

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01L 51/40 (2006.01)

H01L 51/30 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03805321.7

[45] 授权公告日 2009年1月28日

[11] 授权公告号 CN 100456518C

[22] 申请日 2003.2.11 [21] 申请号 03805321.7

[30] 优先权

[32] 2002.3.7 [33] US [31] 10/094,007

[86] 国际申请 PCT/US2003/003905 2003.2.11

[87] 国际公布 WO2003/077327 英 2003.9.18

[85] 进入国家阶段日期 2004.9.6

[73] 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 特伦斯·P·史密斯

拉里·D·伯德曼

蒂莫西·D·邓巴

马克·J·佩勒瑞特

汤米·W·凯利 道恩·V·梅耶斯

丹尼斯·E·沃格尔

基姆·M·沃格尔

[56] 参考文献

US6232157B1 2001.5.15

WO01/01502A2 2001.1.4

US4363859A 1982.12.14

JP11-354277A 1999.12.24

DE19815220A1 1999.9.30

DE0034111A1 1981.8.19

US4539061A 1985.9.3

审查员 王琳

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司

代理人 樊卫民 郭国清

权利要求书 3 页 说明书 22 页

[54] 发明名称

有机薄膜晶体管及其制备方法

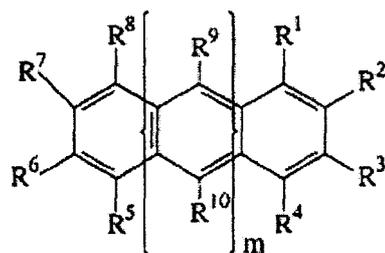
[57] 摘要

本发明提供了一种有机薄膜晶体管，该晶体管包括插入在栅电介质和有机半导体层之间的自组装单层。单层为栅电介质与自组装单层母体反应的产物。半导体层包括选自被至少一个给电子基团、卤原子或它们的组合取代的并苯，或任选地被至少一个给电子基团、卤原子或它们的组合取代的苯并-稠合的并苯或聚苯并-稠合的并苯中的材料。本发明还提供了制造薄膜晶体管的方法和包括薄膜晶体管的集成电路。

1. 一种有机薄膜晶体管，该晶体管包括插入在栅电介质和有机半导体层之间的自组装单层，所述自组装单层为栅电介质与自组装单层母体反应的产物，所述母体包括具有下式的组分：



其中 X 为 H 或 CH_3 ；Y 为直链或支链 $\text{C}_5\text{-C}_{50}$ 脂族或环脂族连接基团，或包括芳族基团和 $\text{C}_3\text{-C}_{44}$ 脂族或环脂族连接基团的直链或支链 $\text{C}_8\text{-C}_{50}$ 基团；Z 选自 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 、 $-\text{OPO}_3\text{H}_2$ 、苯并三唑基($-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3$)、苯并三唑基羰基氧($-\text{OC}(=\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3$)、苯并三唑基氧($-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3$)、苯并三唑基氨基($-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3$)、 $-\text{CONHOH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{COSH}$ 、 $-\text{COSeH}$ 、 $-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ 、 $-\text{SeH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{NC}$ 、 $-\text{SiCl}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{SiCl}_2\text{CH}_3$ 、氨基和氧磷基；n 为 1、2 或 3，条件是：当 Z 为 $-\text{SiCl}(\text{CH}_3)_2$ 或 $-\text{SiCl}_2\text{CH}_3$ 时， $n=1$ ；和其中有机半导体层包括具有下式的半导体：



其中每个 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 基团独立地选自给电子基团、卤原子、氢原子和它们的组合，条件是：不是全部的 $\text{R}^1\text{-R}^8$ 基团都为氢；m 为 1、2、3 或 4；每个 R^9 和 R^{10} 独立地为 H 或独立地选自给电子基团、卤原子、氢原子和它们的组合；并且任何两个相邻 $\text{R}^1\text{-R}^8$ 基团的结合可共同形成五或六碳环脂族基团或芳族基团；

条件是： R^2 与 R^3 以及 R^6 与 R^7 都不形成六元芳环的一部分；和

条件是：当 m 为 1 时， R^9 和 R^{10} 都不形成六元芳环的一部分。

2. 如权利要求 1 所述的有机薄膜晶体管，其中有机半导体层包括选自以下的材料：

- (b) C₁-C₂₄ 烷基、多烷基、烷氧基或多烷氧基取代的蒽，
- (c) C₁-C₂₄ 烷基、多烷基、烷氧基或多烷氧基取代的并四苯，和
- (d) C₁-C₂₄ 烷基、多烷基、烷氧基或多烷氧基取代的并五苯。

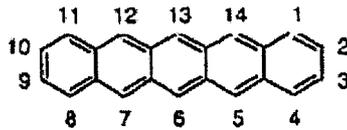
3. 如权利要求 1 所述的有机薄膜晶体管，其中半导体包括选自 1-甲基蒽、2-甲基蒽、1,2-二甲基蒽、2,3-二甲基蒽、2,3,6,7-四甲基蒽、1,2,3,4-四甲基蒽、2-乙基蒽、2,6-二乙基蒽、2-己基蒽、2,6-二己基蒽、1-甲基并四苯、2-甲基并四苯、2,3-二甲基并四苯、2,8-二甲基并四苯、2,3,9,10-四甲基并五苯、2-乙基并四苯、2,8-二乙基并五苯、2,9-二乙基并五苯、2-己基并四苯、2-壬基并四苯、1-甲基并五苯、2-甲基并五苯、2,6-二烷基蒽、2,8-二烷基并四苯、2,3-二烷基并五苯、2,9-二烷基并五苯、2,10-二烷基并五苯、2-乙基并五苯、2,10-二烷氧基并五苯、2,3,9,10-四烷基并五苯、1,4,8,11-四烷氧基并五苯或 1,2,3,4,8,9,10,11-八烷基并五苯、二苯并[de,qr]并四苯、zethrene、二苯并[de,st]并五苯和二苯并[de,uv]并五苯中的材料；其中每个化合物中的所述烷基或烷氧基具有 1 至 24 个碳原子。

4. 如权利要求 1 所述的有机薄膜晶体管，其中所述母体的 Y 选自饱和脂族基团、不饱和脂族基团、饱和环脂族基团、不饱和环脂族基团或它们的组合，其中每个基团都可为直链或支链的。

5. 如权利要求 1 所述的有机薄膜晶体管，其中自组装单层母体包括具有 5 至 50 个碳原子的直链或支链磷酸基烷烃。

6. 如权利要求 1 所述的有机薄膜晶体管，其中有机半导体层包括被至少一个具有 1 至 24 个碳原子的烷基或烷氧基取代的并五苯。

7. 如权利要求 6 所述的有机薄膜晶体管，其中并五苯具有如下结构：



并在 1、2、3、4、8、9、10 和 11 位的一处或多处被取代。

8. 如权利要求 7 所述的有机薄膜晶体管，其中半导体选自：2,3-、2,9-或 2,10-二烷基或二烷氧基取代的并五苯，其中每个烷基或烷氧基独立地具有 1 至 24 个碳原子；或 2,3,9,10-或 1,4,8,11-四烷基或四烷氧基取代的并五苯，其中每个烷基或烷氧基独立地具有 1 至 24 个碳原子。

9. 一种制造有机薄膜晶体管的方法，该方法包括：

- a)提供衬底；
- b)在衬底上提供栅极材料；
- c)在栅极材料上提供栅电介质；
- d)提供与栅电介质相邻的如权利要求 1 所述的自组装单层；
- e)在单层上涂敷如权利要求 1 至 8 中任一项所述的有机半导体层；

和

f)提供与有机半导体层相邻的源极和漏极。

10. 如权利要求 9 所述的方法，其中衬底为柔性的。

有机薄膜晶体管及其制备方法

技术领域

本发明涉及性能改进的有机薄膜晶体管。更具体地说，本发明涉及具有取代并苯半导体和在半导体与栅电介质间具有自组装单层的有机薄膜晶体管。

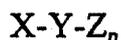
背景技术

对于各种应用如低成本电子设备而言，有机半导体是非常引人关注的。可合成有机物以具有大量器件所必需的电子性能，并且有机物还能被构造以允许低成本轧制处理，这是目前晶体硅微电子器件不能进行的。

有机电子器件的一个关注领域是在有机半导体和另一个器件层之间形成的界面的质量。控制半导体/介质界面的已有努力包括在氧化硅表面上使用六甲基二硅氮烷(HMDS)和硅烷偶联剂。已利用真空中长时间的复合沉积处理，将十八烷基三氯硅烷(OTS)涂覆到热生长的二氧化硅栅电介质材料上，从而影响晶体管性能。在这种处理中使用的材料具有几个缺点，它们包括对气氛中和介质层表面上的水敏感性、由于材料内部的交联与对介质层的键合反应竞争导致的不稳定性，和难于获得可再现的膜性能。EP 1041652 A2 描述了利用几种表面处理为薄膜晶体管(TFT)提高溶液浇注的低聚噻吩在 SiO_x 上的晶体区域大小，但测得的迁移率值一般低于未处理的对照物。

发明概述

简而言之，本发明提供了一种有机薄膜晶体管(OTFT)，该晶体管包括插入在栅电介质和有机半导体层之间的自组装单层，单层为栅电介质与自组装单层母体反应的产物，母体包括具有下式的组分：



其中 X 为 H 或 CH₃;

Y 为直链或支链 C₅-C₅₀ 脂族或环脂族连接基团, 或包括芳族基团和 C₃-C₄₄ 脂族或环脂族连接基团的直链或支链 C₈-C₅₀ 基团;

Z 选自 -PO₃H₂、-OPO₃H₂、苯并三唑基(-C₆H₄N₃)、苯并三唑基羰基氧(-OC(=O)C₆H₄N₃)、苯并三唑基氧(-O-C₆H₄N₃)、苯并三唑基氨基(-NH-C₆H₄N₃)、-CONHOH、-COOH、-OH、-SH、-COSH、-COSeH、-C₅H₄N、-SeH、-SO₃H、-NC、-SiCl(CH₃)₂、-SiCl₂CH₃、氨基和氧磷基; n 为 1、2 或 3, 条件是: 当 Z 为 -SiCl(CH₃)₂ 或 -SiCl₂CH₃ 时, n=1; 并且其中有机半导体层包括选自被至少一个给电子基团、卤原子或它们的组合取代的并苯, 或任选地被至少一个给电子基团、卤原子或它们的组合取代的苯并-稠合的并苯或聚苯并-稠合的并苯中的材料。

本发明还提供了一种有机薄膜晶体管, 该晶体管包括插入在栅电介质和有机半导体层之间的自组装单层, 单层为栅电介质与自组装单层母体反应的产物, 母体包括具有下式的组分:

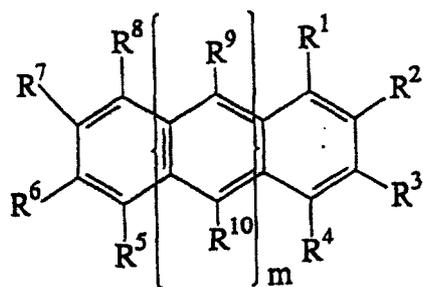


其中 X 为 H 或 CH₃;

Y 为直链或支链 C₅-C₅₀ 脂族或环脂族连接基团, 或包括芳族基团和 C₃-C₄₄ 脂族或环脂族连接基团的直链或支链 C₈-C₅₀ 基团;

Z 选自 -PO₃H₂、-OPO₃H₂、苯并三唑基(-C₆H₄N₃)、苯并三唑基羰基氧(-OC(=O)C₆H₄N₃)、苯并三唑基氧(-O-C₆H₄N₃)、苯并三唑基氨基(-NH-C₆H₄N₃)、-CONHOH、-COOH、-OH、-SH、-COSH、-COSeH、-C₅H₄N、-SeH、-SO₃H、-NC、-SiCl(CH₃)₂、-SiCl₂CH₃、氨基和氧磷基;

n 为 1、2 或 3, 条件是: 当 Z 为 -SiCl(CH₃)₂ 或 -SiCl₂CH₃ 时, n=1; 和其中有机半导体层包括具有下式的半导体:



其中每个 R 基团独立地选自给电子基团、卤原子、氢原子和它们的组合，条件是：不是全部的 R 基团都为氢；m 为 1、2、3 或 4；每个 R⁹ 和 R¹⁰ 独立地为 H 或任何 R 基团；并且任何两个相邻 R 基团的结合可共同形成五或六碳环脂族基团或芳族基团；条件是：R² 与 R³ 以及 R⁶ 与 R⁷ 都不形成六元芳环的一部分；且条件是：当 m 为 1 时，R⁹ 和 R¹⁰ 都不形成六元芳环的一部分。

本文使用的“给电子基团”是指 C₁-C₂₄ 烷基、烷氧基、硫代烷氧基或它们的组合，它们可为取代的或未取代的，对于化学物种而言，“取代的”是指被不会妨碍所需产品或过程的基团取代，例如取代基可为烷基、烷氧基、芳基、苯基、卤(F、Cl、Br、I)等。

各种薄膜晶体管构造方案都是可能的。例如，源极和漏极可靠近栅电介质，有机半导体层在源极和漏极上面，或有机半导体层插入到源极和漏极与栅电介质之间。

另一方面，本发明提供了制造薄膜晶体管的方法，该方法包括以下步骤：提供衬底，在衬底上提供栅极材料，在栅极材料上提供栅电介质，提供靠近栅电介质的自组装单层(SAM)，单层为栅电介质与自组装单层母体反应的产物，在单层上涂敷有机半导体层，并提供靠近有机半导体层的源极和漏极。母体同如上关于有机薄膜晶体管制品所述。有机半导体层也同如上关于有机薄膜晶体管制品所述。还提供了包括有机薄膜晶体管制品的集成电路。

本发明的一个优点是提供具有优于缺乏本发明特征的已知器件的一种或多种改进的有机薄膜晶体管。利用本发明，能获得性能如阈电压、亚阈值斜率、开/关比和载流子迁移率的改进。由本发明提供的器件性能的改进使生产具有更快转换速度和更简单处理条件的更复杂电路成为可能。本发明还使生产其性能类似于具有非常小特征的器件的更大电路元件成为可能。具有较大特征尺寸的器件可较便宜，因为它们不需要昂贵的精密构图过程。

本发明的其它特征和优点将在下面的发明详述和权利要求中变得显而易见。上述公开内容的原理概述不是企图描述每个示例性实施方案或本公开内容的每一种实施。下面的详述更具体地说明了利用本文公开的原理的特定优选实施方案。

发明详述

通常，薄膜晶体管包括栅极、栅极上的栅电介质、靠近栅电介质的源极和漏极，和靠近栅电介质并靠近源极与漏极的半导体层。更具体地，有机薄膜晶体管(OTFT)具有有机半导体层。这种 OTFT 为本领域中已知的，如例如于 2001 年 9 月 6 日提交的共同未决申请 USSN 09/947,845、档案号 56999US002 中所示。

本发明的有机薄膜晶体管还包括插入在栅电介质和有机半导体层之间的自组装单层(SAM)，其中有机半导体包括取代的并苯。

衬底

可使用衬底支撑 OTFT，如在制造、测试、贮存、使用或其组合过程中。栅极和/或栅电介质可为得到的 OTFT 的目的用途提供足够的支撑，从而不需要另外的衬底。例如，掺杂硅可用作栅极并支撑 OTFT。再例如，可选择一种衬底用于测试或筛选各种实施方案，而选择另一种衬底用于商业实施方案。在另一个实施方案中，支撑物可以可分离地粘附或机械地固定到衬底上，例如当需要支撑物用于临时目的时。

例如，柔性聚合物衬底可粘附到硬质玻璃支撑物上，该支撑物能被移除。在一些实施方案中，衬底不为 OTFT 提供任何必需的电功能。这类衬底在本文中被称为“非参与衬底”。

有用的衬底材料可包括有机和/或无机材料。例如，衬底可包括无机玻璃、陶瓷箔、聚合物材料、填充聚合物材料、涂层的金属箔、丙烯酸树脂、环氧化合物、聚酰胺、聚碳酸酯、聚酰亚胺、聚酮、聚(氧-1,4-亚苯基氧-1,4-亚苯基羰基-1,4-亚苯基)(有时称为聚(醚醚酮)或 PEEK)、聚降冰片烯、聚亚苯基氧化物、聚(萘二羧酸亚乙酯)(PEN)、聚(对苯二酸亚乙酯)(PET)、聚(亚苯基硫化物)(PPS)和纤维增强塑料(FRP)，以及它们的组合。

在本发明的一些实施方案中使用柔性衬底。这允许可连续的轧制处理，从而提供优于平板和/或硬质衬底的规模经济性和制造经济性。所选的柔性衬底优选能环绕直径小于约 50cm 的圆筒的圆周而不会变形或断裂。选择的衬底更优选能环绕直径小于约 25cm 的圆筒的圆周而不会使衬底变形或断裂。在一些实施方案中，选择的衬底最优选能环绕直径小于约 10cm、或甚至约 5cm 的圆筒的圆周而不会使衬底变形或断裂。用于使本发明的柔性衬底环绕特定圆筒的力一般很低，例如通过空手，即不借助杠杆、机器、液压装置等。柔性衬底可自身卷起。

栅极

栅极可为任何有用的导电材料。例如，栅极可包括掺杂硅或金属如铝、铬、铜、金、银、镍、钯、铂、钽和钛。也可使用导电聚合物，例如聚苯胺、聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)/聚(苯乙烯磺酸酯)(PEDOT:PSS)。另外，还可使用这些材料的合金、组合物和多层。

在本发明的一些实施方案中，同一材料可提供栅极功能，并且还提供衬底支撑功能。例如，掺杂硅可用作栅极并支撑 OTFT。

栅电介质

在栅极上提供栅电介质，例如通过沉积方法。该栅电介质在 OTFT 器件操作条件下出于器件平衡使栅极电绝缘。因此，栅电介质包括电绝缘材料。栅电介质应具有高于约 2、更优选高于约 5 的介电常数。栅电介质的介电常数也可非常高，例如为 80 至 100 或更高。有用的栅电介质材料可包括例如有机或无机电绝缘材料，或它们的组合。

栅电介质可包括聚合物材料，如聚偏 1,1-二氟乙烯(PVDF)、氰基纤维素、聚酰亚胺、环氧化合物等。在一些实施方案中，无机物覆盖的层构成了另外的聚合物栅电介质的外层。

用于栅电介质的无机材料的一些具体例子包括锶酸盐、钽酸盐、钛酸盐、锆酸盐、氧化铝、氧化硅、氧化钽、氧化钛、氮化硅、钛酸钡、钛酸锶钡、锆钛酸钡、硒化锌和硫化锌。另外，可使用这些材料的合金、组合物和多层用于栅电介质。在这些材料中，氧化铝、氧化硅、氮化硅和硒化锌是优选的。

栅电介质可沉积到 OTFT 中作为隔离层，或形成到栅极上，如通过氧化包括阳极氧化栅极材料形成栅电介质。

源极和漏极

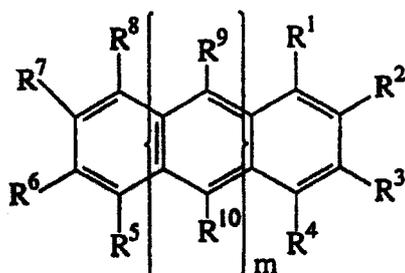
源极和漏极通过栅电介质同栅极分开，而有机半导体层可在源极和漏极的上面或下面。源极和漏极可为任何有用的导电材料。有用的材料包括上述用于栅极的那些以及钡和钙。

可通过任何有用的方式如物理汽相沉积(如热蒸发、溅射)或喷墨印刷提供薄膜电极(如栅极、源极和漏极)。可通过已知的方法如网板法、加成(additive)光刻法、减色(subtractive)光刻法、印刷、微接触印刷和模型涂布完成这些电极的构图。

有机半导体

在本发明的一个实施方案中，有机半导体层包括选自被至少一个给电子基团、卤原子或它们的组合取代的并苯，或任选地被至少一个给电子基团、卤原子或它们的组合取代的苯并-稠合的并苯或聚苯并-稠合的并苯中的材料。给电子基团选自具有 1 至 24 个碳原子的烷基、烷氧基或硫代烷氧基。

在本发明的另一个实施方案中，有机半导体层包括具有下式的半导体：



其中每个 R 基团独立地选自给电子基团、卤原子、氢原子和它们的组合，条件是：不是全部的 R 基团都为氢；m 为 1、2、3 或 4；每个 R⁹ 和 R¹⁰ 独立地为 H 或任何 R 基团；并且任何两个相邻 R 基团的结合可共同形成五或六碳环脂族基团或芳族基团；条件是：R² 与 R³ 以及 R⁶ 与 R⁷ 都不形成六元芳环的一部分；且条件是：当 m 为 1 时，R⁹ 和 R¹⁰ 都不形成六元芳环的一部分。

烷基或聚烷基取代的并苯为本发明中使用的优选种类的有机半导体材料。本文中使用的“聚烷基”、“聚烷氧基”和“聚苯并基”是指多于一个的烷基、烷氧基或苯并基。

苯并-稠合的并苯和聚苯并-稠合的并苯的非限制性例子包括 1,2-苯并蒽(苯并[a]蒽或四苯)、1,2:3,4-二苯并蒽(二苯并[a,c]蒽)、1,2:5,6-

二苯并蒽(二苯并[a,h]蒽)、1,2:7,8-二苯并蒽(二苯并[a,j]蒽)、1,2:3,4:5,6-三苯并蒽(三苯并[a,c,h]蒽)、1,2:3,4:5,6:7,8-四苯并蒽(四苯并[a,c,h,j]蒽)、1,2-苯并并四苯(苯并[a]并四苯)、1,2:3,4-二苯并并四苯(二苯并[a,c]并四苯)、1,2:7,8-二苯并并四苯(二苯并[a,j]并四苯)、1,2:9,10-二苯并并四苯(二苯并[a,l]并四苯)、1,2:3,4:7,8-三苯并并四苯(三苯并[a,c,j]并四苯)、1,2:3,4:7,8:9,10-四苯并并四苯(四苯并[a,c,j,l]并四苯)、1,2-苯并并五苯(苯并[a]并五苯)、1,2:3,4-二苯并并五苯(二苯并[a,c]并五苯)、1,2:8,9-二苯并并五苯(二苯并[a,l]并五苯)、1,2:10,11-二苯并并五苯(二苯并[a,n]并五苯)、1,2:3,4:8,9:10,11-四苯并并五苯(四苯并[a,c,l,n]并五苯)、1,2-苯并并六苯(苯并[a]并六苯), 和它们的取代衍生物。其它例子包括苯并基团与并苯的两个环连接的苯并并苯, 如二苯并[de,qr]并四苯(二苯并[de,qr]并四苯或蔡并[2,3-e]芘)、zethrene(二苯并[de,mn]并四苯)、二苯并[de,st]并五苯和二苯并[de,uv]并五苯。在上述罗列中, 在给出常用名后在括号内给出替换名或化学文摘服务社(CAS)名。

这类并苯可被如至少一个烷基取代。烷基的优选但非限制性例子为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、正戊基、正己基、正庚基、2-甲基己基、2-乙基己基、正辛基、正壬基、正癸基、正十二烷基、正十八烷基和 3,5,5-三甲基己基。

本发明中使用的烷基取代的并苯的例子包括但不限于下面这些:
1-甲基蒽、2-甲基蒽、1,2-二甲基蒽、2,3-二甲基蒽、2,3,6,7-四甲基蒽、1,2,3,4-四甲基蒽、2-乙基蒽、2,6-二乙基蒽、2-己基蒽、2,6-二己基蒽、1-甲基并四苯、2-甲基并四苯、2,3-二甲基并四苯、2,8-二甲基并四苯、2,3,9,10-四甲基并五苯、2-乙基并四苯、2,8-二乙基并五苯、2,9-二乙基并五苯、2-己基并四苯、2-壬基并四苯、1-甲基并五苯、2-甲基并五苯、2,3-二烷基并五苯、2,9-二烷基并五苯和 2,10-二烷基并五苯(如 2,3-二甲基并五苯、2,9-二甲基并五苯、2,10-二甲基并五苯)、2-乙基并五苯、2,10-二烷氧基并五苯、2,3,9,10-四烷基并五苯、1,4,8,11-四烷氧基并五苯和 1,2,3,4,8,9,10,11-八烷基并五苯, 其中上述每个式中的烷基或

烷氧基具有 1 至 24 个碳原子。优选的二烷基并苯包括 2,6-二烷基萘、2,8-二烷基并四苯和 2,9-二烷基并五苯。

可通过任何已知方法制备烷基取代的并苯。例如，在 E. Clar, Polycyclic Hydrocarbons, Volume 1, Academic Press(London and New York)and Springer-Verlag(Berlin, Gottingen and Heidelberg), 1964, 第 298-299 页的表 XXIV 中描述了多种甲基取代的萘。可利用同一参考文献中表 XXIV 中描述类似方法制备其它烷基萘。

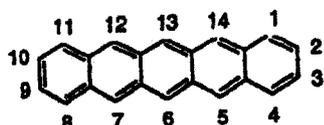
也可通过任何已知的方法制备取代的并四苯，包括例如下面的反应顺序：1)萘-2,3-二羧酸酐和苯衍生物的缩合，2)脱水形成相应的并四苯-5,12-醌，3)还原醌得到相应的并四苯衍生物。这类方法在例如 Waldmann, H. 和 Mathiowetz, H. , Ber. Dtsch. Chem. Ges. 64, 1713(1931)、Weizmann, C. , Haskelberg, L. 和 Berlin, T. ,J. Chem. Soc.398(1939); Waldemann, H.和 Plak,G. , J. Prakt. Chem.(2)150, 113, 121(1938)中有描述。合成并四苯的烷基同系物的其它例子包括：2-甲基并四苯(Coulson, E. A. ,J. Chem. Soc.1406(1934))、5-甲基并四苯(Clar, E.和 Wright, J. W. ,Nature, Lond. 63, 921(1949))、2-异丙基并四苯(Cook, J.W. , J. Chem. Soc.1412(1934))、1,6-二甲基并四苯(Fieser, L. F.和 Hershberg, E. B. J.Amer.Chem.Soc.62, 49(1940))、2,8-二甲基并四苯(Fieser, L. F.和 Hershberg, E. B. J. Amer. Chem. Soc. 62, 49(1940)和 Coulson, E. A. ,J. Chem. Soc. 1406(1934))、2,9-二甲基并四苯(Coulson, E. A. ,J. Chem. Soc. 1406(1934))以及 5,12-二甲基并四苯(Wolf, J. ,J. Chem. Soc. 75, 2673(1953))。

在本发明中用作有机半导体的取代并五苯化合物包括具有选自给电子取代基(如烷基、烷氧基、硫代烷氧基)、卤取代基和它们的组合中的至少一个取代基的化合物。有用的取代并五苯包括但不限于 2,9-二烷基并五苯和 2,10-二烷基并五苯、2,10-二烷氧基并五苯、2,3,9,10-四烷基并五苯和 1,4,8,11-四烷氧基并五苯，其中上述分子式中的每个

烷基或烷氧基都具有 1 至 24 个碳原子。这类取代并五苯在 2001 年 9 月 26 日提交的共同未决申请 USSN 09/966,954, 档案号 57087US002 和 USSN 09/966,961, 档案号 57088US002 中有描述。

苯并稠合的和聚苯并稠合的并苯的更多细节可在现有技术例如在 Sander 和 Wise 的 NIST Special Publication 922 “Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Structure Index”, U.S.Govt.Printing Office(1997)中找到。

本文使用的用于并五苯的编号顺序用下面所示结构说明：



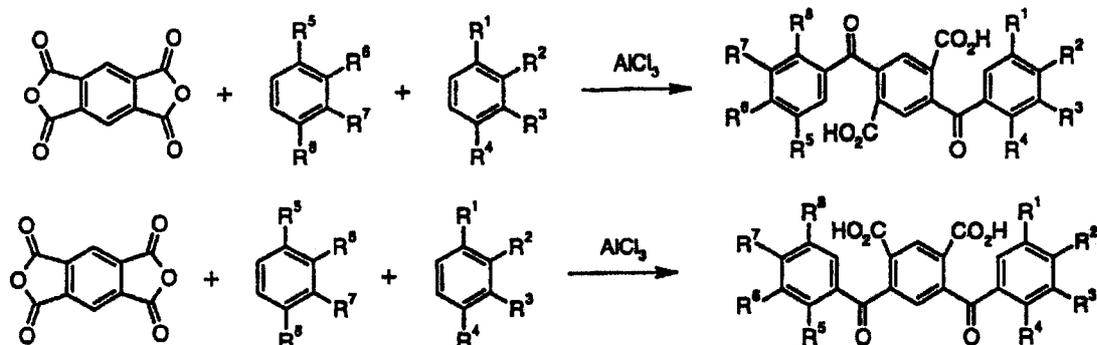
在这类化合物上取代基的位置通常参考取代基键合的碳原子的编号来指定。如果显示没有取代基，则每个编号的碳原子上键合有一个氢原子。

可通过包括以下步骤的方法制备本发明中使用的取代并五苯半导体：(1)在路易斯酸(如 AlCl_3)存在的情况下，混合至少一种取代苯(更具体地说，具有与氢键合的至少两个相邻环碳原子的至少一种一、二、三或四取代苯)和苯均四酸二酐(或其衍生物)，通过弗瑞德-克来福特(Friedel-Crafts)反应形成取代的双(苯甲酰)苯二甲酸；(2)还原取代的双(苯甲酰)苯二甲酸，得到相应的取代的双(苄基)苯二甲酸；(3)环化取代的双(苄基)苯二甲酸，得到相应的取代并五苯二酮；(4)还原取代的并五苯二酮，得到相应的取代并五苯二醇；和(5)使取代并五苯二醇脱水形成相应的取代并五苯。本文使用的术语“苯二甲酸”是指对苯二甲酸(1,4-苯二羧酸)、间苯二甲酸(1,3-苯二羧酸)和它们的混合物。

混合至少一种取代苯与苯均四酸二酐(苯-1,2,4,5-四羧酸二酐)或其衍生物(如 2,5-双(氯代羰基)对苯二酸二甲酯)形成取代双(苯甲酰)苯二

甲酸的步骤可用下面的总示意图来表示:

反应示意图 A



其中每个 R(也就是基团 R¹ 到 R⁸ 中的每一个)独立地选自给电子基团、卤原子、氢原子和它们的组合。优选地, 每个 R 独立地选自烷基、烷氧基、硫代烷氧基、卤原子、氢原子和它们的组合。更优选地, 每个 R 独立地选自烷基、烷氧基、氢原子和它们的组合。甚至更优选地, 每个 R 独立地选自烷基或氢原子。最优选地, 每个 R 独立地为甲基、正己基、正壬基、正十二烷基、正十八烷基、仲丁基、3,5,5-三甲基己基、2-乙基己基或氢原子。优选地, R² 和 R⁶(或 R² 和 R⁷)为不同于氢的部分, 而氢构成了 R 基团的剩余部分。另外, 对于取代双(苯甲酰)对苯二酸, R² 和 R⁶ 优选为不同于氢的部分, 对于取代双(苯甲酰)间苯二酸, R² 和 R⁷ 优选为不同于氢的部分。

这种类型的反应(亲电子芳族取代反应)是已知的, 并在例如以下文献中有描述: Diesbach 和 Schmidt 的 *Helv.Chim.Acta* **7**, 648(1924); Mills 和 Mills 的 *J.Chem.Soc.* **101**, 2200(1912); Philippi 的 *Monatshefte fuer Chemie* **32**, 634(1911); Philippi 和 Seka 的 *Monatshefte fuer Chemie* **43**, 615(1922); Philippi 和 Auslaender 的 *Monatshefte fuer Chemie* **42**, 1(1921); Machek 的 *Monatshefte fuer Chemie* **56**, 130(1930)。优选地, 在惰性溶剂和胺碱存在的情况下进行反应, 以便保持反应混合物流动性, 并降低反应过程中芳环上的取代基重排数量。有用的惰性溶剂的例子包括 1,2-二氯乙烷、二氯苯、二氯甲烷、二硫化碳、硝基苯和硝

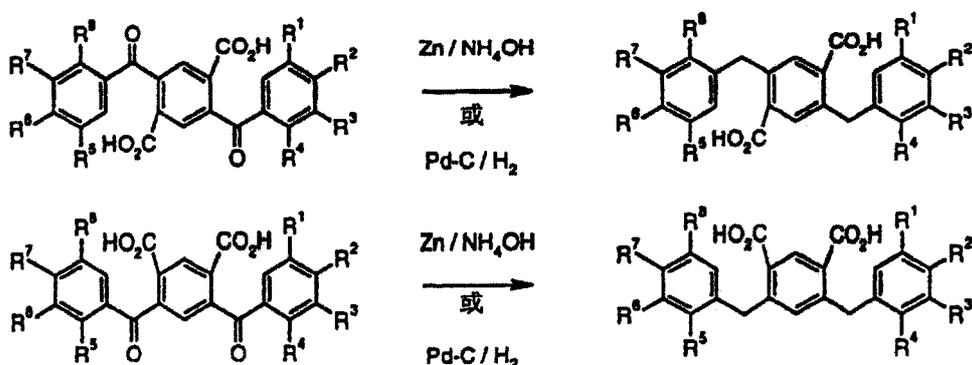
基甲烷。有用的胺碱的例子包括叔胺如三乙胺、二异丙基乙胺和 1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷(DABCO)。如果需要,可搅拌和/或加热反应混合物。

可用于制备取代双(苯甲酰)苯二甲酸的取代苯的代表性例子包括一和二烷氧基苯;一和二硫代烷氧基苯;一和二卤苯;和一、二、三和四烷基苯(例如甲苯、己苯、壬苯、十二苯、仲丁苯、对二甲苯、1,2,3,4-四氢萘、3,5,5-三甲基己苯、2-乙基己苯和 1,2,3,4-四甲基苯)。

或者,可通过苯均四酸二酐或其衍生物与取代的芳族有机金属反应物(例如芳基卤化镁或芳基锂化合物)反应制备取代的双(苯甲酰)苯二甲酸。

可通过现有技术中已知的还原方法将得到的取代的双(苯甲酰)苯二甲酸还原成相应的取代的双(苄基)苯二甲酸。例如,可在例如约 2 至 3 个大气压下,通过使用锌和含水氢氧化铵(优选借助搅拌)或使用例如钯/碳或铂/碳进行催化氢化来实现还原(优选通过催化氢化;更优选通过使用钯/碳的催化氢化),例如下面所示:

反应示意图 B



其中每个 R(也就是基团 R¹ 到 R⁸ 中的每一个)如上述示意图 A 所定义。如果需要,可在进行还原反应前通过现有技术中常用的方法(例如通过重结晶、研磨或色谱法)从取代的双(苯甲酰)间苯二酸中分离出取代的

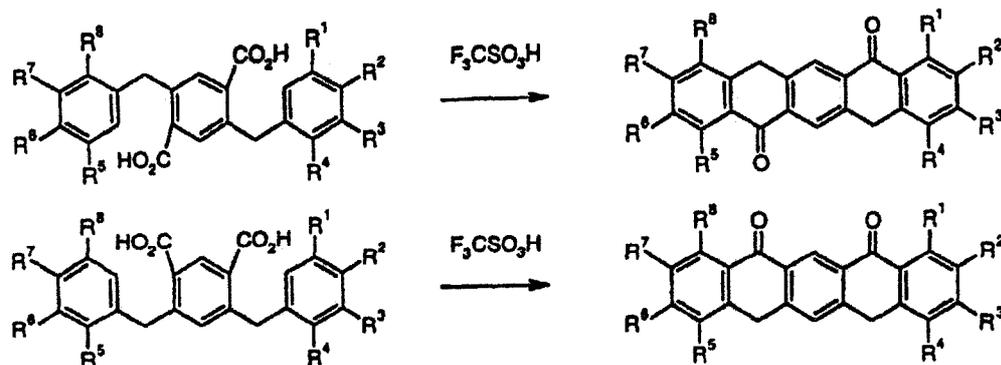
双(苯甲酰)对苯二酸(或者,可在以后分离得到的取代双(苄基)苯二甲酸异构体)。

可通过取代的双(苄基)苯二甲酸的分子内弗瑞德-克来福特结晶实现该方法的结晶步骤,以形成相应的取代并五苯二酮(取代的 7,14-二氢并五苯-5,12-二酮和取代的并五苯-5,7(12H,14H)-二酮;后文中称为“5,12-二酮”和“5,7-二酮”)。

利用酸催化的弗瑞德-克来福特结晶形成环酮,这是文献中所熟知的,并在例如 Premasagar 等人的 *J.Org.Chem.*, 46(14), 2974(1981)、Allen 等人的 *Tetrahedron*, 33(16), 2083(1977) 和 Hulin 等人的 *J.Org.Chem.*, 49, 207(1984) 中有描述。通常在强酸如浓硫酸、发烟硫酸、多磷酸或无水氢氟酸的存在下于约 0°C 至 100°C 下进行这些反应。例如,未取代的双(苯甲酰)苯二甲酸与浓硫酸一起被加热至 100°C 几小时后,会形成相应的四酮。

但是,取代的双(苯甲酰)苯二甲酸和取代的双(苄基)苯二甲酸在这些条件下通常都不起反应。通常似乎用这类反应一般使用的强酸不能容易地实现这些取代化合物的分子内弗瑞德-克来福特结晶。但是,已发现可使用包括三氟甲磺酸的酸组合物实现取代双(苄基)苯二甲酸的弗瑞德-克来福特结晶以形成相应的取代并五苯二酮,例如下面所示:

反应示意图 C

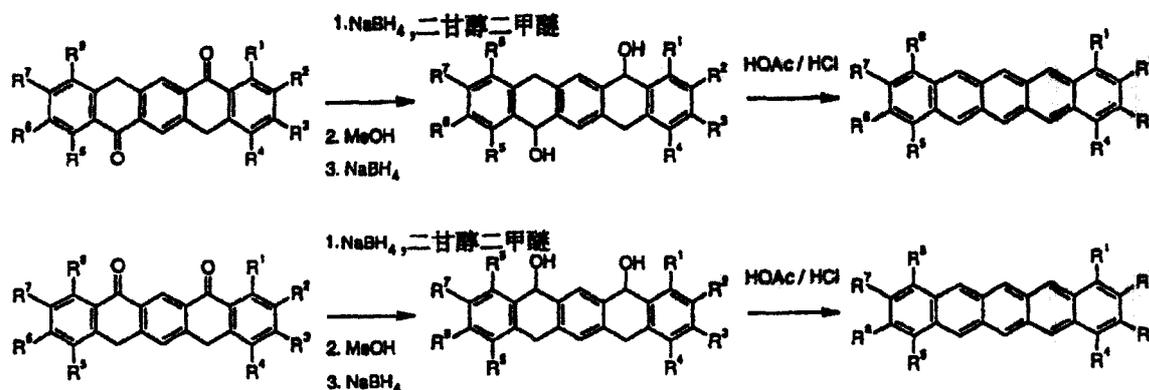


其中每个 R(也就是基团 R¹ 到 R⁸ 中的每一个)如上述分子式 II 所定义, 需要说明的是, 对于取代的 5,12-二酮, 优选 R² 和 R⁶ 为不同于氢的部分(对于取代的 5,7-二酮, R² 和 R⁷ 为不同于氢的部分)。

可在室温下进行结晶反应, 或任选地在高温(例如在约 20°C 至 60°C 范围内的温度)下进行, 并优选搅拌反应混合物。可单独使用三氟甲磺酸, 或将其与例如三氟乙酸或分子量比三氟甲磺酸高的全氟链烷磺酸、或不与三氟甲磺酸反应的中性溶剂(例如烃类溶剂、氯化溶剂如二氯甲烷或氟化溶剂)或路易斯酸(例如五氟化铯)组合使用。

可将得到的取代并五苯二酮还原并脱水, 得到相应的取代并五苯。通常可通过例如硼氢化钠还原过程得到良好的产率, 例如下面所示:

反应示意图 D



其中每个 R(也就是基团 R¹ 到 R⁸ 中的每一个)如上述反应示意图 C 所定义。

用硼氢化钠在溶剂如醇或醚(优选二甘醇二甲醚)或其组合中处理二酮, 优选接着加入甲醇然后用另外的硼氢化钠处理, 得到相应的取代二酮。然后可通过用酸(例如盐酸)使二酮脱水成取代的并五苯, 优选应用加热(例如加热至约 50°C 至 60°C)并搅拌。合适的酸包括例如乙酸、磷酸、盐酸、硫酸、氢碘酸、氢溴酸、三氟乙酸和三氟甲磺酸。任选地, 可首先用弱酸如乙酸处理二酮, 然后用强酸如盐酸处理。

可通过任何已知的方法制备苯并并苯，例如 E.Clar, Polycyclic Hydrocarbons, Vol.1, Academic Press(London and New York)和 Springer-Verlag(Berlin, Gottingen and Heidelberg), 1964 中描述的，其在第 436-446 页描述了 1,2-苯并并五苯和 1,2:3,4-二苯并并五苯。

如果需要，可通过标准方法如重结晶、升华、研磨、连续萃取、色谱法或它们的组合将得到的取代并苯纯化一次或多次。可通过升华实现纯化，例如在减压和连续氮气流下使用 3 段炉(如 Thermolyne 79500 管式炉，获自 Barnstead Thermolyne, Dubuque, Iowa)。

可通过任何有用的方式例如汽相沉积、旋涂和印刷技术(包括转印)在本发明的 OTFT 中提供有机半导体层。

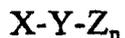
自组装单层

自组装单层(SAM)被插入在栅电介质和有机半导体层之间。单层为栅电介质与自组装单层母体反应的产物。

自组装单层母体提供了在目标表面上形成自组装层(典型地为单层)的分子。通常通过在自组装母体的稀释溶液中涂覆相关的衬底或暴露于含有母体的汽相中并进行层形成过程，从而制备自组装薄层。母体分子利用附着到电介质表面的反应基团在衬底上形成分子层。一旦层形成，它就不会再溶解到先前将其沉积出来的溶剂中。

通常，能形成与单层形成无关的交联且该交联可能会与栅电介质的吸附或键合反应竞争的材料如三官能硅烷不是本发明单层母体所需要的。但是，可使用其官能团能有效键合到栅电介质并且其它基团可在 SAM 形成后形成交联的材料。

单层母体包括具有下式的组分：



其中 X 为 H 或 CH₃;

Y 为直链或支链 C₅-C₅₀ 脂族或环脂族连接基团, 或包括芳族基团和 C₃-C₄₄ 脂族或环脂族连接基团的直链或支链 C₈-C₅₀ 基团;

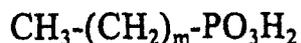
Z 选自 -PO₃H₂、-OPO₃H₂、苯并三唑基(-C₆H₄N₃)、苯并三唑基羰基氧(-OC(=O)C₆H₄N₃)、苯并三唑基氧(-O-C₆H₄N₃)、苯并三唑基氨基(-NH-C₆H₄N₃)、-CONHOH、-COOH、-OH、-SH、-COSH、-COSeH、-C₅H₄N、-SeH、-SO₃H、异腈基(-NC)、氯二甲基甲硅烷基(-SiCl(CH₃)₂)、二氯甲基甲硅烷基(-SiCl₂CH₃)、氨基和氧磷基;

和 n 为 1、2 或 3, 条件是: 当 Z 为 -SiCl(CH₃)₂ 或 -SiCl₂CH₃ 时, n=1。

本文中, 在任何栅电介质和自组装单层母体内的官能团之间的反应优选为键合相互作用(例如共价相互作用或离子相互作用)。本文中, 自组装单层是指数量级为约 5 埃(Å)至约 30Å 厚的单分子层。

在优选实施方案中, Y 可为饱和脂族基团、不饱和脂族基团、饱和和环脂族基团、不饱和环脂族基团或它们的组合, 其中每个基团都可为直链或支链的。

单层母体可包括具有 5 至 50 个、更优选 6 至 24 个碳原子的直链或支链磷酰基烷烃。单层母体可包括具有下式的组分:



其中 m 为 4 至 21 的整数。

单层母体的具体例子包括 1-磷酰基辛烷、1-磷酰基己烷、1-磷酰基十六烷和 1-磷酰基-3,7,11,15-四甲基十六烷。

在实施本发明时使用的一类支链烃类单层母体的一种为 1-磷酰基-3,7,11,15-四甲基十六烷。这类母体的其它成员包括 1-磷酰基-2-乙基己烷、1-磷酰基-2,4,4-三甲基戊烷和 1-磷酰基-3,5,5-三甲基己烷。可由

市售烯丙基醇母体通过还原烯烃双键，将醇转化为相应的溴化物，然后再将溴化物转化为相应的膦酸来制备 1-膦酰基-3,7,11,15-四甲基十六烷。更具体地说，可通过将 3,7,11,15-四甲基-2-十六碳烯-1-醇还原成 3,7,11,15-四甲基-1-十六醇，将 3,7,11,15-四甲基-1-十六醇转化成 1-溴-3,7,11,15-四甲基十六烷，然后将 1-溴-3,7,11,15-四甲基十六烷转化成 1-膦酰基-3,7,11,15-四甲基十六烷来得到 1-膦酰基-3,7,11,15-四甲基十六烷。使用本领域那些技术人员熟悉的材料和方法实现这些合成转化。也可使用不同于 3,7,11,15-四甲基-2-十六碳烯-1-醇的原料和不同于上述顺序的独特反应顺序合成 1-膦酰基-3,7,11,15-四甲基十六烷，以及这类支链烃单层母体的其它成员，具体举例说明的单层母体和制备方法都不应被认为有过多限制。

可通过任何已知的方法在栅电介质上提供自组装单层母体。例如，可通过下述方法如喷涂、旋涂、浸涂、凹版涂布、微接触印刷、喷墨印刷、冲压、转印和汽相沉积提供母体。允许自组装单层母体与栅电介质表面接触。相互作用或反应可能是瞬时的，或可能需要时间，在这种情况下，提高温度能减少所需的时间。当在栅电介质层上提供自组装单层母体的溶液时，通过与相关材料相容的方法例如加热除去溶剂。一般在沉积有机半导体前清洗去任何过量的单层母体。在优选实施方案中，通过基本由涂覆母体、加热和清洗组成的步骤，无需进一步处理就可提供 SAM。

在一个实施方案中，在提供单层母体前，在靠近栅电介质处提供源极和漏极。然后，提供单层母体。在完成自组装单层后，在源极和漏极上面以及在靠近栅电介质的自组装单层上面提供有机半导体层。

本发明的有机薄膜晶体管(OTFT)具有超过已知有机薄膜晶体管的一个或多个优点。这些优点是明显的，例如在载流子迁移率方面。本发明提供了其载流子迁移率比不是根据本发明制造因而没有创造性自组装单层但其余所有构造特征都类似的对比 OTFT 好的 OTFT。本发

明的 OTFT 优选具有比在所有方面类似但没有本发明 SAM 的对比 OTFT 的载流子迁移率好至少约 25%、更优选至少约 50%、在一些实施方案中至少约 100%的载流子迁移率。在保持其它 OTFT 性能在所需范围内的同时，提供了这种载流子迁移率的提高。例如，在提供约 25 和 -25V 之间的阈电压、低于约 10V/10(绝对值)的亚阈值斜率和至少约 10^4 的开/关比的同时，得到上述提高。

更具体地说，在包括取代并五苯作为有机半导体的实施方案中，本发明提供了其载流子迁移率为至少约 $0.2\text{cm}^2/\text{Vs}$ 、更优选至少 $0.5\text{cm}^2/\text{Vs}$ 、甚至更优选至少约 $1.0\text{cm}^2/\text{Vs}$ 的 OTFT。在本发明的某些实施方案中，载流子迁移率超过 $2.0\text{cm}^2/\text{Vs}$ 。

本发明的一个实施方案提供了其阈电压在约 -25 和 25V 之间、优选在约 0 和 -10V 之间、更优选在约 0 和 -5V 之间的 p 型半导体 OTFT。

本发明提供了其亚阈值斜率低于约 10V/10(绝对值)、优选低于约 5V/10(绝对值)、更优选低于约 2V/10(绝对值)的 OTFT。本发明提供了开/关比为至少约 10^4 、优选至少约 10^5 、更优选至少约 5×10^5 、甚至更优选至少约 10^6 的 OTFT。

这些性能的各种组合都是可能的。例如，在本发明的一个实施方案中，p 型半导体 OTFT 具有至少约 $1\text{cm}^2/\text{Vs}$ 的载流子迁移率、负阈电压、低于约 5V/10 的亚阈值斜率和至少约 10^5 的开/关比。

制造 OTFT 的方法

本发明还提供了制造薄膜晶体管的方法，该方法包括以下步骤：
(a)提供衬底；(b)在衬底上提供栅极材料；(c)在栅极材料上提供栅电介质；(d)提供靠近栅电介质的自组装单层(SAM)，该单层为栅电介质与自组装单层母体反应的产物，母体包括具有如上所述的具有式 $X-Y-Z_n$ 的组分；(e)在单层上涂敷如上所述有机半导体层；和(f)提供靠近有机

半导体层的源极和漏极。

可在源极和漏极上面或下面提供有机半导体层，如上面关于薄膜晶体管制品所述。本发明还提供了包括多个利用上述方法制造的 OTFT 的集成电路。

本发明还提供了制造集成电路的方法，该方法包括提供如上所述的多个 OTFT。因此，本发明体现在包括一个或多个所述 OTFT 的制品中。这类制品包括例如射频识别标签、有源矩阵显示器底板、智能卡、存储器等。在包含本发明的 OTFT 的器件中，通过本领域中已知的方式有效地连接这类 OTFT。

可在低于约 450°C、优选低于约 250°C、更优选低于约 150°C、甚至更优选低于约 70°C、或甚至在室温(约 25°C)附近的最大衬底温度下实施制造本发明的薄膜晶体管或集成电路的整个过程。温度选择通常取决于衬底和本领域中已知的处理参数，只要具有本文中包含的本发明的知识即可。这些温度大大低于常规的集成电路和半导体处理温度，这使得能使用大量相对廉价的衬底中的任意一种，如柔性聚合物衬底。因此，本发明能生产相对廉价的包含性能显著提高的有机薄膜晶体管的集成电路。

本发明的目的和优点将通过以下实施例进一步阐述，但这些实施例中提到的具体材料和量以及其它条件和细节不应认为是过多限制本发明。

实施例

测试方法

A. 膜厚度

利用单波长椭圆对称法得到表面处理有机膜厚度的估计值。使用 Gaertner Dual Mode Automatic Ellipsometer, 型号 L116A(Gaertner Co.,

Skokie, IL)在 70° 入射角和 632.8nm 波长下由清洁衬底得到衬底 Psi 和 Delta 值(Ψ_s 和 Δ_s)。将膜涂敷到衬底上, 并测量膜值(Ψ_f 和 Δ_f)。

使用椭圆对称法建模软件 WVASE32(得自 J.A.Woollam, Inc., Lincoln, NE)构建由 Si、 10\AA SiO_2 和 1500\AA Al_2O_3 组成的光学模型, 其中 1500\AA Al_2O_3 在 10\AA SiO_2 上, 10\AA SiO_2 在 Si 上。使用 SiO_2 和 Si 层的典型光学常数(软件中包括)。拟合中的可变变量为 Al_2O_3 的厚度(d) 和折射率(n)。使用 1500\AA 和 $n=1.77$ 的初值。典型的最终拟合值在 1400\AA 和 1700\AA 之间, n 在 1.56 和 1.60 之间。

一旦 Ψ_s 和 Δ_s 适合, 然后就固定可变变量($d_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 和 $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$)。在光学模型的空气和电介质层之间加入有机层。该层具有可变的厚度, 但其折射率固定在 1.46。然后改变有机层厚度以获得最合适的 Ψ_f 和 Δ_f 。记录该有机层厚度作为自组装单层的厚度。

更多的信息参见 Laibinis 等人的“Comparison of the structures and wetting properties of self-assembled monolayers of normal-alkanethiols on the coinage metal surface, Cu, Ag, Au”, J.Am.Chem.Soc., 第 113 卷, 第 7152-7167 页, 1991。

B. 薄膜晶体管性能

利用本领域中已知的技术在室温下和空气中测试晶体管性能, 例如 S.M.Sze, Physics of Semiconductor Devices, 第 442 页, John Wiley & Sons, New York, 1981 中所示。使用半导体参数分析仪(型号 4145A, 得自 Hewlett-Packard, San Jose, CA)得到下面结果。

用漏电流(I_d)的平方根对栅-源偏压(V_g)作图, 对于-40V 的恒定源-漏偏压(V_d), 栅-源偏压为+10V 到-40V, 使用栅电介质的比电容、沟道宽度和沟道长度由曲线的直线部分计算饱和场效应迁移率。取该拟合直线的 x-轴外推值作为阈电压(V_t)。另外, 以 I_d 对 V_g 作图得到一条

曲线，其中沿包含 V_1 的曲线部分绘制拟合直线。该线斜率的倒数为亚阈值斜率(S)。开/关比被视为 I_d-V_g 曲线的最小电流值和最大电流值之间的差值。

材料

单层母体

自组装单层母体 1-磷酸基十六烷($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{15}-\text{PO}_3\text{H}_2$)为 Oryza Laboratories, Chelmsford, MA 的市售产品。

这样得到的磷酸含有残余的乙酯，因而通过在 100°C 盐酸水溶液中水解残余的酯，然后使用本领域那些技术人员已知的方法从庚烷中重结晶磷酸来纯化材料。

有机半导体

按照于 2001 年 9 月 27 日提交的 U.S.S.N.09/966,961 所述制备 2,9-二甲基并五苯，并在最大温度为 300°C 和压力为约 0.67MPa 的梯度炉中于流动气体(含 4vol% 氢气的氮气， $30\text{-}35\text{cm}^3/\text{s}$)中进一步纯化。收集升华的材料，无需进一步纯化就可使用。

衬底

从 Silicon Valley Microelectronics, San Jose, California 获得单晶 $\langle 100 \rangle$ 取向硅片，通过化学汽相沉积法在每个硅片前表面上沉积 1500 \AA 的氧化铝层，并在每个硅片的后表面上汽相沉积 5000 \AA 的铝金属层。当用这种衬底材料制备有机薄膜晶体管时，将被铝覆盖的掺杂硅片用作栅极，氧化铝用作栅电介质。

实施例 1 和比较实施例 C1

在 UV/臭氧室(自建，短波 UV)中暴露 5 分钟以清洗如上所述的硅片衬底。然后旋涂 0.1wt% 母体的无水酒精溶液，在 300rpm 持续 5 秒，然后在 2000rpm 下持续 15 秒，从而将单层母体(1-磷酸基十六烷)

涂敷到衬底的氧化铝表面上。然后将涂敷的衬底在真空电热板上于 150 °C 下加热 3 分钟，在新鲜乙醇中清洗，并在氮气流中干燥。结果在衬底氧化铝层上得到厚度为 19Å(按上述测定)的自组装单层。按以下步骤制备没有单层的对比衬底：用丙酮、甲醇、2-丙醇和水连续清洗来处理上述硅片衬底，在氮气流中干燥，在 100°C 的电热板上焙烧 3 分钟，并在小室(自建，短波 UV)中暴露于 UV/臭氧下 15 分钟。

通过在真空(大约 1.33×10^{-4} Pa，源温度为约 285-300°C)中热蒸发将纯化的 2,9-二甲基并五苯沉积到上述制备的自组装单层表面上和对比衬底的氧化铝表面上，沉积速度为 0.5 Å/s，达到厚度为 600 Å，用石英晶体微量天平测定。然后通过网板法将金源极和金漏极沉积到通过真空热蒸发得到的 2,9-二甲基并五苯层上。按照这种方式制备了几百个没有自组装单层(比较实施例 C1)和有自组装单层的有机薄膜晶体管(OTFT)，沟道长度为 30-70 μm，沟道宽度为 1000 μm。

按如上所述测试 6 个有自组装单层的 OTFT 和 4 个没有单层的 OTFT 的代表性样品的器件性能。平均结果列于下面表 1。

表 1. OTFT 性能

实施例	迁移率 (cm^2/Vs)	阈值电压 (V)	亚阈值斜率 (V/10)	开/关电流比
1	2.48	-3.80	1.92	1.97×10^6
C1	1.11	-3.55	1.23	1.31×10^6

表 1 中的结果表明，与没有单层的 OTFT 相比(比较实施例 C1)，自组装单层的存在及其表面上形成的 2,9-二甲基并五苯层显著提高了所得 OTFT 的载流子迁移率。

对本领域那些技术人员来说，在不脱离本发明范围和原理的情况下，对本发明的各种修改和变化都是显而易见的，应理解本发明不应过度限于上文中阐述的示例性实施方案。