



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110491994 A

(43)申请公布日 2019.11.22

(21)申请号 201910844771.1

(22)申请日 2019.09.07

(71)申请人 苏州和颂生化科技有限公司

地址 215200 江苏省苏州市吴江经济技术  
开发区庞杨路8号

(72)发明人 不公告发明人

(51)Int.Cl.

H01L 51/05(2006.01)

H01L 51/30(2006.01)

H01L 51/40(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图3页

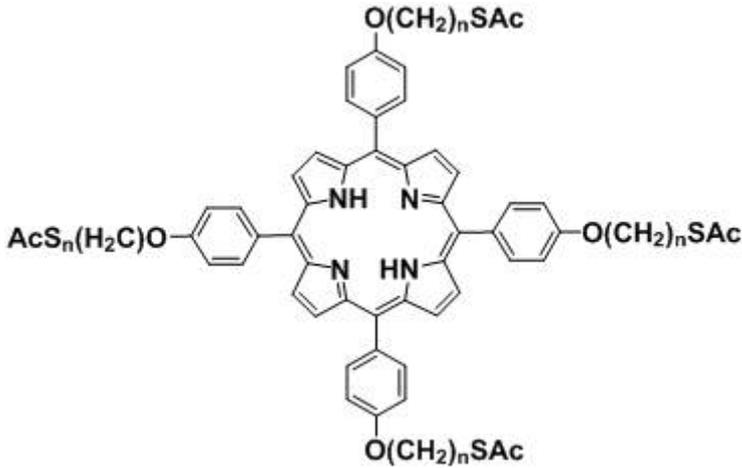
(54)发明名称

端基为四个巯基的卟啉材料在有机存储中的应用

(57)摘要

本专利主要是将端基为四个巯基的卟啉材料应用在有机存储器件中。通过自组装与表面化学反应,在介电层与有机半导体层之间的界面处植入卟啉单分子层;卟啉分子环状平面结构与丰富的电子结构,器件表现出存储性能,也展示出在有机存储器、有机光探测器、有机发光等领域潜在而广泛的应用前景。

1. 一种有机存储器,其特征在於,所述有机存储器包括:栅极、源极、漏极、介电层与有机半导体层;在所述介电层与有机半导体层之间有卟啉单分子层,所述卟啉单分子层的大环平面平行于所述介电层平面;所述卟啉单分子层的材料为端基带有四个巯基的卟啉分子材料,卟啉分子结构式为:



结构中n为3~8烷基直链。

2. 一种有机存储器件的制备方法,其特征在於,所述方法包括:介电层上形成卟啉单分子层;在所述卟啉单分子层上形成有机半导体层;所述卟啉单分子层的大环平面平行于所述介电层平面。

3. 根据权利要求2所述的方法,其特征在於,所述形成卟啉单分子层是通过自组装与表面化学反应在介电层表面形成。

4. 根据权利要求2所述的方法,其特征在於,所述有机存储器的沟道的长和宽分别为50-200  $\mu\text{m}$ 与1000-3000  $\mu\text{m}$ 。

## 端基为四个巯基的卟啉材料在有机存储中的应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及端基为四个巯基的卟啉材料在有机存储器中的应用。

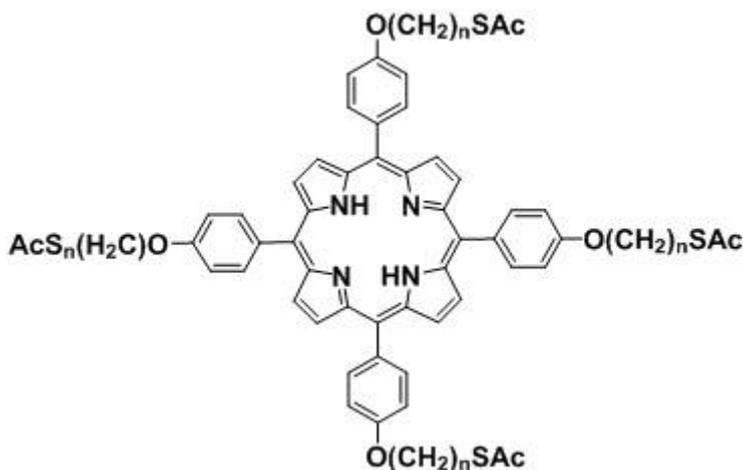
### 背景技术

[0002] 有机场效应晶体管存储器是以有机材料为功能活性材料,是通过对栅电极施加正向或反向电压引起阈值电压的可逆性漂移,从而实现信息的存储。表征存储性能的重要参数有迁移率、开关电流比、阈值电压、存储窗口、维持时间、读写擦循环次数、操作电压等。

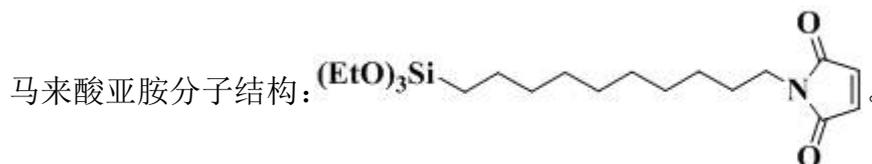
[0003] 典型的有机薄膜场效应晶体管由以下几部分组成:有机半导体层、介电层、三电极(源极、漏极、栅极)。其中,源极和漏极与有机半导体层接触,栅极和有机半导体层之间由位于中间的介电层隔开。当电压应用在栅极时,电荷在半导体层与介电层界面处积累。界面的特性,界面电子性能、能带结构、化学结构、粗糙度等,对存储器性能,如迁移率、存储时间、存储窗口等,有至关重要的影响。通过自组装将有机界面材料单分子层嵌入界面应用于存储器(C. W. Tseng, D. C. Huang and Y. T. Tao, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 2015, 7, 9767-9775)。

### 发明内容

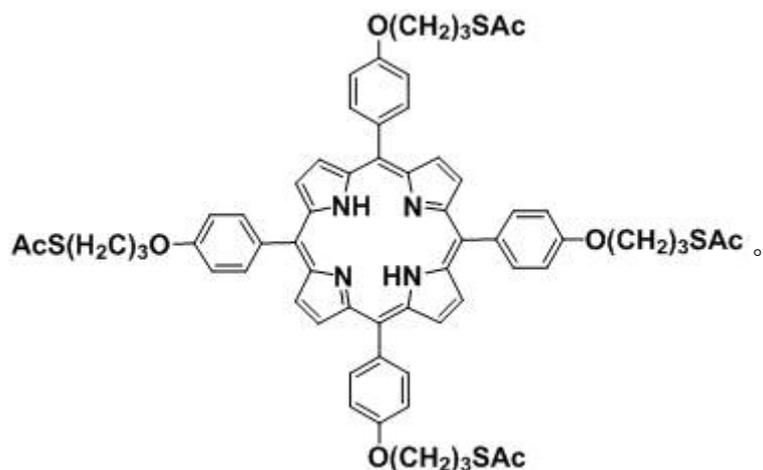
[0004] 1. 本发明的特征是设计一类具有丰富电子特性的卟啉材料,四个巯基通过烷基链连接到卟啉环上;卟啉材料分子的羟基与马来酸酰亚胺发生表面化学反应形成卟啉单分子层界面,卟啉环状平面平行于介电层平面;卟啉材料分子结构:



结构中n为3~8烷基直链;



[0005] 2. 上述的n为3,材料TPPS4,结构式为



[0006] 3. 本发明提供该类卟啉材料在SiO<sub>2</sub>表面通过自组装与表面化学反应形成单分子层的方法。

[0007] 4. 本发明将该类卟啉界面单分子层应用在有机存储器。

### 附图说明

[0008] 结合如下附图及详细描述将会更清楚地理解本发明的上述和其它特征及优点,其中:

图1 化合物I核磁氢谱;

图2 化合物II核磁氢谱;

图3 TPPS4核磁氢谱;

图4 卟啉材料在SiO<sub>2</sub>表面通过自组装与表面化学反应形成分子层的示意图;

图5 有机场效应晶体管存储器结构示意图;沟道的长和宽分别为100 μm与2000 μm;

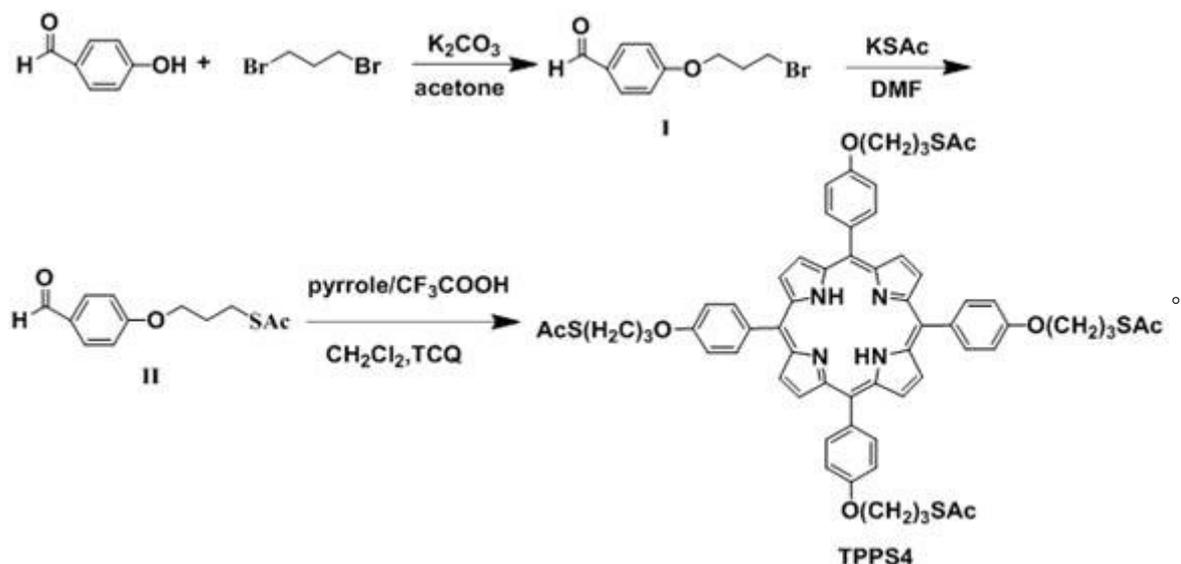
图6 器件Si/SiO<sub>2</sub>/SAM (1)+SAM (2)/pentacene/Cu存储窗口。

### 具体实施方式

[0009] 下面对本发明的优选实施案例进行详细阐述,以使本发明的优点和特征能更易于被本领域技术人员理解。下面对卟啉TPPS4化学合成作详细说明。

[0010] 实施案例1:卟啉TPPS4的合成:

合成如下:



#### [0011] 化合物I的合成

将 2.46 g (12.2 mmol) 1,3-二溴丙烷、0.5 g (4.1 mmol) 对羟基苯甲醛、0.428 g (6.1 mmol)  $K_2CO_3$  加入装有 30 ml 丙酮的烧瓶中,  $N_2$  保护。在 80 °C 下搅拌 1 h, 反应结束后, 停止加热, 将体系冷却到 0 °C。旋蒸除去溶剂, 加入少量的蒸馏水, 用氯仿萃取三次, 合并有机相, 加入适量无水  $MgSO_4$  干燥, 静置半小时后, 过滤除去  $MgSO_4$ , 旋蒸除去氯仿, 层析柱分离提纯(乙酸乙酯: 石油醚 = 1:4), 得到无色油状液体, 产率 51%。 $^1H$  NMR (400 MHz;  $CDCl_3$ ):  $\delta$  9.89 (1H, s), 7.83 (2H, d), 7.00 (2H, d), 4.20 (2H, t), 3.61 (2H, t), 2.36 (2H, m)。

#### [0012] 化合物II的合成

0.729 g (3 mmol) 化合物I加入装有 30 ml DMF 的烧瓶中,  $N_2$  保护并冷却至 0 °C。0.342 g (3 mmol) KSAc 溶于 5 ml DMF, 在 30 min 内滴加入反应体系, 室温搅 3 h。反应结束后, 旋蒸除去 DMF, 加入少量的水, 用氯仿萃取 3 次, 反应瓶中剩余的残渣, 加入少量水溶解后用氯仿萃取 3 次, 合并有机相, 加入适量无水  $MgSO_4$ , 静置半小时。过滤除去  $MgSO_4$ , 旋蒸除去氯仿, 层析柱分离提纯(乙酸乙酯: 石油醚 = 1:4), 得到白色固体, 产率 93%。 $^1H$  NMR (400 MHz;  $CDCl_3$ ):  $\delta$  9.91 (1H, s), 7.84 (2H, d), 7.00 (2H, d), 4.12 (2H, t), 3.09 (2H, t), 2.37 (3H, s), 2.13 (2H, m)。

#### [0013] 卟啉TPPS4合成

将新蒸吡咯 0.067 g (1 mmol) 与 0.238 g (1 mmol) 化合物II溶于装有 30 ml  $CH_2Cl_2$  的烧瓶中,  $N_2$  保护。0.114 g (1 mmol) 三氟乙酸溶于 2 ml  $CH_2Cl_2$  中, 慢慢加入反应体系, 黑暗中搅拌 1.5 h 后加入 0.170 g (0.75 mmol) 四氯苯醌(TCQ), 回流 1 h, 反应结束。停止加热, 将体系冷却至室温后, 加入适量三乙胺, 静置半小时后过滤, 旋蒸除去溶剂, 层析柱分离提纯, 得到紫色固体, 产率 30%。 $^1H$  NMR (400 MHz;  $CDCl_3$ ):  $\delta$  8.87 (8H, s), 8.13 (8H, d), 7.26 (8H, d), 4.30 (8H, t), 3.24 (8H, t), 2.43 (12H, s), 2.27 (8H, m)。

#### [0014] 实施案例2: 自组装膜SAM (1) + SAM (2)的制备

步骤1: 将尺寸为 1×1 cm 的硅片依次用丙酮、乙醇、超纯水超声振荡 10 min 并用  $N_2$  吹干;

步骤2:将清洁的Si/SiO<sub>2</sub>基底用UV-O<sub>3</sub>照射30 min,以在其表面形成羟基基团;

步骤3:将活化后的硅片浸在10 ml的马来酰亚胺基癸基三乙氧基硅烷的甲苯(干燥)溶液中( $10^{-3}$  M),N<sub>2</sub>保护,加热到75℃,自组装36 h,以在Si/SiO<sub>2</sub>衬底上自组装一层马来酰亚胺基癸基三乙氧基硅烷的自组装膜SAM (1);

步骤4:利用maleimide与thiol的反应,将硅片浸在2 ml的卟啉TPPS4的THF溶液中( $5 \times 10^{-4}$  M),N<sub>2</sub>保护,加热到55℃,自组装30 h,以将带有四个巯基卟啉TPPS4接到Si/SiO<sub>2</sub>/马来酰亚胺基丙基三乙氧基硅烷表面上,制备自组装膜SAM (1) + SAM (2),其中卟啉的大环平面平行于SiO<sub>2</sub>表面。

#### [0015] 实施案例3:有机场效应晶体管存储器的制备

将带有卟啉单分子层的SiO<sub>2</sub>衬底放入真空蒸镀室,在真空度为 $3 \times 10^{-4}$  Pa、蒸镀速率为 $0.1 \text{ \AA S}^{-1}$ 下依次蒸镀50 nm有机半导体材料pentacene,然后蒸镀50 nm Au作为源、漏电极,晶体管沟道的长和宽分别为100  $\mu\text{m}$ 与2000  $\mu\text{m}$ 。器件结构为Si/SiO<sub>2</sub>/SAM (1) + SAM (2)/pentacene (50 nm)/Au (50 nm)。

#### [0016] 实施案例4:器件性能测试

使用Keithley2400对器件进行性能测试。测试条件为在源漏电极加电压-15 V时,源栅电极从10 V扫到-25 V,得到初始态曲线;然后给器件加-30 V电压持续一秒钟,再进行源栅电极从10 V扫到-25 V,得到一条曲线。从图6可以看出,器件表现出明显的存储性能,存储窗口有15V。

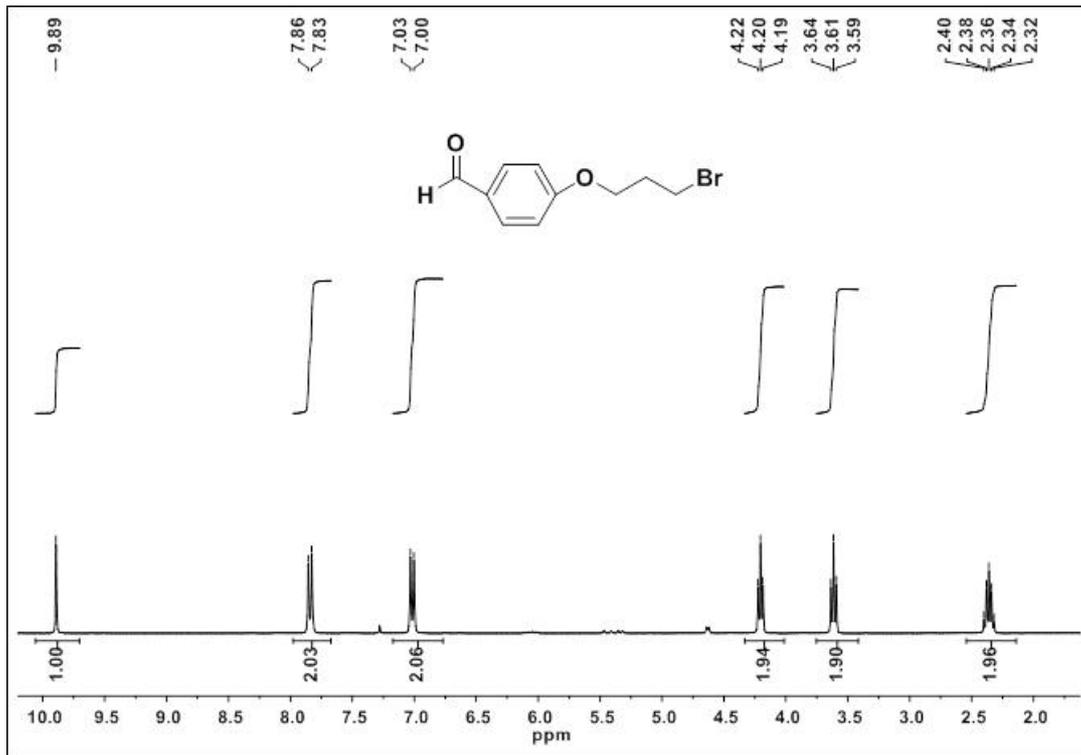


图1

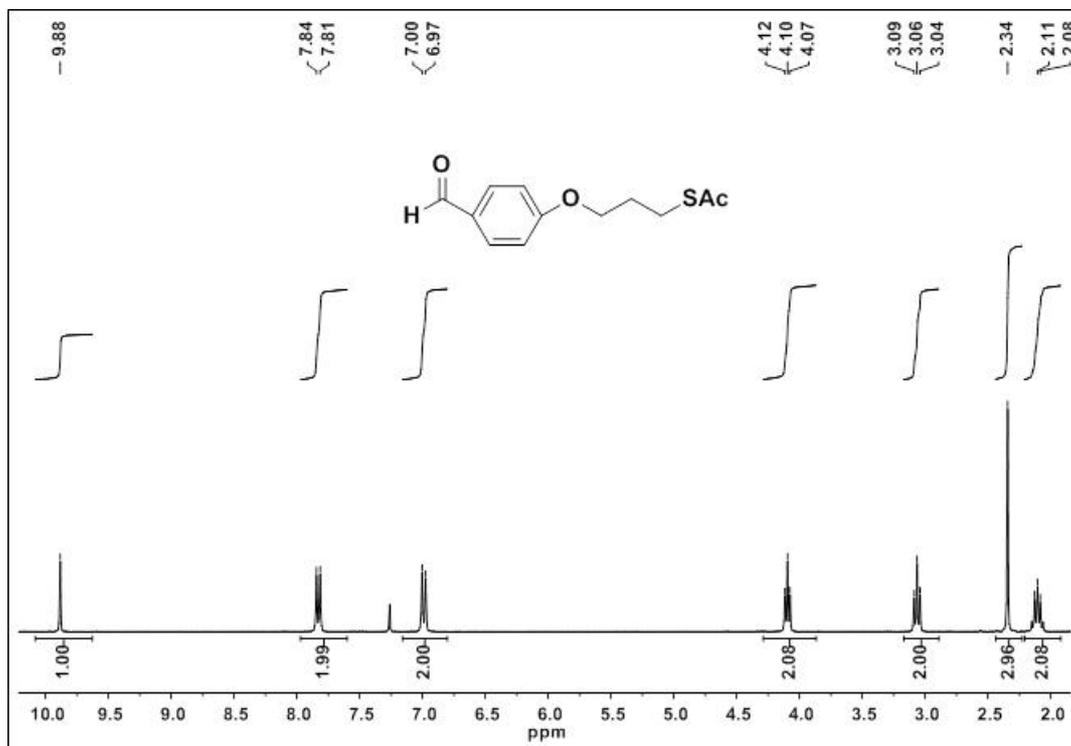


图2

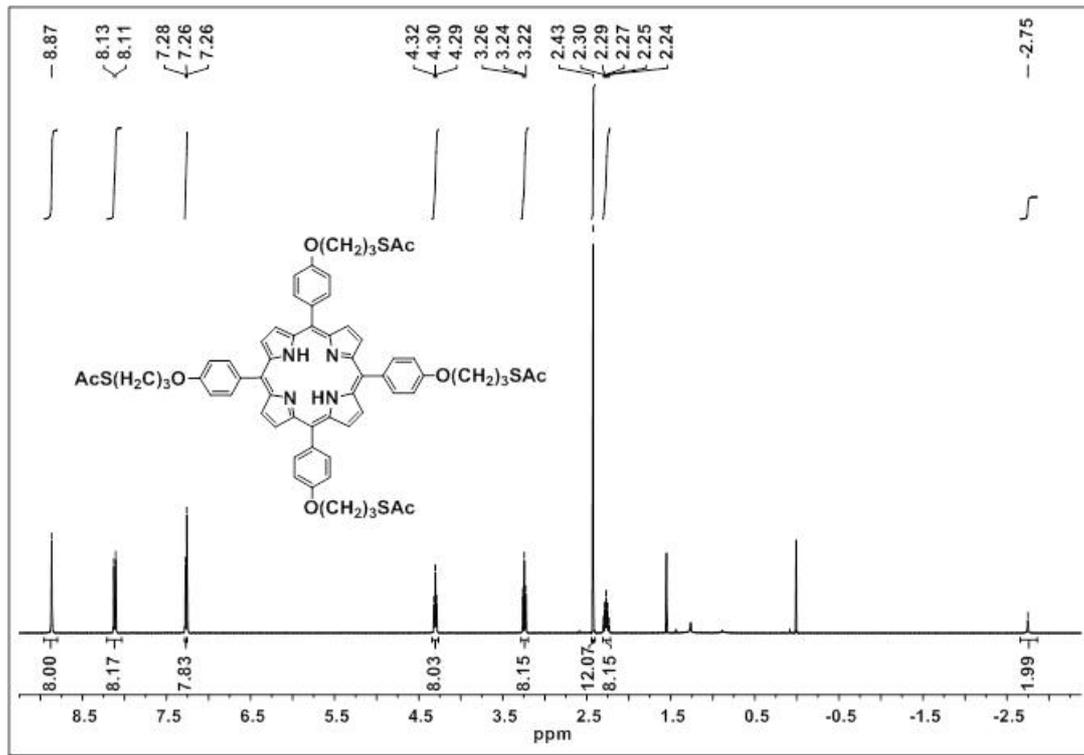


图3

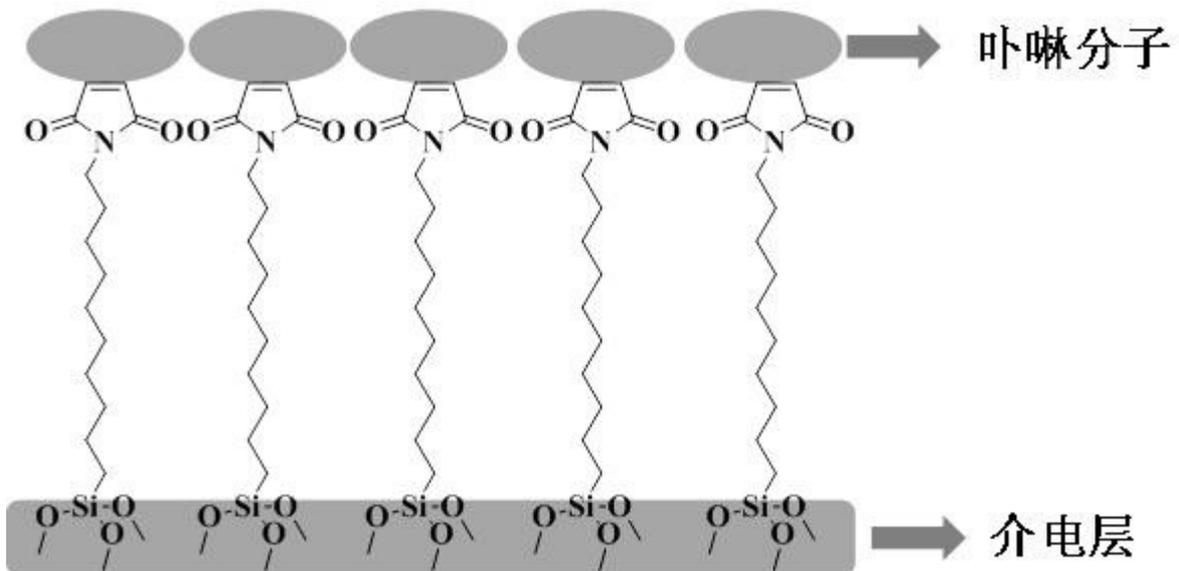


图4



图5

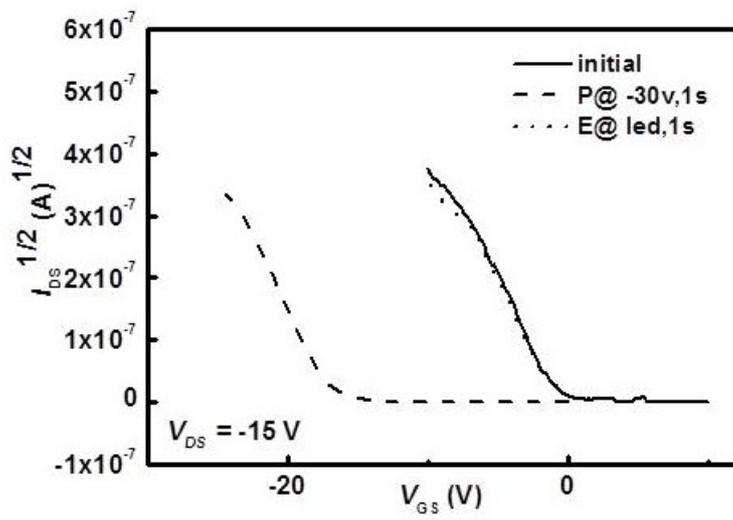


图6

专利名称(译)	端基为四个巯基的卟啉材料在有机存储中的应用		
公开(公告)号	<a href="#">CN110491994A</a>	公开(公告)日	2019-11-22
申请号	CN201910844771.1	申请日	2019-09-07
[标]发明人	不公告发明人		
发明人	不公告发明人		
IPC分类号	H01L51/05 H01L51/30 H01L51/40		
CPC分类号	H01L51/004 H01L51/0545 H01L51/0558		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

摘要(译)

本专利主要是将端基为四个巯基的卟啉材料应用在有机存储器件中。通过自组装与表面化学反应，在介电层与有机半导体层之间的界面处植入卟啉单分子层；卟啉分子环状平面结构与丰富的电子结构，器件表现出存储性能，也展示出在有机存储器、有机光探测器、有机发光等领域潜在而广泛的应用前景。

