

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01819563.6

[51] Int. Cl.

H01L 51/05 (2006.01)

H01L 51/30 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 9 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 100416882C

[22] 申请日 2001.11.21 [21] 申请号 01819563.6
[30] 优先权

[32] 2000.11.28 [33] GB [31] 0028867.0

[86] 国际申请 PCT/GB2001/005145 2001.11.21

[87] 国际公布 WO2002/045184 英 2002.6.6

[85] 进入国家阶段日期 2003.5.27

[73] 专利权人 默克专利股份公司

地址 德国达姆施塔特

[72] 发明人 B·A·布朗 D·C·库珀蒂诺

S·W·李明 J·D·肖费尔德

J·维雷斯 S·G·耶特斯

[56] 参考文献

JP8 - 83943A 1996.3.26

US5759725A 1998.6.2

JP9 - 188653A 1997.7.22

JP1 - 224353A 1989.9.7

EUROPEAN MATERIALS RESEARCH SOCIETY 2000 SPRING MEETING SYMPOSIUM I; ORGANIC ELECTRONICS FROM LIGHT EMITTING DIODES TO INTEGRATED CIRCUITS. AERNOUTS T ET AL. SYNTHETIC METALS, Vol. 122 No. 1. 2001

HIGH - MOBILITY DOPED POLYMERS. BORSENBERGER P M ET AL. JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, Vol. 34 No. 12A. 1995

审查员 郭 强

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张元忠 马崇德

权利要求书 2 页 说明书 29 页

[54] 发明名称

场效应晶体管及其制备用的材料和方法

[57] 摘要

一种场效应晶体管，其中连续的半导体层含有：a)有机半导体；和 b)有机粘合剂，其固有导电率小于 10^{-6}Scm^{-1} ，在 1,000Hz 的介电常数小于 3.3，以及制备它的方法，该方法包括：用含有有机半导体和能够发生反应形成粘合剂的材料液层涂敷基材；和通过使所述材料发生反应而形成粘合剂将液层转化为含有半导体和粘合剂的固体层。

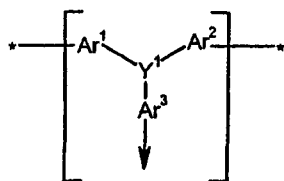
1. 一种场效应晶体管，其中连续的半导体层形成位于源电极和漏电极间的场效应通道，其中连续的半导体层含有：

a) 有机半导体；和

b) 有机粘合剂，其固有导电率小于 10^{-6}Scm^{-1} ，在 1,000 Hz 的介电常数小于 3.3，

其中所述有机半导体含有选自以下的聚合物：

- 共轭烃聚合物，
- 共轭杂环聚合物，
- 具有式 1 的重复单元的聚合物：



式 1

其中每个 Y^1 均独立地选自 P、S、As、N 和 Se， Ar^1 和 Ar^2 是芳基， Ar^3 只有在 Y^1 是 N、P 或 As 时存在，在这种情况下它也是芳基，

Ar^1 和 Ar^2 相同或不同，如果在不同的重复单元中则独立地代表多价芳基，其任选被至少一个任选取代的 C_{1-40} 二价碳基衍生基团和/或至少一个其它任选的取代基所取代，

如果在不同的重复单元中则 Ar^3 独立地代表单价或多价芳基，其任选被至少一个任选取代的 C_{1-40} 二价碳基衍生基团和/或至少一个其它任选的取代基所取代，

其中至少一个端基在聚合物中连接在位于该聚合物链末端的 Ar^1 、 Ar^2 和任选的 Ar^3 基团上，以便封住该聚合物链并阻止聚合物进一步增长，至少一个端基衍生自至少一种封端剂，所述封端剂用于形成所述聚合物材料的聚合反应以控制其分子量，并且

所述有机半导体的场效应迁移率 μ 大于 $10^{-5} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ，所述场效应迁移率由公式 2 给出的源极-漏极电流 I_{DS} 对栅极电压 V_G 的线性区域的斜率 S 计算：

$$S = \frac{\mu W C_i V_{DS}}{L} \quad \text{公式2}$$

其中

W 为漏极和源极的长度，

L 为漏极和源极的距离，

C_i 为栅极电介质的电容/面积，

V_{DS} 为漏极电压。

2. 权利要求 1 的场效应晶体管，其中有机半导体的固有导电率小于 10^{-6}Scm^{-1} 。

3. 权利要求 1 的场效应晶体管，其中有机粘合剂是苯乙烯的均聚物，它的分子量小于 20,000 道尔顿。

4. 权利要求 1 的场效应晶体管，其中有机粘合剂的介电常数小于 3.0。

5. 权利要求 4 的场效应晶体管，其中有机粘合剂的介电常数小于 2.8。

6. 制备权利要求 1-5 任一项的场效应晶体管的方法，其包括以下步骤：

a) 用含有有机半导体、粘合剂和溶剂的液层或含有有机半导体和能够发生反应形成粘合剂的材料液层的液层涂敷基材；和

b) 通过蒸发溶剂或通过使所述材料发生反应而形成粘合剂将液层转化为含有半导体和粘合剂的固体层。

场效应晶体管及其制备用的材料和方法

发明背景

本发明涉及场效应晶体管 (FETs) 和其制备用的材料和方法。

传统的 FETs 是能够通过施加在第三电极 (被称为栅极) 上的电压来调整两个电极 (被称为漏极和源电极) 间电流的电子器件。通过蓄积或消耗漏极和源极间半导体通道中的载流子来调整电流。在传统的 FETs 中, 无机半导体如 Si 或 GaAs 已经被用于通道材料。目前, FETs 应用于很多场合, 如用于大面积显示用活性驱动基料。然而, 由于要求高温处理条件和真空以在大面积上得到均匀的器件, 制造使用无机材料的 FETs 常常是困难而且昂贵的。

现在, 人们很有兴趣用较便宜的有机化合物替代无机材料 (J. Mater. Chem., 1997, 7 (3), 369-376 和 1999, 9, 1895-1904)。许多有机 π -共轭的材料已经被用作 FETs 中的活性层 (Current Opinion in Solid State & Materials Science, 1997, 2, 455-461 和 Chemical Physics, 1998, 227, 253-262); 然而, 还没有发现这些材料中的任何一种能完全适宜于实际应用, 因为它们的电性能差、难以大批量生产或者对大气氧和水的侵袭不足够坚固, 这使器件的寿命短。例如, 已经报道并五苯能产生很高的场效应迁移率, 但是只有在高真空条件下沉积时才行 (Synth. Metals, 41-43, 1991, 1127)。也报道了并五苯的可溶前体路线, 其允许液态加工, 但是这一材料随后要求在真空中以较高的温度 (140-180°C) 进行加热以形成活性层 (Synth. Metals, 1997, 88, 37-55)。使用这一方法形成的 FET 的最终性能对基材和转化条件很敏感, 就实际制造过程而言其应用很受限制。据报道, 共轭低聚物如 α -联六硫代苯 (Synth. Metals, 54, 1993, 435 和 Science, 1994, 265, 1684) 也具有高 FET 迁移率, 但是只有在高真空条件下沉积时才行。一些高分子半导体如聚 (己基噻吩) (Applied Physics Letters, 1988, 53, 195) 可从液相中沉积, 但是还没有发现其适宜于实际应用。Borsenberger 等人 (J. Appl. Phys., 34, 1995, Pt 2, No12A, L1597-L1598) 描述了高迁移率的掺杂聚合物, 其含有掺杂入一系列热塑性聚合物中的二 (二-甲基基氨

基苯基)环己烷,显然可能用作静电印刷光感受器的传送层。然而,该论文没有说明这种材料在FETs中的应用。

也有其它已知在电子器件中使用有机材料的混合物的方法。EP 0910100A2 (Xerox)描述了用于导电涂层的组合物,其包含聚合物粘合剂、电荷迁移分子和氧化剂。氧化剂用来提高载流子浓度。可以设想将这种涂层用作例如晶体管之类电子器件的导电电极,如栅极、漏极和源极接点或它们之间的导电轨。然而,公开的内容没有涉及用于FETs的半导体通道材料。US 5,500,537 (Mitsubishi)要求保护的FETs含至少两种不同的有机通道材料,这两者都是半导体,一种化合物的导电性比另一种的导电性高,并且用来提供通道中的载流子,从而较好地电流调整。该申请也提到其它“电绝缘材料”也可混杂其中,但是没有提到这种材料是什么或者如何使用它。当第一种材料形成紧挨着第二种材料的层时,也可以获得第一种材料提供载流子的功能。

EP0478380A1 (Toshiba)描述了由混合的层叠电荷传递(CT)络合物组成的有机薄膜元件,其使用了给体和受体类材料的混合物。可以通过施加电场影响该络合物薄膜而将其状态从中性转变为离子状态。当用于FET时,该转变使通道中载流子密度突然变化。也描述了多层叠通道,其使用后面有绝缘聚偏二氟乙烯(PVDF)层的若干双层的CT络合物层。这种器件产生多级开关。绝缘PVDF不用作通道中的粘合剂。

EP 0528 662 A1 (Toshiba)公开了一种FET,其具有构成FET通道的第一有机层和具有不同载流子浓度的第二相邻层。第二层的作用是在向栅极施加电压时将载流子注入通道。一种结构是,将第二有机层制成光感受器,其由发光层和电荷迁移层组成。电荷迁移层可以由粘合剂聚合物中的电荷迁移材料组成。当用光照射电荷产生层时,把载流子注入电荷迁移层并随后注入第一有机层,形成通道。从而获得高光敏性的开关元件。本发明仅仅将这种电荷产生/电荷迁移层用作向第一有机层(通道)提供过剩载流子的第二层,并且不建议使用粘合剂组合物本身作为活性通道层。

EP 0981165 A1 (Lucent)描述了具有倒置结构的薄膜晶体管集成电路。该文献提到,使用的半导体材料可以是聚合物基料中的4,4'-

二氨基联苯。US 5,625,199 (Lucent) 公开了具有 p 和 n 型有机晶体管的互补电路。它也提到, p 通道元件可以由聚合物基料中的 p, p'-二氨基联苯制备。然而, 两篇文献都没有教导聚合物基料是什么, 并且都没有考虑任何除 p, p'-二氨基联苯以外的其它化合物。

US 3,963,498 (Eastman Kodak) 公开了将直链聚苯胺化合物的胺盐用作半导体。它也提到, 可将有机粘合剂加入胺盐。然而, 公开的内容没有超出聚苯胺盐的使用。在我们的共同未决 PCT 专利申请 WO 99/32537 中, 我们公开了封端的三芳基胺聚合物溶液, 其可特别用于制备场效应晶体管。我们现已发现, 可通过使用这里描述的粘合剂方便地生产出具有良好性能的晶体管。

根据本发明, 提供了一种场效应晶体管, 其中连续的半导体层含有:

a) 有机半导体; 和

b) 有机粘合剂, 其固有导电率小于 10^{-6} Scm^{-1} , 在 1,000 Hz 的介电常数 ϵ 小于 3.3。

优选的有机粘合剂中至少 95%、更优选至少 98%、特别是全部原子是氢、氟和碳原子。

优选的粘合剂是介电常数低的材料。优选有机粘合剂在 1,000 Hz 的介电常数小于 3.0、更优选小于 2.8, 并且优选大于 1.7, 特别是介电常数为 2.0-2.8。

当有机粘合剂是聚苯乙烯的均聚物时, 其分子量优选小于 20,000 道尔顿, 更优选小于 15,000 道尔顿, 特别是大于 1,000 道尔顿。

在一个优选实施方案中, 有机半导体的场效应迁移率大于 $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 其固有 (即不暴露于电场时) 导电性小于 10^{-6} Scm^{-1} 。

优选的场效应晶体管的亚类包含连续的半导体层, 其场效应迁移率大于 $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 并且其固有 (即不暴露于电场时) 导电率小于 10^{-6} Scm^{-1} , 所述半导体层含有:

a) 有机半导体, 其固有导电率小于 10^{-6} Scm^{-1} , 优选其场效应迁移率大于 $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$; 和

b) 有机粘合剂, 其固有导电率小于 10^{-6} Scm^{-1} , 其在 1,000 Hz 的介电常数小于 3, 更优选小于 2.8 并且优选大于 1.7, 特别是 2.0-2.8, 条件是如果粘合剂是聚苯乙烯的均聚物时, 则其分子量小于

20,000 道尔顿, 优选小于 15,000 道尔顿, 并且优选大于 1,000 道尔顿。

另一个优选的场效应晶体管的亚类包含连续的半导体层, 其含有:

a) 有机半导体; 和

b) 粘合剂, 其至少 95%、优选至少 98% 并且优选全部的原子是氢、氟和碳原子, 条件是如果烃类粘合剂是聚苯乙烯的均聚物, 则其分子量小于 20,000 道尔顿, 优选小于 15,000 道尔顿, 并且优选大于 1,000 道尔顿。

所述半导体可以是 n 型或 p 型。

所述有机半导体可以是任何包含至少三个芳环的共轭芳族分子。优选的有机半导体包含 5、6 或 7 元芳环, 特别优选包含 5 或 6 元芳环的有机半导体。

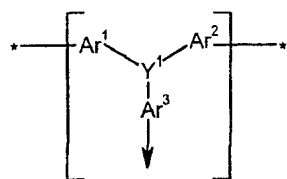
每一个芳环可以任选包含一个或多个选自 Se、Te、P、Si、B、As、N、O 或 S 的杂原子, 优选选自 N、O 或 S 的杂原子。

所述环可以任选被烷基、烷氧基、聚烷氧基、硫代烷基、酰基、芳基或取代的芳基、氟原子、氰基、硝基或任选被取代的仲或叔烷基胺或芳基胺- $N(R^3)(R^4)$ 所取代, 其中 R^3 和 R^4 每个独立地是 H、任选被取代的烷基、任选被取代的芳基、烷氧基或聚烷氧基。所述烷基和芳基可以任选被氟化。

所述环可以任选是稠合的, 或者可以与共轭的连接基团如 $-C(T_1)=C(T_2)-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-N(R')-$ 、 $-N=N-$ 、 $(R')=N-$ 、 $-N=C(R')$ 相连。 T_1 和 T_2 每个独立地代表 H、Cl、F、 $-C\equiv N$ 或低级烷基, 特别是 C_{1-4} 烷基; R' 代表 H、任选被取代的烷基或任选被取代的芳基。所述烷基和芳基可以任选被氟化。

可以用于本发明的其它有机半导体材料包括以下可溶性化合物和该化合物的可溶性衍生物: 共轭烃聚合物, 如聚并苯、聚亚苯基、聚(亚苯基亚乙烯基)、聚茚, 包括那些共轭烃聚合物的低聚物; 缩合芳烃, 如并四苯、蒽、并五苯、芘、菲、蒽; 低聚的对位取代的亚苯基, 如对联四苯(p-4P)、对五联苯(p-5P)、对联六苯(p-6P); 共轭杂环聚合物, 如聚(3-取代的噻吩)、聚(3,4-二取代的噻吩)、聚苯并噻吩、聚异硫茚、聚(N-取代的吡咯)、聚(3-取代的吡咯)、

聚(3,4-二取代的吡咯)、聚呋喃、聚吡啶、聚-1,3,4-噁二唑、聚异硫茛、聚(N-取代的苯胺)、聚(2-取代的苯胺)、聚(3-取代的苯胺)、聚(2,3-二取代的苯胺)、聚甘菊环、聚茈; 二氢吡唑化合物; 聚硒吩; 聚苯并呋喃; 聚吡啶; 聚吡嗪; 联苯胺化合物; 茈化合物; 三嗪; 取代的金属-或不含金属的卟吩、酞菁或水杨酸酞菁; C_{60} 和 C_{70} 富勒烯; N, N'-二烷基、取代的二烷基、二芳基或取代的二芳基-1,4,5,8-萘四羧基二酰亚胺; N, N'-二烷基、取代的二烷基、二芳基或取代的二芳基-3,4,9,10-萘四羧基二酰亚胺; 红菲绕啉; 二苯酚合苯醌; 1,3,4-噁二唑; 11,11,12,12-四氟基萘并-2,6-醌二甲烷; α, α' -二(二噻吩并[3,2-b',3'-d]噻吩); 2,8-二烷基、取代的二烷基、二芳基或取代的二芳基的蒽二噻吩; 2,2'-二苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩。优选类型的半导体具有式1的重复单元:



式 1

其中每个 Y^1 均独立地选自 P、S、As、N 和 Se, 优选 Y^1 是 N; Ar^1 和 Ar^2 是芳基, Ar^3 只有在 Y^1 是 N、P 或 As 时存在, 在这种情况下它也是芳基。 Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 可以相同或不同, 如果在不同的重复单元中则独立地代表多价(优选二价)芳基(优选单环的, 但是任选多环的), 其任选被至少一个任选取代的 C_{1-40} 二价碳基衍生基团和/或至少一个其它任选的取代基所取代, 如果在不同的重复单元中则 Ar^3 独立地代表单价或多价(优选二价)芳基(优选单环的, 但是任选多环的), 其任选被至少一个任选取代的 C_{1-40} 二价碳基衍生基团和/或至少一个其它任选的取代基所取代; 其中至少一个端基在聚合物中连接在位于该聚合物链末端的 Ar^1 、 Ar^2 和任选 Ar^3 基团上, 以便封住该聚合物链并阻止聚合物进一步增长, 至少一个端基衍生自至少一种封端剂, 所述封端剂用于形成所述聚合物材料的聚合反应以控制其分子量。

WO 99/32537 是本申请人的一个专利申请, 其描述了某些具有式1的重复单元的新型低聚物和聚合物。在该发明中, 这类聚合物通过加

入封端剂来制备，以此控制成品聚合物的分子量并由此控制其作为电荷迁移材料的所希望的特性。这一申请的公开内容在此引入作为参考，因为这些材料作为本发明中的半导体特别有用。

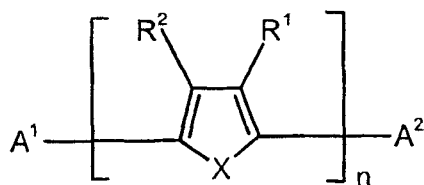
在本发明中，每个分子中存在的式 1 的重复单元数可以是 2-1,000，优选 3-100，更优选 3-20（包括端值）。

优选的聚合物材料可通过利用加入至少一种封端剂来控制的聚合反应获得，所述封端剂的数量基本上足以减少聚合物链的进一步增长。

在式 1 中从 Ar^1 和 Ar^2 伸出的星号用来标明这些基团可以是多价的（包括如式 1 所示的二价）。

可以用于本发明的其它胺材料包括四（N，N'-芳基）二芳基二胺、二（N，N'-[取代的苯基]）、二（N，N'-苯基）-1,1'-二苯基-4,4'-二胺，包括其 4-甲基、2,4-二甲基和/或 3-甲基衍生物；三苯胺和其烷基和芳基衍生物，以及聚（N-苯基-1,4-亚苯基胺）；N-二苯并[a,d]环庚烯-5-亚基-N',N'-二对甲苯基-苯-1,4-二胺、（9,9-二甲基-9H-芴-2-基）-二对甲苯基胺和它们的衍生物。也可以用于本发明的相关材料被描述在专利 DE 3610649、EP 0669654-A（=US 5,681,664）、EP 0765106-A、WO 97-33193、WO 98-06773、US 5,677,096 和 US 5,279,916 中。

共轭的低聚和聚合杂环半导体可以包含任选被取代的 5 元环和端基 A^1 和 A^2 的重复单元，如式 2 所示：

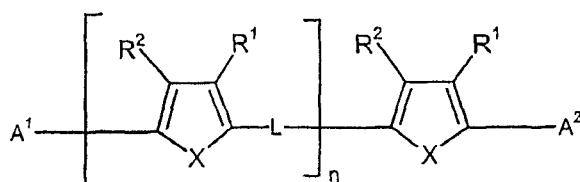


式 2

其中 X 可以是 Se、Te 或优选 O、S 或 $-N(R)-$ ，其中 R 代表 H、任选被取代的烷基或任选被取代的芳基； R^1 、 R^2 、 A^1 和 A^2 可以独立地是 H、烷基、烷氧基、硫代烷基、酰基、芳基或取代的芳基、氟原子、氰基、硝基或任选被取代的仲或叔烷基胺或芳基胺 $-N(R^3)(R^4)$ ，其中 R^3 和 R^4 定义如上。由 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 A^1 和 A^2 代表的烷基和芳基可以是任

选氟化的。式 2 的共轭低聚物中的重复单元数用整数 n 代表, 其中优选 n 是 2-14。优选的低聚物中 $X = S$, R^1 和 $R^2 = H$, A^1 和 A^2 = 任选被取代的 C_{1-12} 烷基, 特别优选的化合物的例子是 A^1 和 A^2 = 正己基, 并且 $n = 4$ 时其为 α - ω -正己基四亚噻吩基 (α - ω -4T); $n=5$ 时其为 α - ω -正己基五亚噻吩基 (α - ω -5T); $n=6$ 时其为 α - ω -正己基六亚噻吩基 (α - ω -6T); $n=7$ 时其为 α - ω -正己基七亚噻吩基 (α - ω -7T); $n=8$ 时其为 α - ω -正己基八亚噻吩基 (α - ω -8T); $n=9$ 时其为 α - ω -正己基九亚噻吩基 (α - ω -9T)。

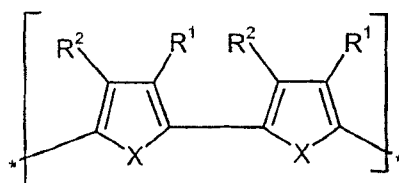
包含共轭连接基团的低聚物可以由式 3 代表:



式 3

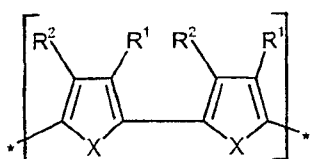
其中 X 可以是 Se、Te 或优选 O、S 或 $-N(R)-$, R 定义如上; R^1 、 R^2 、 A^1 和 A^2 如式 2 中的定义。连接基团 L 代表 $-C(T_1)=C(T_2)-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-N(R')-$ 、 $-N=N-$ 、 $(R')=N-$ 、 $-N=C(R')-$, T_1 和 T_2 定义如上。

聚合物可以具有通式 4 的重复单元:

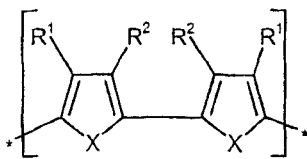


式 4

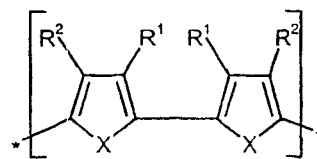
其中 X 、 R^1 和 R^2 定义如上。子单元可以这样的方式进行聚合: 得到局部规则的或局部无规的聚合物, 其含有如式 4-6 所示的重复单元:



式 4

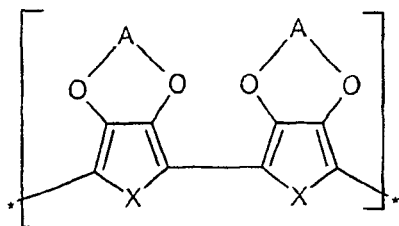


式 5



式 6

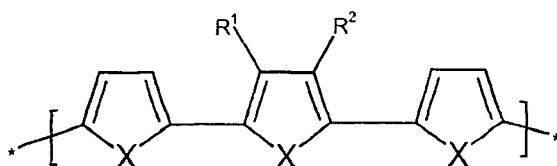
聚合物可以具有通式 7 的重复单元:



式 7

其中 X 定义如上, 桥键基团 A 是任选被氟化的 C_{1-6} 烷基, 例如聚(3,4-乙二氧基)噻吩-2,5-二基和聚(3,4-三甲二氧基)噻吩-2,5-二基。

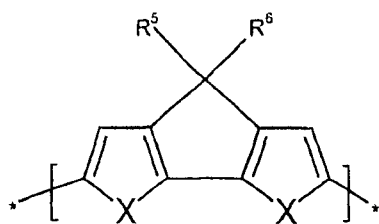
聚合物可以具有通式 8 的重复单元:



式 8

其中 X、 R^1 和 R^2 定义如上。具体的例子中 R^1 或 R^2 的一个是通式 $C_nH_{2n+1}O-$ 的醇化物, 而 R^1 或 R^2 的另一个是 H、聚(’-十二烷氧基- α , α' , - α , α'' 三联噻吩), 即聚 DOT₃。

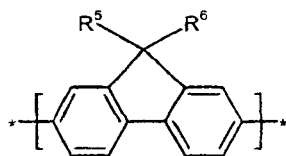
聚合物可以具有通式 9 的重复单元:



式 9

其中 X 定义如上; R^5 和 R^6 可以独立地是 H、烷基、芳基或取代的芳基。所述烷基和芳基可以任选被氟化。

聚合物可以具有通式 10 的重复单元, 其中 R^5 和 R^6 如式 9 中的定义:



式 10

可以使用含有上述重复单元以及其它含有两个或更多个重复单元的重复单元的共聚物。

优选，粘合剂通常包含共轭键，特别是共轭双键和/或芳环。它应该优选形成薄膜，更优选形成柔韧性薄膜。可适当使用苯乙烯和 α 甲基苯乙烯的共聚物，例如苯乙烯、 α 甲基苯乙烯和丁二烯的共聚物。

介电常数低的粘合剂材料具有不多的永久偶极子，否则这能导致分子位置能量的随机波动。可以用 ASTM D150 试验法测定介电常数。

希望材料的介电常数很少依赖频率。这是非极性材料的特征。聚合物和/或共聚物可以通过它们的取代基的介电常数进行选择。在表 1 中给出了一系列适用于本发明的低极性聚合物（但不限于这些例子）：

表 1

粘合剂	典型的低频介电常数 ϵ
聚苯乙烯	2.5
聚(α -甲基苯乙烯)	2.6
聚(α -乙烯基萘)	2.6
聚(乙烯基甲苯)	2.6
聚乙烯	2.2-2.3
顺-聚丁二烯	2.0
聚丙烯	2.2
聚异戊二烯	2.3
聚(4-甲基-1-戊烯)	2.1
聚(四氟乙烯)	2.1
聚(氯三氟乙烯)	2.3-2.8
聚(2-甲基-1,3-丁二烯)	2.4
聚(对苯二亚甲基)	2.6
聚(α - α - α' - α' 四氟对苯二亚甲基)	2.4
聚[1,1-(2-甲基丙烷)二(4-苯基)碳酸酯]	2.3
聚(甲基丙烯酸环己酯)	2.5
聚(氯代苯乙烯)	2.6
聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)	2.6
聚异丁烯	2.2
聚(乙烯基环己烷)	2.2

其它聚合物包括聚(4-甲基苯乙烯)、聚(1,3-丁二烯)或聚亚苯基。包含上述聚合物的重复单元的共聚物也适合。共聚物可能改善与有机半导体的相容性、改进最终组合物的形态和玻璃化温度。应理解,上述表中的某些材料不溶于通常使用的溶剂。在这些情况下,可使用同系物作为共聚物。表2中给出了共聚物的一些例子(但不限于这些例子)。既可使用无规共聚物也可使用嵌段共聚物。也可能加入更大极性的单体组分,只要组合物总体保持低极性。

表 2

粘合剂	典型的低频介电常数 (ϵ)
聚(乙烯/四氟乙烯)	2.6
聚(乙烯/三氟氯乙烯)	2.3
氟化的乙烯/丙烯共聚物	2-2.5
聚苯乙烯-共- α -甲基苯乙烯	2.5-2.6
乙烯/丙烯酸乙酯共聚物	2.8
聚(苯乙烯/10%丁二烯)	2.6
聚(苯乙烯/15%丁二烯)	2.6
聚(苯乙烯/2,4-二甲基苯乙烯)	2.5

其它共聚物可以包括支化或非支化的聚苯乙烯-嵌段聚丁二烯、聚苯乙烯-嵌段(聚乙烯-无规-丁烯)-嵌段-聚苯乙烯、聚苯乙烯-嵌段-聚丁二烯-嵌段-聚苯乙烯、聚苯乙烯-(乙烯-丙烯)双嵌段-共聚物(例如 KRATON[®]-G1701 E, Shell)、聚(丙烯-共-乙烯)和聚(苯乙烯-共-甲基丙烯酸甲酯)。

对于 p-通道 FETs, 希望粘合剂应该具有比半导体更高的电离势能, 否则粘合剂可能形成空穴陷阱。在 n-通道材料中, 粘合剂应该具有比 n 型半导体更低的电子亲和性以避免捕获电子。

通过以下步骤可以就地形成粘合剂: 将半导体溶解在液态单体、低聚物或可交联的聚合物中, 通过例如浸渍、喷雾、涂抹或印刷将该溶液沉积到基材上, 形成薄膜, 然后通过例如暴露于辐射、热或电子束下将液态单体、低聚物或可交联的聚合物固化, 产生固体层。

如果使用预成型粘合剂, 则可将其与半导体一起溶解于适合的溶剂中, 再通过例如浸渍、喷雾、涂抹或印刷将溶液沉积到基材上, 形成薄膜, 然后除去溶剂留下固体层。适合的溶剂选自对于粘合剂和有机半导体而言都是良溶剂并且蒸发时能从溶液混合物中得到无粘着缺陷的薄膜的那些类型。对于树脂或有机半导体适合的溶剂可以通过如 ASTM Method D 3132 所述的方法、在将使用的混合物的浓度下绘制该材料的等值线图来确定。如 ASTM 法所述, 将该材料加入多种溶剂中。可以考虑的有机溶剂的例子是: CH_2Cl_2 、 CHCl_3 、一氯苯、邻二氯苯、四氢呋喃、苯甲醚、吗啉、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、1,4-二噁烷、丙酮、甲乙酮、1,2-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2,2-

四氯乙烷、乙酸乙酯、乙酸正丁酯、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲亚砆、四氢萘、十氢萘和/或其混合物。适当的混合和老化后，将溶液评价为以下各类别：完全溶解、边界溶解或不溶。画出等值线以描绘出溶解度参数-氢键键合界限，其分界出溶解和不溶解。属于溶解区域的‘完全’溶剂可以选自文献值，如刊登于“Crowley, J. D., Teague, G. S., Jr 和 Lowe, J. W. Jr., Journal of Paint Technology, 38, No 496, 296 (1966)”中的。也可以使用溶剂混合物，并如“Solvents, W. H. Ellis, Federation of Societies for Coatings Technology, p9-10, 1986”所述来确定。虽然在混合物中具有至少一种真正的溶剂是所希望的，但这种方法可能产生将同时溶解粘合剂和有机半导体的‘非’溶剂的混合物。

粘合剂与半导体的比例优选是 20: 1-1: 20, 更优选 10: 1-1: 10, 特别是 5: 1-1: 5。

根据本发明进一步的特征，提供了一种生产场效应晶体管的方法，其包括以下步骤：用含有有机半导体、粘合剂和溶剂的液层或含有有机半导体和能够反应形成粘合剂的材料液涂在基材上；视情况而定，通过蒸发溶剂或通过使材料反应形成粘合剂而将所述液层转化成含有半导体和粘合剂的固体层。所述粘合剂是成膜粘合剂，其中至少 95%、优选至少 98% 并且优选全部的原子是氢、氟和碳原子；或者所述粘合剂是有机粘合剂，其固有导电率小于 10^{-6} S/cm，其介电常数小于 3.3、优选小于 3，更优选小于 2.8 并且优选大于 1.7，例如 2.0-2.8，条件是如果烃类粘合剂是聚苯乙烯的均聚物，则其分子量小于 20,000 道尔顿，优选小于 15,000 道尔顿，优选大于 1000 道尔顿。

希望产生现代微电子学中的小结构，以降低成本（更多器件/单位面积）和功耗。可以用照相平印术或电子束平印术进行印花。对有机场效应晶体管进行液体涂层比真空沉积操作更合乎需要。本发明的半导体组合物能够使用许多液体涂层技术。可通过浸涂、旋涂、喷墨印刷、凸版印刷、丝网印刷、刮涂；辊筒印花、反转辊筒印花；平版印刷、胶版印刷、卷筒纸印刷、喷涂、刷涂或压印将有机半导体层并入最终的器件结构。

可以用喷墨印刷或微分散（microdispensing）法将所选择的本发明组合物施用在预先制造的晶体管基材上。优选，使用工业用压电

印刷头例如（但不是局限于）Aprion、Hitachi-Koki、InkJet Technology、On Target Technology、Picojet、Spectra、Trident、Xaar 提供的那些来应用有机半导体层。另外，可以使用半工业化的印刷头例如 Brother、Epson、Konica、Seiko Instruments Toshiba TEC 制造的那些，或者单喷嘴微分散器例如 Microdrop 和 Microfab 生产的那些。

为了利用喷墨印刷或微分散来施用，组合物必须首先溶于适合的溶剂。溶剂必须满足先前在这一文献中陈述的要求，并且不能对选择的印刷头有任何不利影响。另外，溶剂的沸点应 $>100^{\circ}\text{C}$ ，更优选 $>150^{\circ}\text{C}$ ，以免由印刷头内部溶液干燥所引起的操作问题。适合的溶剂包括取代和未取代的二甲苯衍生物；二- C_{1-2} -烷基甲酰胺；取代和未取代的苯甲醚及其它苯酚-醚衍生物；取代的杂环，例如取代的吡啶、吡嗪、嘧啶、吡咯烷酮；取代和未取代的 N,N-二- C_{1-2} -烷基苯胺及其它氟化的或氯化的芳烃。

在有机半导体组合物中包含聚合物粘合剂可使涂层溶液的粘度被调节得满足具体印刷头的需要。对于喷墨印刷，优选的粘度为 1-25 mPa，更优选 8-15 mPa，特别是 3-15 mPa。

使用液体涂层可能进行直接印花（印刷），以形成半导体器件的特征。这比相减法例如照相平印术更简单并且浪费较少。用于生产高质量微结构的适合的非平版印刷技术详细总结在以下表 3 中（但不限于这些例子）（Angew. Chem. Int. Ed., 1998, 37, 550-575）。

表 3

方法	图形分辨率	参考文献
注射模塑法	10nm	Huber et al., Appl.Phys.Lett., 1997, 70, 2502
压纹	25nm	S.Y. Chou et al., Appl.Phys.Lett., 1995, 67, 3114
注模法	50nm	J.G. Kloosterboer, Philips Tech. Rev., 1982, 40, 198-
激光腐蚀	70nm	M.A. Roberts et al., Anal. Chem. 1997,69,2035
微细加工	100nm	G.M. Whitesides, Chem. Mater. 1994,6, 596
激光沉积	1 μ m	A. Fisher et al. Adv. Mater. Opt. Electron. 1996, 6,27.
电化学加工	1 μ m	M. Datta. J. Electrochem. Soc., 1995, 142, 3801
卤化银摄影	5 μ m	CHEMTECH 1992, 22(7), 418
压印	20 μ m	Sens. Acc. A 41/42,1994, 593
丝网印刷	20 μ m	Sens. Acc. A 43,1994, 357
喷墨印刷	50 μ m	M. Doring., Philips Tech. Rev., 1982, 40, 192 CHEMTECH 1986, 16(5), 304 and C.Wu. Sci. News, 1997, 151, 205
电子照相术	50 μ m	Q.M. Pai. et al Rev. Mod. Phys. 1993, 65, 163
立体平版印刷术 (Stereolithography)	100 μ m	F. T. Wallenberger, Science, 1995,267, 1274
微接触印刷 (Microcontact printing)	35nm	G.M. Whitesides, Annu. Rev. Mater. Sci., 1998, 28, 153.
复制塑模	30nm	G.M. Whitesides, Science, 1996, 273, 347
微传递模塑	1 μ m	G.M. Whitesides, Adv. Mater. 1996, 8, 837.
在毛细管中的微塑模	1 μ m	G.M. Whitesides, Nature, 1995, 376, 581.
溶剂辅助微塑模	60nm	G.M. Whitesides, Adv. Mater. 1997, 9, 651.

虽然基材、绝缘和电极类型都是常规型，但优选晶体管由柔韧的有机材料制成，这是为了其对物理应力具有坚固性和抵抗力。

晶体管中的薄膜适合为连续的单层，但是可以较厚，优选至多 50 微米厚，更优选至多 1 微米厚。

晶体管可以具有常规设计。

优选，没有对栅极施加电压（断态）时源电极和漏电极间的电流与对栅极施加电压（通态）时的电流的比优选为至少 1 : 10，更优选为 1 : 1, 000。

优选该薄膜是非晶形的。它可以是单相的、双连续的、相分离的或一个或多个组分在其它组分中的分散体。它可以由一个或多个相组成，这些相可以彼此渗透以致每个相本身都是连续相。第一组分 a) 可以是如 US 5, 500, 537 所述的半导体的混合物，第二组分 b) 可以是粘合剂的混合物。

本发明的晶体管可以作为部件集成入更复杂的器件中。

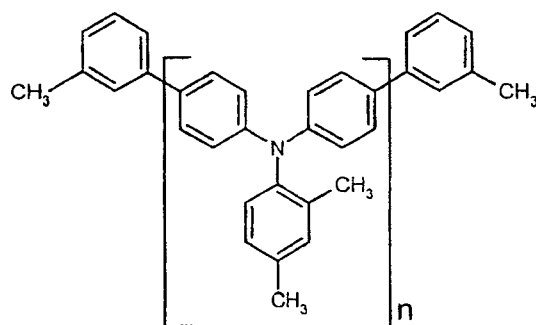
实施例

所有合成制备都在干燥除氧的分子氮的气氛下进行。用干燥闪蒸塔色谱法来提纯反应产物，使用适合的溶剂（例如：己烷；甲苯；等）作为洗脱剂。必要时，重复这一步骤以便获得具有可接受的电学特性的材料。

使用 PL 混合的 D 凝胶柱；THF 洗脱剂；以及聚苯乙烯标准物进行 GPC 分析。记录的数字是重均分子量，最接近 100 道尔顿，基于重复注射置信界限为 $\pm 5\%$ 。

制备半导体

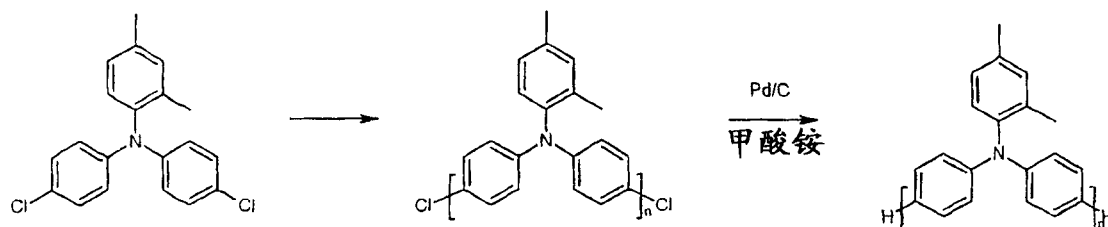
实施例 1 制备封端的 2,4-二甲基聚合物（式 12）



式 12

使用 WO 99/32537 中描述的方法制备这一材料，得到米色固体 (20.2g)。(M_w = 3100)。

实施例 2 制备 2,4-二甲基聚合物 (式 13)



将氯化镍 (II) (0.97g)、锌粉 (59.1g)、三苯膦 (39.3g)、2, 2'联吡啶 (1.76g) 以及无水的 N,N-二甲基乙酰胺 (1000 ml) 加入 2 升烧瓶中，并在搅拌下加热到 80℃，产生了深红/褐色溶液，这是形成了催化剂的特征。

在 80℃ 下 30 分钟后加入二 (N-4-氯苯基)-2,4-二甲基苯胺 (100g)。低聚反应后进行 HPLC。再过 105 分钟将反应混合物冷却至室温。然后将反应混合物与甲苯 (250ml) 一起倒入 5 升烧杯。然后通过向搅拌着的混合物中慢慢加入浓盐酸来破坏剩余的锌。分离出有机层并用水、饱和的碳酸氢钠水溶液冲洗，并且最后再用水冲洗。然后在硫酸镁上干燥有机溶液并过滤。浓缩滤液，产生黄色固体。通过干燥闪蒸塔色谱法提纯该产物，得到浅黄色固体 (80.9g)。(M_w = 7700)。

使用以下方法将一部分上面制备的材料还原。

将 10% Pd/C (12.5g) 和蒸馏水 (145ml) 加入 2 升烧瓶。充分搅拌混合物，得到悬浮液。然后加入甲酸铵 (100g)，随后加入一部分上面制备的材料 [26g，溶于甲苯 (425ml)]。加入大约一半该甲苯溶液后，将烧瓶和其内容物加热至 70℃ (起泡沫)。然后在 30 分钟内加入剩余的甲苯溶液。将温度保持在 60-70℃ 下 24 小时。冷却至室温后过滤混合物，分离出甲苯溶液，用 3×500ml 的水冲洗并浓缩。将得到的固体溶于四氢呋喃 (150ml)，并在搅拌着的甲醇 (600ml) 中进行沉淀。滤出固体后用甲醇冲洗，在真空炉中干燥。然后通过干燥闪蒸塔色谱法提纯粗品，得到浅黄色粉末状的最终产物 (23.8g)，样品 A。

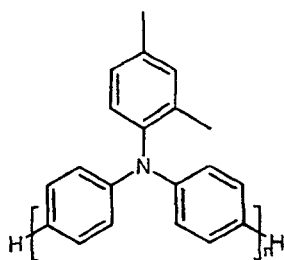
分析: Cl 含量 < 50 ppm ($M_w = 7400$)

2,4-二甲基聚合物(式13)的分离

如下分离上面制备的最终产物(样品A): 将其溶于四氢呋喃(THF)(1份)并且逐滴加入搅拌着的甲醇(2份), 滤出沉淀并且浓缩滤液, 得到级份一。同样地, 通过将第一沉淀物溶解在 THF(1份)中并加入甲醇(分别为1.5份和1份)进行沉淀而获得级份两和三。

三次沉淀后留存的固体被充分干燥, 然后溶于甲苯。向搅拌的甲苯溶液中逐滴加入己烷, 直到产生少量沉淀。通过过滤收集沉淀, 用己烷冲洗并且干燥。通过向溶液中进一步加入少量己烷、分离沉淀并且干燥沉淀的固体而获得其它9个级份。通过旋转蒸发残余溶液而获得最后的级份。

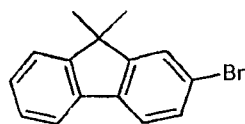
获得了总共13个级份, 从 $M_w = 700$ 到 $M_w = 10000$ 。发现所有级份都含有 < 50 ppm 的 Cl。



式 13

实施例3 制备芴聚合物(式14)

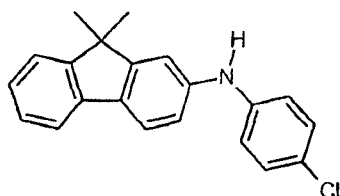
i) 制备 2-溴-9,9-二甲基-9H-芴



将 2-溴芴(50.0 g)、叔丁醇钾(68.8 g)和无水的二甲亚砜(DMSO)(210 ml)加入 1 升圆底烧瓶。反应混合物立即变成鲜红色并且观察到放热。将反应混合物搅拌 30 分钟, 然后水浴加热至 40℃, 之后, 在 3 小时内逐滴加入碘代甲烷(69.5 g, 31 ml), 加入的速度应使温度不升到 45℃之上。将现在是亮紫色的反应混合物在 45℃下再保持 40 分钟, 之后, 认为反应完全。将反应混合物冷却至室温, 然后倒入装

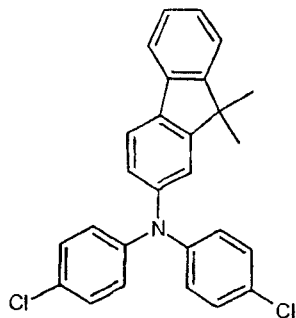
着蒸馏水 (500 ml) 的烧杯, 随后用二氯甲烷 (DCM) (4×300 ml) 萃取。丢弃含水的级份, 并且用蒸馏水 (4×300 ml)、盐酸 (2 M, 300 ml) 和蒸馏水 (300 ml) 接连冲洗有机溶液。用无水硫酸镁干燥有机萃取物, 在减压下浓缩, 得到红色的油。通过干燥闪蒸塔色谱法 (硅胶) 提纯该产物, 得到黄色的油。真空管对真空管 (Bulb-to-bulb) 的蒸馏 ($200-215^{\circ}\text{C}$, 1.5 mm 汞柱) 未能除去未知的杂质, 收集石灰黄色油状的含杂质的目标化合物 (49.5 g, HPLC 测定的纯度为 90 面积%)。

ii) 制备 (4'-氯苯基)-(9,9-二甲基-9H-芴-2-基)-胺



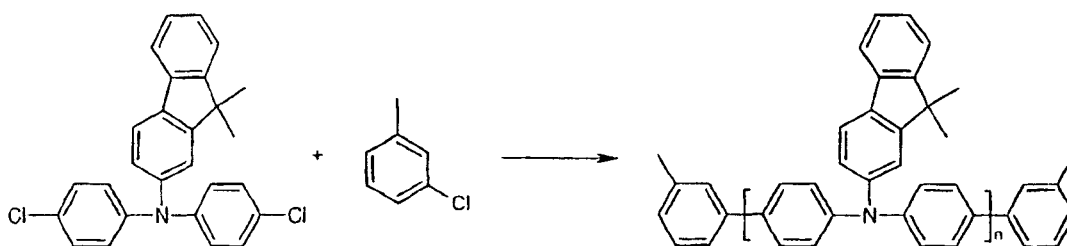
将 2-溴-9,9-二甲基-9H-芴 (25.0 g) (如以上制备)、4-氯苯胺 (12.9 g)、叔丁醇钠 (12.3 g)、rac-2,2'-二(二苯基膦基)-1,1'-二萘基 (rac-BINAP) (0.4g)、三(二亚苄基丙酮)-二钯 (0) ($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$) (0.2 g) 和 1,4-二噁烷 (180 ml) 加入 500 ml 的 5 颈反应烧瓶。

将混合物在搅拌下加热至 80°C 并且保持在这一温度下 66 小时, 之后, 据 TLC 分析显示, 认为反应完全。将反应混合物冷却至室温, 然后倒入装有己烷 (1 升) 的烧杯中。通过过滤除去剩余的固体, 用己烷 (300 ml) 冲洗滤饼。浓缩合并的有机滤液和冲洗液, 得到黑色/褐色的油, 通过干燥闪蒸塔色谱法将其提纯。分离出红色/褐色粘稠油状的目标胺。(12.8 g)。iii) 制备 N,N-二(4-氯苯基)-(9,9-二甲基-9H-芴-2-基)-胺



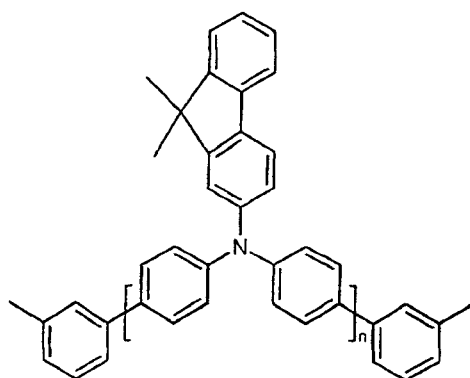
将 1-氯-4-碘代苯 (14.4 g)、(4'-氯苯基)-(9,9-二甲基-9H-芴-2-基)-胺 (12.8 g)、1,10-菲咯啉 (1.5 g) 和邻二甲苯 (80 ml) 加入装备了 Dean-Stark 装置的 250 ml 5 颈反应烧瓶。将反应混合物在搅拌下迅速加热至 100℃, 然后加入氯化铜 (I) (0.8 g) 和氢氧化钾片 (18.0 g)。将得到的混合物加热到 135℃ 并且在这一温度下保持 2 小时。将反应混合物冷却至室温, 然后倒入装着甲苯 (100 ml) 和蒸馏水 (100 ml) 的烧杯。过滤混合物, 用甲苯 (100 ml) 冲洗滤饼。分离合并的有机滤液和冲洗液, 然后用蒸馏水 (100 ml) 和饱和的氯化钠水溶液 (100 ml) 冲洗。将合并的含水冲洗液用甲苯 (100 ml) 反萃取, 然后将合并的有机萃取液用无水硫酸镁干燥并且浓缩, 得到绿色粘稠的油。通过干燥闪蒸塔色谱法将其提纯, 得到白色晶体粉末状的目标胺 (13.8 g)。

iv) 制备氟聚合物 (式 14)



将氯化镍 (II) (0.1 g)、锌粉 (6.0 g)、2,2'-联吡啶 (0.2 g)、三苯基膦 (3.9 g) 和无水的 N,N-二甲基乙酰胺 (120 ml) 加入 500 ml 的 5 颈反应烧瓶。将反应混合物加热到 70℃, 40 分钟后, 观察到深红/褐色的溶液, 这是形成了催化剂的特征。加入胺单体和二 (N-(4'-氯苯基)-(9,9-二甲基-9H-芴-2-基))-胺 (12.6 g), 搅拌得到的卡片纸板褐色混合物并且在 75-80℃ 下保持 3.5 小时。加入 1-

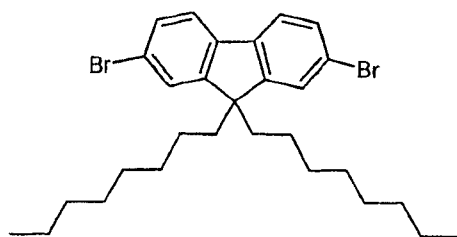
氯-3-甲基苯 (9.0 g)，将得到的混合物再搅拌 45 小时，以确保聚合物被有效地封端，通过 HPLC 分析显示。将反应混合物冷却至室温，用甲苯 (150 ml) 稀释，冷却至 0℃。小心地向混合物中加入浓盐酸 (30 ml) 以破坏过量的锌。分离二相混合物并丢弃含水的级份。用蒸馏水 (100 ml)、饱和的碳酸氢钠水溶液 (100 ml) 和饱和的氯化钠水溶液 (100 ml) 接连冲洗有机级份。然后用无水硫酸镁干燥有机级份，过滤并且浓缩，得到粘稠、黄绿色的油。将该油溶于四氢呋喃 (THF) (150 ml) 并且加入甲醇 (600 ml) 中。收集得到的沉淀，用甲醇 (100 ml) 进一步冲洗并且在真空下干燥。然后通过干燥闪蒸塔色谱法 (硅胶) 提纯粗品，得到黄色粉末状产物 (7.8 g)。M_w = 3700。Cl 含量为 0.4 % w/w。



式 14

实施例 4 制备芴共聚物 (式 15)

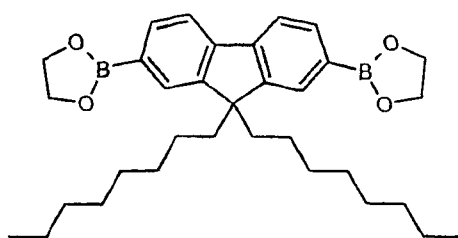
i) 制备 2,7-二溴-9,9-二正辛基-9H-芴



将 2,7-二溴芴 (100.0 g)、无水的 DMSO (200 ml)、氯化苄基三乙铵 (3.9 g) 和 100 ml 50wt% 的氢氧化钠水溶液加入 1 升的 5 颈反应烧瓶。反应混合物立即变成鲜橙色。在 30 分钟内逐滴加入 1-溴辛烷 (179.0 g, 160 ml)。加入过程缓和放热。加入完成时将混合物加

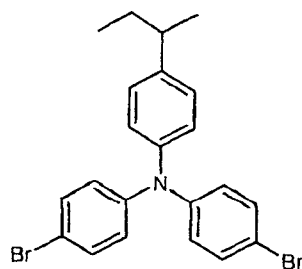
热到 90℃ 并且在这一温度下保持 2 天。然后将混合物再回流 4 天，之后，认为反应完全。然后将反应混合物倒入装有蒸馏水（300 ml）的烧杯中，并且乙醚（400 ml）萃取。用饱和的氯化钠水溶液（100 ml）和蒸馏水（2×100 ml）接连冲洗有机萃取液。用无水硫酸镁干燥萃取液，然后浓缩，得到黄色糊浆，它在静置时固化。从丙酮和甲醇的混合物中结晶该固体，得到产物（109.0 g）。

ii) 制备 2,7-(9,9-二正辛基-9H-芴-2-基)-二[1,3,2]dioxaborolane



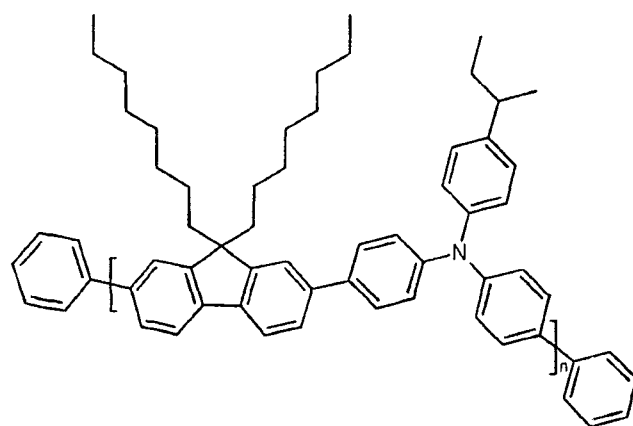
将 2,7-二溴-9,9-二正辛基-9H-芴（20.0 g）和无水的 THF（200 ml）加入 500 ml 的 5 颈反应烧瓶。将混合物冷却至 -78℃，在 10 分钟内逐滴加入 2.5 M 的正丁基锂在己烷（29 ml）中的溶液。形成橙色的沉淀，在 -78℃ 下搅拌得到的料浆 2 小时。加入硼酸三异丙酯（34 ml），随后加入 THF（50 ml）。在 -78℃ 下将得到的混合物再搅拌 1.5 小时，之后使它升温至室温并再搅拌 18 小时。然后将反应混合物倒入装有 -5℃ 的盐酸（2 M，540 ml）的烧杯中，搅拌 1 小时。然后用乙醚（500 ml）萃取反应混合物。分离有机萃取液，用饱和的氯化钠水溶液（250 ml）冲洗，并且用无水硫酸镁干燥。浓缩溶液，得到凝胶状的残余物（19.2 g）。将其悬浮在甲苯（250 ml）中，并且转入 500 ml 的 5 颈反应烧瓶中，该反应烧瓶顶部装备了搅拌器，还装备了装有回流冷凝器的 Dean-Stark 装置。加入乙二醇（6.8 g）并且将得到的混合物回流 3 小时。在这个过程中，收集顶部馏出的 120 ml 带有少量反应过程中形成的水的甲苯。然后浓缩反应混合物。将得到的黄色油溶于己烷（50 ml）并冷却至 0℃。形成沉淀，通过真空过滤收集。将该物质从己烷中重结晶并且在真空下干燥，得到白色粉末状目标化合物（6.8 g）。

iii) 制备 N,N-二（4'-溴苯基）-4-仲丁基苯胺

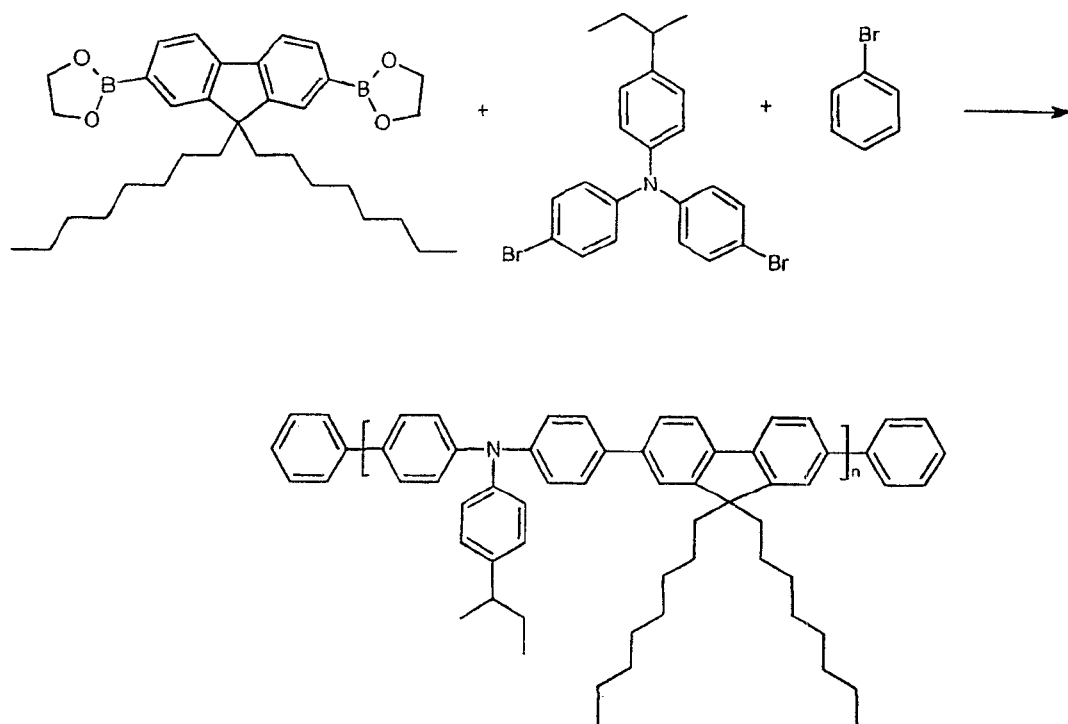


将 4-仲丁基苯胺 (18.8 g)、1-溴-4-碘代苯 (106.9 g)、1,10-菲咯啉 (4.5 g) 和邻二甲苯 (100 ml) 加入 250 ml 的 5 颈反应烧瓶, 该烧瓶装备了顶部搅拌器以及装有回流冷凝器的 Dean-Stark 装置。将反应混合物在搅拌下迅速加热至 110℃, 然后加入氯化铜(I) (2.5 g) 和氢氧化钾片 (40.3 g)。将混合物在 149℃ 下加热 3 小时, 冷却至室温, 然后倒入装着甲苯 (100 ml) 和蒸馏水 (100 ml) 的烧杯。过滤该双相混合物, 然后分离有机层。用蒸馏水 (100 ml) 和饱和的氯化钠水溶液 (100 ml) 冲洗有机层。将合并的水相用甲苯 (100 ml) 反萃取, 然后将合并的有机萃取液用无水硫酸镁干燥并且浓缩, 得到深褐色固体。通过干燥闪蒸塔色谱法 (硅胶) 提纯该粗品, 得到无色的油, 它在静置时结晶。将该固体从丙酮和乙醇的混合物中重结晶, 得到白色针状目标胺 (23.8 g)。

iv) 制备共聚物 (式 15)

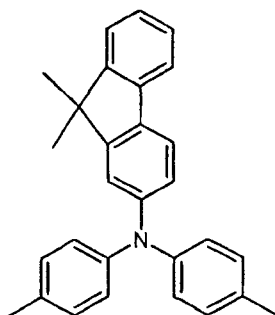


式 15



将 N,N'-二(4'-溴苯基)-4-仲丁基苯胺 (2.8g)、2,7-(9,9-二正辛基-9H-芴-2-基)-二[1,3,2]dioxaborolane (3.2g)、甲苯 (45 ml)、ALIQAT 336[®] (1 g)、四(三苯基膦)钯 (0) (0.1 g) 和碳酸钠水溶液 (2 M, 10 ml) 加入 250 ml 的 5 颈反应烧瓶。将得到的混合物加热, 平缓回流 20 小时。然后加入溴苯 (1.5 g), 再继续回流 1 小时。将反应混合物冷却至室温, 然后加入 1 升的甲醇和水 (各自的体积比为 9:1) 的混合物中。收集得到的绿色、纤维状沉淀, 用甲醇 (200 ml) 进一步冲洗并干燥。将该物质溶于甲苯 (200 ml), 并且用蒸馏水 (200 ml)、盐酸 (6 M, 2×120 ml)、蒸馏水 (200 ml)、10 体积 % 的乙二胺水溶液 (2×100 ml)、蒸馏水 (200 ml)、盐酸 (2 M, 150 ml) 和蒸馏水 (200 ml) 接连冲洗。浓缩有机层。通过干燥闪蒸塔色谱法 (硅胶) 提纯粗品, 得到黄色粉末 (3.1g)。M_w = 37900。

实施例 5 制备 N,N'-二(4-甲苯基)-(9,9-二甲基-9H-芴-2-基)-胺 (式 16)



式 16

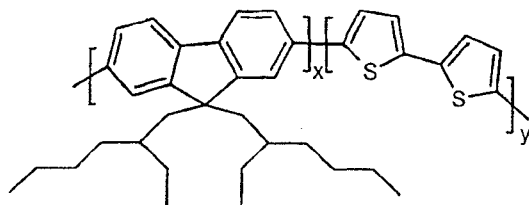
将二对甲苯胺 (21.25g) 与甲苯 (200 ml) 搅拌成溶液。向搅拌着的溶液中加入叔丁醇钠 (12.07g)、三(二亚苄基丙酮)二钯 (0) (0.897g) 和三邻甲苯基膦 (1.092g)。在 100℃ 下将得到的混合物加热 2 小时, 冷却至室温并用二氯甲烷 (600 ml) 稀释。用盐水 (200 ml) 冲洗混合物, 在硫酸镁上干燥, 过滤并且浓缩, 得到褐色油性的固体粗品 (48.87g)。

通过干燥闪蒸塔色谱法提纯粗品, 得到浅黄色固体状产物 (22.9g)。

实施例 6 制备 9,9 二-2-乙基己基芴和联噻吩的共聚物 (式 17)

将 2,7-二(1,3,2-dioxaborolan-2-基)-9,9'-(2-乙基己基)芴 (0.5 g)、5,5'-二溴-2,2'-联噻吩 (0.3 g)、磷酸钾 (35 % w/w 的水溶液, 0.81 g)、二噁烷 (4.2 ml) 和甲苯 (1.4 ml) 加入 10 ml 的 3 颈反应烧瓶。然后加入乙酸钯 (II) (0.2 mg) 和三(邻甲苯基)膦 (1.6 mg), 将反应混合物回流三小时。然后将混合物冷却至室温, 再搅拌 16 小时。然后将反应混合物倾析, 得到固体残渣 (A) 和暗黄色溶液 (B)。用稀盐酸 (2M, 5ml) 和水 (3×30 ml) 顺序冲洗溶液 (B)。然后将其浓缩, 得到橙色的固体 (0.34 g); $M_w = 20600$ 。

将固体残渣 (A) 溶于四氢呋喃 (20 ml) 并且加入搅拌着的甲醇 (400 ml) 中进行沉淀。通过过滤收集得到的固体, 将其溶于甲苯 (20 ml) 并且通过干燥闪蒸塔色谱法 (硅胶) 提纯, 得到橙色的固体 (0.15g)。 $M_w = 52700$ 。

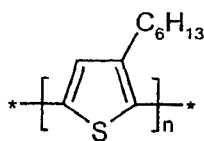


式 17

实施例 7 制备局部规则的聚(3-己基噻吩)(式 18)

根据 R. D. McCullough 和 R. S. Loewe 在美国专利 6, 166, 172 中描述的方法制备局部规则的聚(3-己基噻吩)。

分离出 180mg 的纯物质。M_w = 21800.

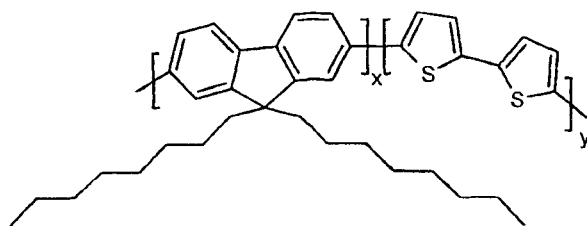


式 18

实施例 8 制备 9,9-二辛基芴和联噻吩的共聚物(式 19)

将 2,7-二(1,3,2-dioxaborolan-2-基)-9,9'-二辛基芴(0.5 g)、5,5'-二溴-2,2'-联噻吩(0.3 g)、磷酸钾(35 % w/w 的水溶液, 0.81 g)、二噁烷(4.2 ml)和甲苯(1.4 ml)加入 10 ml 的 3 颈反应烧瓶。然后加入乙酸钯(II)(0.2 mg)和三(邻甲苯基)膦(1.6 mg), 将反应混合物回流 14 小时。将反应混合物用甲苯(50 ml)稀释, 将有机层与残存固相分离。用稀盐酸(2M, 10 ml)、水(3×50 ml)顺序冲洗该溶液, 然后浓缩, 得到橙色的固体。将该固体溶于甲苯(10 ml)并且通过干燥闪蒸塔色谱法(硅胶)提纯, 得到橙色的固体(0.33g)。

M_w = 17300.



式 19

试验使用的所有其它半导体均来自于商业来源, 即: 'syntec' =

三芳基胺低聚物 (Syntec CAS no. 65181-78-4)

‘syntec 2’= 2,9-二(戊-3-基)-蒽[2,1,9-def:6,5,10-d’e’f’]
二异喹啉-1,3,8,10-四酮 (CAS # 110590-81-3, 出自 Syntec)

‘takasago’= 1,1-二苯基-4,4-二(对二乙基氨基苯基)-丁二烯
(出自 Takasago)

测定场效应迁移率

使用 Holland 等人描述的技术(*J. Appl. Phys.*, 1994, 75, 7954)
试验材料的场效应迁移率。

在以下实施例中通过使用硅晶体作为基材并且也作为整流栅电极来制造试验用场效应晶体管。该硅片是高度掺杂的、导电的并且具有 200nm 厚的绝缘 SiO_2 层, 其用作整流栅极电介质。在半导体的表面上形成两个金电极, 作为漏极和源极。将适当的半导体和粘合剂的混合物溶于适当的溶剂(甲苯, 除非在表格脚注中另有说明), 将该溶液旋转涂覆到这种预先制造的晶体管基材上, 干燥时产生 100-200 nm 厚的层, 这是通过在烘箱中于 100℃ 下烘焙以完全干燥而获得的(见表格)。粘合剂全部为商品级, 如下所示:

- 1 = 聚碳酸酯 Z20 (ESPRIT CAS # 25135-52-8)
- 2 = 聚-4-甲基苯乙烯 (Aldrich cat. no. 18, 227-3)
- 3 = 聚苯乙烯共- α 甲基苯乙烯 (Aldrich cat. no. 45, 721-3)
- 4 = 聚- α 甲基苯乙烯 (Aldrich, Cat. No. 19, 184-1)
- 5 = KRATON G1701E (聚苯乙烯-(乙烯-丙烯)双嵌段) (Univar)

这种试验结构的优点是, 所有元件都是预形成的, 并且活性有机层可以在单一步骤中应用。因此可以对由不同材料制成的器件进行容易且可靠的比较。对晶体管定义的参数是漏极和源极彼此相对的长度 ($W = 20 \text{ mm}$) 以及它们彼此间的距离 ($L = 10 \text{ }\mu\text{m}$)。

定做的硅基晶体管基材用于试验所有的材料组合物。一般将一重量份有机半导体组合物溶于 99 重量份甲苯或 THF 中。将该溶液旋转涂敷到硅晶片上, 放置干燥 1 分钟。随后在 100℃ 下进一步干燥 20 分钟。之后, 将该器件即可用于电学试验。

施加在晶体管上的电压是相对于源极的电势为基准。就 p 型栅极材料而言, 当对栅极施加负电压时, 正电荷载流子(空穴)累集在半

导体中栅极电介质的对面。（对于 n 通道 FET，则施加正电压）。这被称为累加态。栅极电介质的电容/面积 (C_i) 决定了由此感生的电荷的数量。当对漏极施加负电压 (V_{DS}) 时，累集的载流子产生了源极-漏极电流 (I_{DS})，其主要取决于累集的载流子的密度，并且重要的是取决于它们在源极-漏极通道中的迁移率。几何因数例如漏极和源极结构、尺寸和距离也影响电流。一般在研究器件过程中要扫描栅极和漏极电压的范围。用公式 1 描述了源极-漏极电流。

$$I_{DS} = \frac{\mu W C_i}{L} \left((V_G - V_0) V_{DS} - \frac{V_{DS}^2}{2} \right) + I_{\Omega}, \quad \text{公式1}$$

其中 V_0 是补偿电压， I_{Ω} 是与栅极电压无关的欧姆电流，这是由于材料的电导率有限。其它参数已在上面描述过。

为了进行电学测量，将晶体管样品固定在样品夹中。使用 Karl Suss PH100 小型探头对栅极、漏极和源极进行微探针连接。将这些电极连接到 Hewlett-Packard 4155B 参数分析仪上。将漏极电压设置为 -2V，以 0.5 V 的步长从 +2 V 到 -20 V 扫描栅极电压。当 $|V_G| > |V_{DS}|$ 时，源极-漏极电流随 V_G 线性变化。从而可以由公式 2 给出的 I_{DS} 对 V_G 的斜率计算出场效应迁移率。

$$S = \frac{\mu W C_i V_{DS}}{L} \quad \text{公式2}$$

以下引用的所有场效应迁移率都是由这一方法（除非另有说明）计算出的。使用以下条件确定通态电流 (I_{ON}) 与闭态电流 (I_{OFF}) 的比例。

在 $V_{DS} = -20$ V, $V_G = -20$ V 时 $I_{ON} = I_{DS}$

在 $V_{DS} = -20$ V, $V_G = 0$ V 时 $I_{OFF} = I_{DS}$

对于形成薄膜的有机半导体，可以直接测定场效应迁移率。如果它们不是这样，可以如下估算：形成一系列含不同数量的有机半导体和粘合剂的薄膜，测定每个薄膜的场效应迁移率并且将结果外推至 100 % 有机半导体的组合物。

在表中的三种情况下，使用了如 Dimitrakopoulos 等人在

Synthetic Metals 1998, 47-52 页中所述的测定迁移率的方法。将漏极、源极和栅极与 Hewlett-Packard 4155B 参数分析仪相连。在两种情况下, 将 V_D 保持在 -20V 而从 0 至 -20V 对 V_G 扫描并且再反向扫描, 在第三种情况下将 V_D 保持在 +40V 而从 0 至 +40V 对 V_G 扫描并且再反向扫描。因为 V_D 比 V_G 负性更大, 由于累积层中的交错断裂, I_D 易于饱和 (饱和态), 并且用公式 3 模拟。

$$I_D = \frac{WC_i}{2L} \mu (V_G - V_T)^2 \quad \text{公式 3.}$$

V_T 是阈电压 (参见以上参考文献)。前面已经描述了其它的参数。对于这种情况, 可以使用公式 3 由 $|I_D|^{1/2}$ 对 V_G 的曲线斜率计算出 μ 。

实施例 序号	半导体的化 学式 (s-c)	粘合剂 (b)	wt:wt比例 (s-c:b)	V_G	V_{DS} (V_D)	迁移率	I_{ON}/I_{OFF}
9	12	3	1:1	-20	-20	10^{-4}	5470
10 ⁷	12	3	1:1	-20	-20	10^{-4}	3900
11	12	4	1:1	-7	-2	6×10^{-5}	4340
12	12	5	1:1	-8	-2	6×10^{-5}	100
13	12	4	3.28:1	-6	-2	9×10^{-5}	3700
14	12	4	20:1	-6	-2	2.4×10^{-4}	237
15	13 ²	1	10:1	-6	-2	3.3×10^{-4}	192
16	13 ²	3	50:5.5	-5	-2	5.3×10^{-4}	34.4
17	13 ²	1	1:1	-10	-2	1×10^{-4}	493
18	13 ²	3	15.9:16.7	-5	-2	1.6×10^{-4}	236
19	14	1	43.2:5.6	-10	-2	1.5×10^{-4}	1530
20	14	3	28.2:2.9	-5	-2	3×10^{-4}	148
21	14	1	16:14.5	-10	-2	5.2×10^{-5}	2010
22	14	3	12.5:13.8	-6	-2	1.2×10^{-4}	14700
23 ³	15	2	39.1:4.3	0 to -20 to 0	-20	6×10^{-5}	14000
24	16	3	94.2:5.3	-17	-2	2.6×10^{-5}	7930
25	syntec	2	61.1:5.2	-12	-2	2.4×10^{-5}	32000
26	takasago	3	43.1:4.1	-4	-2	1×10^{-5}	2930
27	17	2	9.2:3.0	-38	-20	1×10^{-4}	7100
28 ⁴	syntec 2	4	9:1	0 to +40 to 0	+40	1.8×10^{-5}	473
29 ⁵	18	3	21.2:6.4	0 to -20 to 0	-20	7×10^{-5}	1.5
30 ⁶	12	4	1:1	-10	-2	5.6×10^{-5}	16400
31	13 & 19 (9:5 wt:wt)	4	(27 & 15): 5.2	-22	-20	8.1×10^{-5}	5900

脚注:

1. 用来沉积的溶剂是 THF
2. M_w 级分 2500
3. 用来测量的方法是 Dimitrakopoulos 描述的方法
4. 用来测量的方法是 Dimitrakopoulos 描述的方法
5. 用来沉积的溶剂是氯苯; 用来测量的方法是 Dimitrakopoulos 描述的方法
6. 用来沉积的溶剂是苯甲醚。通过工业用 drop-on-demand peizoelectric 印刷头将溶液喷墨印刷到预先制造的晶体管基材上。