $0.001 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、較佳大於 $0.01 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 之場效電子遷移率。更佳地，包含本發明化合物之膜展示大於 $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 之場效電子遷移率。

此外，本發明所用n-通道半導體膜能夠提供至少 10^4 、有利地至少 10^5 之導通/關斷比。導通/關斷比係當閘極電壓自零陡升至100伏特且汲極-源極電壓保持恆定值100伏

特、且使用二氧化矽閘極介電質時被量測為汲極電流之最大值/最小值之比。

而且，在膜沈積之前將n-型半導體材料反覆暴露於空氣、以及沈積之後將電晶體裝置及/或通道層暴露於空氣之後仍可獲得該等性質。

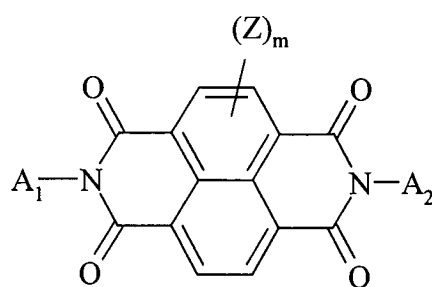
不期望受限於理論，據信有若干因素有助於本發明基於萘之四羧酸二醯亞胺化合物的合意性質。該材料之固態結構具有經壓縮的個別分子，使得含萘環系統及/或醯亞胺羧基之共軛萘核心系統的軌道能夠與毗鄰分子相互作用，以獲得高遷移率。此相互作用之方向具有平行於使用此材料作為活性層之裝置中期望電流方向之分量。由該材料所形成膜之形態實質上連續，使得電流流過該材料而無不可接受的中斷。

該化合物之最低未佔用分子軌道係位於允許以有用電壓自具有合理功函數之金屬注入電子之能量處。此共軛結構通常具有 3.5 eV 至 4.6 eV 之合意最低未佔用分子軌道 (LUMO) 能級 (相對於真空能級)。如該項技術中所知，LUMO 能級及還原電位大致闡述材料的同一特性。LUMO 能級值係相對於真空能級量測，且還原電位值係在溶液中相對標準電極量測。用於裝置應用之優點在於結晶固體之 LUMO (其為半導體之導帶) 及固體之電子親和力二者皆相對於真空層面量測。後面的參數通常不同於前面自溶液中獲得的參數。

如上所述，本發明係關於在薄膜電晶體中包含有機半導

體材料之薄膜的物件，其包含具有直接連接至至少一個醯亞胺氮原子之經取代或未經取代雜環烷基環之經雜環烷基取代之萘-1,4,5,8-雙(二甲醯亞胺)化合物，其中該等雜環烷基環每一者上之任何可選取代基包含至少一個供電子有機基團，即，若該兩個雜環烷基環系統之一個或兩個上存在一或多個取代基，則該等取代基包含在一或兩個雜環烷基環上之至少一個供電子基團。該兩個雜環烷基環系統(若存在)可不同，且各個雜環烷基環系統可獨立具有不同取代或無取代。然而，較佳地，各個雜環烷基環系統相同，但各個環系統上之取代(若有)可不同。若兩個雜環烷基環系統皆經取代，則兩個雜環烷基環系統包含至少一個供電子取代基。萘核心較佳未經除氰基以外的其他吸電子基團(例如，含鹵素或羰基之基團)取代。

在本發明一個實施例中，本發明所用經雜環烷基取代之萘-四甲酸二醯亞胺化合物係由以下一般結構I表示：



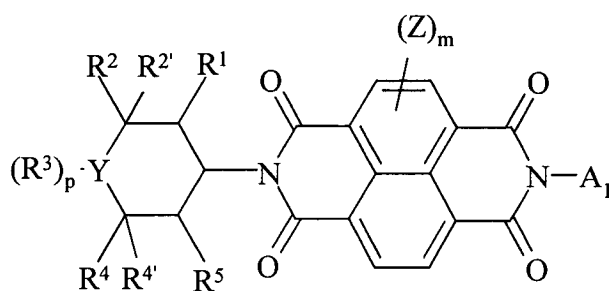
I

其中，A₁與A₂中至少一個獨立為在環中包含4至10個原子之經取代或未經取代雜環烷基環系統，其中若存在A₁或A₂中另一個為任一有機取代基。較佳地，該等雜環烷基環系

統係含有1個至4個選自O、N及S之雜原子、較佳1或2個雜原子之未橋接單環或橋接雙環系統。雜環烷基環系統之實例包括氧雜環丁烷、四氫呋喃、四氫吡喃、或氧雜環庚烷、二噁烷、氮雜環丁烷、吡咯啉、六氫吡啶、六氫氮呋、四氫二氮呋、四氫噻吩、噻坦、四氫噻喃、硫雜環庚烷、嗎啉以及橋接雜環烷基環系統(例如，氧雜雙環[4.4.0]癸烷及氮雜雙環[2,2,1]十一碳烷)。

在以上結構I中，第一及第二二羧酸鹽亞胺部分係在萘核之1,8及4,5位連接至該等萘核的對置側。該等萘核可視情況經至多四個獨立選擇之Z基團取代，其中m係0至4之任一整數。較佳地，Z基團獨立選自不影響由該等化合物製得之膜的n-型半導體性質之供電子基團(或至少不為吸電子基團)。

在一個尤其有用之實施例中，用於本發明之雜環烷基萘-四甲酸二鹽亞胺化合物由結構II表示：

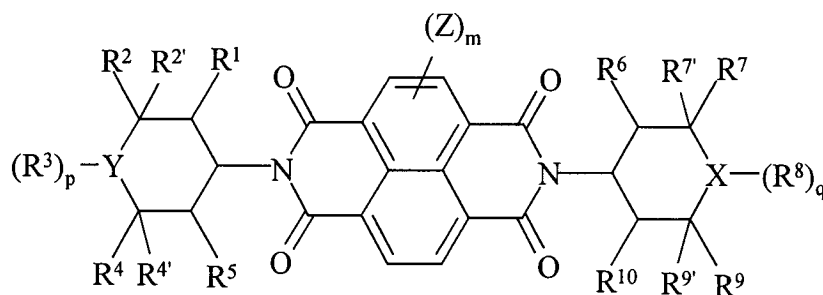


II

其中，Y係O、S、或N； R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 $R^{2'}$ 、 $R^{4'}$ 各自獨立為H或供電子有機基團，只是允許環系統上視情況任何兩個(較佳毗鄰)R基團可組合以形成經取代或未經取代四

至六員脂環族環作為橋接環系統的一部分。當Y係O或S時，p為0。當Y為N時，p為1，且R³為H或供電子有機基團。A₁係有機取代基，視情況另一雜環烷基。

在另一尤其有用實施例中，本發明所用雜環烷基萘-四甲酸二醯亞胺化合物係由結構III表示：



III

其中，X與Y獨立或單獨為O、S、或N；R¹、R²、R⁴、R⁵、R^{2'}、R^{4'}(在第一雜環烷基環上)及R⁶、R⁷、R⁹、R^{7'}、R^{9'}、及R¹⁰(在第二雜環烷基環系統上)各自獨立為H或(較佳供電子)有機基團，只是允許環系統上視情況任何兩個(較佳毗鄰)R基團可組合以形成經取代或未經取代四至六員脂環族環作為橋接環系統的一部分。當X與Y獨立為O或S時，p或q分別為0。當X與Y獨立為N時，p或q分別為1，且R³與R⁸較佳獨立為H或供電子有機基團。

若該化合物中一或兩個雜環烷基環系統(若存在)經取代，則分別在該一或兩個雜環烷基環系統上之至少一個取代基較佳為供電子基團、較佳C₁-C₈有機取代基、更佳C₁-C₄有機取代基、最佳烷基取代基。本文所用術語"有機基團"係指具有1至12個碳原子、較佳1至7個碳原子之任何

經取代或未經取代取代基。有機基團包括(例如)CH₃、直鏈或具支鏈C₂-C₄烷基、C₁-C₈伸烷基(單價不飽和脂肪族烴)、或C₁-C₈烷氧基。在由結構II表示之化合物中第一及第二環系統為單環環系統(例如四氫吡喃)之情況下，則較佳所有R¹、R²、R⁴、R^{2'}、R^{4'}、R⁵、R⁶、R⁷、R⁹、及R¹⁰為氫或供電子取代基。

在結構II或III(當取代基可使用時)中，R¹、R²、R⁴、R⁵、R^{2'}、及R^{4'}中的較佳至少兩個或三個、更佳至少四個或五個為H且同一環上之任何取代基皆為供電子基團、較佳烷基(例如，CH₃)；且R⁶、R⁷、R⁹、R¹⁰、R^{7'}、及R^{9'}中的較佳至少兩個或三個、更佳至少四個或五個為H且同一環上之任何取代基皆為供電子基團、較佳烷基(例如，CH₃)。較佳供電子基團係烷基(例如，CH₃)。在結構II或III(當取代基可使用時)中仍更佳之結構係彼等其中R¹、R³(若存在)、R⁴、R^{2'}、R^{4'}、R⁵、R⁶、R⁸(若存在)、R^{7'}、R⁹、R^{9'}、及R¹⁰中所有皆為H且R²與R⁷二者為供電子基團、較佳烷基(例如，CH₃)者；或其中R¹、R²、R³(若存在)、R⁴、R^{2'}、R^{4'}、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸(若存在)、R^{7'}、R⁹、R^{9'}、及R¹⁰中所有皆為H者。

在一個特定實施例中，在該化合物兩個環己基環每一個上恰有一個獨立選擇之供電子有機取代基，其中該等取代基種類及/或位置不同，或者若該等取代基種類及位置皆相同，則該等取代基相對於鹼亞胺氮在環己基環的鄰或間位上，而不在對位上。

在以上結構I、II或III中，該等萘核可如在結構I中一樣視情況經至多四個獨立選擇之Z基團取代，其中m係0至4之任一整數。較佳地，Z基團係獨立選自供電子基團。該等萘核上之Z取代基可包括(例如)不影響由該等化合物製得之膜的n-型半導體性質之烷基、烯基及烷氧基。除氟基以外應避免之過多量的吸電子基團包括含氟基團及羰基或含羧基之基團，但並非完全排除在所有化合物以外。避免在增進半導體性質之分子堆疊佈置中易於妨礙化合物共軛核心之近距離接近之取代基亦係有利地。應避免之該等取代基包括高度支化基團、環結構及具有多於12個原子之基團，尤其若該等基團或環將定向而對共軛核心之近距離接近造成明顯空間障壁。此外，應避免實質上降低化合物之溶解性及/或揮發性以致阻礙合意製造方法之取代基。

除非另有明確說明，否則術語"經取代"或"取代基"之使用係指除氫以外之任何基團或原子。另外，當取代基包含可取代氫時，亦意欲涵蓋取代基之未經取代形式、以及其在可經任何其他提及取代基或基團(針對相同位置所提及者)進一步取代(至最大可能數量)方面來說之形式，只要該等取代基不破壞半導體效用所需之性質即可。若期望，取代基自身可進一步經可接受取代基取代一或多次。舉例而言，在R基團(R^1 至 R^{10})之情況下烷基可經烷氧基取代，或者例如在Z基團之情況下，可經氟原子取代。當分子可具有兩個或更多取代基時，除非另外提供，否則該等取代基可連接在一起形成脂肪族或不飽和環。

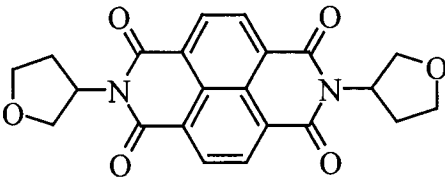
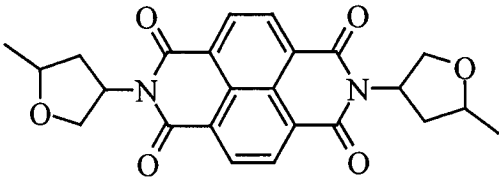
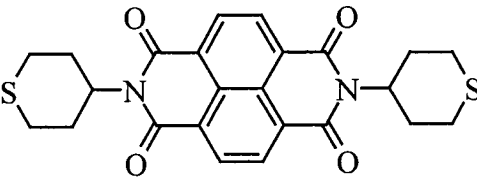
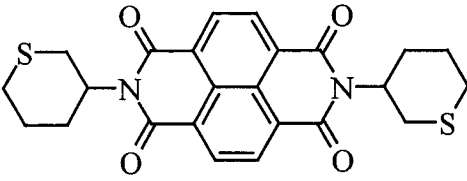
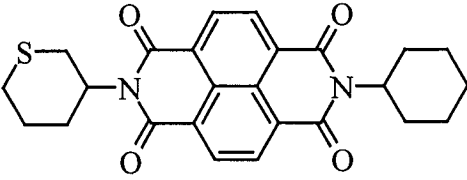
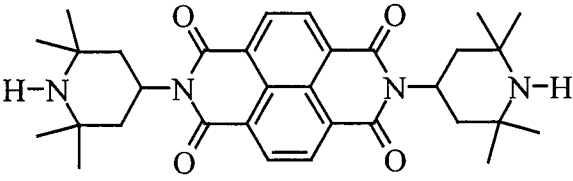
就R基團或Z基團而言，任何上述烷基之實例除另外表明的以外係甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第三丁基、戊基、己基、辛基、2-乙基己基及同類基團。較佳具有1至6個碳原子、更佳1至4之烷基意欲包括具支鏈或直鏈基團。烯基可為乙烯基、1-丙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基及同類基團。

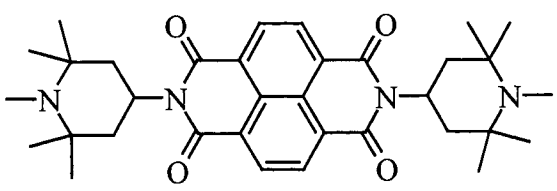
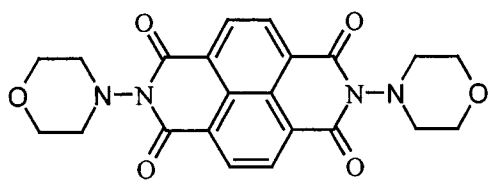
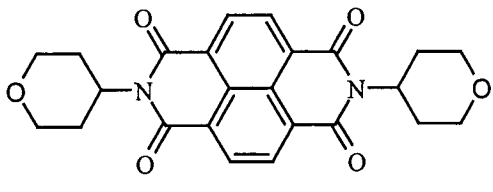
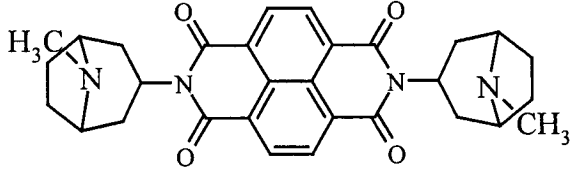
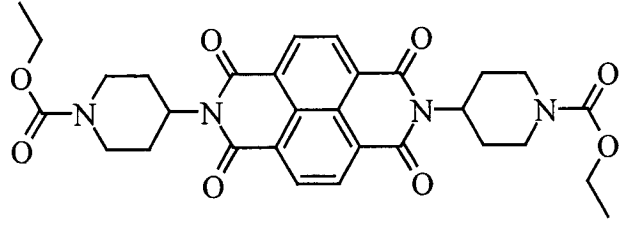
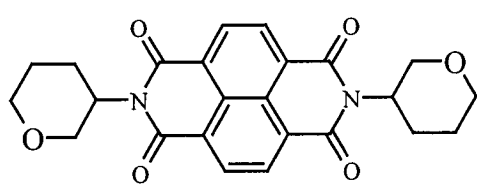
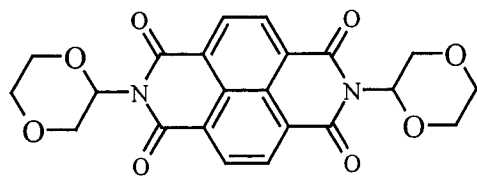
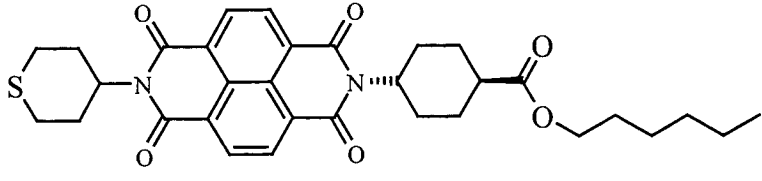
就Z基團或R基團而言，芳基可為苯基、萘基、苯乙烯基及同類基團。芳基烷基可為苄基、苄乙基及同類基團。上述任一上之有用基團包括烷氧基及諸如此類。

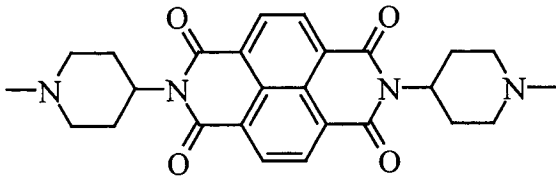
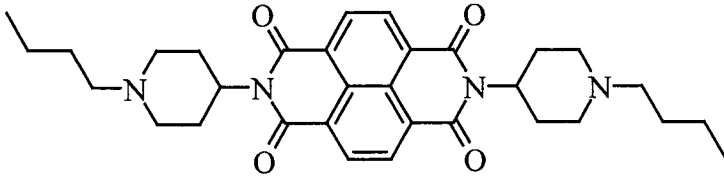
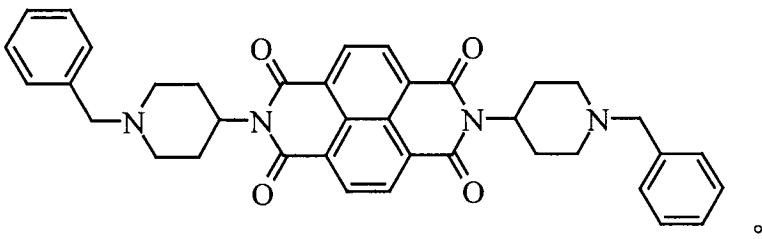
當提及供電子基團時，其可由哈密頓取代基常數(Hammett substituent constant)(σ_p , σ_m) (如L.P. Hammett在*Physical Organic Chemistry* (McGraw-Hill Book公司, NY, 1940)中所闡述者)、或由塔夫脫極性取代基常數(Taft polar substituent constant)(σ_i)(如由R. W. Taft在*Steric Effects in Organic Chemistry* (Wiley and Sons, NY, 1956)、及其他標準有機教科書中所定義)表示或由其估計。此表徵環取代基(在對位)影響反應位點電子性質之參數最初係藉由其對苯甲酸pKa之影響量化。隨後工作已使最初概念及數據得以延伸並精煉，但出於預測及對比之目的， σ_p 之標準設置廣泛用於化學文獻中，如(例如)在C. Hansch等人, *J. Med. Chem.*, 17, 1207 (1973)。較佳地，供電子基團之 σ_p 或 σ_m 小於零、更佳小於-0.05、最佳小於-0.1。 σ_p 值可用於表示本發明結構中(如在以上結構II中)基團之供電子性質。吸電子基團係彼等哈密頓(Hammett)值大於或等於

0.20、較佳0.10者。舉例而言，非供電子取代基包括(但不限於)硝基、氟或氟基取代基。含羰基之取代基(經取代羰基及羧基取代基)即便吸電子，在本發明一些實施例中亦可較佳。

有用經雜環烷基取代之萘-1,4,5,8-雙(二甲醯亞胺)衍生物之特定例示性實例由以下式展示：

I-1	
I-2	
I-3	
I-4	
I-5	
I-6	

I-7	
I-8	
I-9	
I-10	
I-11	
I-12	
I-13	
I-14	

I-15	
I-16	
I-17	

用於本發明之對稱N,N'-雙(雜環烷基)-經取代萘-1,4,5,8-雙(二甲醯亞胺)化合物係方便地藉由使萘四羧酸二酐用過量適宜胺(例如，硫代環己基胺)環化來製備。典型程序闡述於歐洲專利申請案第251071號及美國專利第4,156,757號及美國專利第4,578,334號及第4,719,163號中。製備不對稱萘四羧酸二醯亞胺之典型程序闡述於美國專利第4,714,666號中。然後藉由於 10^{-5} 至 10^{-6} 托下梯度昇華(train sublimation)純化粗製材料。

本發明之另一態樣係關於製備半導體組件及納入該等組件之電子裝置的方法。在一個實施例中，提供基板且可將上述半導體材料層施加於該基板，利用該層獲得電觸點。準確製程順序由期望半導體組件之結構確定。因此，在有機場效電晶體之製造中，例如，可首先將閘電極沈積於撓性基板(例如有機聚合物膜)上，然後閘電極可利用介電質

絕緣且然後可將源電極及汲電極及n-通道半導體材料層施加於頂部。此一電晶體之結構且因此其製造順序可以熟悉該項技術者習知之方式改變。因此，獲得可首先沈積閘電極，隨後閘極介電質，然後可施加有機半導體，且最後用於沈積於該半導體層上之源電極及汲電極的觸點。第三結構可具有首先沈積之源電極及汲電極、然後有機半導體，其中介電質及閘電極沈積於頂部。

熟悉該項技術者應瞭解，可構建其他結構及/或中間表面改良層可插於薄膜電晶體上述組件之間。在大多數實施例中，場效電晶體包含絕緣層、閘電極、包含本文所述有機材料之半導體層、源電極、及汲電極，其中該絕緣層、該閘電極、該半導體層、該源電極及該汲電極為任何順序，只要該閘電極與該半導體層二者接觸該絕緣層，且該源電極及該汲電極二者接觸該半導體層即可。

支撐件可在製造、測試及/或使用期間用於支撐OTFT。熟悉該項技術者應瞭解，經選擇用於商業實施例之支撐件可不同於經選擇用於測試或篩選各種實施例者。在一些實施例中，該支撐件並不為TFT提供任何所需電功能。此類支撐件在此文件中稱為"不參與支撐件"。有用材料可包括有機或無機材料。舉例而言，支撐件可包含無機玻璃、陶瓷箔、聚合材料、經填充聚合材料、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)、聚降苡烯、聚苯醚、聚

(苯二羧酸乙二酯) (PEN)、聚(對苯二甲酸乙二酯) (PET)、聚(伸苯基硫醚) (PPS)、及纖維增強之塑膠(FRP)。

在本發明一些實施例中使用撓性基板。此允許可連續的捲繞處理，此提供優於平坦及/或剛性支撐件之規模經濟及製造經濟。所選撓性基板較佳能夠使用較小力量(如藉由無輔助的手)纏繞於圓周小於50公分直徑、更佳25公分直徑、最佳10公分直徑之圓柱體上，而不會扭曲或斷裂。較佳撓性基板可捲繞於其自身上。

在本發明一些實施例中，支撐件係可選的。舉例而言，在如圖2中之頂部構造中，當閘電極及/或閘極介電質對於所得TFT之擬定用途提供足夠支撐時，不需要支撐件。此外，該支撐件可與臨時支撐件組合。在此一實施例中，舉例而言，當支撐件期望用於臨時目的(例如，製造、運輸、測試及/或儲存)時，該支撐件可以可拆卸方式黏著或以機械方式附著至支撐件。舉例而言，可將撓性聚合物支撐件黏著至可去除之剛性玻璃支撐件。

閘電極可為任何有用導電材料。該項技術中習知之各種閘極材料亦適宜，其包括金屬、退化摻雜之半導體、導電聚合物、及可印刷材料(例如，碳墨或銀-環氧)。舉例而言，閘電極可包含摻雜矽、或金屬(例如，鋁、鉻、金、銀、鎳、鈮、鉑、鈦及鈦)。亦可使用導電聚合物，例如聚苯胺、聚(3,4-伸乙基二氧基噻吩)/聚(苯乙烯磺酸酯) (PEDOT:PSS)。此外，可使用該等材料之合金、組合及多層。

在本發明一些實施例中，相同材料可提供閘電極功能且亦提供支撐件之支撐功能。舉例而言，摻雜矽可發揮閘電極及支撐OTFT之作用。

閘極介電質提供於閘電極上。此閘極介電質使閘電極與該OTFT裝置之其餘部分電絕緣。因此，閘極介電質包含電絕緣材料。閘極介電質應具有適宜介電常數，其可端視具體裝置及使用環境而在寬範圍內變化。舉例而言，習知閘極介電質之介電常數為2至100或甚至更高。用於閘極介電質之有用材料可包括(例如)無機電絕緣材料。閘極介電質可包含聚合材料，例如，聚偏二氟乙烯(PVDF)、氰基纖維素、聚醯亞胺等。閘極介電質可包含複數個具有不同介電常數之不同材料層。

用於閘極介電質之材料的特定實例包括鋇酸鹽、鉍酸鹽、鈦酸鹽、鋇酸鹽、氧化鋁、氧化矽、氧化鉍、氧化鈦、氮化矽、鈦酸鋇、鈦酸鋇、鋇鈦酸鋇、硒化鋅、及硫化鋅。此外，該等材料之合金、組合及多層可用於閘極介電質。在該等材料中，氧化鋁、氧化矽及砷化鋅較佳。此外，展示高介電常數之聚合材料(例如，聚醯亞胺)及絕緣體。該等絕緣體討論於美國專利第5,981,970號中。

閘極介電質可作為單獨層提供於OTFT中，或(例如)藉由氧化閘極材料以形成閘極介電質而形成於閘極上。介電層可包含兩個或更多個具有不同介電常數之層。

源電極與汲電極藉由閘極介電質與閘電極間隔開，而有機半導體層可在源電極與汲電極之上或之下。源電極與汲

電極可為任何有用導電材料。有用材料包括彼等上文針對開電極所述材料中的大多數，例如，鋁、鋇、鈣、鉻、金、銀、鎳、鈮、鉑、鈦、聚苯胺、PEDOT:PSS、其他導電聚合物、其合金、其組合及其多層。

薄膜電極(例如，開電極、源電極及汲電極)可及啣任何有用方式提供，例如，物理氣相沈積(例如，熱蒸發、濺鍍)或油墨印刷。該等電極之圖案化可藉由習知方法實施，例如，陰影遮蔽、加性光微影、減性光微影、印刷、微接觸印刷及圖案塗佈。

有機半導體層可提供於源電極與汲電極之上或之下，如上文參照薄膜電晶體物件所述。本發明亦提供包含複數個藉由本文所述方法製得之OTFT的積體電路。使用上述雜環烷基萘-1,4,5,8-雙(二甲醯亞胺)化合物製得之n-通道半導體材料能夠形成於任何適宜基板上，該基板可包含支撐件及任何中間層(例如，介電材料或絕緣材料，其包括彼等該等該項技術中習知者)。

製作本發明薄膜電晶體或積體電路之整個製程可在低於450°C最大支撐件溫度、較佳低於250°C、更佳低於150°C、且甚至更佳低於100°C、或甚至在大約室溫(25°C至70°C)之溫度下實施。溫度選擇通常取決於支撐件及該項技術中習知之處理參數，只要用本文所包含之本發明知識裝備起來即可。該等溫度遠低於習用積體電路及半導體處理溫度，此使得能夠使用各種相對便宜支撐件(例如，撓性聚合物支撐件)中的任一種。因此，本發明能夠生產含有

機薄膜電晶體且具有明顯經改良性能之相對便宜的積體電路。

本發明所用化合物可容易地處理且在蒸發時可保持熱穩定。化合物具有明顯揮發性，因此若合意可容易地達成氣相沈積。該等化合物可藉由真空昇華沈積於基板上。

亦可能藉由快速昇華方法來沈積。一種該方法係將35毫托施加於含有基板及容納有呈粉末形式之化合物的來源容器之室，並將該容器加熱數分鐘以上直至化合物昇華於該基板為止。通常，最有用化合物形成良序膜，而非晶形膜用途較少。

其中使用本發明所用n-通道半導體膜之裝置尤其包括薄膜電晶體(TFT)、尤其有機場效薄膜電晶體。而且，該等膜可用於具有有機p-n接面之各種類型裝置中，例如，闡述於頒予Liu之美國專利公開案第2004/0021204號第13至15頁中者。

其中使用TFT及其他裝置之電子裝置包括(例如)較複雜電路，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、用於主動矩陣顯示器之底板、主動矩陣顯示器(例如，液晶或OLED)、太陽能電池、環式振盪器、及互補電路(例如，反相電路)(例如，結合其他使用可利用p-型有機半導體材料(例如，并五苯)製得之電晶體)。在主動矩陣顯示器中，本發明之電晶體可用作顯示器像素之電壓保持電路的一部分。在含有本發明TFT之裝置中，該等TFT係藉由該項技術中習知之方法以

運作方式連接。

本發明進一步提供製造上述任一電子裝置之方法。因此，本發明體現於包含一或多個所述TFT之物件中。

本發明之優點將由以下實例表明，該等實例旨在作為實例性實例。

實例

A. 材料合成

對稱N,N'-雙(雜環烷基)-經取代萘-1,4,5,8-雙(二甲醯亞胺)化合物係方便地根據Rademacher, A.等人於*Chem. Ber.* 1982 115, 2927中所闡述之一般方法或其較少變體藉由使萘-1,4,5,8-四甲酸二酐用過量適宜雜環烷基胺環化來製備。作為典型合成程序之實例，本文闡述化合物I-3及I-15之製備。所選用於本發明之其他化合物係以相似方式使用該項技術常用之類似程序製備。用於本發明之不對稱取代萘-1,4,5,8-雙(二甲醯亞胺)化合物可以以上類似方式用需要的萘-1,8-甲醯亞胺-4,5-二羧酸酐代替萘-1,4,5,8-四甲酸二酐來製備。

化合物I-3之製備：

將萘-1,4,5,8-四甲酸二酐(CAS 81-30-1)與4-氨基四氫噻喃(CAS 21926-00-1；過量)之混合物於喹啉中加熱回流5小時。將混合物冷卻並用若干體積的甲醇稀釋。將所得漿液過濾並將所收集固體用更多甲醇洗滌。將固體空氣乾燥以獲得實際上純的固體。此材料展示光譜特性與其指配結構一致。

化合物 I-15 之製備：

將 萘-1,4,5,8-四甲酸二酐(CAS 81-30-1；1.34克，5.0毫莫耳)及 4-胺基-N-甲基六氫吡啶(CAS 41838-46-4；1.50克，13.1毫莫耳)於15毫升N,N-二甲基乙醯胺(DMAc)中之混合物於140℃下在密封容器中加熱1小時。將混合物冷卻並用若干體積的甲醇稀釋。將所得漿液過濾並將所收集固體用更多甲醇洗滌。將固體空氣乾燥以83%產率獲得粗製固體。將固體自DMAc重結晶，獲得淺黃色有色固體(1.49克，65%)。此材料展示光譜特性與其指配結構一致。

用於本發明之所有化合物皆於 10^{-5} 至 10^{-6} 托下藉由梯度昇華純化。

B. 裝置製備

為測試本發明各種材料之電特性，通常使用頂部接觸幾何結構製作場效電晶體。所用基板係重摻雜矽晶圓，其亦作為該電晶體之閘極。閘極介電質係熱生長之 SiO_2 層，其中厚度為185奈米。先前已經展示p型及n-型兩種電晶體之電性質可藉由處理閘極介電質之表面來改良。對於此處所闡述之大多數試驗而言，氧化物表面經薄(<10奈米)旋轉塗佈聚合物層、或八癸基三氯矽烷(OTS)之自組裝單層(SAM)處理。通常，該等試驗中包括未經處理氧化物試樣用於比較。

經由真空沈積在熱蒸發器中沈積萘四羧酸二醯亞胺之活性層。對於大多數試驗，沈積速率為0.1埃/秒，同時基板溫度保持在22℃。在一些試驗中活性層之厚度係變量，但

通常為25奈米。藉助遮罩沈積厚度50奈米之金觸點。通道寬度保持在650微米，而通道長度在50與150微米之間變化。實施一些試驗以考察其他觸點材料之作用。少數裝置經製作具有底部接觸幾何結構，其中觸點係在活性材料之前沈積。

C. 裝置量測及分析

所製造裝置之電特性係利用 HEWLETT-PACKARD HP 4145B 參數分析器實施。對於所有量測將探針量測台保持在正氬環境中，特意量測裝置在空氣中之穩定性的試驗除外。除欲研究對白光之敏感性植物，在鈉燈下實施量測。測試之前將裝置暴露於空氣。

對於所實施的各個試驗，針對所製得的各個試樣測試4與12個之間的個別裝置，並將結果平均。對於各個莊子，汲極電流(I_d)係量測為源極-汲極電壓(V_d)對於不同閘極電壓值(V_g)的函數。對於大多數裝置而言，對於所量測的各閘極電壓 V_d 係自 0 V 陡升至 80 V，通常為 0 V、25 V、50 V、75 V 及 100 V。在該等量測中，亦記錄閘極電流(I_g)以檢測流過裝置之任何洩漏電流。此外，各裝置之汲極電流量測為閘極電壓對於不同源極-汲極電壓值的函數。對於大多數裝置而言，對於所量測的各汲極電壓 V_g 係自 0 V 陡升至 100 V，通常為 50 V、75 V 及 100 V。

自數據抽取之參數包括場效遷移率(μ)、臨限電壓(V_{th})、次臨限斜率(S)、及所量測汲極電流之 I_{on}/I_{off} 比率。場效遷移率係在飽和區域中抽取，其中 $V_d > V_g - V_{th}$ 。

在此區域中，汲極電流係由以下等式給出(參見 Sze 在 *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分別係通道寬度及長度，且C_{ox}係氧化物層之電容，其係氧化物厚度及材料之介電常數的函數。已知此等式，則自擬合至√I_d對V_g曲線之線性部分的直線來抽取飽和場效遷移率。臨限電壓V_{th}係此直線擬合之x截距。亦可在直線區域中抽取遷移率，其中V_d<V_g-V_{th}。此處，汲極電流係由以下等式給出(參見 Sze 於 *Semiconductor Devices-Physics and Technology*, John Wiley & Sons (1981))：

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

對於該等試驗，並未抽取線性範圍中之遷移率，此乃因此參數受觸點處任何注入問題之影響極大。通常，I_d對V_d之曲線中低V_d處之非線性表明裝置之性能受觸點注入電荷之限制。為獲得既定裝置在很大程度上不受觸點缺陷之影響的結果，抽取飽和遷移率而非線性遷移率作為裝置性能之特性參數。

將汲極電流的對數作為閘極電壓的函數繪製成曲線。自log I_d曲線抽取的參數包括I_{on}/I_{off}比率及次臨限斜率(S)。

將 I_{on}/I_{off} 比率簡化成最大與最小汲極電流之比率，且 S 係 I_d 曲線在汲極電流增加(即，裝置導通)以上區域中之斜率的倒數。

D. 結果

以下實例證實本發明基於經雜環烷基取代之1,4,5,8-萘的四羧酸二醯亞胺提供具有高遷移率及導通/關斷比之n-通道半導體膜。在飽和區域中所計算之遷移率介於0.01與1.0 cm^2/Vs 之間且電流導通/關斷比為 10^4 至 10^5 。除n-通道性能以外，該等裝置亦展示優良可再現性。

實例1

此實例證明根據本發明使用本發明化合物 I-15 之 n-型 TFT 裝置性能。

使用具有厚度185奈米之熱生長 SiO_2 層之重摻雜矽晶圓作為基板。將晶圓於piranah溶液中清洗10分鐘，隨後UV/臭氧室在中暴露6分鐘。然後將清洗表面用由庚烷溶液在濕度控制環境中製得之八癸基三氯矽烷(OTS)之自組裝單層處理。量測水接觸角及層厚度以確保所處理表面之品質。具有良好品質OTS層之表面水接觸角 $>90^\circ$ ，且根據橢圓光度法所測定層厚度在27埃至35埃之範圍內。

經純化化合物 I-15 係藉由 2×10^{-7} 托之壓力下且以 0.1 埃/秒之速率真空昇華至厚度為 20 奈米，如藉由石英晶體所量測。沈積期間，基板保持在恒溫 22°C 下。將試樣於空氣中短時間暴露，然後藉助遮罩隨後沈積 Au 源電極及汲電極至厚度 50 奈米。所製得裝置具有 650 微米通道寬度，其中通

道長度在50至150微米之間變化。製備多個OTFT且針對每個沈積試驗測試4至12個OTFT之代表性試樣。

將裝置暴露於空氣中，然後在氬氣氛中使用HEWLETT-PACKARD 4145B半導體參數分析器量測。對於各個電晶體，場效遷移率 μ 係根據 $(I_D)^{1/2}$ 對 V_G 曲線之斜率計算。認為在飽和區域中平均遷移率為 $1.16 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 。平均導通-關斷比率為 7×10^4 ，且平均臨限電壓為55 V。經量測，以此方式製得之裝置的飽和遷移率高達 $1.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 。

實例2

此實例證明根據本發明使用本發明化合物I-3之n-TFT裝置的經改良性能。

使用具有厚度185奈米之熱生長 SiO_2 層之重摻雜矽晶圓作為基板。將晶圓於piranah溶液中清洗10分鐘，隨後UV/臭氧室在中暴露6分鐘。然後將清洗表面用由庚烷溶液在濕度控制環境中製得之八癸基三氯矽烷(OTS)之自組裝單層處理。量測水接觸角及層厚度以確保所處理表面之品質。具有良好品質OTS層之表面水接觸角 $> 90^\circ$ ，且根據橢圓光度法所測定層厚度在27埃至35埃之範圍內。

經純化I-3係藉由於 2×10^{-7} 托之壓力下且以0.1埃/秒之速率真空昇華至厚度為20奈米，如藉由石英晶體所量測。沈積期間，基板保持在恒溫 22°C 下。將試樣於空氣中短時間暴露，然後藉助遮罩隨後沈積Au源電極及汲電極至厚度50奈米。所製得裝置具有650微米通道寬度，其中通道長度在50至150微米之間變化。製備多個OTFT且針對每個沈積

試驗測試4至12個OTFT之代表性試樣。

將裝置暴露於空氣中，然後在氬氣氛中使用HEWLETT-PACKARD 4145B半導體參數分析器量測。對於各個電晶體，場效遷移率 μ 係根據 $(I_D)^{1/2}$ 對 V_G 曲線之斜率計算。認為在飽和區域中平均遷移率為 $0.034 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 。平均導通-關斷比率為 1×10^3 ，且平均臨限電壓為19 V。經量測，以此方式製得之裝置的飽和遷移率高達 $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 。

該等實例明確表明，本發明基於經雜環烷基取代之1,4,5,8-萘之四羧酸二醯亞胺提供具有高遷移率及導通/關斷比之n-通道半導體膜。

【圖式簡單說明】

當結合以下說明及附圖閱讀時，本發明之以上及其他目標、特徵及優點將更顯而易見，其中使用相同參考數字(若可能)來命名該等圖中共有之相同或類似特徵，且其中：

圖1繪示具有底部接觸構造之典型有機薄膜電晶體的剖視圖；及

圖2繪示具有頂部接觸構造之典型有機薄膜電晶體的剖視圖。

【主要元件符號說明】

20	源電極
28	基板
30	汲電極
44	閘電極

56	閘極介電質
70	半導體

五、中文發明摘要：

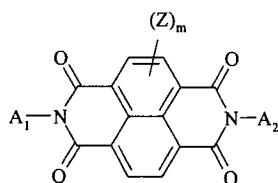
一種薄膜電晶體，包含有機半導體材料層，該層包含基於四羧酸二醯亞胺萘之化合物，其具有連接至一個或兩個醯亞胺氮原子之經取代或未經取代雜環烷基環系統。該等電晶體可進一步包含與該材料接觸且間隔開之第一及第二觸點或電極。進一步揭示一種製造有機薄膜電晶體裝置之方法，其較佳藉由昇華沈積於基板上，其中該基板溫度不超過200°C。

六、英文發明摘要：

A thin film transistor comprises a layer of organic semiconductor material comprising a tetracarboxylic diimide naphthalene-based compound having, attached to one or both of the imide nitrogen atoms, a substituted or unsubstituted heterocycloalkyl ring system. Such transistors can further comprise spaced apart first and second contacts or electrodes in contact with said material. Further disclosed is a process for fabricating an organic thin-film transistor device, preferably by sublimation deposition onto a substrate, wherein the substrate temperature is no more than 200°C.

十、申請專利範圍：

1. 一種物件，其在薄膜電晶體中包含有機半導體材料之薄膜，該材料包含經雜環烷基取代之萘四羧酸二醯亞胺化合物，該化合物具有直接連接至該化合物中一個或兩個醯亞胺氮之雜環烷基環系統，每一該雜環烷基環系統具有4至10個環原子，其中在各個雜環烷基環系統上、在一個或兩個醯亞胺氮上及在該萘核心上視情況有一或多個獨立選擇取代基。
2. 如請求項1之物件，其中該化合物中該雜環烷基環系統上之任何取代基獨立包含至少一個供電子有機取代基。
3. 如請求項1之物件，其中該經雜環烷基取代之萘四羧酸二醯亞胺化合物係由以下一般結構I表示：



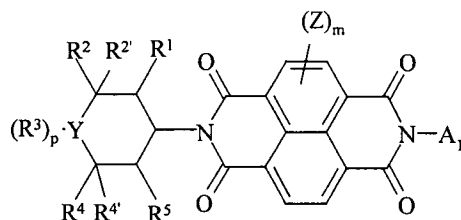
I

其中 A₁ 與 A₂ 中至少一個獨立為在環中包含4至10個原子之經取代或未經取代雜環烷基環系統，其中若僅 A₁ 或 A₂ 中的一個係經取代或未經取代雜環烷基環系統，則另一個為有機取代基，其中該經取代或未經取代雜環烷基環系統係含有1個至4個選自 O、N 及 S 之雜原子的未橋接單環或橋接雙環環系統；其中 Z 係該化合物萘核上之可選獨立選擇取代基且 m 係 0 至 4 之任一整數。

4. 如請求項1之物件，其中第一及第二雜環烷基環系統二

者皆經至少一個供電子基團取代。

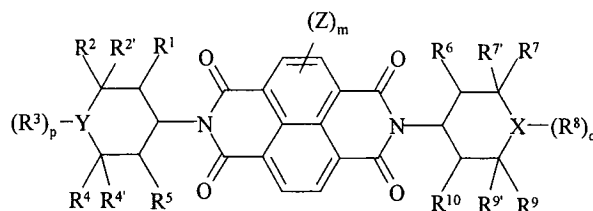
5. 如請求項3之物件，其中第一及第二雜環烷基環系統中的一個或兩個經至少一個選自以下之供電子基團取代：
 CH_3 、直鏈或具支鏈 C_2 - C_4 烷基、烯基、烷氧基或具有1至4個碳原子之其他供電子有機基團。
6. 如請求項1之物件，其中該薄膜電晶體係場效電晶體，其包含介電層、閘電極、源電極及汲電極，且其中該介電層、該閘電極、該有機半導體材料之薄膜、該源電極及該汲電極可呈任何順序，只要該閘電極與該有機半導體材料之薄膜二者均接觸該介電層、且該源電極與該汲電極二者均接觸該有機半導體材料之薄膜即可。
7. 如請求項1之物件，其中該有機半導體材料之薄膜能夠展示大於 $0.01 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 之電子遷移率。
8. 如請求項1之物件，其中各個雜環烷基環系統係單環環或雙環雜環烷基環。
9. 如請求項3之物件，其中該等萘核上之Z取代基係選自由烷基、烯基、及烷氧基組成之群。
10. 如請求項1之物件，其中各個雜環烷基環系統係經取代或未經取代之4-六氫吡啶或4-四氫噻喃環。
11. 如請求項1之物件，其中經雜環烷基取代之萘四羧酸二醯亞胺化合物係由以下結構II表示：



II

其中，Y係O、S、或N； R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 $R^{2'}$ 、 $R^{4'}$ 統稱為R基團，其各自獨立為H或有機基團，但使得視情況環系統上之任何兩個R基團可組合形成經取代或未經取代四至六員脂環族環作為橋接環系統之一部分；其中當Y係O或S時，p為0，且當Y為N時，p為1，且 R^3 為H或有機基團；且 A_1 係有機取代基、視情況另一獨立選擇之雜環烷基；且其中Z係該化合物萘核上之可選獨立選擇取代基且m係0至4之任一整數。

12. 如請求項11之物件，其中該等R基團均為氫。
13. 如請求項11之物件，其中該化合物中該第一及第二雜環烷基環系統二者包含至少一個為烷基之供電子基團。
14. 如請求項1之物件，其中經雜環烷基取代之萘四羧酸二醯亞胺化合物係由以下結構III表示：



III

其中X及Y獨立選自O、S、及N； R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 $R^{2'}$ 、 $R^{4'}$ 及 R^6 、 R^7 、 R^9 、 $R^{7'}$ 、 $R^{9'}$ 、及 R^{10} 統稱為R基團，其各

自獨立為H或有機基團，但使得視情況環系統上之任何兩個R基團可組合以形成經取代或未經取代四至六員脂環族環作為橋接環系統之一部分；其中當X及Y獨立為O或S時，p或q分別為0，且當X與Y獨立為N時，p或q分別為1；且R³與R⁸獨立為H或有機基團，其中Z係該化合物苯核上之可選獨立選擇取代基且m係0至4之任一整數。

15. 如請求項14之物件，其中該化合物中該第一及第二雜環烷基環系統中一個或兩個經至少一個為烷基之供電子基團取代。
16. 如請求項14之物件，其中在該結構中各個R基團各自獨立選自H、CH₃、直鏈或具支鏈C₂-C₄烷基、烯基、烷氧基、或具有1至4個碳原子之其他供電子有機基團。
17. 如請求項14之物件，其中在該結構中R¹、R²、R^{2'}、R³、R⁴、R^{4'}及R⁵中至少兩個為H且R⁶、R⁷、R^{7'}、R⁸、R⁹、R^{9'}、及R¹⁰中至少兩個為H。
18. 如請求項16之物件，其中在該結構中R¹、R²、R^{2'}、R³、R⁴、R^{4'}及R⁵中至少五個為H且R⁶、R⁷、R^{7'}、R⁸、R⁹、R^{9'}、及R¹⁰中至少五個為H。
19. 如請求項14之物件，其中在該兩個環己基環的每一個上恰有一個獨立選擇之供電子有機取代基，且其中該等取代基之種類及/或位置不同，或若該等取代基之種類及位置相同，則該等取代基相對於鹽亞胺氮在該等雜環烷基環之鄰或間位上，而不在對位上。
20. 如請求項14之物件，其中該等R基團及/或該等Z基團獨

立選自烷基、烯基、及烷氧基。

21. 如請求項1之物件，其中該薄膜電晶體具有至少 10^4 之源極/汲極電流導通/關斷比。
22. 如請求項6之物件，其中該閘電極適用於借助施加於該閘電極之電壓控制在該源電極與汲電極之間流過有機半導體材料之薄膜的電流。
23. 一種電子裝置，其選自由積體電路、主動矩陣顯示器、及太陽能電池組成之群，其包含多個如請求項1之薄膜電晶體且其中該多個薄膜電晶體係在視情況具有撓性之不參與支撐件上。
24. 一種製造薄膜半導體裝置之方法，其包含以下未必按以下順序之步驟：
 - (a) 在基板上沈積包含如請求項1之經雜環烷基取代之萘四羧酸二醯亞胺化合物的n-通道有機半導體材料之薄膜，使得該有機半導體材料展示大於 $0.01 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 之場效電子遷移率；
 - (b) 形成間隔開的源電極及汲電極，
其中該源電極與該汲電極由該n-通道半導體膜隔開並與其電連接；及
 - (c) 形成與該有機半導體材料間隔開之閘電極。
25. 如請求項24之方法，其中該化合物係藉由昇華沈積於該基板上且其中該基板在沈積期間具有不超過 100°C 之溫度。

十一、圖式：

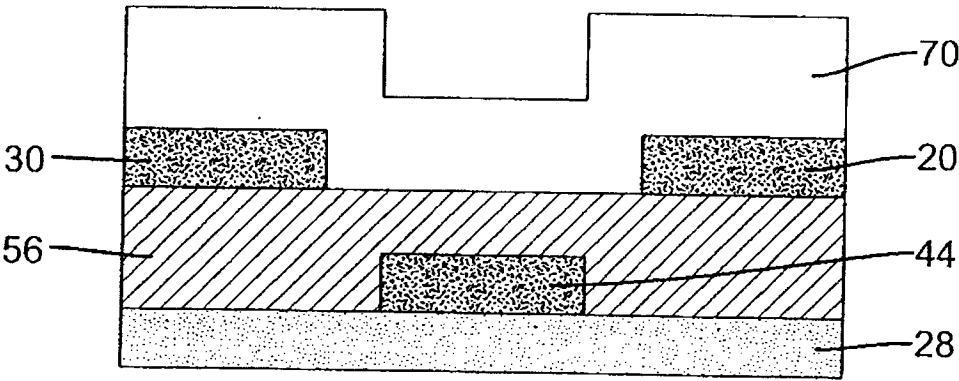


圖 1

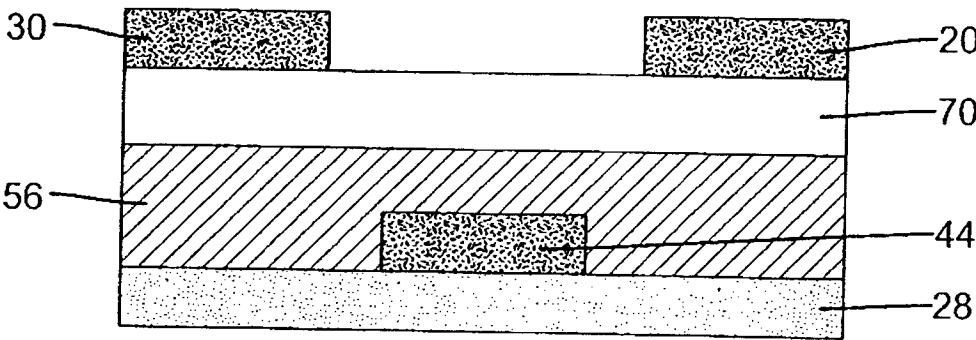


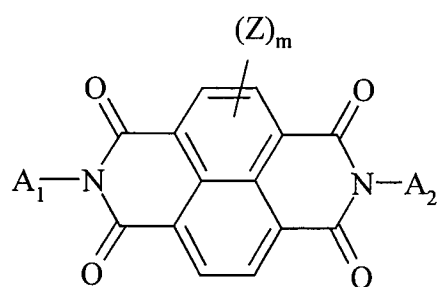
圖2

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

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