



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105378960 B

(45)授权公告日 2018.09.18

(21)申请号 201480040221.X

(22)申请日 2014.07.11

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105378960 A

(43)申请公布日 2016.03.02

(30)优先权数据

1312609.9 2013.07.15 GB

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.01.15

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/GB2014/000283 2014.07.11

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/008015 EN 2015.01.22

(73)专利权人 剑桥显示技术有限公司

地址 英国剑桥

(72)发明人 C·纽桑姆

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038

代理人 王海宁

(51)Int.Cl.

H01L 51/10(2006.01)

(56)对比文件

CN 103155196 A, 2013.06.12,

W0 2013/098648 A1, 2013.07.04,

W0 2013/064792 A1, 2013.05.10,

W0 2012/080701 A1, 2012.06.21,

Shree Prakash Tiwari等.Pentacene organic field-effect transistors with doped electrode-semiconductor contacts.《Organic Electronics》.2010,第11卷(第5期),

Shree Prakash Tiwari等.Pentacene organic field-effect transistors with doped electrode-semiconductor contacts.《Organic Electronics》.2010,第11卷(第5期),

审查员 舒露锋

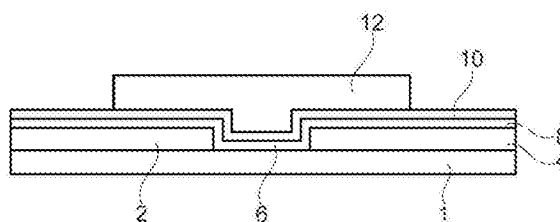
权利要求书3页 说明书20页 附图3页

(54)发明名称

用于电子器件的电极表面改性层

(57)摘要

公开了制备有机电子器件的改性电极的方法,其中所述改性电极包含表面改性层,该方法包括:(i)向所述电极的至少一个表面的至少一部分上沉积包含M(tfd)₃和至少一种溶剂的溶液,其中M是Mo、Cr或W;和(ii)去除至少一些所述溶剂以在所述电极上形成所述表面改性层。



1. 一种制备用于有机电子器件的改性电极的方法, 其中所述改性电极包含表面改性层, 该方法包括:

(i) 使包含 $M(tfd)_3$ 和至少一种溶剂的溶液沉积到所述电极的至少一个表面的至少一部分上, 其中 M 是 Mo 、 Cr 或 W ; 和

(ii) 去除至少一些所述溶剂以在所述电极上形成所述表面改性层;

其中所述表面改性层不包含任何有机半导体。

2. 根据权利要求1中所述的方法, 其中所述表面改性层由 $M(tfd)_3$ 组成, 其中 M 是 Mo 。

3. 根据权利要求1中所述的方法, 其中所述电极包含 Au 、 Ag 或 Cu 。

4. 一种制备有机电子器件的方法, 该方法包括:

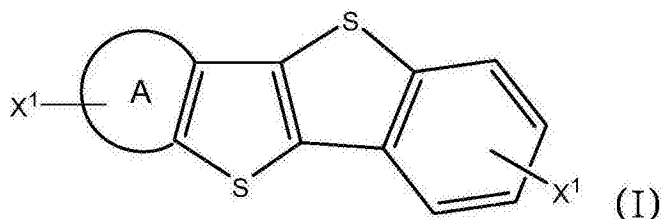
(i) 通过权利要求1至3任一项的方法制备至少一个改性电极; 和

(ii) 在所述改性电极的表面上沉积包含至少一种有机半导体的有机半导体层。

5. 根据权利要求4中所述的方法, 其中所述器件是薄膜晶体管。

6. 根据权利要求4或5中所述的方法, 其中所述有机半导体层包含聚合物半导体和至少一种非聚合物半导体。

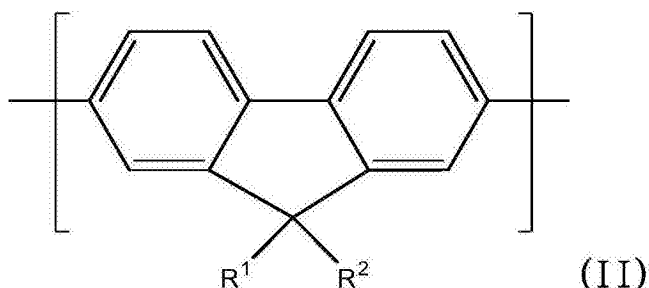
7. 根据权利要求6中所述的方法, 其中所述非聚合物半导体具有式 (I):



其中 A 是苯基或噻吩基, 所述苯基或噻吩基任选地与可以为未取代的或取代有至少一个式 X^1 基团的苯基或噻吩基稠合, 和/或与选自苯基、噻吩基和苯并噻吩基的基团稠合, 所述苯基、噻吩基和苯并噻吩基中的任一个是未取代的或者取代有至少一个式 X^1 的基团; 并且

每个基团 X^1 可以相同或不同并且选自如下: (i) 具有1至20个碳原子的未取代的或取代的直链、支化或环状的烷基, 具有1至12个碳原子的烷氧基, 可为未取代的或取代有具有1至8个碳原子的一个烷基或两个烷基的氨基, 所述两个烷基各自可以相同或不同, 酰胺基, 甲硅烷基, 和具有2至12个碳原子的烯基; 或 (ii) 可聚合基团或反应性基团, 该可聚合基团或反应性基团选自于卤素、硼酸、二硼酸、以及硼酸和二硼酸的酯、具有2至12个碳原子的烯基和甲锡烷基。

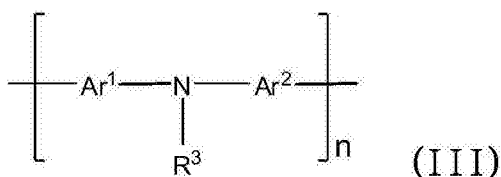
8. 根据权利要求6中所述的方法, 其中所述聚合物半导体包含式 (II) 的重复单元:



其中 R^1 和 R^2 相同或不同, 并且各自选自于: 氢, 具有1至16个碳原子的烷基, 具有5至14个

碳原子的芳基,和含1至3个硫原子、氧原子、氮原子和/或硒原子的5-元至7-元杂芳基,所述芳基或杂芳基是未取代的或者取代有选自具有1至16个碳原子的烷基和具有1至16个碳原子的烷氧基中的一个或多个取代基;

和式(III)的重复单元:



其中 Ar^1 和 Ar^2 相同或不同,并且各自选自于具有5至14个碳原子的芳基和含1至3个硫原子、氧原子和/或氮原子的5-元至7-元杂芳基,所述芳基或杂芳基是未取代的或者取代有一个或多个选自具有1至16个碳原子的烷基和具有1至16个碳原子的烷氧基中的取代基;

R^3 是具有1至8个碳原子的烷基或者苯基,该苯基可以是未取代的或者取代有具有1至8个碳原子的烷基;并且

n 是大于或等于1的整数。

9. 根据权利要求6中所述的方法,其中所述聚合物半导体是F8-TFB[9,9'-二辛基芴-共聚-N-(4-丁基苯基)-二苯胺] $_n$,其中 n 大于100。

10. 一种有机电子器件,其通过如权利要求4至9任一项中所限定的方法获得。

11. 一种有机薄膜晶体管,其包含:源极和漏极,所述源极和漏极在其间限定出沟道区;与所述源极和漏极的至少一个表面的至少一部分接触的包含 $\text{M}(\text{tfd})_3$ 的表面改性层,其中 M 是Mo、Cr或W,其中所述表面改性层不包含任何有机半导体;延伸跨越所述沟道区并且与所述表面改性层接触的有机半导体层;栅极;和在所述有机半导体层和栅极之间的栅极电介质。

12. 一种有机薄膜晶体管,其包含:

i) 基底;

ii) 沉积在所述基底上并且其间具有沟道区的源极和漏极电极,其中每个所述电极的至少一个表面的至少一部分用包含 $\text{M}(\text{tfd})_3$ 的表面改性层进行改性,其中 M 是Mo、Cr或W,其中所述表面改性层不包含任何有机半导体;

iii) 沉积在所述源极和漏极电极的至少一部分上方以及所述沟道区中的半导体层;

iv) 沉积在所述半导体层上方的栅极电介质;和

v) 沉积在所述栅极电介质上的栅极。

13. 一种有机薄膜晶体管,其包含:

i) 基底;

ii) 沉积在所述基底上的栅极;

iii) 沉积在所述栅极上的栅极电介质;

iv) 沉积在所述栅极电介质上并且其间具有沟道区的源极和漏极电极,其中每个所述电极的至少一个表面的至少一部分用包含 $\text{M}(\text{tfd})_3$ 的表面改性层进行改性,其中 M 是Mo、Cr或W,其中所述表面改性层不包含任何有机半导体;

v) 沉积在所述源极和漏极电极的至少一部分上以及所述沟道区中的半导体层。

14. 改性电极,其通过权利要求1至3任一项中所限定的方法获得。

15. 改性电极, 该改性电极包含与其至少一个表面的至少一部分接触的表面改性层, 其中所述表面改性层包含 $M(tfd)_3$, 其中M是Mo、Cr或W, 其中所述表面改性层不包含任何有机半导体。

用于电子器件的电极表面改性层

技术领域

[0001] 本发明涉及制备用于有机电子器件的改性电极的方法并且涉及制备包含该改性电极的有机电子器件的方法。本发明还针对于改性电极本身并且针对于包含该改性电极的有机电子器件。

背景技术

[0002] 晶体管可以通过如下工艺形成：其中晶体管的半导体层以及在很多情形中其它层是由溶液沉积。所得的晶体管被称作薄膜晶体管。当在半导体层中使用有机半导体时，该器件通常被描述为有机薄膜晶体管 (OTFT)。

[0003] OTFT的各种配置是已知的。一种器件，顶栅薄膜晶体管，包含源极和漏极，且半导体层布置在它们之间处于沟道区中，布置在该半导体层上方的栅极以及布置在栅极和沟道区中的半导体之间的绝缘材料层。

[0004] 可通过在栅极处施加电压来改变沟道区的导电性。以这种方式，能够利用所施加的栅极电压开启和关断晶体管。对于给定电压可实现的漏极电流取决于晶体管的有源区域（即介于源极与漏极之间的沟道区）中的有机半导体中的电荷载流子的迁移率。为了以低的操作电压实现高的漏极电流，有机薄膜晶体管必须具有如下的有机半导体层：其在沟道区中具有高度迁移性的电荷载流子，并且具有有效的装置用以将电荷从电极注入到有机半导体层。

[0005] 在短沟道长度器件中，接触电阻可以占器件中的总沟道电阻的显著比例。器件中的接触电阻越高，跨源极和漏极接触部下降的施加电压的比例越高，并且作为结果实现了越低的跨沟道区的偏压。高的接触电阻具有从器件提取的电流水平低得多的效果，这是因为跨沟道区施加的较低偏压以及因此较低的器件迁移率。

[0006] 有许多不同的方式来减小或最小化接触电阻。一种方法是例如用p-掺杂剂掺杂半导体层。例如Lee, Jae-Hyun等人在Applied Physics Letters 98, 173303 (2011) 中以及Qi, Yabing等人在J. Am. Chem. Soc. 2009 131 12530-12531中都公开了用三-[1,2-双(三氟甲基)乙烷-1,2-二硫纶]钼($\text{Mo}(\text{tfd})_3$)对有机半导体层的掺杂。 $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ 具有约5.59eV的低LUMO能级，使得在很多情况下从有机半导体的HOMO到 $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ 的电荷转移在能量上时有利的。还认识到 $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ 能够比金属氧化物掺杂剂更均匀地分布遍及有机半导体，从而导致更高的电荷产生效率。

[0007] Tiwari, S.P.等人在Organic Electronics 11 (2010) 860-863中公开了OFETs的制造和表征，其中在金属(Au)电极下方和在并五苯半导体层上方沉积 $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ 和并五苯的10nm共蒸发层。通过遮蔽掩模执行共蒸发以限定源极/漏极。Tiwari, S.P.等人推测，由于从金属电极到半导体的载流子注入的能垒高度的减小（因为与界面处的掺杂有关的能带弯曲），在电极界面附近的选择性掺杂使界面电阻降低。由此在Tiwari, S.P.等人的方法中， $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ 迁移进入有机半导体层并且对其掺杂，正如上文所述的Lee, Jau-Hyun和Qi, Yabing中的那样。

发明内容

[0008] 从第一方面看,本发明提供制备用于有机电子器件的改性电极的方法,其中所述改性电极包含表面改性层,该方法包括:

[0009] (i) 使包含 $M(tfd)_3$ 和至少一种溶剂的溶液沉积到所述电极的至少一个表面的至少一部分上,其中M是Mo、W或Cr;和

[0010] (ii) 去除至少一些所述溶剂以在所述电极上形成所述表面改性层。

[0011] 从另一方面看,本发明提供用于制备有机电子器件的方法,该方法包括:

[0012] (i) 通过如上文中所定义的方法制备至少一个改性电极;和

[0013] (ii) 在所述改性电极的表面上沉积包含至少一种有机半导体的有机半导体层。

[0014] 从另一方面看,本发明提供通过上文中所定义的方法可获得的有机电子器件。

[0015] 从另一方面看,本发明提供一种有机薄膜晶体管,其包含:源极和漏极,所述源极和漏极在其间限定出沟道区;与所述源极和漏极的至少一个表面的至少一部分接触的包含 $M(tfd)_3$ 的表面改性层,其中M是Mo、W或Cr;延伸跨越所述沟道区并且与所述表面改性层接触的有机半导体层;栅极;和在所述有机半导体层和栅极之间的栅极电介质。

[0016] 从另一方面看,本发明提供了包含 $M(tfd)_3$ 和溶剂的溶液用于在电极上制造表面改性层的用途,其中M是Mo、W或Cr。

[0017] 从另一方面看,本发明提供了通过上文中所定义的方法可获得的改性电极。

[0018] 从另一方面看,本发明提供了一种改性的电极,其包含表面改性层,所述表面改性层与所述改性电极的至少一个表面的至少一部分接触,其中所述表面改性层包含 $M(tfd)_3$,其中M是Mo、W或Cr。

[0019] 从另一方面看,本发明提供了如上文中所定义的改性电极用于制造有机电子器件的用途。

[0020] 在发明的优选实施方案中, $M(tfd)_3$ 是 $Mo(tfd)_3$ 。

[0021] 定义

[0022] 本文中所使用的术语“改性电极”是指其中通过化合物的存在使电极的至少一个表面的至少一部分改性的电极,所述化合物不存在于电极本体中。

[0023] 本文中所使用的术语“表面改性层”是指与电极的表面的至少一部分接触沉积的化合物的层。该层可以是连续的或不连续的。

[0024] 本文中所使用的术语“单层”是指一个分子厚的层。

[0025] 本文中所使用的术语“功函数”是指从金属表面移除电子到无限远所需的能量的最小量。

[0026] 本文中所使用的术语“半导体”是指可以通过温度、通过杂质的受控添加或通过施加电场或光来调整其导电性的化合物。术语“半导体层”是指为半导体性的材料的连续膜。在本发明中形成的半导体层优选包含聚合物和非聚合物半导体的混合物或共混物。聚合物优选地形成基质,非聚合物半导体分散于该基质中。

[0027] 本文中所使用的术语“聚合物”是指具有大于1的聚合度分布性(polydispersity)的化合物。

[0028] 本文中所使用的术语“聚合物半导体”是指包含半导体重复单元的聚合物化合物。

[0029] 本文所使用的术语“非聚合物半导体”是指为半导体的小分子化合物。该术语包括聚合度分布性为1的树枝状和低聚化合物(如二聚物、三聚物、四聚物和五聚物)。优选的非聚合物半导体是结晶的。优选的非聚合物半导体是有机的。

[0030] 本文中所使用的术语“溶液”是指化合物或共混物在溶剂中的均匀混合物。

[0031] 本文中所使用的术语“共混物”是指至少两个化合物和/或聚合物的混合物。通常共混物会是固体,例如粉末。

[0032] 本文所使用的术语“芳族溶剂”是指包含一种或多种含有平面环的化合物的溶剂,该平面环具有 $4n+2$ 个 π 电子,其中 n 是0或正整数。

[0033] 本文所使用的术语“芳香环”是指具有 $4n+2$ 个 π 电子的平面环,其中 n 是非负整数。

[0034] 本文所使用的术语“烷基”是指饱和的、直链、支化或环状的基团。烷基可以是取代的或未取代的。

[0035] 本文所使用的术语“烯基”是指不饱和的直链、支化或环状基团。烯基可以是取代的或未取代的。

[0036] 本文所使用的术语“烷氧基”是指O-烷基,其中烷基的定义如上。

[0037] 本文所使用的术语“氨基”是指伯氨基(即 NH_2)、仲氨基(NHR)和叔氨基(NR_2),其中R是如上文定义的烷基。

[0038] 本文所使用的术语“酰胺基”是指通式 -NHCOR 和 -NRCOR 的基团,其中每个R(可以相同或不同)是如上文定义的烷基。

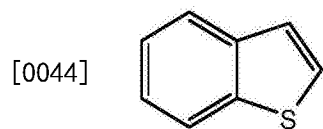
[0039] 本文所使用的术语“甲硅烷基”是指式 $\text{-A-SiR}'\text{R}''\text{R}'''$ 的基团,其中A任选存在并且是选自 C_{1-8} 亚烷基、 C_{1-8} 亚烯基或 C_{1-8} 亚炔基的饱和或不饱和基团,并且每个 R' 、 R'' 和 R''' 是H或如上文定义的烷基。

[0040] 本文所使用的术语“甲锡烷基”是指通式 $\text{-Sn(R}')}_r$ 的基团,其中 r 是1、2或3并且每个 R' 是H或如上文定义的烷基。

[0041] 本文所使用的术语“卤素”包含选自F、Cl、Br和I的原子。

[0042] 本文中所使用的术语“芳基”是指包含至少一个芳香环的基团。术语芳基涵盖了杂芳基以及稠环体系,其中一个或多个芳香环稠合至环烷基环。芳基可以是取代的或未取代的。芳基的实例是苯基,即 C_6H_5 。苯基可以是取代的或未取代的。

[0043] 本文中所使用的术语“杂芳基”是指包含选自N、O、S和Se的杂原子的芳基。杂芳基的实例是噻吩,即 $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ 。它可以是取代的或未取代的。另外的实例是苯并噻吩,其具有下面的结构。其也可以是取代的或未取代的。



[0045] 本文中所使用的术语“环烷基”是指包含3至10个碳原子的饱和或部分饱和的单环或二环烷基环体系。环烷基可以是取代的或未取代的。

[0046] 本文中所使用的术语“富勒烯”是指空心球体、椭球或管形式的完全由碳构成的化合物。

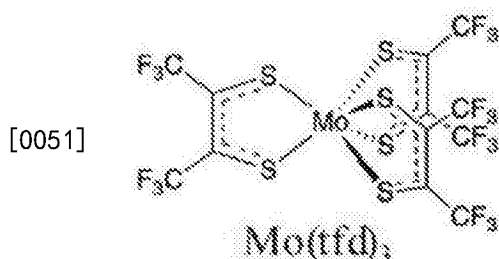
[0047] 发明描述

[0048] 在本发明的方法中,制备用于有机电子器件的改性电极,优选金属电极。该改性电

极包含与电极的至少一个表面的至少一部分接触的表面改性层。该表面改性层的存在有利地改善从电极到上覆的有机半导体层内的电荷注入。通过提高金属电极的功函数来改善电荷注入。因此作为本发明基础的机理据认为不同于上面所讨论的现有技术的机理,其中p-掺杂剂被掺杂到有机半导体层中以改善电荷迁移率。

[0049] 在发明的优选方法中,该表面改性层具有小于10nm、更优选地小于7.5nm、更加优选地小于5nm且又更加优选地小于2.5nm的厚度。该表面改性层的最小厚度可以是例如1nm。在特别优选的方法中,该表面改性层是单层(monolayer)。

[0050] 通过将包含三-[1,2-双(三氟甲基)乙烷-1,2-二硫纶]钼($\text{Mo}(\text{tfd})_3$)、三-[1,2-双(三氟甲基)乙烷-1,2-二硫纶]铬($\text{Cr}(\text{tfd})_3$)、或三-[1,2-双(三氟甲基)乙烷-1,2-二硫纶]钨($\text{W}(\text{tfd})_3$)和至少一种溶剂的溶液沉积到电极的至少一个表面的至少一部分上制备表面改性层。三-[1,2-双(三氟甲基)乙烷-1,2-二硫纶]钼($\text{Mo}(\text{tfd})_3$)是优选的。 $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ 的结构如下所示:



[0052] 可通过在文献中公开的合成法制备 $\text{Mo}(\text{tfd})_3$,例如A.Davison,R.H.Holm,R.E.Benson和W.Mahler在Inorganic Syntheses中所述:第10卷,第1部分,第1章,第8-26页,“Metal complexes derived from cis-1,2-dicyano-1,2-ethylenedithiolate and bis(trifluoromethyl)-1,2-dithiote”。可以通过类似的方法制备铬和钨的络合物。

[0053] 由于5.6eV的深电子亲和性, $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ 是强电子受体。当存在于电极上的表面改性层中时, $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ 引起电极功函数的偏移,特别地引起功函数增加。不希望受理论约束,据认为这是由于 $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ 在金属表面上形成电荷传递的络合物,从而导致在金属表面上的相对真空能级的偏移和对上覆的有机半导体层的较前沿分子能级的改进的匹配。据认为 $\text{Cr}(\text{tfd})_3$ 和 $\text{W}(\text{tfd})_3$ 通过类似的机理工作。

[0054] 在溶液中将 $\text{M}(\text{tfd})_3$ 沉积到电极的至少一个表面的至少一部分上,其中M是Mo、Cr或W。本发明方法的优势是可以采用溶液加工技术。当将改性电极纳入具有短沟道长度(例如 $<10\mu\text{m}$)的有机电子器件中时这是特别有利的。存在于溶液中的溶剂可以是 $\text{M}(\text{tfd})_3$ 是溶于其中的任何溶剂,其中M是Mo、Cr或W。优选地,存在于溶液中的溶剂是芳香族的或极性的。

[0055] 合适的芳香族溶剂可商购自一系列供应商。典型地选择无水级溶剂。芳香族溶剂优选地是 C_{1-6} 烷基苯。任选地该 C_{1-6} 烷基苯被进一步取代。进一步取代基的代表性实例包括 C_{1-6} 烷基、 OC_{1-6} 烷基和 $\text{C}(=\text{O})\text{OC}_{1-6}$ 烷基,优选 C_{1-6} 烷基。优选的芳香族溶剂选自甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、苯甲醚(或甲氧基苯)和均三甲苯。特别优选地芳香族溶剂选自甲苯、邻二甲苯、间二甲苯或对二甲苯。更加优选地芳香族溶剂是甲苯或邻二甲苯。

[0056] 溶液中 $\text{M}(\text{tfd})_3$ (其中M是Mo、Cr或W)的浓度优选地在如下范围内:每1ml溶剂0.1到10mg $\text{M}(\text{tfd})_3$,更加优选地每1ml溶剂0.2到5mg $\text{M}(\text{tfd})_3$,又更加优选地每1ml溶剂0.5到2.5mg $\text{M}(\text{tfd})_3$ 并且甚至更为优选地每1ml溶剂约1mg $\text{M}(\text{tfd})_3$ 。与电极的至少一个表面的至

少一部分接触而沉积的包含 $M(tfd)_3$ (其中M是Mo、Cr或W) 的溶液优选地基本上由 $M(tfd)_3$ (其中M是Mo、Cr或W) 和溶剂组成 (例如由其组成)。

[0057] 在本发明的方法中, 可以通过任何常规溶液加工技术沉积包含 $M(tfd)_3$ (其中M是Mo、Cr或W) 和溶剂的溶液。基于溶液的加工方法的代表性实例包括旋涂、浸涂、狭缝模具式涂布、刮刀涂布、喷墨印刷、柔性版印刷、凹版印刷和卷对卷印刷。沉积方法的主要目的是通过浸渍过程促进 $M(tfd)_3$ (其中M是Mo、Cr或W) 吸附到金属接触部上。

[0058] 在发明的优选方法中, 通过将电极浸渍在溶液中在电极上沉积包含 $M(tfd)_3$ (其中M是Mo、Cr或W) 和溶剂的溶液。优选地将电极浸渍在溶液中持续1到10分钟, 更优选2到8分钟并且更加优选3到6分钟。

[0059] 本发明的进一步优选的方法包括步骤: 冲洗电极以去除未吸附的 $M(tfd)_3$, 其中M是Mo、Cr或W, 所述 $M(tfd)_3$ 可以存在于电极上或者器件基底的沟道区。因此浸渍之后优选地冲洗电极。该冲洗步骤优选地从例如电极之间的沟道区去除 $M(tfd)_3$, 其中M是Mo、Cr或W。用于冲洗的溶剂优选是芳香族或极性的。特别优选地, 用于冲洗的溶剂是包含 $M(tfd)_3$ (其中M是Mo、Cr或W) 的溶液中存在的相同溶剂。

[0060] 本发明方法进一步包括步骤: 从基底去除至少一些溶剂, 优选基本上所有的溶剂, 例如所有溶剂。优选地通过加热、退火 (例如用微波辐射)、应用真空或它们的任何组合来进行去除溶剂的步骤。本领域技术人员能够容易地确定合适的条件以确保基底的快速干燥。

[0061] 因此本发明的特别优选的方法包括:

[0062] (i) 将包含 $M(tfd)_3$ (其中M是Mo、Cr或W) 和至少一种溶剂的溶液沉积到所述电极表面的至少一个表面的至少一部分上 (例如将电极浸渍在包含 $M(tfd)_3$ (其中M是Mo、Cr或W) 和至少一种溶剂的溶液中);

[0063] (ii) 冲洗所述电极以去除未吸附的 $M(tfd)_3$, 其中M是Mo、Cr或W; 并且

[0064] (iii) 去除至少一些所述溶剂以在电极上形成所述表面改性层。

[0065] 本发明的基于溶液的方法的优势是可以容易地制备具有短沟道长度例如5或10 μm 的器件。这与基于热蒸发的现有技术截然不同, 所述现有技术需要使用遮蔽掩模, 因此限制了沟道长度分辨率并且此外导致掩模对齐的不精确性。

[0066] 在本发明的优选方法中, 在电极的至少一个表面的整体上形成表面改性层。在本发明的进一步优选的方法中, 在电极的所有表面的整体上形成表面改性层。这是有利的, 因为一旦纳入器件, 电极侧面的表面典型地与沟道区中的有机半导体层接触。表面改性层优选地通过改变源极和漏极的功函数而减小从电极到有机半导体层的电荷注入的势垒。

[0067] 在本发明的方法中, 使表面改性层吸附到电极的表面上。表面改性层优选地形成在电极表面上的独立涂层并且附着于此。优选地, 存在于表面改性层中的 $M(tfd)_3$ (其中M是Mo、Cr或W) 不迁移到上覆的有机半导体层中。相应地, 表面改性层优选不包含任何有机半导体。特别优选地, 表面改性层由 $M(tfd)_3$ 组成, 其中M是Mo、Cr或W。这突出了如下事实: 从改性电极到上覆的有机半导体层的电荷注入的机制依赖于改变 (特别是增加) 金属的功函数, 而不是依赖于有机半导体层的掺杂。

[0068] 在发明的方法中, 将包含 $M(tfd)_3$ (其中M是Mo、Cr或W) 的表面改性层沉积到其上的电极可以包含任何导电材料, 其中 $M(tfd)_3$ (其中M是Mo、Cr或W) 的LUMO能级比电极的功函数更深 (即更远离真空能级)。合适的电极材料的代表性实例包括银、金、镍、铜、铟锡氧化物、

氟化的锡氧化物以及它们的混合物和合金。电极优选包含金、银或铜。

[0069] 如上所述,本发明的方法增加电极的功函数。优选地,本发明的方法使电极的功函数相对于未改性电极的功函数增加至少0.5eV。特别优选地,本发明的方法使电极的功函数增加0.5eV至2eV,更优选地增加0.7至1.5eV并且更加优选地增加0.8至1.2eV。通过金属接触部的相对功函数偏移引起改善的能级匹配。这由改性金属接触部引起的出现在半导体材料的相对真空能级的偏移所决定。当使半导体材料接触这样的改性电极时,通过半导体材料的HOMO能级相对于未改性金属接触部的真空能级的有效偏移而改善电荷注入。

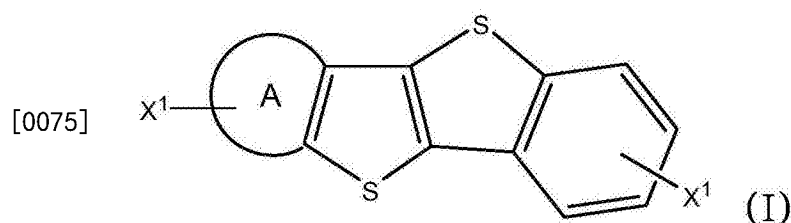
[0070] 本发明还涉及改性电极,该改性电极包含与其至少一个表面的至少一部分接触的表面改性层,其中所述表面改性层包含 $M(tfd)_3$,其中M是Mo、Cr或W。该改性电极的优选特性与上文关于制造改性电极的优选方法所述那些相同。

[0071] 优选地将本发明的改性电极纳入制备有机电子器件的方法。该制备有机电子器件的方法进一步包括在所述改性电极的表面上沉积包含至少一种有机半导体的有机半导体层。优选地从溶液沉积该有机半导体层。该方法优选地进一步包括步骤:去除至少一些溶剂,更优选地基本上所有溶剂(例如所有溶剂),以形成所述有机半导体层。

[0072] 在发明的优选方法中,该有机半导体层包含聚合物半导体和至少一种非聚合物半导体,例如一种非聚合物半导体。

[0073] 本发明中存在的非聚合物半导体优选地包含至少三个稠环的核心,其中每个环独立地选自芳香环和杂芳环,其各自独立地是未取代的或取代有一个或多个取代基。示例性的取代基包括 C_{1-12} 烷基、 C_{1-12} 烷氧基、卤素(如F)、或甲硅烷基,包括三烷基甲硅烷基和三烷基甲硅烷基乙炔基。

[0074] 优选地,非聚合物半导体是苯并噻吩衍生物并且更优选为式(I)的苯并噻吩衍生物:



[0076] 其中A是苯基或噻吩基,所述苯基或噻吩基任选地与可以为未取代的或取代有至少一个式 X^1 基团的苯基或噻吩基稠合,和/或与选自苯基、噻吩基和苯并噻吩基的基团稠合,所述苯基、噻吩基和苯并噻吩基中的任一个是未取代的或者取代有至少一个式 X^1 的基团;并且

[0077] 各个基团 X^1 可以相同或不同并且选自如下:(i)具有1至20个碳原子的未取代的或取代的直链、支化或环状的烷基,具有1至12个碳原子的烷氧基,可为未取代的或取代有一个或两个具有1至8个碳原子的烷基(所述两个烷基各自可以相同或不同)的氨基,酰胺基,甲硅烷基,未取代的或取代的具有2至12个碳原子的烯基以及未取代的或取代的具有2至12个碳原子的炔基;或(ii)可聚合基团或反应性基团,该可聚合基团或反应性基团选自于卤素、硼酸、二硼酸、以及硼酸和二硼酸的酯、具有2至12个碳原子的烯基和甲锡烷基。

[0078] 烷基的实例包括甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基或癸基。烷氧基的实例包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基和丁氧基。氨基的实例包括氨基、甲基氨

基、乙基氨基和甲基乙基氨基。甲硅烷基的实例包括三烷基甲硅烷基和三烷基甲硅烷基乙炔基。烯基的实例包括乙烯基、丙烯基和2-甲基丙烯基。

[0079] 前面提及的 X^1 基团上的可能取代基包括：具有1至12个碳原子的烷氧基；卤素原子；氨基，其可以是未取代的或取代有一个或两个烷基，所述两个烷基可以相同或不同并且各自具有1至8个碳原子；具有2至12个碳原子的酰氨基；硝基；具有2至7个碳原子的烷氧基羰基；羧基；具有5至14个碳原子的芳基；以及含有1至3个硫原子、氧原子、硒原子和/或氮原子的5-元至7-元的杂芳基。

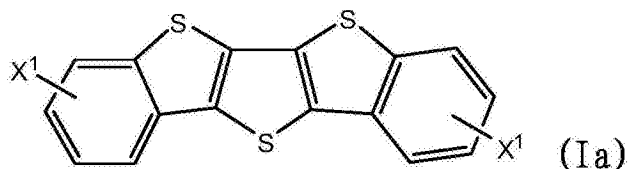
[0080] 在式(I)的优选的苯并噻吩衍生物中，A选自如下：

[0081] 噻吩基，其与取代有至少一个式 X^1 基团的苯基稠合；或

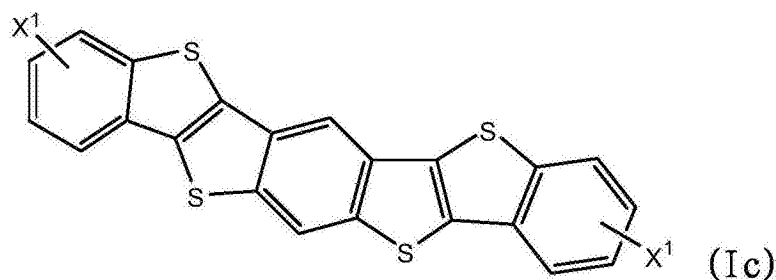
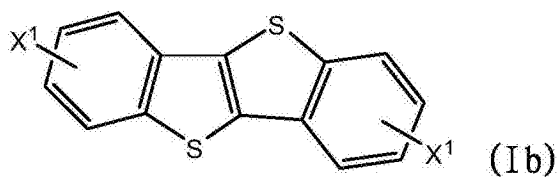
[0082] 苯基，其可以是未取代的或取代有至少一个式 X^1 的基团，所述苯基还任选地与可以是未取代的或取代有至少一个式 X^1 基团的噻吩基稠合，和/或与苯并噻吩基稠合，所述苯并噻吩基是未取代的或取代有至少一个式 X^1 的基团。

[0083] 在特别优选的苯并噻吩衍生物中，A是与取代有至少一个式 X^1 基团的苯基稠合的噻吩基。

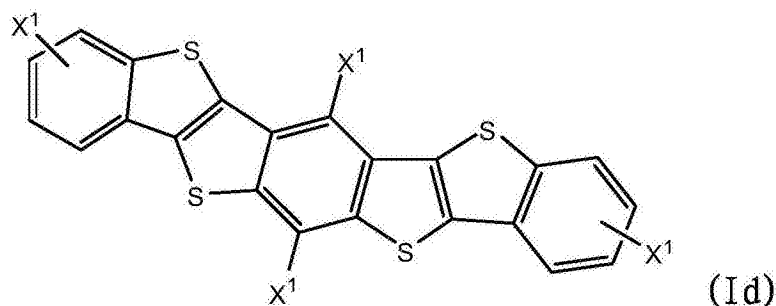
[0084] 优选的非聚合物半导体的实例如下所示：



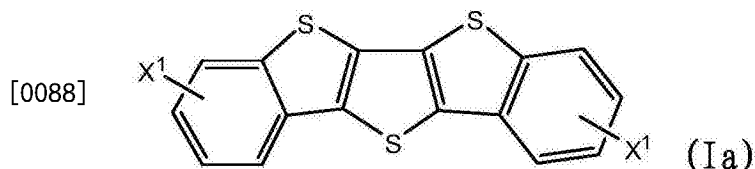
[0085]



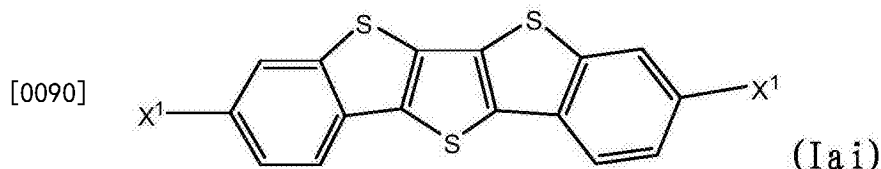
[0086]



[0087] 其中 X^1 如上文关于式(I)所定义。更优选地，所述非聚合物半导体具有式(Ia)：



[0089] 其中每个基团 X^1 可以相同或不同并且选自：具有1至20个碳原子的未取代或取代的直链、支化或环状的烷基，具有1至12个碳原子的烷氧基，可以是未取代的或取代有一个或两个具有1至8个碳原子的烷基的氨基（所述两个烷基各自可以相同或不同），酰胺基，甲基硅烷基和具有2至12个碳原子的烯基。更加优选地，所述非聚合物半导体具有式 (Iai)：



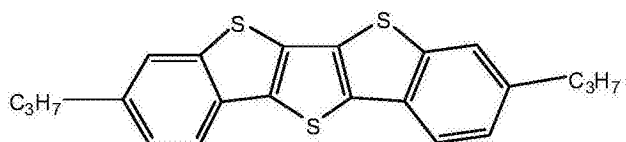
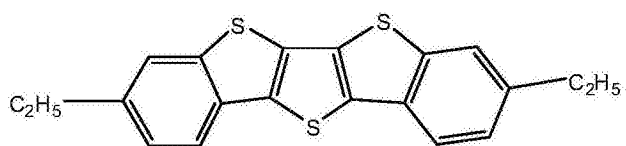
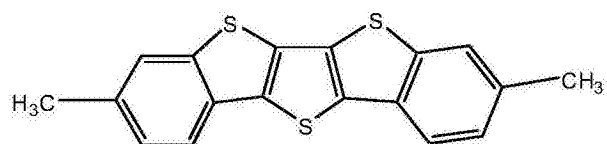
[0091] 其中各个基团 X^1 可以相同或不同并且选自：具有1至20个碳原子的未取代或取代的直链、支化或环状的烷基，具有1至12个碳原子的烷氧基，可以是未取代的或取代有一个或两个具有1至8个碳原子的烷基（所述两个烷基各自可以相同或不同）的氨基，酰胺基，甲基硅烷基和具有从2至12个碳原子的烯基。

[0092] 所述非聚合物半导体优选地具有式 (Iai)，其中各个基团 X^1 是相同的。

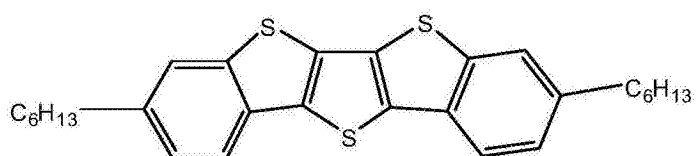
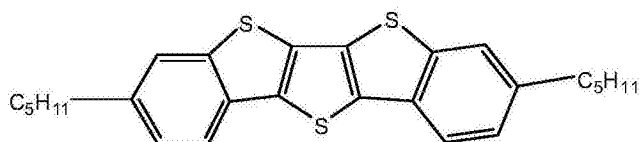
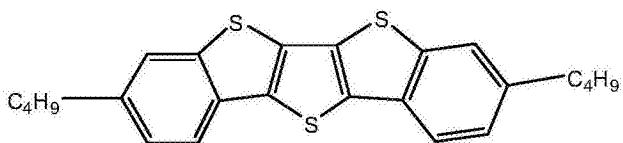
[0093] 在优选的式 (Ia) 或 (Iai)、特别是 (Iai) 的非聚合物半导体中，各个基团 X^1 是具有1至20个碳原子的未取代或取代的直链、支化或环状的烷基。更加优选地各个基团 X^1 是直链烷基。更为优选地各个基团 X^1 是未取代的烷基。烷基包含1至16个碳原子，并且更优选地2至12个碳原子是优选的。

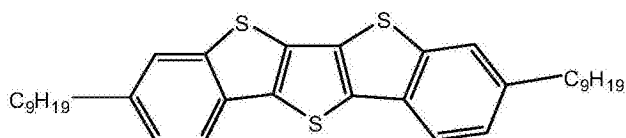
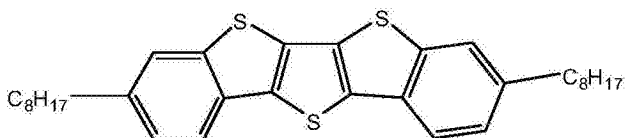
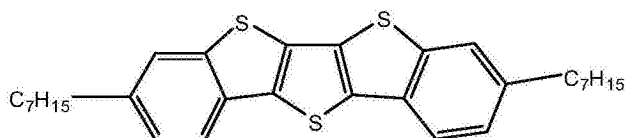
[0094] 特别优选地，所述非聚合物半导体具有式 (Ia) 或 (Iai)，特别是 (Iai)，其中每个基团 X^1 是式 C_nH_{2n+1} 的基团，其中 n 是1至16之间的整数。更加优选地，所述非聚合物半导体具有式 (Ia) 或 (Iai)，特别是 (Iai)，其中每个基团 X^1 是相同的并且是式 C_nH_{2n+1} 的基团，其中 n 是1和16之间、更优选地在2和14之间、更加优选地在4和12之间以及更为优选地在5和10之间的整数。

[0095] 合适的非聚合物半导体的代表性实例包括：

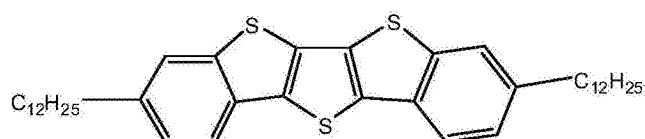
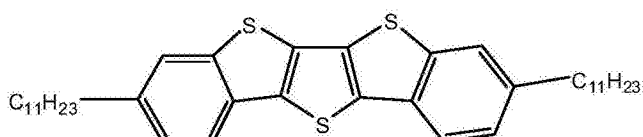
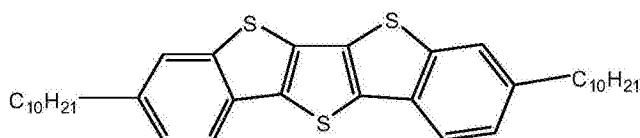


[0096]



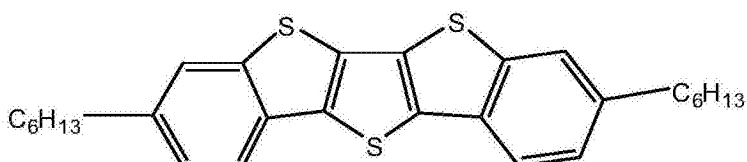


[0097]



[0098] 特别优选地该非聚合物半导体是：

[0099]

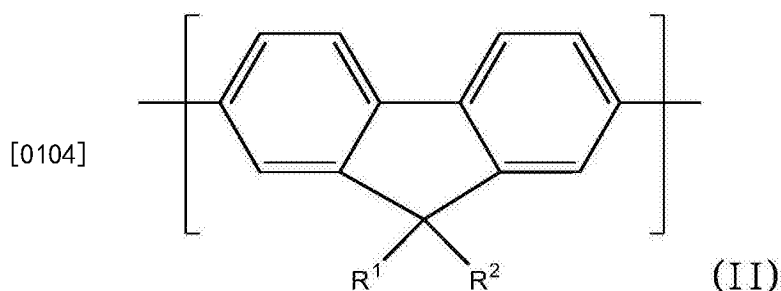


[0100] 可以通过常规技术制备用于本发明的合适的非聚合物半导体。

[0101] 存在于有机半导体层中的聚合物半导体可以是适合于从溶液加工的任何已知的聚合物半导体。现有技术中描述了技术人员已知的聚合物半导体的实例，如Smith等人，Applied Physics Letters, Vol 93, 253301 (2008)；Russell等人，Applied Physics Letters, Vol 87, 222109 (2005)；Ohe等人，Applied Physics Letters, Vol 93, 053303 (2008)；Madec等人，Journal of Surface Science & Nanotechnology, Vol 7, 455-458 (2009)；和Kang等人，J. Am. Chem. Soc., Vol 130, 12273-75 (2008)。

[0102] 合适的聚合物半导体是可商购的。

[0103] 该聚合物半导体优选地是共轭聚合物。该聚合物半导体优选地包含式(II)的重复单元



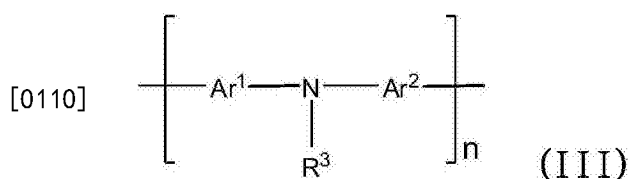
[0105] 其中 R^1 和 R^2 相同或不同,并且各自选自于:氢,具有1至16个碳原子的烷基,具有5至14个碳原子的芳基,和含1至3个硫原子、氧原子、氮原子和/或硒原子的5-元至7-元杂芳基,所述芳基或杂芳基是未取代的或者取代有选自具有1至16个碳原子的烷基和具有1至16个碳原子的烷氧基中的一个或多个取代基。

[0106] 烷基的实例包括甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基或癸基。芳基的实例包括苯基、茚基、萘基、菲基和蒽基。5-元至7-元杂芳基的实例包括呋喃基、噻吩基、吡咯基、吡啶基、咪唑基、噁唑基、异噁唑基、噻唑基、异噻唑基、1,2,3-噁二唑基、三唑基、四唑基、噻二唑基、吡喃基、吡啶基、哒嗪基、嘧啶基和吡嗪基。烷氧基的实例包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基和丁氧基。

[0107] 在优选的聚合物半导体中, R^1 和 R^2 相同。

[0108] 优选的聚合物半导体包含式(II)的重复单元,其中, R^1 和 R^2 各自选自于:氢,具有1至12个碳原子的烷基,和苯基,所述苯基是未取代的或者取代有一个或多个选自具有1至12个碳原子的烷基和具有1至12个碳原子的烷氧基中的取代基。更加优选的聚合物半导体包含式(II)的重复单元,其中 R^1 和 R^2 各自选自于具有4至12个碳原子的烷基以及苯基,所述苯基是未取代的或者取代有一个或多个选自于具有4至8个碳原子的烷基和具有4至8个碳原子的烷氧基中的取代基。更加优选的聚合物半导体包含式(II)的重复单元,其中 R^1 和 R^2 各自选自于具有4至12个碳原子的烷基,优选丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基或癸基,特别是辛基,例如正辛基。

[0109] 另外优选的半导体聚合物包含式(III)的重复单元:



[0111] 其中 Ar^1 和 Ar^2 相同或不同,并且各自选自于具有5至14个碳原子的芳基,含1至3个硫原子、氧原子、氮原子和/或硒原子的5-元至7-元杂芳基,所述芳基或杂芳基是未取代的或取代有一个或多个选自具有1至16个碳原子的烷基和具有1至16个碳原子的烷氧基中的取代基;

[0112] R^3 是具有1至8个碳原子的烷基或者苯基,该苯基可以是未取代的或者取代有具有1至8个碳原子的烷基;并且 n 是大于或等于1的整数,优选为1或2。

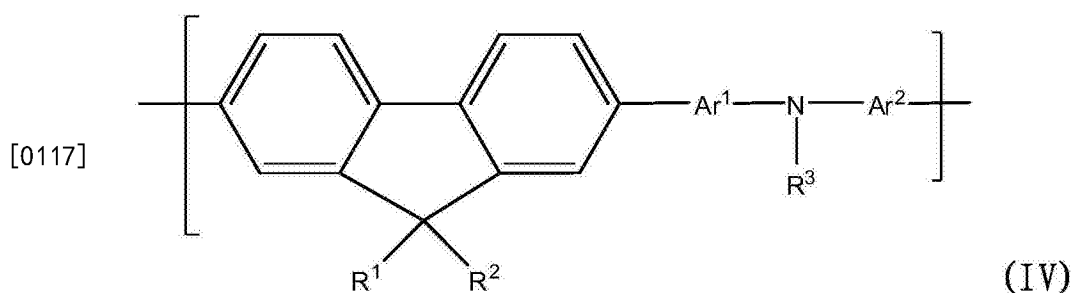
[0113] 芳基的实例包括苯基、茚基、萘基、菲基和蒽基。5-元至7-元杂芳基的实例包括呋喃基、噻吩基、吡咯基、吡啶基、咪唑基、噁唑基、异噁唑基、噻唑基、异噻唑基、1,2,3-噁二唑基、三唑基、四唑基、噻二唑基、吡喃基、吡啶基、哒嗪基、嘧啶基和吡嗪基。烷基

的实例包括甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基或癸基。烷氧基的实例包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基和丁氧基。

[0114] 在包含式(III)重复单元的优选聚合物半导体中, Ar^1 和 Ar^2 是相同的。特别优选地 Ar^1 和 Ar^2 各自是苯基, 优选是未取代的苯基。

[0115] 在包含式(III)重复单元的另外优选聚合物半导体中, R^3 是具有1至8个碳原子的烷基或者苯基, 该苯基可以是未取代的或者取代有具有1至8个碳原子的烷基。特别优选的 R^3 是烷基, 特别是包含2至5个碳原子的烷基, 例如乙基、丙基、丁基、戊基。更加优选地 R^3 是取代有具有1至8个碳原子的烷基的苯基, 例如乙基、丙基、丁基、戊基。

[0116] 更加优选地, 在本发明的共混物中存在的聚合物半导体包含式(II)的重复单元和式(III)的重复单元。式(II)重复单元与式(III)重复单元的比率优选地在3:1至1:3的范围内, 更优选地2:1至1:2且更加优选地约1:1。特别优选地该聚合物半导体包含式(IV)的重复单元:



[0118] 其中 R^1 、 R^2 、 Ar^1 、 Ar^2 和 R^3 如上关于式(II)和(III)所定义。

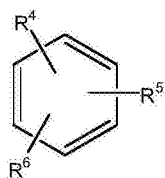
[0119] 更加优选地, 该聚合物半导体是F-8TFB[9,9'-二辛基芴-共聚-N-(4-丁基苯基)-二苯胺] $_n$, 其中 n 大于100。作为替代, 该聚合物半导体是F-8PFB[(9,9-二辛基芴-共聚-双-N,N-(4-丁基苯基)-双-N,N-苯基-1,4-苯二胺) $_n$, 其中 n 大于100。

[0120] 在该半导体层中, 聚合物半导体与非聚合物半导体的重量比优选地在60:40至90:10的范围内, 更优选地70:30至85:15并且更加优选地约75:25。

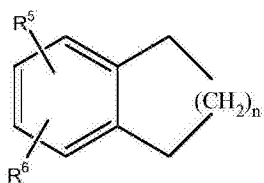
[0121] 在发明的进一步优选的方法中, 有机半导体层包含p-掺杂剂。合适的p-掺杂剂的代表性实例包括 $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ 、 $\text{W}(\text{tfd})_3$ 、 $\text{Cr}(\text{tfd})_3$ 、2,3,5,6-四氟-7,7,8,8-四氰基醌二甲烷(F4-TCNQ)和部分氟化的富勒烯, 实例包括但不限于 $\text{C}_{60}\text{F}_{18}$ 、 $\text{C}_{60}\text{F}_{36}$ 和 $\text{C}_{60}\text{F}_{48}$ 。优选地p-掺杂剂是 $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ 。当存在时, p-掺杂剂在有机半导体层中的浓度优选是0.1到5重量%、更优选为0.5到2.5重量%且更加优选为1到2重量%。

[0122] 优选地通过溶液加工进行半导体层的沉积。优选地, 溶液中存在的溶剂是芳族溶剂。优选地, 该芳族溶剂选自取代的苯、取代的萘、取代的四氢化萘、或者取代或未取代的 C_{5-8} 环烷基苯。合适的芳族溶剂可从一些供应商处商业购得。典型地选择无水级溶剂。此类溶剂通常能够形成聚合物半导体和非聚合物半导体两者的溶液。

[0123] 芳族溶剂优选地具有式(Va)、(Vb)、(Vc)或(Vd):

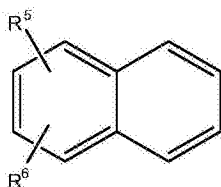


(Va)

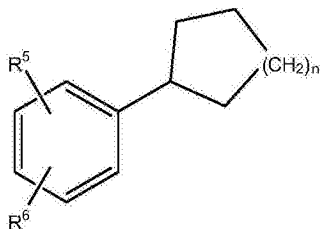


(Vb)

[0124]



(Vc)



(Vd)

[0125] 其中

[0126] R^4 选自 C_{1-6} 烷基、 OC_{1-6} 烷基或者 $C(O)OC_{1-6}$ 烷基；并且[0127] R^5 和 R^6 各自独立地选自H、 C_{1-6} 烷基、 OC_{1-6} 烷基或 $C(O)OC_{1-6}$ 烷基；并且[0128] n 是1、2或3。

[0129] 在一些优选的式(Va)溶剂中， R^4 是 C_{1-6} 烷基。在另外的优选溶剂中 R^5 是H。在此外的优选溶剂中， R^6 是 C_{1-6} 烷基，优选为甲基。更加优选地 R^4 是 C_{1-6} 烷基，优选为甲基， R^5 是H并且 R^6 是 C_{1-6} 烷基。

[0130] 在其它优选的式(Va)芳族溶剂中， R^4 是 OC_{1-6} 烷基，特别为甲氧基(OMe)或乙氧基(OEt)。在另外的优选溶剂中， R^5 是H、 C_{1-6} 烷基(例如甲基或乙基)或者 OC_{1-6} 烷基(例如甲氧基或乙氧基)。在此外的优选溶剂中， R^6 是H。特别优选地， R^4 是 OC_{1-6} 烷基，例如OMe或OEt， R^5 是 C_{1-6} 烷基，例如甲基或乙基并且 R^6 是H或者 R^4 是 OC_{1-6} 烷基，例如OMe或OEt， R^5 是H并且 R^6 。

[0131] 在其它的优选芳族溶剂中， R^4 是 $C(O)OC_{1-6}$ 烷基，特别地 $C(O)OMe$ 或者 $C(O)OEt$ 。在另外的优选溶剂中， R^5 是H或 C_{1-6} 烷基(例如甲基或乙基)。在另外的优选溶剂中， R^6 是H。特别优选地 R^4 是 $C(O)OC_{1-6}$ 烷基，例如 $C(O)OMe$ 或 $C(O)OEt$ ， R^5 是H并且 R^6 是H。

[0132] 在优选的式(Vb)芳族溶剂中， n 是1或2，特别是2。在特别优选的溶剂中， R^5 和 R^6 至少之一是H。更加优选地， R^5 和 R^6 都是H。

[0133] 在优选的式(Vc)芳族溶剂中， R^5 和 R^6 至少之一是 C_{1-6} 烷基。在另外的优选的式(Vc)溶剂中， R^5 是H。在另外的优选的溶剂中， R^6 是 C_{1-6} 烷基，优选为甲基。更加优选地 R^5 是H并且 R^6 是 C_{1-6} 烷基，优选为甲基。

[0134] 在优选的式(Vd)芳族溶剂中， n 是1或2，特别是2。在特别优选的溶剂中， R^5 和 R^6 至少之一是H。更加优选地， R^5 和 R^6 都是H。

[0135] 当芳族溶剂是二取代的时候，取代基可以按[1,2]、[1,3]或[1,4]取代型式存在。然而取代基优选地以[1,2]或邻位型式存在。当芳族溶剂是三取代的时候，取代基优选地以[1,3,5]取代型式存在。

[0136] 芳族溶剂优选地选自如下：甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、苯甲醚(或甲氧基苯)、均三甲苯、乙氧基苯、2-甲基苯甲醚、3-甲基苯甲醚、4-甲基苯甲醚、1-乙氧基-2-甲基苯、1-乙氧基-3-甲基苯、1-乙氧基-4-甲基苯、苯乙酮、四氢化萘、1,2-二甲氧基苯、1,3-二甲氧基苯、1,4-二甲氧基苯、1-甲氧基-2-乙氧基苯、1-甲氧基-3-乙氧基苯、1-甲氧基-4-

乙氧基苯、苯甲酸乙酯、1,2-二乙氧基苯、2-甲基苯乙酮、3-甲基苯乙酮、4-甲基苯乙酮、2-乙基苯乙酮、3-乙基苯乙酮、4-乙基苯乙酮、1,3-二乙氧基苯、1,4-二乙氧基苯、2-甲氧基苯乙酮、3-甲氧基苯乙酮、4-甲氧基苯乙酮、2-甲基苯甲酸乙酯、3-甲基苯甲酸乙酯、4-甲基苯甲酸乙酯、2-乙基苯甲酸乙酯、3-乙基苯甲酸乙酯、4-乙基苯甲酸乙酯、1-甲基萘和环己基苯。特别优选地该芳族溶剂选自甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、苯甲醚(或甲氧基苯)、均三甲苯和四氢化萘。

[0137] 在优选的溶液中,溶剂中的固体总浓度是0.8至31.0%w/v,更优选地1.0至2.5%w/v,且更加优选地其是1.2至1.5%w/v。

[0138] 可以通过常规方法制备溶液。因此优选地通过将非聚合物半导体、聚合物半导体和溶剂混合(例如搅拌或摇动)来制备溶液。作为替代,可以通过将每种成分单独地混入溶剂来制备溶液。可能需要加热溶液以便确保固体完全溶解到溶剂中。

[0139] 优选地通过溶液加工来进行半导体层的沉积。可以使用任何常规的基于溶液的加工方法。基于溶液的加工方法的代表性实例包括旋涂、浸涂、狭缝模涂覆、刮刀涂覆、喷墨印刷、柔性版印刷、凹版印刷或卷到卷印刷。然而在发明的优选方法中,通过旋涂进行膜沉积。

[0140] 基于半导体层的目标厚度选择用于旋涂半导体膜的参数,例如旋涂速度、加速和时间。优选地旋转速度是400至4000rpm,更优选地400至3000rpm且更加优选地400至2000rpm。优选地旋转时间是10至100秒、更优选地15至60秒且更加优选地30至60秒。优选地从静止的加速时间小于10秒,优选地小于5秒且更加优选地小于3秒。可以使用任何常规的旋涂设备。以常规方法使用该设备。

[0141] 优选地对沉积溶液进行加热(例如在热板上)以形成半导体层。该加热步骤引起溶液中存在的至少一些(例如基本上所有)溶剂蒸发。在加热步骤中热板的温度优选是75至250℃,更优选为80至150℃且更加优选为90至120℃。加热时间优选是15至180秒,更优选是30至120秒并且更加优选是45至90秒。可以使用任何常规的加热设备例如热板、对流烘箱、真空辅助干燥。以常规方法使用该设备。可以在沉积后立即进行加热或者可以延迟进行加热。

[0142] 半导体层的厚度优选是5至200nm,更优选为10至100nm且更加优选为20至70nm。

[0143] 本发明的方法在制备其中改善的电荷注入为有益的任何有机电子器件中是有利的。然而所述有机电子器件优选是有机薄膜晶体管。晶体管优选是p-型。合适的晶体管构造包括顶栅晶体管和底栅晶体管。

[0144] 在一种优选的方法中,该晶体管是顶栅晶体管。在这样的方法中优选地将源极和漏极(具有位于它们之间的沟道区)沉积在基底上,并且在至少一部分源极和漏极上方以及在所述沟道区中沉积半导体层。优选地,用上文所述的表面改性层预涂覆每个电极的至少一个表面。优选地,该方法进一步包括在半导体层的表面上沉积栅极电介质。更加优选地,该方法进一步包括在栅极电介质上沉积栅极。

[0145] 因此,制备顶栅薄膜晶体管的优选方法包括:

[0146] (i) 在基底上沉积源极和漏极,具有位于它们之间的沟道区;

[0147] (ii) 与所述电极的至少一个表面的至少一部分接触沉积包含 $M(tfd)_3$ (其中M是Mo、Cr或W)和至少一种溶剂的溶液并且去除至少一些所述溶剂以在所述电极上形成表面改性层;

[0148] (iii) 在源极和漏极的至少一部分上方以及在所述沟道区中沉积半导体层;

[0149] (iv) 在半导体层的表面上沉积栅极电介质;和

[0150] (v) 在栅极电介质上沉积栅极。

[0151] 在另一种优选的方法中,晶体管是底栅晶体管。在这样的方法中,将源极和漏极(具有位于它们之间的沟道区)沉积在基底上,该基底上已沉积有栅极和栅极电介质,并且在该源极和漏极的至少一部分上方以及在沟道区中沉积半导体层。优选地,用上文所述的表面改性层涂覆每个电极的至少一个表面。

[0152] 因此,制备底栅薄膜晶体管的优选方法包括:

[0153] (i) 在基底上沉积栅极;

[0154] (ii) 在栅极的表面上沉积栅极电介质;

[0155] (iii) 在栅极电介质上沉积源极和漏极,具有位于它们之间的沟道区;

[0156] (iv) 与所述电极的至少一个表面的至少一部分接触沉积包含 $M(tfd)_3$ (其中M是Mo、Cr或W)和至少一种溶剂的溶液并且去除至少一些所述溶剂以在所述电极上形成表面改性层;并且

[0157] (v) 在源极和漏极的至少一部分上方以及在所述沟道区中沉积半导体层。

[0158] 优选地通过热蒸发沉积电极(源极、漏极和栅极)。源极和漏极优选地为20至300nm厚并且更优选地40至100nm。栅极优选地为20至500nm厚并且更优选地为200至350nm厚。

[0159] 优选地通过旋涂沉积栅极电介质。栅极电介质优选地为10至2000nm厚并且更优选地10至400nm。

[0160] 基底可以是现有技术中常规使用的任何材料,例如玻璃或塑料(如PEN或PET型)。任选地,对基底进行预处理以改善对其的粘附性。

[0161] 源极、漏极和栅极可以选自宽广范围的导电材料。顶栅器件的代表性实例包括用以粘附至基底的薄(优选地<10nm)金属(例如铬、钛)随后是工作金属(例如金、银、铜)、金属合金或金属化合物(例如氧化铟锡)。作为替代,可以使用导电聚合物代替使用金属的两层方法。优选地,源极、漏极和栅极是金属。更优选地,源极和漏极包含铬和金的双层。栅极优选是铝。

[0162] 合适的栅极电介质的代表性实例包括聚四氟乙烯(PTFE),全氟环状含氧脂族聚合物(CYTOP),全氟烷氧基聚合物树脂(PFA),氟化乙烯-丙烯(FEP),聚乙烯四氟乙烯(ETFE),聚氟乙烯(PVF),聚乙烯三氟氯乙烯(ECTFE),聚偏二氟乙烯(PVDF),聚三氟氯乙烯(PCTFE),全氟弹性体(FFKM)如Kalrez(RTM)或Teflon(RTM),氟弹性体如Viton(RTM),全氟聚醚(PFPE),以及四氟乙烯、六氟丙烯和偏二氟乙烯的聚合物(THV)。氟化聚合物是用于电介质的引人关注的选择,特别在有机薄膜晶体管(OTFT)领域中,因为它们拥有许多有益性能,包括:(i) 优异的旋涂性能,例如:(a) 在多种表面上润湿;和(b) 成膜性,具有制造多层涂层的选择;(ii) 化学惰性;(iii) 准全溶剂正交性:因此,有机半导体被用于旋涂电介质的溶剂溶解的风险最低;和(iv) 高的疏水性:这可以是有利的,因为其导致低的水吸收和离子污染物在氟化聚合物电介质中的低迁移率(低迟滞)。

[0163] 本发明的有机薄膜晶体管包含其间限定出沟道区的源极和漏极;与所述源极和漏极的至少一个表面的至少一部分接触的包含 $M(tfd)_3$ (其中M是Mo、Cr或W)的表面改性层;延伸跨沟道区并且与表面改性层接触的有机半导体层;栅极;以及在有机半导体层和栅极之

间的栅极电介质。器件优选地是有机薄膜晶体管例如顶栅薄膜晶体管。

[0164] 本发明的优选器件包含：

[0165] i) 基底；

[0166] ii) 沉积在所述基底上并且其间具有沟道区的源极和漏极，其中用包含 $M(tfd)_3$ （其中M是Mo、Cr或W）的表面改性层对每个所述电极的至少一个表面的至少一部分进行改性；

[0167] iii) 沉积在所述源极和漏极的至少一部分上方以及在所述沟道区中的半导体层；

[0168] iv) 沉积在所述半导体层上方的栅极电介质；和

[0169] v) 沉积在所述栅极电介质的栅极，

[0170] 本发明的进一步优选的器件包含：

[0171] i) 基底；

[0172] ii) 沉积在所述基底上的栅极；

[0173] iii) 沉积在所述栅极且优选在所述基底上方的栅极电介质；

[0174] iv) 沉积在所述栅极电介质上并且其间具有沟道区的源极和漏极，其中用包含 $M(tfd)_3$ （其中M是Mo、Cr或W）的表面改性层对每个所述电极的至少一个表面的至少一部分进行改性；

[0175] v) 沉积在所述源极和漏极的至少一部分上方以及在所述沟道区中的半导体层；

[0176] 本发明的优选器件和方法具有下列特征中的一种或多种：

基底： 具有铬粘附层的玻璃表面

源极和漏极： 金

源极和漏极厚度： 5 至 200nm

表面改性层： $Mo(tfd)_3$

表面改性层厚度： <10 nm

[0177] 沟道长度： 小于 20 微米，例如 10 或 5 微米

半导体层厚度： 30 至 80nm

栅极电介质： PTFE

栅极电介质厚度： 50 至 500nm

栅极： 铝

栅极厚度： 20 至 300nm

[0178] 在短沟道长度(<20 μ m)器件中，接触电阻可能对器件中的总沟道电阻贡献大的比例。器件中的接触电阻越高，跨源极和漏极接触部的施加电压下降的比例越高，并且作为结果，实现了更低的跨沟道区的偏压。由于跨沟道区施加的更低偏压且因此更低的器件迁移率，高接触电阻具有如下效果：从器件提取的电流水平低得多。本发明的方法和器件通过增加金属的有效功函数来减小接触电阻。通过金属接触部的相对功函数的偏移引起改善的能级匹配。这由改性金属接触部引起的出现在半导体材料的相对真空能级的偏移所决定。当

使半导体材料接触这样的改性电极时,通过半导体材料的HOMO能级相对于未改性金属接触部的真空能级的有效偏移而改善电荷注入。这是有利的,特别是在具有短沟道长度的器件中,例如10 μm 或更小,比如10 μm 或5 μm 。

[0179] 优选地,具有10微米的沟道长度并且包含通过本发明方法制备的表面改性层的顶栅底接触薄膜晶体管的饱和迁移率(cm^2/Vs)是没有该表面改性层的相同晶体管的迁移率的至少2倍,更优选至少3倍且更加优选至少4倍。更优选地,具有5微米的沟道长度并且包含通过本发明方法制备的表面改性层的顶栅底接触薄膜晶体管的饱和迁移率(cm^2/Vs)是没有该表面改性层的相同晶体管的迁移率的至少2倍,更优选至少3倍且更加优选至少4倍。

[0180] 本发明的器件的进一步优选的特征是上文关于制造器件的方法作为优选特征所述的那些特征。

[0181] 本发明还提供了包含 $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ (其中M是Mo、Cr或W)和溶剂的溶液在电极上制造表面改性层的用途。此外,本发明还提供了可通过本发明方法获得的改性电极在制造有机电子器件中的用途。

附图说明

[0182] 图1是典型的顶栅薄膜晶体管的示意图;

[0183] 图2是典型的底栅薄膜晶体管的示意图;

[0184] 图3a是金层的光电子产额相对于光子能量的坐标图;

[0185] 图3b是对于具有包含 $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ 的表面改性层的金层,光电子产额相对于光子能量的坐标图;

[0186] 图4a示出对于具有包含富勒烯的表面改性层的顶栅底接触薄膜晶体管所获得的饱和迁移率(cm^2/Vs)的坐标图;并且

[0187] 图4b示出对于具有根据本发明的包含 $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ 的表面改性层的顶栅底接触薄膜晶体管所获得的饱和迁移率(cm^2/Vs)的坐标图。

具体实施方式

[0188] 参照附图1,其示出了顶栅薄膜晶体管的示意图。该结构可沉积在基底1上并且包含源极和漏极(2,4),该源极和漏极(2,4)通过位于其间的沟道区6被间隔开。有机半导体8沉积在沟道区6中并且可在源极和漏极(2,4)的至少一部分上方延伸。栅极电介质10沉积在有机半导体8上方并且可在源极和漏极(2,4)的至少一部分上方延伸。最后,栅极12沉积在绝缘层10上方。栅极12位于沟道区6上方并且可在源极和漏极(2,4)的至少一部分上方延伸。

[0189] 图2示出了底栅薄膜晶体管的示意图。在图2中,对于与图1相应的部件,使用同样的附图标记。图2中所示的底栅结构包括沉积在基底1上的栅极12,该基底1上沉积有栅极电介质10。源极和漏极(2,4)沉积在电介质材料的绝缘层10上方。源极和漏极(2,4)被位于它们之间处在栅极上方的沟道区6间隔开。有机半导体8沉积在沟道区6中并且可以在源极和漏极(2,4)的至少一部分上方延伸。

[0190] 可通过在栅极处施加电压来改变晶体管的沟道区的导电性。以这种方式,能够利用所施加的栅极电压开启和关断晶体管。对于给定电压可实现的漏极电流取决于从电极进

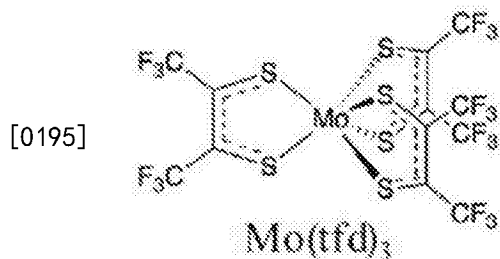
入有机半导体层的电荷注入并且取决于源极与漏极之间的沟道区中的电荷载流子的迁移率。

[0191] 实施例

[0192] 材料

[0193] 获自Sigma-Aldrich的甲苯和邻二甲苯

[0194] 通过如A.Davison,R.H.Holm,R.E.Benson和W.Mahler在Inorganic Sytheses,第10卷,第1部分,第1章,第8-26页,“Metal complexes derived from cis-1,2-dicyano-1,2-ethylenedithiolate and bis(trifluoromethyl)-1,2-dithiete”中所述的方法制备Mo(tfd)₃(显示如下)。



[0196] 基底是获自Corning的玻璃。

[0197] 金获自Agar scientific,99.99%。

[0198] 有机半导体层如下所述。

[0199] 栅极电介质是PTFE。使用可商购的PTFE。

[0200] 铝获自Agar scientific,99.999%。

[0201] 改性电极的功函数的确定

[0202] 通过将金(40nm)热蒸发到玻璃基底上制备样本。将基底浸入Mo(tfd)₃在甲苯中的溶液(1mg/ml)持续5分钟并且然后用甲苯冲洗以从基底去除任何未吸附的络合物并且在60℃干燥10分钟。比较的金样品保持未处理。

[0203] 使用光电子产额谱仪(可获自Riken Instruments Inc.的AC-2光电子谱仪)测量改性的金和未改性的金的功函数。在空气中进行测量并且给出光电子产额相对于光子能量的坐标图。通过以下步骤探测面积为几平方毫米的样品来进行测量:

[0204] • 通过光栅单色仪使从氙灯发射的紫外光子单色化

[0205] • 使单色化的紫外光子以10nw的强度聚焦在改性表面上

[0206] • 使紫外光子的能量以0.05eV的阶跃从4.2eV增加至6.2eV

[0207] • 当紫外光子的能量高于样品的光电发射的阈值能量(即电离电势)时,从样品表面发射光电子

[0208] • 通过露天计数器在空气中检测并计数从样品发射的光电子

[0209] • 由背景线和光电量子产额的平方根的外推线之间的交叉点的能量确定光电发射阈值(即功函数)。

[0210] 结果显示于图3a(未改性的金)和3b(改性的金)中。结果清晰地显示发生了功函数的偏移。更具体地,一经用Mo(tfd)₃溶液处理,金的功函数从4.8eV增加至5.7eV。这归因于Mo(tfd)₃吸附至金属表面形成电荷传输络合物从而导致金属表面处的相对真空能级的偏移。

[0211] 有机薄膜晶体管制造的制备实施例

[0212] (i) OTFT基底的预清洗和表面改性处理:

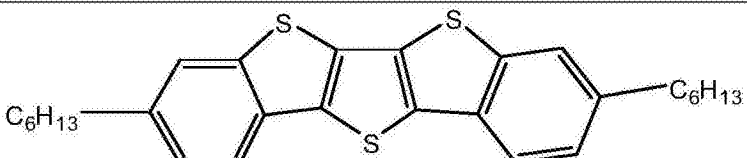
[0213] 器件制造中的第一步骤要求器件基底的预清洗以及在源极和漏极的表面处理中施加 $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ 。该基底由位于玻璃表面上的铬粘附层顶部的金的源极和漏极构成(5/40nm Cr/Au)。通过氧等离子体清洗基底以确保除去任何残留的光致抗蚀剂材料(用于源极-漏极限定)。

[0214] 在等离子体处理之后,通过将基底淹没在甲苯溶液中持续5分钟的时段,从在甲苯中的1mg/ml浓度的溶液施加 $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ 。通过在旋涂机上旋转基底来去除溶液,然后将其在甲苯中冲洗以去除没有吸附到源极和漏极上和基底的沟道区中的任何未反应的材料。在空气中进行所有这些步骤。然后将样品在60℃下烘烤10分钟以确保样品被脱水。

[0215] (ii) 半导体共混物溶液的制备和旋涂:

[0216] 将非聚合物半导体和聚合物半导体的共混物制备成在邻二甲苯中的溶液。通过从预称重的非聚合物半导体和聚合物半导体以及溶剂制造具有期望浓度的溶液来制备共混物。制备共混物至1.2%w/v(每1ml溶剂12mg固体)的浓度。聚合物半导体是如上文和WO 2010/084977中所公开的F8-TFB。非聚合物半导体如下所示且按照WO 2011/004869中所公开的方法制备:

[0217]

半导体	重量%
F8-TFB, [9, 9'-二辛基芴-共聚-N-(4-丁基苯基)-二苯胺] _n	75
	25

[0218] 使用旋涂机以600rpm的涂覆速度持续30秒钟的时段进行该共混物的沉积。立即进行干燥。层厚度是55nm。

[0219] (iii) 电介质层的沉积

[0220] 随后,在该半导体膜上通过旋涂PTFE的溶液来沉积电介质层。该电介质层的厚度是300nm。

[0221] (iv) 栅极的沉积

[0222] 最后,通过遮蔽掩模热蒸发300nm的铝来沉积栅极以形成期望的顶栅有机薄膜晶体管。

[0223] 比较例

[0224] 制备比较例,其中在表面改性层中采用富勒烯代替 $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ 。制造方法是相同的,只是在等离子体处理之后,通过将基底淹没在甲苯溶液中持续5分钟的时段从在甲苯中的浓度为1mM的溶液施加 $\text{C}_{60}\text{F}_{36}$ 。

[0225] 器件表征

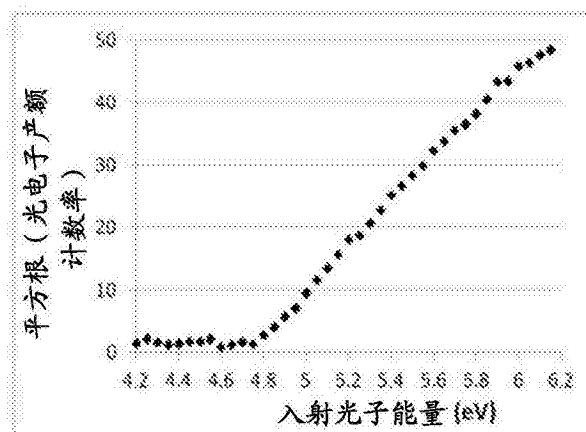
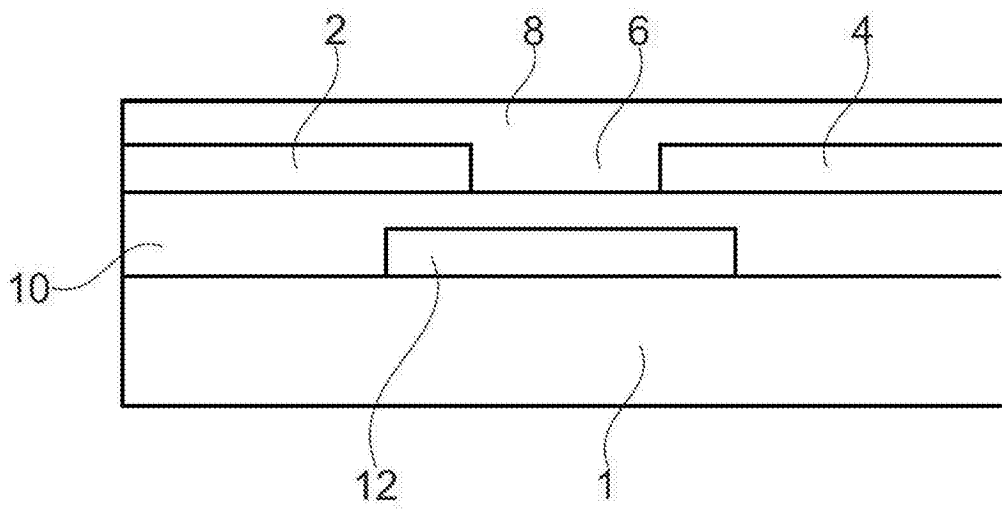
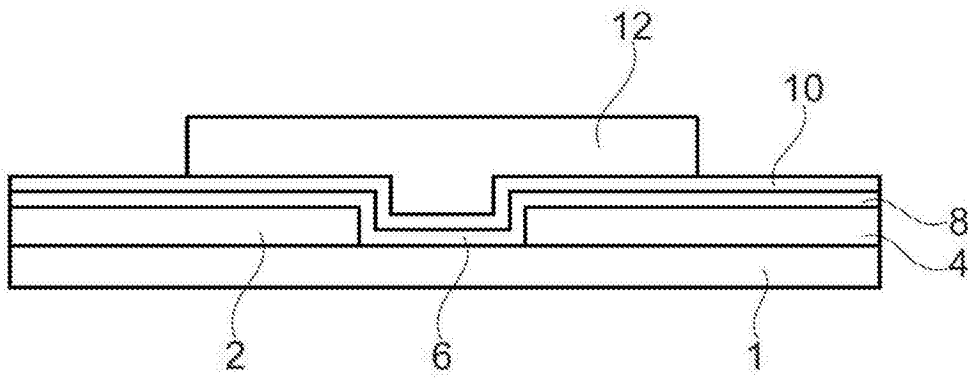
[0226] 在环境条件下(不使用器件封装)使用Hewlett Packard 4156C半导体参数分析仪

通过测量输出和传输器件特性测量如上所述制造的器件。当以相对于源极 (0V) 为-40V的漏极偏压表征时,由器件计算随栅极偏压 (从+40V扫描至-40V) 变化的饱和迁移率。随栅极偏压变化的迁移率的最大值是峰值饱和迁移率。结果显示于图4a和4b中。由于为了平均值使用许多TFTs (每个沟道长度8个TFTs), 示出平均值和最大值数据表示。首先对于每个TFT, 确定随栅极偏压变化的饱和迁移率的峰值 (迁移率是与栅极偏压相关的参数)。对于5微米和10微米沟道长度器件, 计算和示出这些峰值饱和迁移率结果的平均值和最大值 (即审议的所有TFT的峰值饱和迁移率中的单个最大值)。

[0227] 在5微米和10微米的沟道长度时本发明器件的平均饱和迁移率是约 $1\text{cm}^2/\text{Vs}$ 。这与在电极上采用富勒烯作为表面改性层的比较器件中实现的迁移率类似。

[0228] 在短沟道长度时, 本发明器件在10微米沟道长度时实现高达 $1.5\text{cm}^2/\text{Vs}$ 的最大电荷载流子迁移率。由施加表面处理层提高了器件的电荷载流子迁移率, 所述表面处理层引起电极的有效功函数增加, 从而允许减小的接触电阻并因此更高的电荷载流子迁移率。

[0229] 使用标准传输线法计算 $M_0(tfd)_3$ 处理的接触器件的宽度归一化接触电阻, 由此计算随器件沟道长度变化的器件电阻。通过外推至虚拟的零沟道长度, 确定接触电阻为 $3.2\text{k}\Omega\text{-cm}$ 。



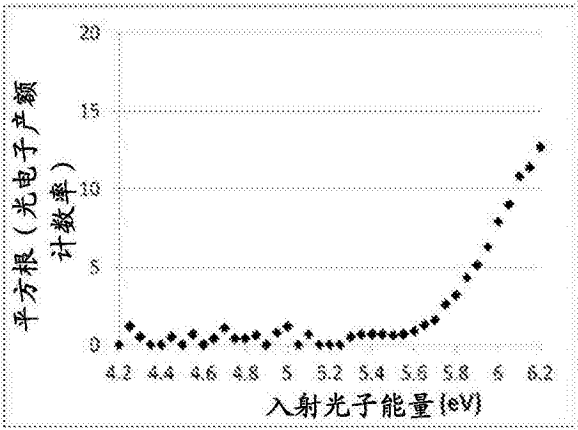


图3b

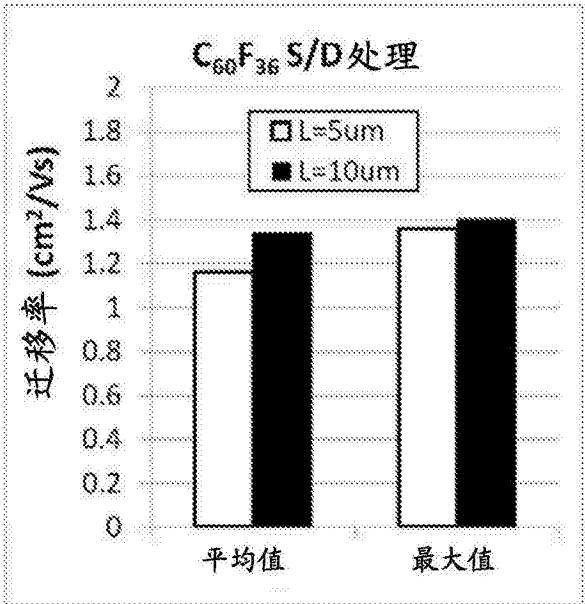


图4a

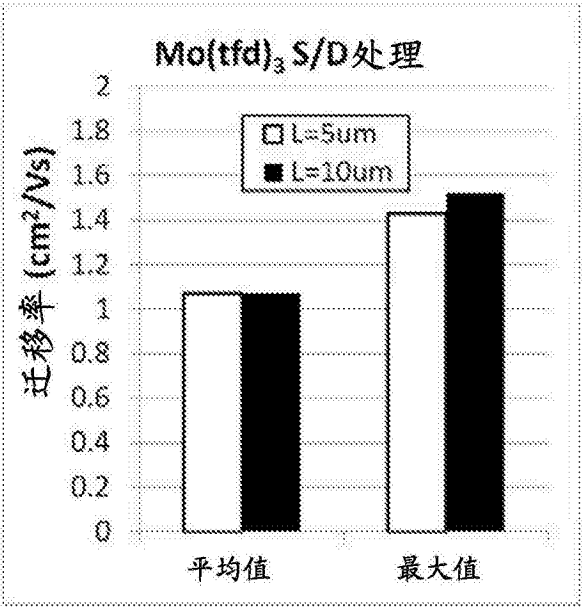


图4b