(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102027611 B
(45)授权公告日 2013.03.06

(21)申请号 200980111980.X

(22)申请日 2009.03.17

(30)优先权数据
12/101,179 2008.04.11 US

(85)PCT申请进入国家阶段日
2010.09.30

(86)PCT申请的申请数据
PCT/US2009/001680 2009.03.17

(87)PCT申请的公布数据
WO2009/126203 EN 2009.10.15

(73)专利权人 伊斯曼柯达公司
地址 美国纽约州

(72)发明人 D·舒克拉 T·R·韦尔特

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 韦欣华 艾尼瓦尔

(51)Int.Cl.
H01L 51/05(2006.01)
C07D 471/06(2006.01)

(56)对比文件
WO 2007/061614 A1,2007.05.31, 全文.
JP 特开 2006-45165 A,2006.02.16, 全文.
US 2007/0116895 A1,2007.05.24, 全文.

审查员 陈凯

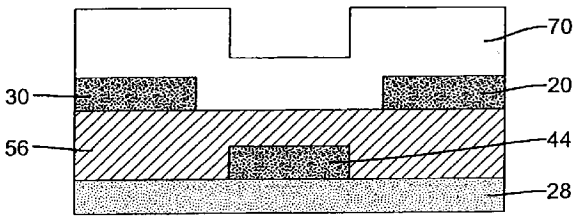
权利要求书 3 页 说明书 25 页 附图 1 页

(54)发明名称

薄膜晶体管的N-型半导体材料

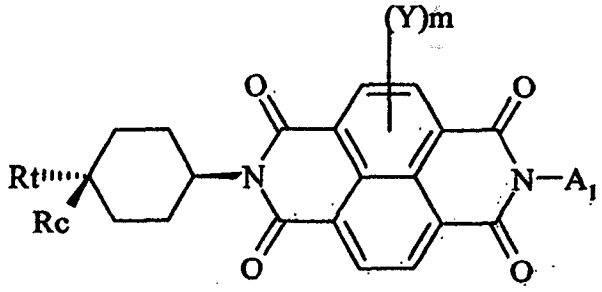
(57)摘要

一种薄膜晶体管,包括有机半导体层,其包括N,N'-1,4,5,8-萘四羧酸二酰亚胺,所述化合物具有至少一个环烷基基团,所述基团在其4-位有氟化的取代基,所述取代基在环烷基基团的反式构型中采取平伏取向而在环烷基基团的顺式构型中采取直立取向。所述晶体管可以是场效应晶体管,具有电介质层,栅电极,源电极和漏电极。栅电极和有机半导体材料的薄膜均接触电介质层,源电极和漏电极均接触所述有机半导体材料的薄膜。



CN 102027611 B

1. 在薄膜晶体管中的有机半导体材料薄膜，所述有机半导体材料包括具有至少一个环烷基基团的 N，N'-1,4,5,8- 萘四羧酸二酰亚胺，所述环烷基基团在其 4- 位具有至少一个包含一个或多个氟原子的氟化取代基，其中 N,N'-1,4,5,8- 萘四羧酸二酰亚胺用下列通式 I 代表：



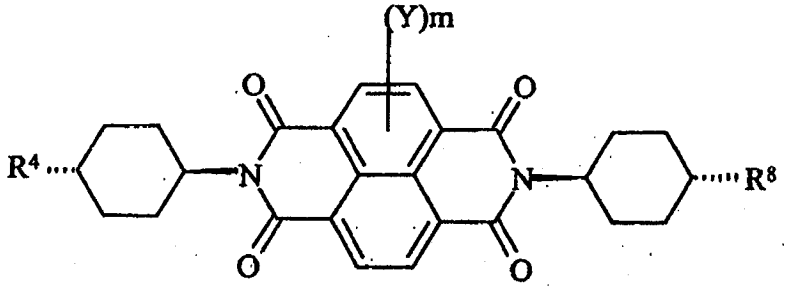
(I)

其中 R_c 代表相对于酰亚胺基团呈 C-4 顺式构型的氟化取代基，和 R_t 代表在相对于酰亚胺基团呈 C-4 反式构型的氟化取代基，A_1 是取代或未取代的环己基或环戊基环，Y 基团独立地选自如下那些没有不利地影响由这样的化合物制造的薄膜的 n- 型半导体性质的有机或无机的基团：烷基，链烯基，烷氧基，芳基，芳烷基，氟，氯，氰基，含氟烷基，含羰基基团和含羧基基团，和 m 是从 0 到 4 的任意整数。

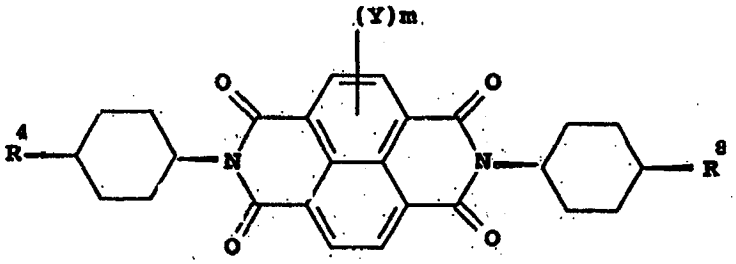
2. 权利要求 1 的有机半导体材料薄膜，其中 A_1 是与 R_c 相同的或不同的氟化取代基。

3. 权利要求 1 的有机半导体材料薄膜，其中所述氟化取代基是具有 1 到 5 个碳原子的饱和氟烷基基团。

4. 权利要求 1 的有机半导体材料薄膜，其中有机半导体材料的薄膜包括下列结构式 II(a) 或 (b) 代表的 N,N'- 氟化双环烷基取代的 1,4,5,8- 萘四羧酸二酰亚胺化合物：



II (a)



II (b)

其中 R^4 是氟化有机取代基，和 R^8 独立地是 H 或氟化取代基，其中如果 R^8 为取代基，每

个 R^4 和 R^8 是相对于连接到亚胺氮原子呈基本上反式或顺式构型，但仅是一种构型。

5. 权利要求 4 的有机半导体材料薄膜，其中 R^4 或 R^8 是相同或不同的具有 1 到 5 个碳原子的饱和氟化烷基基团或相同或不同的含有具有 1 到 5 个碳原子的饱和氟化烷基基团的酯。

6. 权利要求 4 的有机半导体材料薄膜，其中 R^4 或 R^8 是相同或不同的具有 1 到 4 个碳原子的饱和氟化烷基基团。

7. 权利要求 1 的有机半导体材料薄膜，其中所述薄膜晶体管是包括电介质层、栅电极、源电极和漏电极的场效应晶体管，其中所述电介质层、栅电极、有机半导体材料的薄膜、源电极和漏电极以任何顺序排列，只要所述栅电极和有机半导体材料的薄膜均与电介质层接触，且所述源电极和漏电极均与有机半导体材料的薄膜接触。

8. 权利要求 1 的有机半导体材料薄膜，其中所述有机半导体材料的薄膜能够展现出大于 $0.001cm^2/Vs$ 的电子迁移率。

9. 权利要求 1 的有机半导体材料薄膜，其中所述薄膜晶体管具有至少 10^4 的源极 / 漏极电流开 / 关比。

10. 权利要求 7 的有机半导体材料薄膜，其中栅电极用于通过施加到栅电极的电压来控制源电极和漏电极之间通过所述有机半导体材 料薄膜的电流。

11. 权利要求 7 的有机半导体材料薄膜，其中所述电介质层包括无机或有机电绝缘材料。

12. 权利要求 7 的有机半导体材料薄膜，其中源电极、漏电极、和栅电极各自独立地包括选自掺杂硅、金属和导电聚合物的材料。

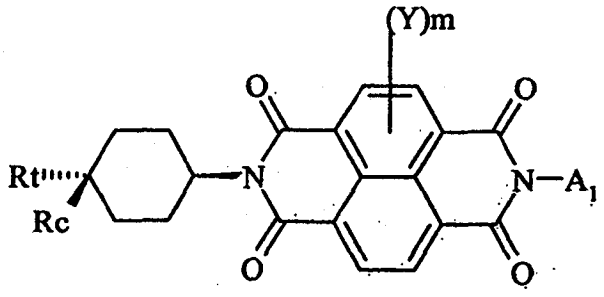
13. 权利要求 1 的有机半导体材料薄膜，其中所述薄膜晶体管进一步包括非参与性支撑物，其任选是柔性的。

14. 一种选自集成电路、有源矩阵显示器或太阳能电池的电子器件，包括多个权利要求 1 的薄膜晶体管。

15. 权利要求 14 的电子器件，其中所述多个薄膜晶体管支撑在任选为柔性的非参与性支撑物上。

16. 一种用于制造薄膜半导体器件的方法，包括以下步骤，但并不必然按以下顺序：

(a) 将 n 沟道有机半导体材料的薄膜沉积在基底上，所述材料包括具有至少一个环烷基基团的 N, N'-1,4,5,8- 萘四羧酸二酰亚胺，所述环烷基基团在其 4- 位具有包含至少一个氟原子的氟化取代基，其中 N, N'-1,4,5,8- 萘四羧酸二酰亚胺用下列通式 I 代表：



(I)

其中 R_c 代表相对于酰亚胺基团呈 C-4 顺式构型的氟化取代基，和 R_t 代表在相对于酰亚胺基团呈 C-4 反式构型的氟化取代基，A_1 是取代或未取代的环己基或环戊基环，Y 基团独立地选自如下那些没有不利地影响由这样的化合物制造的薄膜的 n- 型半导体性质的有机或无机的基团：烷基，链烯基，烷氧基，芳基，芳烷基，氟，氯，氰基，含氟烷基，含羰基基团和含羧基基团，和 m 是从 0 到 4 的任意整数，所述有机半导体材料显示大于 0.001cm^2/Vs 的场效应电子迁移率，

(b) 形成间隔开的源电极和漏电极，其中所述源电极和所述漏电极通过 n- 型沟道半导体薄膜间隔开，并与其电学连接，和

(c) 形成与所述有机半导体材料间隔开的栅电极。

17. 权利要求 16 的方法，其中所述薄膜通过升华沉积在基底上，且其中所述基底在沉积期间具有不超过 100℃的温度。

18. 权利要求 16 的方法，其中所述薄膜包括一种或多种如下的化合物。

薄膜晶体管的 N- 型半导体材料

技术领域

[0001] 本发明涉及利用具有氟化的环烷基取代基的 N，N'-1,4,5,8- 萘四羧酸二酰亚胺作为用于薄膜晶体管的 n- 沟道半导体膜中的半导体材料。本发明还涉及这些材料在用于电子器件的薄膜晶体管中的用途和制造所述晶体管及器件的方法。

背景技术

[0002] 薄膜晶体管 (TFT) 广泛用作电子器件中的开关元件，例如，在有源矩阵液晶显示器中、智能卡中和各种其它电子器件及其部件中。薄膜晶体管 (TFT) 是场效应晶体管 (FET) 的一个实例。FET 最为公知的实例是 MOSFET（金属氧化物半导体 FET)，其为当今用于高速应用的常规开关元件。目前，多数薄膜器件使用无定形硅作为半导体进行制造。无定形硅对于晶体硅来说是较为便宜的替代物。所述事实对于降低大面积应用中晶体管的成本非常重要。但是，无定形硅的应用限于相对低速器件，这是因为其最大迁移率 (0.5-1.0cm^2/V sec) 比晶体硅小大约一千倍。

[0003] 尽管无定形硅用于 TFT 比高度结晶的硅更为便宜，然而无定形硅仍然具有其缺点。在晶体管的制造期间，无定形硅的沉积要求相对昂贵的方法例如等离子增强的化学气相沉积和高温 (360℃) 以实现足够用于显示器应用的电学特性。所述高加工温度不允许使用由某些塑料制成的基底进行沉积，而所述的某些塑料可能对用于例如柔性显示器的应用反而是合意的。

[0004] 在过去的十年中，有机材料作为无机材料如无定形硅的潜在替代物以用于 TFT 的半导体沟道中而受到关注。有机半导体材料加工更简单，尤其是可溶于有机溶剂的那些，且因此能够通过大为便宜的方法大面积应用，例如通过旋涂、浸涂和微接触印刷。此外，有机材料可以在较低的温度下沉积，由此为柔性电子器件带来了范围更广的包括塑料基底材料的选择。因此，由有机材料制成的薄膜晶体管可以视作用于显示器驱动器、便携式电脑、寻呼机、交易卡中的储存元件和识别标签中的塑料电路的潜在的关键性技术，其中制造的方便性、机械柔性和 / 或适度的操作温度均是重要的考虑因素。在 TFT 中用作半导体沟道的有机材料公开于例如美国专利 5,347,144(Garnier 等人)。

[0005] 人们付出了巨大努力去发现可用于 TFT 中以提供电子部件中的开关和 / 或逻辑元件的新有机半导体材料，很多都要求明显高于 0.01cm^2/Vs 的显著迁移率，以及大于 1000 的电流开 / 关比 (下文中称作“开 / 关比”)。具有此类性能的有机 TFT 能够潜在地用于电子应用，例如用于显示器和识别标签的像素驱动器。但是，展示出这些合意性能的多数化合物为“p 型”或者“p 沟道”，意味着相对于源电压来说，负的栅电压被施加来诱发器件的沟道区域中的正电荷 (空穴)。

[0006] 作为 p- 型有机半导体材料的备用选择，n- 型有机半导体材料可以在 TFT 中用作 p 型有机半导体材料的替代物，其中术语“n- 型”或“n- 沟道”表示相对于源电压来说，正的栅电压被施加来诱发器件的沟道区域中的负电荷。

[0007] 此外，TFT 电路的一个重要类型公知为互补电路，其除了 p 型半导体材料之外还需

要 n- 型半导体材料（参见 Dodabalapur 等人的 Appl. Phys. Lett. 1996,69,4227）。特别地，互补电路的制造需要至少一种 p 沟道 TFT 和至少一种 n- 沟道 TFT。使用互补电路体系结构已经实现了简单的部件，如反相器。互补电路相对于普通 TFT 电路的优点包括较低的功耗、更长的寿命以及更好的噪声容限。在所述互补电路中，经常合意的是使得 n- 沟道器件的迁移率和开 / 关比在大小上近似于 p 沟道器件的迁移率和开 / 关比。使用有机 p 型半导体和无机 n- 型半导体的混合互补电路是公知的，如 Dodabalapur 等人（Appl. Phys. Lett. 1996, 68,2264.）所述，但是为了制造的方便，在所述电路中有机 n- 沟道半导体材料会是合意的。

[0008] 仅仅有限数目的有机材料已被研发出来以用作 TFT 中的半导体 n- 沟道。一种所述材料，巴克敏斯特富勒烯（buckminsterfullerene）C60，展示出 0.08cm^2/Vs 的迁移率，但是其被认为在空气中是不稳定的。全氟化铜酞菁具有 0.03cm^2/Vs 的迁移率，并且对于空气操作通常是稳定的，但是基底必须被加热至 100℃以上的温度以最大化在所述材料中的迁移率。已知其它 n- 沟道半导体，包括基于萘骨架的一些，但是具有较低的迁移率。四氰基萘醌（tetracyanonaphthoquino）- 二甲烷（TCNNQD）是一种所述萘基 n- 沟道半导体材料，其能够在空气中操作，但是所述材料显示出低的开 / 关比并且还难以制备和提纯。

[0009] 美国专利申请公开文本 2002/0164835 A1（Dimitrakopoulos 等人）公开了相对于萘基化合物有所改进的由苝四羧酸二酰亚胺化合物制成的 n- 型半导体膜，其中一个实例是 N,N'- 二（n-1H,1H- 全氟辛基）苝 -3,4,9,10- 四羧酸二酰亚胺。连接至二酰亚胺结构中的酰亚胺氮的取代基包括烷基链、缺电子烷基基团和缺电子苄基基团，所述链优选具有 4-8 个碳原子的长度。基于具有苝骨架的材料的器件用作有机半导体时导致低迁移率，例如对于苝四羧酸二酐（PTCDA）为 $10^{-5}$$cm^2$/Vs 和对于 N,N'- 二苯基苝四羧酸二酰亚胺（PTCDI-Ph）为 1.5X$10^{-5}$$cm^2$/Vs。也参见美国专利 7,198,977 和 7,326,956（Shukla 等人）有关苝基半导体材料的描述，其中在酰亚胺氮原子上的取代基是芳基或苯基烷基基团。

[0010] 美国专利申请公开文本 2005/0176970 A1（Marks 等人）公开了由氮原子和母核被吸电子基团取代的单和二酰亚胺苝和萘化合物制成的改进 n- 沟道半导体薄膜。连接到在所述二酰亚胺结构中的酰亚胺氮原子上的取代基可以选自烷基，环烷基，取代环烷基，芳基和取代芳基部分。然而，Marks 等人没有看到在所述酰亚胺氮原子上连接环烷基基团有任何相当优势。因此，从包含 N- 辛基和 N- 环己基的苝二酰亚胺获得的迁移率几乎是不可区分的（第 10 页，第 1 栏，实施例 10）。而且，所述公开文本报道的最高的迁移率是 0.2cm^2/Vs。Marks 等人没有列出关于萘化合物的试验数据，但却要求它们的母核是二氰基二取代的。

[0011] 作为 n- 型半导体，萘四羧酸二酰亚胺已经被证明能够提供的 n- 沟道迁移率能达到 0.16cm^2/Vs，利用顶端 - 接触设计器件，其中源和漏电极在所述半导体上边。类似的结果也可由底部接触器件得到，即其中源和漏电极在所述半导体的下面，但需要应用一个硫醇垫层在必须是黄金的电极和半导体之间（参见 Katz 等人在 J. Am. Chem. Soc. 2000 122, 7787，和在 Nature 2000404,478 中）。在没有硫醇垫层的情况下，Katz 等人的化合物的迁移率据发现在底部 - 接触器件中会低几个数量级。EP1,041,653A1（Katz 等人）和美国专利 US6,387,727（Katz 等人）公开了在 n- 型薄膜晶体管中使用包含氟化直链烷基链的萘 1,4,5,8- 四羧酸化合物。在指出的美国专利中，从包含氟化直链烷基链的萘四羧酸二酰亚胺获得最高的迁移率是 0.06cm^2/Vs，针对的是 N,N'-(1H,1H- 全氟辛基)- 萘 -1,4,5,8- 四羧酸二酰亚胺。然而，为达到更高的迁移率，薄膜晶体管器件必须在较高的基底温度（70℃）下

加工。当器件在室温下加工，迁移率仅为 0.01cm²/Vs。

[0012] 序列号为 11/263,111 的美国共同未决的共同受让申请（由 Shukla 等人 2005 年 10 月 31 日申请）公开了包括具有直接连接各个酰亚胺氮原子的取代或未取代的碳环芳香环体系的 N,N'－二芳基取代的萘基四羧酸二酰亚胺化合物的有机半导体材料的薄膜，其中在至少一个或二个芳香环上的取代基包括至少一个供电子有机基团。

[0013] Shukla 等人的美国专利申请公开文本 2006-0237712 A1 公开了包括具有通过二价烃基团连接到各个酰亚胺氮原子上的取代或未取代碳环芳香环体系的 N, N'－二（芳烷基）－取代的萘基四羧酸二酰亚胺化合物的有机半导体材料的薄膜，其中在所述芳环上的任何任选的取代基包括至少一个供电子有机基团。

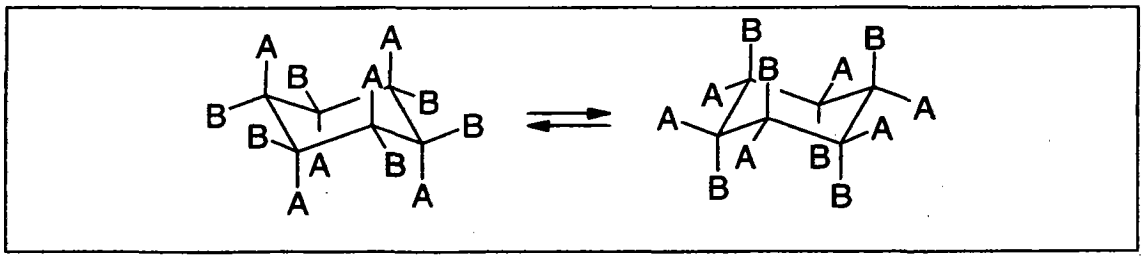
[0014] 序列号为 11/285,238 的美国共同未决的共同受让申请（由 Shukla 等人 2005 年 11 月 11 日申请）公开了包括具有连接各个酰亚胺氮原子上的取代或未取代的碳环（脂环族的）环体系的 N, N'－二环烷基－取代萘 -1,4,5,8- 双（二甲酰亚胺）化合物的有机半导体材料的薄膜，其中每个环系上的任选取代基（们）包括至少一个供电子有机基团。

[0015] 以薄膜形式，以上提及的有机薄膜能够显示出已知的最高的场效应电子迁移率，相当于针对已知的 n- 型化合物所报道的值，高到 5.0cm²/Vs。

[0016] 序列号为 11/567,954 的美国共同未决的共同受让申请（由 Shukla 等人 2006 年 12 月 7 日申请）涉及构型受控的 N, N'－二环烷基取代的萘 -1,4,5,8- 双－甲酰亚胺化合物作为用于薄膜晶体管的 n- 沟道半导体薄膜中的半导体材料的用途。发明也涉及这些材料在用于电子器件的薄膜晶体管的用途和这样的晶体管与器件的制造方法。

[0017] 本领域公知（例如，Stereochemistry of Organic Compounds，E. L. Eliel，第 8 章 (1962) McGraw-Hill Co.）的是那些最低受限环己烷结构采用如下显示的椅型构象。在所述椅式构象中，环上的氢或取代基排列在直立的或者平伏的取向上。在所述图中左边的环显示 A 基团呈沿轴取向，几乎垂直于所述环己环的大致平面，而 B 基团展现出平伏的取向，几乎与环的大致平面是共面的。在所描述的情况下，环可以通过公知的过程互变，两个构象建立如下所示的平衡混合物：

[0018]



[0019] 这两个椅式构象的混合物可以基于取代基的化学性质而可能有利于其中一种。假设，当 A 和 B 是相同的，所述混合物将由 50％的各个构象的组分组成。然而，当 A 和 B 显著不同，所述混合物可以看作完全是一种构象体。例如，其中环己烷环仅有一个取代基的情况下，在几乎所有已知的情况下所述取代基偏好平伏的取向。环己烷环显示两个或多个取代基的通常情况下，可以产生各种构象混合物，取决于取代基的化学性质。在更特定的 1, 4- 二取代的环己烷情况下，所述取代基可以立体化学地排列在环的相同侧，即顺式构型，或者在所述环己烷环的不同侧，即反式构型。在后一情形中（反式构型），由于以上所述考虑，这两个反式－取代基可以采用直立－直立的或者平伏－平伏的构象，在几乎所有已知的情

况中后者构象占优势。在前一情形中（顺式构型），由于以上所述考虑，因而这两个顺式-取代基只得采用直立-平伏的构型，其中每个不同取代基既可以是直立的也可以是平伏的位置。更具体而言，在 C-4 位取代基相对于更大的环系例如在萘四羧酸二酰亚胺环系中的情况，更大的环系是平伏的，C-4 取代基是直立的构象更占优势。

[0020] 取代环己烷衍生物的构型以及构象可以利用各种分光技术分析，例如，参见 L.M.Jackman ′ s Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry，第 2 版，Pergamon Press(1969) 第 238 页。在实践中，制备非常纯的顺式或反式的 1,4- 取代环己烷是成问题的，在某种程度上，往往制得顺式和反式取代化合物的混合物。在目前的情况，70 摩尔百分数以上，优选 80 摩尔百分数以上，且更优选 90 摩尔百分率以上反式的混合物被认为是基本上纯的反式。类似地，对于顺式构型，术语“基本上纯的”指的是相同的摩尔百分数，由核磁共振谱法 (NMR) 测定。

[0021] 要解决的问题

[0022] 正如以上讨论的，各种 1,4,5,8- 萘四羧酸二酰亚胺已经被制备并测试了其 n- 型半导电的性质。然而，通常，包含这些材料的薄膜晶体管器件对氧气很敏感，为了获得高的迁移率，它们必须在真空下或在氩气氛围中运转。更进一步，利用这些材料制成的有机薄膜晶体管器件通常显示高的操作电压（高阈值电压）。在本领域中有对当有机薄膜晶体管器件在空气中操作时能够显示出显著的迁移率，低阈值电压和好的电流开 / 关比的新 1,4,5,8- 萘四羧酸二酰亚胺 n- 型半导体材料的需求。

[0023] 发明概述

[0024] 本发明提供一种制品，其包括在薄膜晶体管中的有机半导体材料的薄膜，所述材料包含具有至少一个环烷基基团的 N,N’-1,4,5,8- 萘四羧酸二酰亚胺，所述基团在其 4- 位具有至少一个包含一个或多个氟原子的氟化取代基。

[0025] 在某些实施方案中，本发明制品中的薄膜半导体是一种场效应晶体管，其包括介质膜，栅电极，源电极和漏电极，其中所述介质膜，所述栅电极，所述有机半导体材料的薄膜，所述源电极，和所述漏电极以任意序列排列，只要所述栅电极和所述有机半导体材料的薄膜二者都接触所述介质膜，以及所述源电极和所述漏电极二者都接触所述有机半导体材料的薄膜。

[0026] 本发明也提供电子器件，其为集成电路，有源矩阵显示器，或太阳能电池，它们包括许多本发明的薄膜晶体管。

[0027] 更进一步，一种用于加工薄膜半导体器件的方法，包括未必按以下顺序排列的步骤：

[0028] (a) 将一种 n- 型沟道有机半导体材料的薄膜沉积到基底上，所述材料包含具有至少一个环烷基基团的 N, N’-1,4,5,8- 萘四羧酸二酰亚胺，所述基团在其 4- 位具有至少一个包含至少一个氟原子的氟化取代基，以使所述有机半导体材料显示大于 $0.01cm^2/Vs$ 的场效应电子迁移率，

[0029] (b) 形成间隔开的源电极和漏电极，其中所述源电极和所述漏电极通过所述 n- 型沟道半导体薄膜分离，并与其电学连接，和。

[0030] (c) 形成与所述有机半导体材料间隔开的栅电极。

[0031] 现在发现，薄膜晶体管包含带有至少一个其本身带有至少一个氟化取代基的环烷

基取代基的N,N'-1,4,5,8-萘四羧酸二酰亚胺作为n型半导体,显示出超过其它先前公开的带有氟化酰亚胺取代基的N,N'-1,4,5,8-萘四羧酸二酰亚胺的改善的操作性能和稳定性。氟化取代基是在环己基环上的4-取代基,在所述环己基环的反式构型明显地采用一个平伏的取向和在所述环己基环顺式构型明显地采用直立取向。相比于包含氟化直链烷基链的萘1,4,5,8-四羧酸化合物,包括本发明材料的薄膜晶体管器件在惰性的条件和在空气中都显示出改善的电性能。

[0032] 因此,本发明涉及用于有机薄膜晶体管的n-沟道半导体薄膜,包括N,N'-萘-1,4,5,8-双(二甲酰亚胺)化合物,其带有至少一个环烷基取代基,所述取代基其本身带有至少一个氟化取代基,直接连接(或取代)于这两个酰亚胺氮原子之一,脂肪族碳环体系(即,在环中具有4到10碳原子的脂环基,例如,在环中有6个碳原子的环己基),条件是,这些脂环之一,称为第一脂环,必须是相对于酰亚胺氮原子连接位的4-取代环己基环(其中所述4-取代基是相对于所述酰亚胺连接位的唯一取代基),其中相对于对所述酰亚胺氮取代基这样的4-取代基采用基本上反式或基本上顺式,或者二者都有。两个脂环的另一个不是第一环烷基环,被称为第二脂环,其可以独立地被取代或未取代。在一个或任选二个脂肪族碳环体系上的取代可以包括没有不利地影响所述物质所需的半导体性质的氟化取代基,应理解"不利地影响"是指引起一个显著或过度的不利影响,因为只要达到最佳效果,在想要的性质中的某些折衷或性质的微小变化都是可接受的。由这样的化合物制造的半导体薄膜能够显示,以薄膜形式,当在空气中操作时有效场-作用电子迁移率能达到$1cm^2/Vs$或以上。这些半导体薄膜也能够提供器件开/关比在10^{-5}或以上范围。

[0033] 本发明的一个方面涉及这样的n-沟道半导体薄膜在各个包括连接到n-沟道半导体薄膜的间隔开的第一和第二接触工具的有机薄膜晶体管中的用途。第三接触工具可以与所述第一和第二接触工具间隔开,并用于借助于施加到所述第三接触工具的电压控制在第一和第二接触工具之间的电流通过所述薄膜。在场效应晶体管中第一,第二,和第三接触工具可以相应于漏,源和栅电极。

[0034] 本发明的另一个方面涉及加工薄膜晶体管的工艺,优选把n-沟道半导体薄膜升华或溶液相沉积到基底上,其中在所述沉积期间所述基底的温度优选不高于100℃。

[0035] 在本发明的一个实施方案中,薄膜晶体管中有机半导体材料的薄膜包括带有环烷基取代基的N,N'-1,4,5,8萘四羧酸二酰亚胺,所述环烷基取代基中的至少一个其本身带有至少一个氟化取代基,条件是这些脂环其中之一必然是4-取代环己基环,其是除酰亚胺连接以外的唯一的取代基;这样的取代基采用基本上反式或者基本上顺式位置(仅采用其中一种),分别连接到所述酰亚胺氮原子取代基。

[0036] 有利的是,用于根据本发明晶体管器件的n-沟道半导体薄膜,不必如在某些现有技术器件那样,为了获得高的迁移率,要求预先处理连接到这个薄膜的第一和第二接触工具,而是所述处理是任选的。更进一步,本发明化合物具有显著的挥发性以致在有机薄膜晶体管中可以用想要的气相沉积来将n-沟道半导体薄膜施加到基底上。

附图说明

[0037] 图1例示了具有底接触构造的典型有机薄膜晶体管的横截面图;

[0038] 图2例示了具有顶接触构造的典型有机薄膜晶体管的横截面图。

发明内容

[0039] 如此处所使用的,“某”或“某个”或“所述”可以与“至少一个”互换使用,以表示“一个或多个”被修饰的元素。

[0040] 如此处使用的,关于有机薄膜晶体管中各层的术语“之上”、“上面”和“以下”等表示各层的顺序,其中有机薄膜层在栅电极上面,但是并不必然表示所述层紧邻或者其间不存在中间层。

[0041] 典型有机薄膜晶体管的横截面图显示于图 1 和 2 中,其中图 1 例示了典型的底接触构造而图 2 例示了典型的顶接触构造。

[0042] 图 1 和 2 中的每一薄膜晶体管 (TFT) 均包含源电极 20、漏电极 30、栅电极 44、栅电介质 56、基底 28、以及将源电极 20 连接至漏电极 30 的膜形式的本发明半导体 70,所述半导体包括选自此处所述的构型受控的 N,N’- 二环烷基取代的萘 -1,4,5,8- 双 (二甲酰亚胺) 化合物类的化合物。

[0043] 当 TFT 以累积模式运行时,从源电极注入半导体的电荷是移动的并且电流从源电极流向漏电极,主要在半导体 - 电介质界面的大约 100 埃以内的薄沟道区域中。参见 A.Dodabalapur, L.Torsi H.E.Katz, Science 1995,268,270。在图 1 的构造中,电荷仅仅需要从源电极 20 横向注入以形成沟道。在缺少栅场时,所述沟道理想地几乎没有电荷载流子 ;因此理想地不存在源极 - 漏电极传导。

[0044] 关断电流 (off current) 定义为 :在电荷还没有通过施加栅电压而被有意地注入沟道时,在源电极 20 和漏电极 30 之间流动的电流。对于累积模式的 TFT,这发生在栅极 - 源极电压比已知为阈值电压的特定电压更负 (假定为 n- 沟道)[参见 Sze 的 Semiconductor Devices-Physicsand Technology,John Wiley & Sons(1981),438-443 页]。开通电流 (on current) 定义为 :在电荷载流子已经通过对栅电极 44 施加适当的电压而有意地在沟道中累积并且沟道为导通状态时,在源电极 20 和漏电极 30 之间流动的电流。对于 n- 沟道累积模式 TFT,这发生在栅极 - 源极电压比阈值电压更正。对于 n- 沟道操作来说,合意的是所述阈值电压为 0,或者稍微为正。在开和关之间的转换通过施加和去除从栅电极 44 跨越栅极电介质 56 到达半导体 - 电介质界面的电场而完成,有效地对电容器充电。

[0045] 根据本发明,在以 n- 沟道膜的形式使用时,本发明中使用的有机半导体材料可以在惰性以及环境条件下展示出高性能而无需任选的特殊化学底层。

[0046] 本发明改进的 n- 沟道半导体膜包括此处所述带有环烷基取代基的 N, N’-1,4,5,8 萘四羧酸二酰亚胺化合物,所述环烷基取代基中的至少一个其本身带有至少一个氟化取代基,所述半导体膜能够展示出大于 0.001cm^2/Vs,优选大于 0.01cm^2/Vs 的场效应电子迁移率。更优选的是包含本发明化合物的膜展示出大于 0.1cm^2/Vs 的场效应电子迁移率。

[0047] 在本发明的另一个实施方案中,本发明 n- 沟道半导体薄膜包含此处描述的具有环烷基取代基的 N,N’-1,4,5,8- 萘四羧酸二酰亚胺,所述环烷基取代基的至少一个其本身具有至少一个氟化取代基,所述薄膜能够显示较低的操作电压 (V_{th})。

[0048] 此外,本发明的 n- 沟道半导体膜能够提供至少 10^4,有利地为至少 10^5 的开 / 关比。所述开 / 关比测定为在栅极电压从 0 至 100 伏特扫描并且漏电极 - 源极电压保持为 100 伏特的恒定值时漏电极电流的最大 / 最小值,其中采用的是二氧化硅栅极电介质。

[0049] 而且，在将 n- 型半导体材料于膜沉积之前反复暴露至空气，以及沉积之后将晶体管器件和 / 或沟道层暴露至空气以及在器件操作期间，都可以获得这些性能。

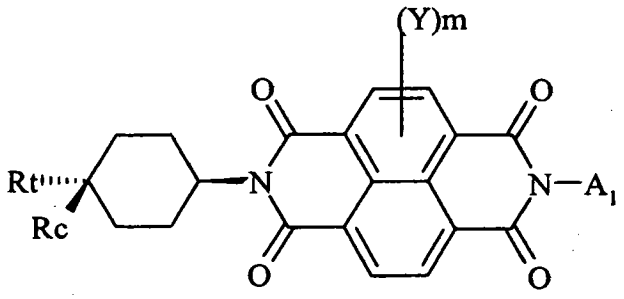
[0050] 并不希望受到理论约束，然而存在若干被认为有助于本发明的萘基四羧酸二酰亚胺化合物的所需性能的因素。材料的固态结构将单个体分子压缩在一起，从而使得包含萘环体系和 / 或酰亚胺羧基基团的那些共轭萘母核体系的轨道能够与相邻的发生相互作用，导致高的迁移率。所述相互作用的方向具有平行于在使用所述材料作为活性层的器件中所需的电流流动方向的分量。由所述材料形成的膜的形貌基本上是连续的，以使得电流通过所述材料流动而没有不可接受的中断。如本发明分子中控制的取代基的立体化学不会打乱这些分子排列成有效晶体模式的内在能力。

[0051] 化合物最低的未占分子轨道处于能够在有用的电压下由具有合理功函的金属进行电子注入的能量。所述共轭的结构通常具有合意的最低未占分子轨道 (LUMO) 能级，其相对于真空能级为 3.5eV-4.6eV。如本领域公知的，LUMO 能级和还原电势大略地描述了材料的相同特性。LUMO 能级值相对于真空能级进行测量，而还原电势值在溶液中相对于标准电极进行测量。对于器件应用的优点是，结晶固体中的 LUMO（其为半导体的导带）和固体的电子亲和性均相对于真空能级进行测量。后述参数通常与从溶液获得的前述参数不同。

[0052] 如上所述的，本发明涉及一种制品，包括处于薄膜晶体管中的有机半导体材料薄膜，所述材料包括基于包含具有与酰亚胺氮原子直接相连的环烷基取代基的 N，N’-1，4，5，8- 萘四羧酸二酰亚胺，所述环烷基取代基中的至少一个具有至少一个氟化取代基。所述两个脂环族环体系可以不同，且第二脂环族环体系可独立地具有不同的取代，另外的取代或者没有取代。例如，每一脂环族环体系均相同，然而每一环体系上存在取代基可以不同。

[0053] 本发明的一个实施方案中，一类 N，N’- 双环烷基取代的萘基的四羧酸二酰亚胺化合物用下列通式 I 代表：

[0054]



I

[0055] 在上述结构中，明显地一个黑体的（成三角形地）实心键连接到所述环己基环，表示键朝向观察者，同时虚线键表示键离开观察者，因此在结构 I 中所述黑体的实线代表顺式构型，在结构 I 中虚线键代表反式构型。

[0056] 在结构 I 中，R_c 代表相对于酰亚胺基团的 C-4 顺式构型的氟化取代基，而 R_t 代表在相对于酰亚胺基团的 C-4 反式构型的氟化取代基，A_1 是任一有机取代基如单环或二环脂环烃环，Y 基团独立地选自那些没有不利地影响由这样的化合物制造的薄膜的 n- 型半导体性质的有机或无机的基团，和 m 是从 0 到 4 的任意整数。

[0057] R_c 和 R_t 可以是相同的或不同的氟化取代基，包括但不局限于，具有 1 到 20 个碳原

子（典型地从 1 到 10 个碳原子）的氟化直链或支链烷基。特别有用的是具有 1 到 6 个碳原子的氟化烷基。

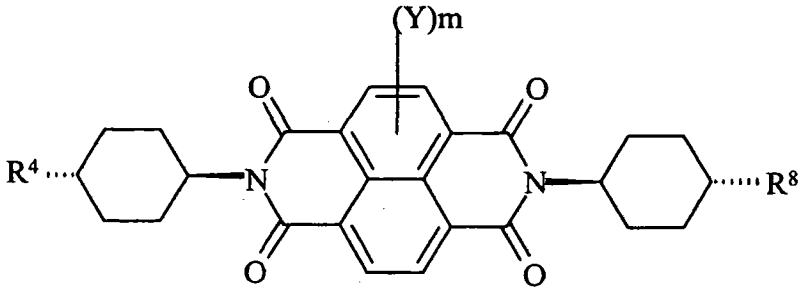
[0058] 更特别地，A_1 是在环中包括 4 到 10 个碳原子的取代或未取代脂环体系。例如，所述脂环体系是未桥接的单环的或桥接双环体系。脂环体系的例子包括环丁基，环戊基，环己基，或环庚基，以及桥接脂环烃体系例如二环 [4.4.0] 癸烷。A_1 可以是取代或未取代环己基环，如果其具有两个或多个取代基，可以是顺式，反式，或顺式 - 反式混合物（如果 A_1 没有第二取代基，那时顺式和反式异构现象命名法不适用），应理解，A_1 环系的普通键包括可能是基本上反式构型，基本上顺式构型，或者在分子之间的两者混合物，在相同的分子（如果有两个以上取代基）之内的混合物，或 A_1 环上完全地没有顺反构型（如果不是一个以上取代基，不包括氢）。在 A_1 上的两个取代基可以形成取代或未取代的稠合芳基或环烷基环。例如，A_1 可以是环系，如取代或未取代的环己基或环戊基环。可选择地，A_1 可以是与 R_c 相同的或不同的氟化取代基，例如具有 1 到 5 个碳原子的饱和氟烷基基团。

[0059] 在结构 I 中，Y 基团独立地选自任何适当的基团。在萘核上的 Y 取代基团可以包括，例如，烷基，链烯基，烷氧基，芳基基团，芳烷基基团，卤素例如氟或氯，氰基，含氟基团例如 CF_3，含羰基或含羧基基团，或任何其它对由这样的化合物制造的薄膜的 n- 型半导体性质没有影响的基团。Y 基团还可以选自任何以下所述的 R 基团。有利的是避免那些倾向于妨碍化合物的共轭母核在所述分子的层叠结构中相互接近（这有助于半导体性质）的基团。要避免的取代基包括高度枝化的基团，环状结构和具有 12 原子以上的基团，特别是其中这些基团或环将定向成为所述共轭的母核相互接近的显著的立体壁垒。另外，较少优选或应所述避免的是那些会显著降低化合物的溶解度和 / 或挥发性以致所需制造工艺被阻止的取代基团。例如，Y 基团能够选自烷基，链烯基，烷氧基，芳基，芳烷基，氟，氯，氰基，含氟烷基，含羰基和含羧基基团。

[0060] 在上述结构 I 中，第一和第二二羧基酰亚胺部分连接在萘核的对位侧上，即在萘核的 1,4- 和 5,8- 位置。萘核可任选地由至多 4 个独立选择的 Y 基团取代，其中 m 是 0-4 的任何整数。例如，Y 基团独立地选自那些没有过度不利地影响由这样的化合物制造的薄膜的 n- 型半导体性质的适当的基团。

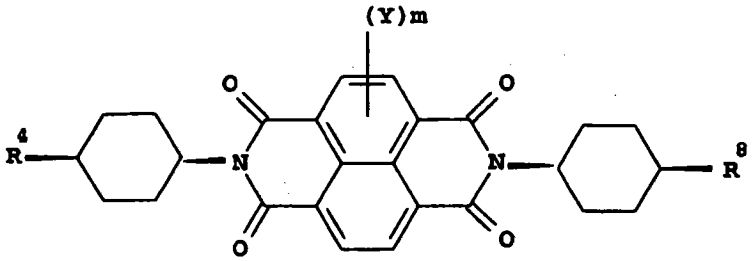
[0061] 在某些实施方案中，薄膜或有机半导体材料包括下列结构式 II(a) 和 (b) 代表的 N,N'- 氟化双环烷基取代的 1,4,5,8- 萘四羧酸二酰亚胺化合物：

[0062]



II (a)

[0063]



II (b)

[0064] 其中 R^4（在第一环己基环上）是任何如以上所定义的适当的有机取代基，而 R^8（在第二环己基环系上）独立地是 H 或任何含氟的取代基。每个 R^4 和 R^8 如果被取代，则是相对于连接到亚胺氮原子的基本上反式或顺式构型，但仅是其中一种构型。在这个具体的实施方案中，除 4- 取代环己基环以外的结构 II(a) 和 (b) 中的环己基环，或者是未取代的，或者像所述 4- 取代的环己基环一样，有一个在所述亚胺氮连接位以外的唯一的含氟取代基，即，在所述化合物的第一和第二环己基环系都包括并非连接在亚胺氮上的单个取代基。因此，在结构 II(a) 和 (b) 中两个脂环都是构型受控的。Y 基团如上所述。

[0065] 对本发明有用的具体化合物的例子包括 N，N'- 双（反式 -4- 三氟甲基 - 环己基）- 萘 -1,4,5,8 四羧酸二酰亚胺，N-（反式 -4- 甲基 - 环己基），N'-（反式 -4- 三氟甲基 - 环己基）- 萘 -1,4,5,8 四羧酸二酰亚胺，N- 环己基 -N'-（反式 -4- 三氟甲基 - 环己基）- 萘 -1,4,5,8 四羧酸二酰亚胺，N,N'- 双（反式 -4- 全氟丁基 - 环己基）- 萘 -1,4,5,8 四羧酸二酰亚胺或 N，N'- 双（顺式 -4- 三氟甲基 - 环己基）- 萘 -1,4,5,8- 四羧酸二酰亚胺。

[0066] 在上述的结构 II(a) 和 II(b) 中，取代基 R^4 或 R^8 或任何在仲脂环上的任选的额外取代基可以，例如，选自含氟的有机或无机的基团。适当的基团可以包括但不限于，氟烷基基团，氟环烷基，氟烯基，氟烷氧基基团，氟化芳基基团，氟烷基取代的芳基基团，含氟基团例如 CF_3，含羰基或含羧基基团，或任何其它对由这样的化合物制造的薄膜的 n- 型半导体性质没有影响的基团。优选的有机基团包括，例如，部分或完全氟化的 C_1-C_8 有机取代基，更优选部分或完全氟化的 C_1-C_4 有机取代基，最优选氟化烷基取代基。更具体的有机基团的例子包括，例如，CF_3，直链或支链 C_2-C_8 氟烷基，C_1-C_8 氟化烯基（一价的不饱和脂肪烃），氟取代的苯基或己基，或 C_1-C_8 烷氧基，C_1-C_8 羰基和羧基取代基。优选的无机的基团包括氟，例如氟烷基。也可预见的是 R^8 基团本身即是 N，N'- 环烷基取代的萘 -1,4,5,8- 双甲酰亚胺部分，其中在所述 R^8 基团中的一个酰亚胺氮原子是直接或间接地连接所述环己基基团的点，例如基于一个中心部分（例如，包括第二环己基环，如在下面的化合物 I-13 或者 I-16 中）是用两个 N，N'- 环烷基取代的萘 -1,4,5,8- 双甲酰亚胺部分二取代的二化合物。

[0067] 除非另外具体声明，术语“取代”或“取代基”是指任何非氢基团或原子。另外，当使用术语“基团”，这指的是当取代基团包含可代替的氢时，它也可以包括不仅所述取代基的未取代形式，而且它可以以一定程度地更进一步被任何其它提及的取代基或基团（对相同的位置提及）取代（能达到极限可能数量），只要所述取代基没有破坏所需的半导体应用性质。如果需要，取代基本身可以更进一步地被可接受的取代基团一次或多次取代。例如，在 R^4 或 R^8 或其它 R 基团（在第二脂环上的任选的额外取代基，当第二脂环是环己基环时有四个额外 R 基团）的情况下或在 Y 基团的情况下，烷基可以被烷氧基或一个或多个氟原子

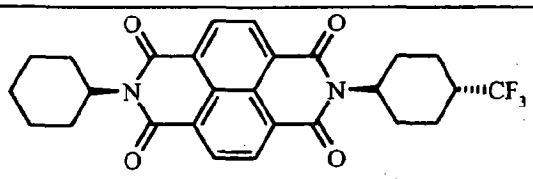
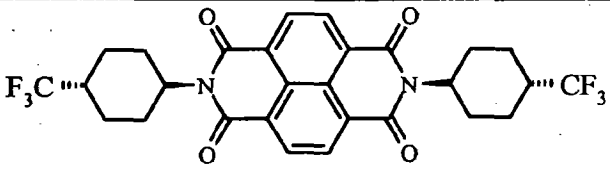
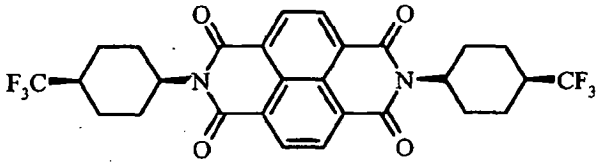
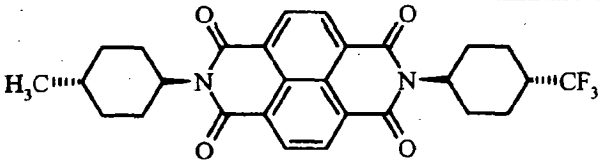
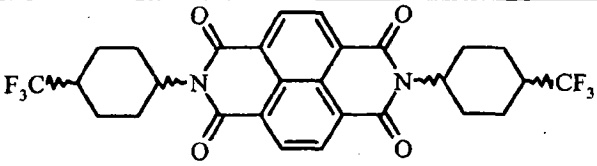
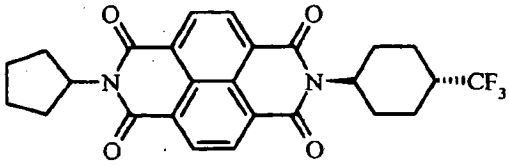
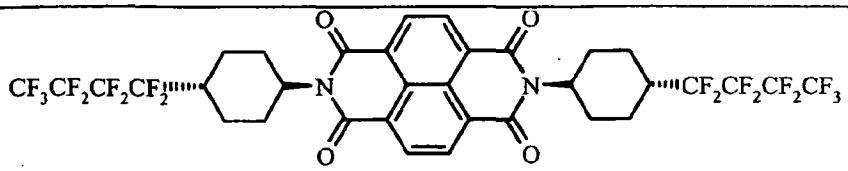
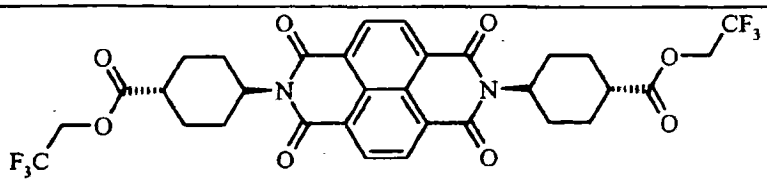
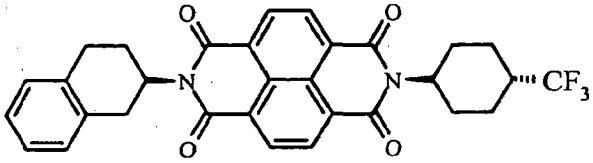
取代。除非另有规定，当一个分子可能有两个或多个取代基时，取代基可以结合到一起形成脂肪族或不饱和的环。

[0068] 对于 R 基团或 Y 基团，以上任一项提及的烷基的例子，除了另外指出，是甲基，乙基，丙基，异丙基，丁基，异丁基，叔丁基，戊基，己基，辛基，2- 乙基己基，和类似物。烷基具有 1 到 6 个碳原子，典型地 1 到 4 个碳原子，预想包括支链或直链基团。链烯基基团可以是乙烯基，1- 丙烯基，1- 丁烯基，2- 丁烯基，和类似物。

[0069] 对于 Y 基团，芳基基团可以是苯基，萘基，苯乙烯基，和类似物。芳烷基可以是苄基，苯乙基，和类似物。上述任一项的有用取代基包括烷氧基等。

[0070] 有用的 N，N’ - 二环烷基取代的萘 -1，4，5，8- 双（二甲酰亚胺）衍生物的具体实例为，但不局限于，由如下所示的化合物 I-1 到 I-9 列出：

[0071]

I-1	
I-2	
I-3	
I-4	
I-5	
I-6	
I-7	
I-8	
I-9	

[0072] 用于本发明的N,N'-氟代的双环烷基取代的萘-1,4,5,8-双(二甲酰亚胺)化合物可以方便地制备,例如,通过在足够的一段时间内于升高的温度下使商购的1,4,5,8-萘

四羧酸酐和（顺式或反式）4- 三氟烷基取代的环己胺在适当的溶剂中的混合物进行反应。熟练的本领域技术人员可以利用传统方法包括分离和纯化获得所需产品。产生的物质可以被证明是同质的并通过标准色谱和光谱测定由需要的结构构型表征。

[0073] 类似地，具有不同脂环的化合物可以通过已知的 1,8-N- 环己基甲酰亚胺基 -4,5- 萘二羧酸酸酐与构型受控的 4- 氟化烷基取代的环己胺在溶剂中的混合物进行反应来制备。产生的浆液可以过滤；洗涤，空气干燥，和视情况而进行重结晶，以提供与其指定结构一致的作为固态物质的所需产品。

[0074] 下面实施例描述的所包括的具体制备例仅供参考，通过类推，也作为本发明各种化合物的一般制备方法。但是，这些方法不是限制性的，因为本发明的化合物可以通过其它方法或通过所包括的方法的微小变体，包括通过本领域完善的方法制备。

[0075] 本发明的另一方面涉及用于生产半导体部件和结合了所述部件的电子器件的方法。在一个实施方案中，提供基底，且可以将如上所述半导体材料层施加到所述基底，由所述层产生电接触。确切的加工顺序由所需半导体部件的结构确定。因此，在有机场效应晶体管的生产中，例如，可以首先将栅电极沉积在柔性基底如有机聚合物膜上，然后可以由电介质使栅电极绝缘，并随后可以将源电极和漏电极以及 n- 沟道半导体材料层施加在顶部上。所述晶体管结构及其生产顺序可以以本领域技术人员已知的常规方式加以改变。因此，可替换地，栅电极可以首先沉积，继之以栅极电介质，然后可以施加有机半导体，且最后是用于在所述半导体层上沉积的源电极和漏电极的接触。第三种结构可以首先使源电极和漏电极沉积，然后是有机半导体，而电介质和栅电极沉积在顶层。

[0076] 本领域技术人员将认识到，可以构建其它结构和 / 或可以在薄膜晶体管的上述部件之间插入中间表面改性层。在多数实施方案中，场效应晶体管包括绝缘层、栅电极、包括如此处所述的有机材料的半导体层、源电极和漏电极，其中所述绝缘层、栅电极、半导体层、源电极和漏电极可以处于任何顺序，只要栅电极和半导体层均与绝缘层接触，并且源电极和漏电极均与半导体层接触即可。

[0077] 可以利用支撑物在制造、测试和 / 或使用期间支撑 OTFT。本领域技术人员将认识到，商用实施方案所选的支撑物可以与测试或筛选实施方案所选的支撑物不同。在某些实施方案中，支撑物不为 TFT 提供任何必要的电功能。所述类型的支撑物在本文中被称作“非参与性支撑物”。有用的材料可包括有机或无机材料。例如，所述支撑物可包括无机玻璃、陶瓷箔片、聚合材料、填充的聚合材料、涂覆的金属箔片、丙烯酸材料、环氧化物、聚酰胺材料、聚碳酸酯材料、聚酰亚胺材料、聚酮材料、聚（氧 -1,4- 亚苯基氧基 -1,4- 亚苯基羰基 -1,4- 亚苯基）（有时表示为聚（醚醚酮）或 PEEK）、聚降冰片烯材料、聚亚苯基氧化物、聚（萘二羧酸乙二醇酯）(PEN)、聚（对苯二甲酸乙二醇酯）(PET)、聚苯硫 (PPS) 和纤维增强的塑料 (FRP)。

[0078] 在本发明的一些实施方案中使用柔性支撑物。这使得能够进行辊轧加工，其可以连续进行，相对于平坦和 / 或坚硬支撑物来说提供了规模化的经济性以及制造的经济性。选择的柔性支撑物优选能够使用较低的力（如在没有其它协助的情况下通过手动）沿着小于 50cm 直径，更优选 25cm 直径，最优选 10cm 直径的圆柱体周边卷绕，而不会扭曲或者破裂。优选的柔性支撑物可以自身卷绕。

[0079] 在本发明的某些实施方案中，所述支撑物是任选的。例如，在如图 2 的顶接触构造

中，当栅电极和／或栅极电介质为所得 TFT 的可能用途提供了足够支撑的时候，就不需要支撑物。此外，所述支撑物可以与临时支撑物相结合。在所述实施方案中，支撑物可以以可分离的形式粘附或者机械固定至支撑物上，例如在由于临时目的（如制造、运输、测试和／或储存）需要支撑物时。例如，可以将柔性聚合支撑物粘附至硬质玻璃支撑物，所述硬质玻璃支撑物可以被移除。

[0080] 栅电极可以是任何适用的导电材料。本领域公知的各种栅电极材料也是适合的，包括金属、简并的掺杂半导体、导电聚合物和可印刷材料，如碳素墨水或银－环氧化物。例如，栅电极可包括掺杂的硅、或金属，如铝、铬、金、银、镍、钯、铂、钽和钛。导电聚合物也可以使用，例如聚苯胺、聚（3,4- 亚乙基二氧噻吩）／聚（磺酸苯乙烯酯）(PEDT:PSS)。此外，可以使用这些材料的合金、组合和多层结构。

[0081] 在本发明的某些实施方案中，相同的材料可以提供栅电极功能并且也可以提供支撑物的支撑功能。例如，掺杂硅可以起到栅电极和支撑 OTFT 的功用。

[0082] 栅极电介质被提供于栅电极之上。所述栅极电介质使得栅电极与 OTFT 器件的其它部分电绝缘。因此，栅极电介质包括电绝缘材料。栅极电介质应所述具有适当的介电常数，所述常数可以依据使用的特定器件和环境而广泛变化。例如，2-100 或甚至更高的介电常数对于栅极电介质来说是公知的。适用于栅极电介质的材料可包括例如无机的电绝缘材料。栅极电介质可包括聚合材料，例如聚偏二氟乙烯 (PVDF)、氰基纤维素、聚酰亚胺等等。栅电介质可包括一系列具有不同介电常数的不同物质的层。

[0083] 适用于栅极电介质的材料的具体实例包括：锶酸盐 (strontiates)、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、钛酸钡锶、锆酸钛酸钡、硒化锌和硫化锌。此外，可以使用这些实例的合金、组合和多层结构作为栅极电介质。在这些材料中，氧化铝、氧化硅和硒化锌是优选的。此外，可以使用展现出高的介电常数的聚合材料（例如聚酰亚胺）和绝缘体。所述绝缘体在美国专利 5,981,970 中进行了讨论 (Dimitrakopoulos 等人）。

[0084] 栅极电介质可以提供于 OTFT 中作为独立层，或者形成于栅电极之上，例如通过氧化栅极材料以形成栅极电介质。电介质层可包括具有不同介电常数的两个或更多层。

[0085] 源电极和漏电极通过栅极电介质与栅电极隔开，而有机半导体层可以在源电极和漏电极之上或之下。源电极和漏电极可以是任何可用的导电材料。有用的材料包括上述用于栅电极的那些材料中的大多数，例如，铝、钡、钙、铬、金、银、镍、钯、铂、钛、聚苯胺、PEDOT:PSS、其它导电聚合物、其合金、其组合和其多层结构。

[0086] 可以通过任何有用的方式提供薄膜电极（例如栅电极、源电极和漏电极），例如物理气相沉积（如热蒸发、溅射）或喷墨印刷。这些电极的图案形成可以通过公知的方法完成，例如阴影掩模、加式光刻法、减式光刻法、印刷、微接触印刷和图案化涂层。

[0087] 可以将有机半导体层提供于源电极和漏电极之上或之下，如以上关于薄膜晶体管制品所述。本发明还提供了包括由此处所述方法制得的多个 OTFT 的集成电路。使用上述基于 N,N’－双（氟烷基环烷基）萘 -1,4,5,8- 双（二甲酰亚胺）化合物制得的 n- 沟道半导体材料能够在任何合适的基底上形成，所述基底可以包括支撑物和任何中间层，例如介电或绝缘材料，包括本领域公知的那些。

[0088] 制造本发明的薄膜晶体管或集成电路的整个方法可以在低于 450℃，例如低于

250℃，代表性地低于 150℃，或低于 100℃的最大支撑物温度下进行。一旦本领域技术人员掌握了此处所包含的本发明的知识，温度选择就通常取决于本领域公知的支撑物和加工参数。这些温度大大低于传统的集成电路和半导体加工温度，这使得多种相对便宜的支撑物中任何一种的使用均成为可能，例如使用柔性聚合支撑物。因此，本发明使包含有机薄膜晶体管并具有显著改进性能的相对便宜的集成电路的生产成为可能。

[0089] 本发明中使用的化合物可以容易地加工并且其热稳定达到了例如使得它们可以被蒸发的程度。所述化合物具有显著的挥发性，从而使得气相沉积（如果需要的话）容易完成。所述化合物可以通过真空升华沉积到基底上。

[0090] 通过快速升华方法的沉积也是可以的。一种所述方法是将 35 毫托的真空应用于容纳基底和装有粉末形式化合物的原料容器（source vessel）的腔室，并加热所述容器数分钟直至化合物升华到基底上。总的说来，最为有用的化合物形式是高度有序的膜，而无定形膜可用性低一些。

[0091] 使用本发明 n- 沟道半导体膜的器件尤其包括薄膜晶体管（TFT），尤其是有机场效应薄膜晶体管。而且，所述膜可以用于不同类型的具有有机 p-n 结的器件中，例如美国专利申请公开文本 2004/0021204A1(Liu) 第 13-15 页所述。

[0092] 其中可使用 TFT 和其它器件的电子器件包括，例如，更为复杂的电路，如移位寄存器、集成电路、逻辑电路、智能卡、储存器件、射频识别标签、有源矩阵显示器的背板、有源矩阵显示器（例如液晶或 OLED）、太阳能电池、环形振荡器和互补电路，例如反相电路，例如，与使用可得到的 p 型有机半导体材料如并五苯制备的其它晶体管结合。在有源矩阵显示器中，根据本发明的晶体管可用作显示器像素的电压保持电路的一部分。在包含本发明 TFT 的器件中，所述 TFT 以本领域公知的方式可操作地连接。

[0093] 本发明进一步提供了制造任何一种上述电子器件的方法。因此，本发明可以以包括一种或多种所述 TFT 的制品进行实施。

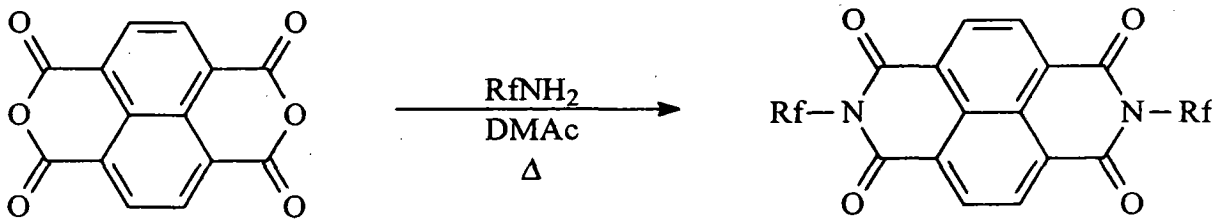
[0094] 本发明的优点将通过以下示例性而非对本发明进行限制的实施例进行展示。

[0095] 实施例

[0096] A. 物质合成

[0097] 本发明有用的对称 N，N'- 双（环烷基）取代的萘 -1，4，5，8- 双（二甲酰亚胺）化合物通过如 Rademacher，A. 等人在 Chem. Ber. 1982115，2927 中描述或其微小变化的一般方法，将萘 1，4，5，8- 四羧酸二酐与过量的氟烷基取代的环烷基胺（$RfNH_2$）环化而方便地制备。作为典型的合成方法的例子，在此描述化合物 I-2，I-3，I-4 和 C-1 的制备。

[0098]



[0099] 接着，重要的氟取代的环烷基胺可以通过多种本领域公认的方法制备。包括反式 -4- 三氟甲基环己基胺和顺式 -4 三氟甲基环己基胺的制备作为说明。

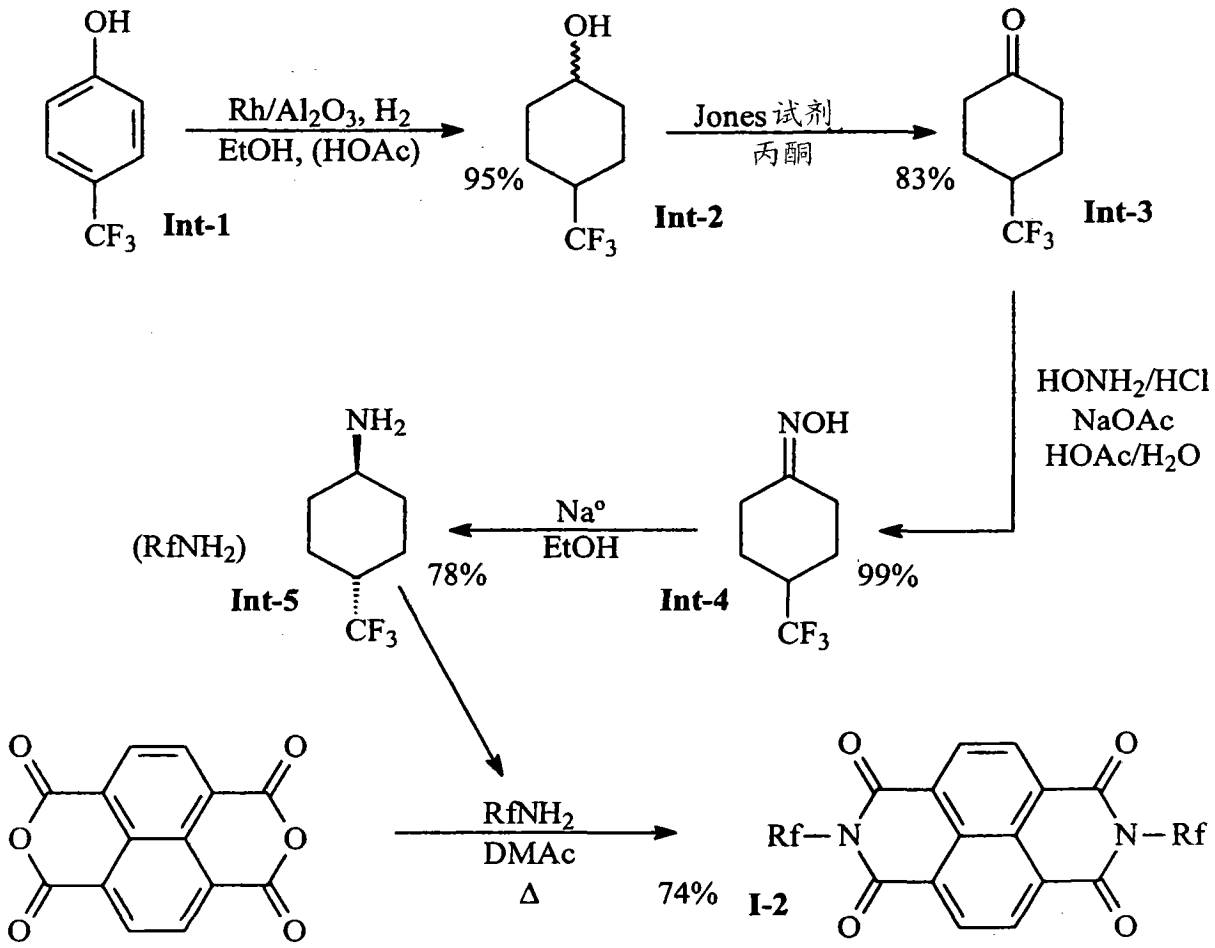
[0100] 用于本发明的非对称的取代萘 -1，4，5，8- 双（二甲酰亚胺）化合物可以按上述类

似方式，用必需品萘 -1,8- 甲酰亚胺 -4,5- 二羧酸酐代替萘 -1,4,5,8- 四羧酸二酐（参见下文）而进行制备。

[0101] 本发明其它的选择化合物利用本领域通用的类似方法制备。

[0102] 化合物 I-2 的制备：

[0103]



[0104] Int-2 的制备：

[0105] Int-1(CAS 402-45-9；25.0 克，0.154 摩尔），2 毫升的乙酸和 2.0 克的 10%氧化铝载铑在 200 毫升乙醇中的混合物在环境温度下在一个 Parr®仪器上在氢气压力 (P_0 = 50psi) 下摇动 16 小时。混合物过滤除去催化剂，而后所述滤液真空浓缩，得到 Int-2，其为异构醇的混合物 (24.7 克，95%）。所述物质显示与其指定结构一致的光谱特性。

[0106] Int-3 的制备：

[0107] Int-2(24.7 克，0.147 摩尔）的 250 毫升丙酮溶液用冰水浴冷却和用 Jones 试剂（在硫酸中的铬酸，46 毫升）处理以致反应温度保持在 25℃或以下。加入之后，混合物降温搅拌 15 分钟并在环境温度搅拌 45 分钟。用异丙醇 (IPA) 处理混合物以破坏残余氧化剂和用硅藻土处理深青色混合物并用异丙醚 (IPE) 稀释。全部的混合物过滤，用 IPE 洗涤固体，真空浓缩合并的滤液。残余物在水和 IPE 之间分配。干燥和真空浓缩有机物得到无色油状 Int-3(20.0 克，83%）。所述物质显示与其指定结构一致的光谱特性。

[0108] Int-4 的制备：

[0109] Int-3(19.0 克，0.114 摩尔），盐酸羟胺 (11.8 克，0.169 摩尔）和乙酸钠 (14.2 克，

0.173 摩尔）在 50 毫升乙醇和 70 毫升水中的混合物，加热回流 3 小时。混合物冷却后用乙酸乙酯萃取。有机物干燥和真空浓缩。部分甲苯（3 次 150 毫升）加入并闪蒸出，得到无色固体 Int-4(20.5 克，99%）。所述物质显示与其指定结构一致的光谱特性。

[0110] Int-5 的制备：

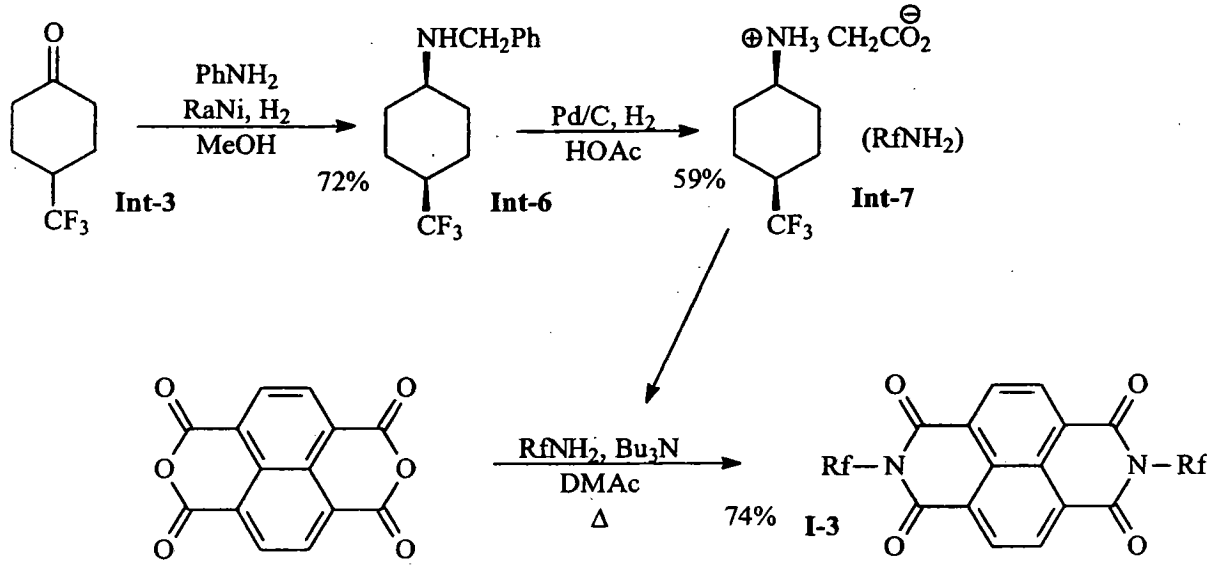
[0111] Int-4(18.1 克，0.100 摩尔）的 350 毫升乙醇溶液加热回流，而后小心的与金属钠片（35 克，1.5 克－原子）处理 10 分钟以维持强力的回流。加入之后，混合物加热回流额外的一小时，而后冷却。浓混合物用 140 毫升的盐酸（T ≤ 55℃）和 140 毫升的水处理。浓混合物真空浓缩。固体用 IPE 洗涤除去残余的中性杂质。得到的固体悬浮在 250 毫升的水和 250 毫升的 IPE 中并通过加入 50%氢氧化钠水溶液（pH ≥ 13）调整所述溶液 pH 值。有机层分离，干燥和真空浓缩得到浑浊的接近无色的油状 Int-5(12.9 克，78%）。所述物质显示与其指定结构一致的光谱特性。

[0112] I-2 的制备：

[0113] 萘-1,4,5,8-四羧酸二酐（CAS 81-30-1；0.67 克，2.5mmol）在 10 毫升的 N,N'-二甲基乙酰胺（DMAc）中的浆液用 Int-5(1.0 克，6mmol）处理。均相混合物密封在一个压力容器中然后在 135-140℃加热 1 小时而后冷却。所得浆液用若干体积甲醇稀释然后过滤。分离的固体用甲醇洗涤和空气干燥得到桃红色固体 I-2。从 50 毫升 DMAc 中重结晶所述固体得到粉红色固体 I-2(1.05 克，74%）。所述物质显示与其指定结构一致的光谱特性。

[0114] I-3 的制备：

[0115]



[0116] Int-6 的制备：

[0117] Int-3(17.1 克，0.103 摩尔），苄胺（16.3 克，0.152 摩尔），5 克 Raney®镍催化剂和 250 毫升甲醇的混合物在环境温度下在一个 Parr®仪器上在氢气压力（P_0 = 50psi）下摇动两天。混合物小心地过滤，固体用甲醇洗涤。合并的滤液真空浓缩。残余物过硅胶，用二氯甲烷洗脱，得到无色油状 Int-6(19.0 克，72%）。所述物质显示与其指定结构一致的光谱特性。

[0118] Int-7 的制备：

[0119] Int-6(18.0 克，70.0mmol）和 1.5 克 10%碳载钯在 150 毫升乙酸中的混合物在

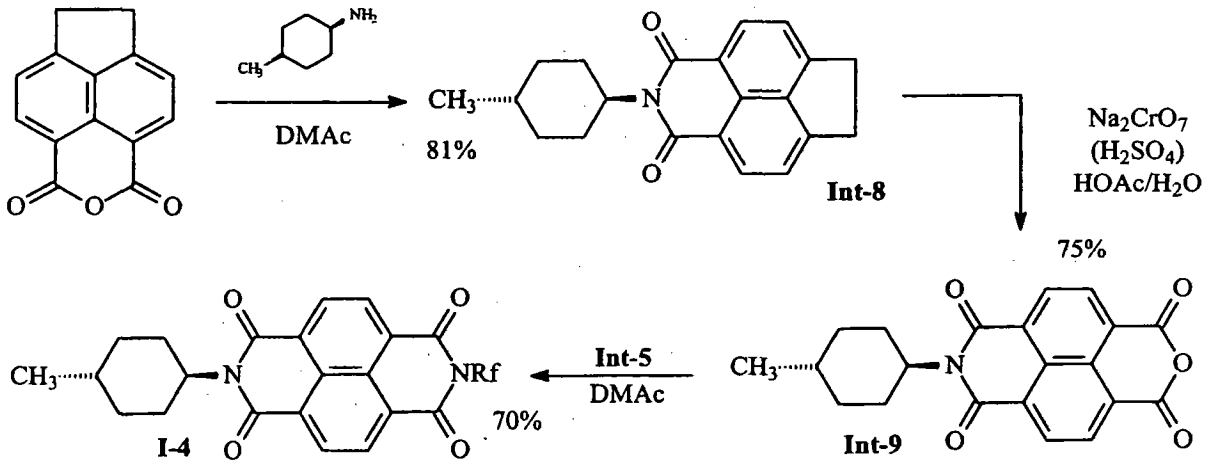
60℃下在一个 Parr®仪器上在氢气压力 (P_0 = 50psi) 下摇动一天。混合物过滤,固体用乙酸洗涤。合并的滤液真空浓缩。闪蒸出二甲苯而除去微量的乙酸。残余物与 IPE 一同研磨成粉末得到无色固体 Int-7(9.42 克,59%)。所述物质显示与其指定结构一致的光谱特性。

[0120] I-3 的制备:

[0121] 1,4,5,8- 萘四羧酸二酐 (0.67 克,2.5mmol) 和 Int-7(1.42 克,6.2mmol),三正丁胺 (13 克,7.0mmol) 和 10 毫升的 DMAc 的混合物混合然后密封在一个压力容器中。混合物在 135-140℃加热 1 小时然后冷却。产生的浆液用甲醇稀释和固体过滤。固体用甲醇洗涤和空气干燥得到桃红色固体。固体从 50 毫升的 DMAc 重结晶得到浅黄色固体 (1.05 克,74%)。所述物质显示与其指定结构一致的光谱特性。

[0122] 化合物 I-4 的制备:

[0123]



[0124] Int-8 的制备:

[0125] 5,6- 二氢苊二羧酸酸酐 (CAS5699-00-3,11.2 克,50.0mmol) 在 50 毫升 DMAc 中的浆液用反式 -4- 甲基环己基胺 (CAS 2523-55-9;6.78 克,60.0mmol) 处理和密封在一个压力容器中。混合物在环境温度下搅拌 10 分钟而后在 155-160℃下加热 2 小时。产生的深色溶液倒入 750 毫升水。混合物搅拌 10 分钟而后过滤。聚积的固体用水洗涤并空气干燥得到深色的固体 (15.7 克,98.4%)。固体溶于 1 升二氯甲烷 (DCM),而后过硅胶(浆液填充的 25cm×6cm 柱)用 2 升的 DCM 洗脱。洗脱液真空浓缩得到固体。固体在异丙醚和庚烷混合物 (200 毫升;1 : 1v/v) 中加热回流,而后冷却到环境温度而后固体通过过滤和风干分离:黄色固体 (15.0 克,94%)。所述物质显示与其指定结构一致的光谱特性。

[0126] Int-9 的制备:

[0127] 200 毫升乙酸和 20 毫升水的充分搅拌的溶液加热到 95-100℃(内部)并用重铬酸钠二水合物 (34.2 克,0.115 摩尔)处理。随着加入,混合物温度下降。当内部温度加热到 95-100℃,立刻加入 N-(反式 -4- 甲基环己基)-5,6- 苊二羧酸酰亚胺 (8.80 克,27.6mmol)。确保强烈反应,引发反应回流。混合物在回流下搅拌 5 小时,而后混合物简短地冷却。温热的混合物倒在冰上并搅拌。冷的混合物过滤;分离的固体用水洗涤直到滤液呈现无色。空气干燥固体得到玻璃状的固体 (8.56 克,85.5%)。所述物质显示与其指定结构一致的光谱特性。

[0128] 化合物 I-4 的制备:

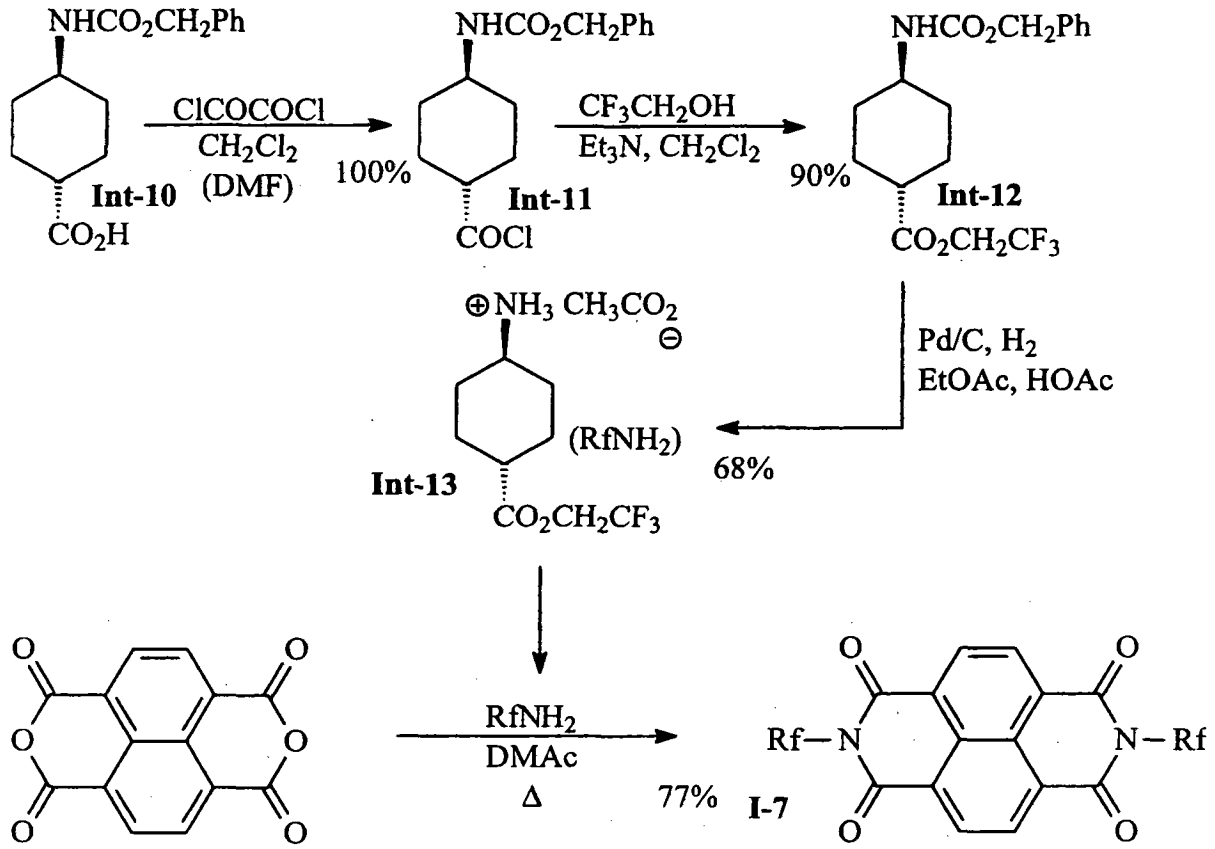
[0129] N-(反式-4-甲基环己基)-1,4,5,8-萘四羧酸酐酰亚胺(0.91克,2.5mmol)和Int-5(0.50克,3.0mmol)和10毫升的DMAc的混合物混合然后密封在压力容器中,在135-140℃下加热1小时,然后冷却。产生的浆液用甲醇稀释并过滤固体。固体用甲醇洗涤然后空气干燥得到银灰色固体。此粗制固体从80毫升的二甲苯重结晶得到浅黄色固体(0.54克,42%)。所述物质显示与其指定结构一致的光谱特性。

[0130] 化合物I-8的制备:

[0131] 萘1,4,5,8-四羧酸二酐(CAS 81-30-1,0.67克,2.5mmol)在10毫升的N,N'-二甲基乙酰胺(DMAc)中的浆液用反式-4-(九氟丁基)-环己胺[从4-九氟苯酚(CAS 123068-23-5)即上述列出的反式-4-三氟甲基环己基胺,Int-5,2.5克,7.6mmol制备]处理。混合物密封在压力容器中然后在135-140℃加热1小时而后冷却。产生的浆液倒入水并过滤。分离的固体用水洗涤并空气干燥。固体从100毫升的二甲苯重结晶得到桃红色固体I-8(1.72克,77%)。所述物质显示与其指定结构一致的光谱特性。

[0132] 化合物I-7的制备:

[0133]



[0134] Int-11的制备:

[0135] Int-10(CAS 34771-04-5;5.4克,18mmol)在125毫升二氯甲烷中的混合物用草酰氯(CAS 79-37-8,3.8克,30mmol)处理然后滴一滴N,N'-二甲基甲酰胺(DMF),然后就有强力的气体逸出。当气体逸出减缓,加入第二滴DMF。当气体逸出停止,混合物真空浓缩。随后,闪蒸出部分庚烷得到粗制酰氯Int-11。

[0136] Int-12的制备:

[0137] 粗制Int-11(18mmol)在120毫升二氯甲烷中的溶液依次用2,2,2-三氟乙醇

(CAS 75-89-8,1.5 毫升,20.5mmol) 而后三乙胺 (3.6 毫升,27mmol) 处理。混合物在环境温度下搅拌 2.5 小时然后用饱和硼酸水溶液稀释。有机物分离,干燥,而后真空浓缩,得到 Int-12(6.3 克,90%))。所述物质显示与其指定结构一致的光谱特性。

[0138] Int-13 的制备:

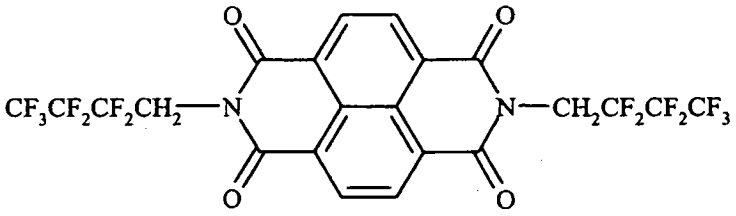
[0139] Int-12(6.0 克,16.7mmol)) 在 150 毫升乙酸乙酯与 2 毫升乙酸中的溶液用 10% Pd/C(大约 100 毫克)处理而后在环境温度下在一个 Parr®仪器上在氢气压力 (P_0 = 50psi) 下摇动 6.5 小时。混合物过滤除去催化剂然后滤液真空浓缩得到玻璃状的油。所述物质在包含少量乙酸的 IPE 中搅拌,得到无色固体 Int-13(3.2 克,68%)。所述物质显示与其指定结构一致的光谱特性。

[0140] 化合物 I-7 的制备:

[0141] 1,4,5,8- 萘四羧酸二酐 (1.4 克,5.2mmol) 和 Int-13(3.0 克,10.5mmol),三正丁胺 (2.6 毫升,10.9mmol) 和 9 毫升的 DMAc 的混合物混合然后密封在压力容器中。混合物在 135-140℃下加热 40 分钟而后冷却。产生的浆液用甲醇稀释和固体过滤。固体用甲醇洗涤然后空气干燥形成灰白色固体 (2.79 克,77%)。所述物质显示与其指定结构一致的光谱特性。

[0142] 化合物 C-1 可如下从商购获得的 2,2,3,3,4,4,4- 七氟丁基胺制备。

[0143]



C-1

[0144] 化合物 C-1 的制备:

[0145] 萘 1,4,5,8- 四羧酸二酐 (CAS 81-30-1;0.41 克,1.5mmol) 在 10 毫升 DMAc 中的浆液用 2,2,3,3,4,4,4- 七氟丁基胺 (CAS 377-99-2,0.69 克,3.5mmol) 处理。均相混合物密封在压力容器中然后在 135-140℃下加热 1 小时而后冷却。悬浮液用若干体积甲醇稀释和过滤。分离的固体用甲醇洗涤然后空气干燥形成橙色固体状 C-1。固体从 50 毫升的 1- 丁醇重结晶得黄色固体状 C-1(0.54 克,56%)。所述物质显示与其指定结构一致的光谱特性。

[0146] 本发明的所有化合物在 10^{-5} 到 10^{-6} 托下梯度升华而纯化。

[0147] 器件制造

[0148] 为了测试本发明各种材料的电特性,使用顶接触式几何形状典型地制备了场效应晶体管。所用基底是重度掺杂的硅晶片,其也用作晶体管的栅电极。栅极电介质是厚度为 185nm 的热生长成的 SiO_2 层。对于 p 型和 n- 型晶体管已预先指出,电性能可以通过处理栅极电介质的表面得到改进。对于此处所述的多数实验,氧化物表面由薄的 (< 10nm) 旋涂聚合物层处理,或者由自组装的单层 (SAM) 的十八烷基三氯硅烷 (OTS) 处理。典型地,实验中包括未处理的氧化物样品作为对比。

[0149] 萘四羧酸二酰亚胺的活性层经由在热蒸发器中的真空沉积进行沉积。沉积速率是 0.1 埃 / 秒,而基底温度对多数实验来说保持在 20℃。活性层的厚度在某些实验中是可变

的，但通常为 17-25nm。通过阴影掩模沉积 50-60nm 厚的金接触。沟道宽度保持为 600 微米，而沟道长度是 50，100 或 150 微米。一些实验的进行是为了观察其它接触材料的影响。将若干器件制备为具有底接触几何形状，其中在活性材料之前沉积所述接触。

[0150] 器件测量和分析

[0151] 所制造器件的电表征由 Hewlett Packard HP 4145b®参数分析仪进行。对于所有测量（除了故意测试器件在空气中稳定性的那些）来说，探针测量位置均保持在正压氩气环境中。除非是研究对于白光的敏感性测量均在钠照明下进行。在测试之前，所述器件暴露于空气。

[0152] 对于所进行的每次实验，对每一制得的样品测试 4-12 个单独器件，并取结果的平均。对每一器件，漏电流 (I_d) 作为对于不同栅电极电压 (V_g) 值的源电极 - 漏电极电压 (V_d) 的函数进行测量。对于多数器件，对每一测得的栅电极电压 V_d 从 0V 至 100V 扫描，典型地为 25V、50V、75V 和 100V。在这些测量中，栅电极电流 (I_g) 也进行记录以检测通过器件的任何泄漏电流。进一步地，对于每一器件，漏电流作为对于不同值的源电极 - 漏电极电压的栅电极电压的函数进行测量。对于多数器件，对每一测得的漏电极电压 V_g 从 0V 至 100V 扫描，典型地为 25V、50V、75V 和 100V。

[0153] 对于测量的漏电流，从数据中提取的参数包括场效应迁移率（μ）、阈值电压 (V_{th})、亚阈值斜率 (S) 和 $I_{开}/I_{关}$比率。场效应迁移率在饱和区域中提取，其中 $V_d > V_g - V_{th}$。在所述区域中，漏电流由如下方程给出（参见 Sze 的 Semiconductor Devices-Physics and Technology，John Wiley & Sons(1981)）：

[0154] $$I_d = \frac{W}{2L}\mu\, C_{ox}(V_g - V_{th})^2$$

[0155] 其中 W 和 L 分别为沟道宽度和长度，以及 C_{ox} 为氧化物层的电容，其是氧化物厚度和材料介电常数的函数。给定所述方程，从 $\sqrt{I_d}$ 对 V_g 曲线的线性部分的直线拟合推出饱和场效应迁移率。阈值电压 V_{th} 是所述直线拟合的 x 截距。迁移率也可从线性区域推出，其中 $V_d \leqslant V_g - V_{th}$。此处漏电流由如下方程给出（参见 Sze 的 Semiconductor Devices-Physics and Technology，John Wiley & Sons(1981)）：

[0156] $$I_d = \frac{W}{L}\mu C_{ox}\left[V_d(V_g - V_{th}) - \frac{V_d^2}{2}\right]$$

[0157] 对于这些实验，线性段中的迁移率没有推出，因为所述参数受到接触处的任何注入问题的极大影响。一般地，I_d 对 V_d 曲线在低 V_d 下的非线性表明器件的性能受到电荷通过接触注入的限制。为了获得更加独立于给定器件接触缺陷的结果，推出饱和迁移率而不是线性迁移率以作为器件性能的特征参数。

[0158] 绘制了作为栅电极电压的函数的漏电流的对数。从 log I_d 曲线得到的参数包括 $I_{开}/I_{关}$比率以及亚阈值斜率 (S)。所述 $I_{开}/I_{关}$比率简单地为最大对最小漏电流的比率，且 S 是漏电流增加（即，器件开启）区域中 I_d 曲线的斜率的倒数。

[0159] 结果：

[0160] 下列实施例证明了控制 N-N'- 二取代的 -1，4，5，8- 萘四羧酸二酰亚胺中的环己烷环中的取代基的构象实现了在 n- 沟道半导体 OTFT 器件电气性能显著改善。

[0161] 对比例 1：

[0162] 所述实施例证明由包含直链氟化烷基链的N,N'-(1H,1H-全氟丁基)-1,4,5,8-萘四羧酸二酰亚胺C-1在OTS改性SiO_2电介质上制造的n-型薄膜晶体管器件。

[0163] 重掺杂的硅晶片具有185纳米厚的热生长SiO_2层,被用作基底。晶片在食人鱼(piranha)溶液中清洗10分钟,接着在UV/臭氧室中暴露6分钟。然后清洁表面用一个由庚烷溶液在湿度受控环境制造的自组装单层十八烷基三氯硅烷(OTS)处理。测量水接触角和层厚度,以确保处理表面的质量。优质的OTS层表面有>90°水接触角,和根据椭圆对称确定的在27Å到35Å范围的厚度。

[0164] 在氩气氛中利用Hewlett-Packard® 4145B半导体参数分析仪测定之前,器件先暴露于空气。对每个晶体管,场效应迁移率μ由$(I_D)^{1/2}$对VG曲线的斜率计算出。在饱和区迁移率平均值是0.33cm^2/Vs。开/关比平均值是1.3×10^7,和阈电压平均值是39.17V。测量以这种方法制备的器件的饱和迁移率,其高达0.4cm^2/Vs。

[0165] 发明实施例1:

[0166] 纯的构型受控N,N'-(反式-4-三氟甲基环己基)-1,4,5,8-萘四羧酸二酰亚胺I-2在压力2×10^{-7}托和速度0.1埃每秒下真空升华进行沉积,以达到以石英晶体测定的厚度17-20纳米。在沉积期间基底存放在20℃的室温下。在随后通过阴影掩模将金(Au)源和漏电极沉积到厚度50-60纳米之前,样品短暂的暴露于空气。制成的器件有600μm沟道宽度,50到150μm沟道长度。制备了许多OTFT,对于每个沉积操作试验了4到8个OTFT的代表样。器件在氩气(Ar)和在空气中都做了试验。平均结果在下面表I上。

[0167] 表I

[0168]

	活性OTFT材料	测试条件	μ (cm^2/Vs)	σ (μ)	V_{th} (V)	σ (V_{th})	$I_{开}/I_{关}$
对比例1	C-1	在氩气下	0.33	0.04	39.17	3.55	1.34×10^7
		空气	0.35	0.02	63.3	3.54	2.57×10^7
发明实施例1	I-2	在氩气下	0.49	0.01	17.75	0.46	1.05×10^7
		空气	0.37	0.02	17.49	1.6	7.78×10^6

[0169] 对比例1和发明实施例1清楚地证明利用化合物I-2作为薄膜晶体管n-型材料的优点。与对比例1相比,发明实施例1的迁移率和V_{th}两个都得以改善,由此证明使用氟烷基基团取代的环己烷环比使用直链氟化烷基的器件对器件性能具有更有利的影响。当器件在空气中试验时,本发明的材料的优点尤其明显,显示改善的稳定性。

[0170] 对比例2:

[0171] 重掺杂的硅晶片具有185纳米厚的热生长SiO_2层,被用作基底。晶片在食人鱼(piranha)溶液中清洗10分钟,接着在UV/臭氧室中暴露6分钟。纯C-1在压力2×10^{-7}托和速度0.1埃每秒下真空升华进行沉积,以达到以石英晶体测定的厚度17-20纳米。在沉积期间基底存放在20℃的室温下。在随后的通过阴影掩模将金(Au)源和漏电极沉积到厚度50纳米之前样品短暂的暴露于空气。制成的器件有600μm沟道宽度,50到150μm沟道长度。制备了许多OTFT,对于每个沉积操作中试验了4到8个OTFT的代表样。器件在氩气

(Ar) 和在空气中都做了试验。平均结果在下面表 II 上。

[0172] 发明实施例 2：

[0173] 重掺杂的硅晶片具有 185 纳米厚的热生长 SiO_2 层，被用作基底。晶片在食人鱼 (piranha) 溶液中清洗 10 分钟，接着在 UV/ 臭氧室中暴露 6 分钟。纯 I-2 在压力 2×10^{-7} 托和速度 0.1 埃每秒下真空升华进行沉积，以达到以石英晶体测定的厚度 17-20 纳米。在沉积期间基底存放在 20℃的室温下。在随后的通过阴影掩模将金 (Au) 源和漏电极沉积到厚度 50 纳米之前样品短暂的暴露于空气。制成的器件有 600μm 沟道宽度，50 到 150μm 沟道长度。制备了许多 OTFT，对于每个沉积操作中试验了 4 到 8 个 OTFT 的代表样。器件在氩气 (Ar) 和在空气中都做了试验。平均结果在下面表 II 上。

[0174] 表 2

[0175]

	活性 OTFT 材料	测试条件	μ (cm^2/Vs)	σ (μ)	V_{th} (V)	σ (V_{th})	$I_{开}/I_{关}$
对比例2	C-1	空气	7×10^{-3}	10^{-4}	69.9	2.57	5.25×10^{4}
发明实施例2	I-2	空气	0.21	0.01	25.39	1.61	4.34×10^{6}

[0176] 对比例 2 和发明实施例 2 清楚地证明利用化合物 I-2 作为薄膜晶体管中 SiO_2 电介质上 n- 型材料的优点。与对比例 2 相比，发明实施例 2 迁移率和 V_{th} 两个都得以改善，由此证明使用氟烷基基团取代的环己烷环比使用直链氟化烷基的器件对器件性能具有更有利的影响。

[0177] 发明实施例 3：

[0178] 所述实施例证明利用根据本发明的 N，N'-(顺式 -4- 三氟甲基环己基)-1,4,5,8- 萘四羧酸二酰亚胺 (化合物 I-3) 的 n- 型薄膜晶体管器件具有改善性能。包括化合物 I-3 作为活性材料的 n- 型 OTFT 器件如在前述发明实施例 1 描述制成。平均结果在下面表 III 上。

[0179] 表 3

[0180]

	活性 OTFT 材料	测试条件	μ (cm^2/Vs)	σ (μ)	V_{th} (V)	σ (V_{th})	$I_{开}/I_{关}$
对比例1	C-1	在氩气下	0.33	0.04	39.17	3.55	1.34×10^{7}
		空气	0.35	0.02	63.3	3.54	2.57×10^{7}
发明实施例1	I-3	在氩气下	0.19	0.01	20.43	3.67	3.44×10^{7}
		空气	0.20	0.03	20.21	1.62	7.55×10^{6}

[0181] 对比例 1 和发明实施例 3 清楚地证明利用化合物 I-3 作为薄膜晶体管 n- 型材料的优点。与对比例 1 相比，发明实施例 3 迁移率和 V_{th} 两个都得以改善，由此证明使用氟烷基基团取代的环己烷环比使用直链氟化烷基的器件对器件性能具有更有利的影响。当器件在空气中试验时，本发明的物质的优点尤其明显，显示改善的稳定性。

[0182] 发明实施例 4：

[0183] 所述实施例证明利用根据本发明的 N-（反式 -4- 甲基环己基）-N'-（顺式 -4- 三氟甲基环己基）-1,4,5,8 萘四羧酸二酰亚胺（化合物 I-4）的 n- 型薄膜晶体管器件具有改善性能。包括化合物 I-3 作为活性材料的 n- 型 OTFT 器件如前述发明实施例 1 描述制成。平均结果在下面表 IV 上。

[0184] 表 4

[0185]

	活性 OTFT 材料	测试条件	μ (cm^2/Vs)	σ (μ)	V_{th} (V)	σ (V_{th})	$I_{开}/I_{关}$
对比例1	C-1	在氩气下	0.33	0.04	39.17	3.55	1.34×10^7
		空气	0.35	0.02	63.3	3.54	2.57×10^7
发明实施例1	I-4	在氩气下	0.87	0.045	27.9	1.9	2.84×10^7
		空气	0.87	0.06	18.3	1.6	4.7×10^7

[0186] 对比例 1 和发明实施例 4 清楚地证明利用化合物 I-4 作为薄膜晶体管 n- 型材料的优点。与对比例 1 相比，发明实施例 4 迁移率和 V_{th} 两个都得以改善，由此证明使用氟烷基基团取代的环己烷环比使用直链氟化烷基的器件对器件性能具有更有利的影响。当器件在空气中试验时，本发明的物质优点尤其明显，显示改善的稳定性。

[0187] 发明实施例 5：

[0188] 所述实施例证明利用根据本发明的 N, N'-（反式 -4- 全氟丁基环己基）-1,4,5,8- 萘四羧酸二酰亚胺（化合物 I-7）的 n- 型薄膜晶体管器件具有改善性能。包括化合物 I-7 作为活性材料的 n- 型 OTFT 器件如前述发明实施例 1 描述制成。平均结果在下面表 V 上。

[0189] 表 5

[0190]

	活性OTFT材料	测试条件	μ (cm^2/Vs)	σ (μ)	V_{th} (V)	σ (V_{th})	$I_{开}/I_{关}$
对比例1	C-1	在氩气下	0.33	0.04	39.17	3.55	1.34×10^7
		空气	0.35	0.02	63.3	3.54	2.57×10^7
发明实施例1	I-7	在氩气下	0.37	0.04	17.8	3.0	5.4×10^7
		空气	0.39	0.05	17.3	2.9	1.5×10^7

[0191] 对比例 1 和发明实施例 5 清楚地证明利用化合物 I-7 作为薄膜晶体管 n- 型材料的优点。两个器件迁移率类似但本发明的器件的 Vth 显著地超过对比例 1 器件。结果清楚地证明采用氟烷基基团取代的环己烷环的器件比采用直链氟烷基基团的器件具有更有益效果。当在空气中试验时，本发明的器件的 V_{th} 优势尤其明显。

[0192] 发明实施例 6：

[0193] 所述实施例证明利用根据本发明化合物 I-8 的 n- 型薄膜晶体管器件的改善性能。包括化合物 I-7 作为活性材料的 n- 型 OTFT 器件如前述发明实施例 1 中制成。平均结果在下面表 VI 上发表。

[0194] 表 6

[0195]

	活性OTFT材料	测试条件	μ (cm^2/Vs)	σ (μ)	V_{th} (V)	σ (V_{th})	$I_{开}/I_{关}$
对比例1	C-1	在氩气下	0.33	0.04	39.17	3.55	1.34×10^7
		空气	0.35	0.02	63.3	3.54	2.57×10^7
发明实施例1	I-8	在氩气下	0.21	0.03	27.9	4.2	4.3×10^6
		空气	0.25	0.05	25.3	4.0	2.0×10^6

[0196] 对比例 1 和发明的实施例 6 清楚地证明利用化合物 I-8 作为薄膜晶体管 n- 型材料的优点。两个器件迁移率类似但本发明的器件的 V_{th} 显著地超过对比例 1 器件。结果清楚地证明采用氟代烷基基团取代的环己烷环的器件比采用直链氟代烷基基团的器件具有更有益效果。当在空气中试验时本发明的器件的 V_{th} 优势尤其明显。

[0197] 部件列表

[0198] 20 源电极

[0199] 28 基底

[0200] 30 漏电极

[0201] 44 栅电极

[0202] 56 栅极电介质

[0203] 70 半导体

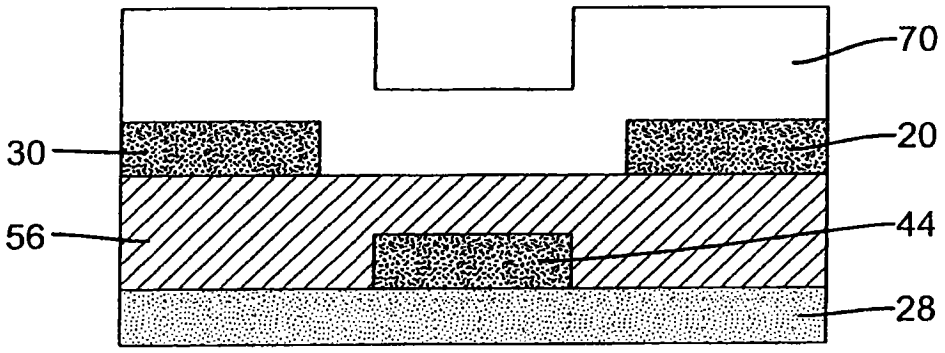


图 1

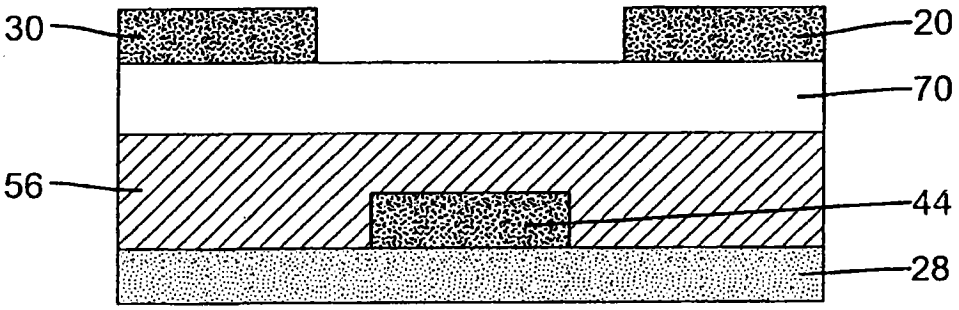


图 2