



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101772492 A

(43) 申请公布日 2010.07.07

---

(21) 申请号 200880021417.9 (51) Int. Cl.  
(22) 申请日 2008.06.20 *C07D 401/10* (2006.01)  
(30) 优先权数据 *H01L 51/00* (2006.01)  
60/945,704 2007.06.22 US *C08K 5/20* (2006.01)  
(85) PCT申请进入国家阶段日  
2009.12.22  
(86) PCT申请的申请数据  
PCT/EP2008/057829 2008.06.20  
(87) PCT申请的公布数据  
W02009/000756 EN 2008.12.31  
(71) 申请人 巴斯夫欧洲公司  
地址 德国路德维希港  
申请人 利兰斯坦福青年大学托管委员会  
(72) 发明人 F·维特内尔 R·施密特  
M·克内曼 Z·包 吴俊赫  
(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所  
11247  
代理人 刘金辉 林柏楠

权利要求书 1 页 说明书 13 页 附图 2 页

---

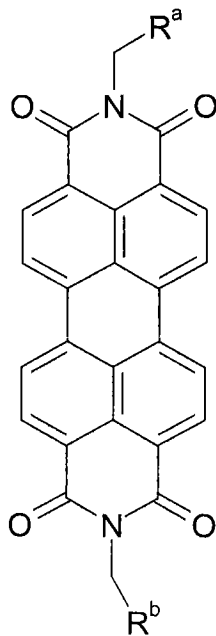
(54) 发明名称

N,N'-双(1,1-二氢全氟-C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>烷基) 茈-3,4:9,10-四羧酸二酰亚胺的用途

(57) 摘要

本发明涉及N,N'-双(1,1-二氢全氟-C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>烷基) 茈-3,4:9,10-四羧酸二酰亚胺作为电荷传输材料或激子传输材料的用途。

1. 通式 I 化合物作为电荷传输材料或激子传输材料的用途：



(I)

其中

R<sup>a</sup> 和 R<sup>b</sup> 各自独立地为全氟 -C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 烷基。

2. 根据权利要求 1 的用途,其中 R<sup>a</sup> 和 R<sup>b</sup> 各自为正七氟丙基。
3. 根据权利要求 1 或 2 中所定义的通式 I 化合物在有机场效应晶体管、有机太阳能电池和有机发光二极管中作为电子导体的用途。
4. 根据权利要求 1 或 2 中所定义的通式 I 化合物在有机电子学中作为半导体材料的用途。
5. 根据权利要求 4 的用途,在有机场效应晶体管中作为 n 型半导体。
6. 根据权利要求 1 或 2 中所定义的通式 I 化合物在有机光生伏打元件中作为活性材料,尤其是在激子太阳能电池中作为激子传输材料的用途。
7. 根据权利要求 1 或 2 中所定义的通式 I 化合物在基于荧光转换的显示器中作为荧光染料;在任选与太阳能电池联合的光收集塑料部件中;在电泳显示器中作为颜料染料;在基于化学发光的应用中作为荧光染料的用途。
8. 包括具有至少一个栅结构的基底、源电极和漏极电极及至少一种如权利要求 1 或 2 中所定义的式 I 化合物作为 n 型半导体的有机场效应晶体管。
9. 包括多个有机场效应晶体管的基底,所述场效应晶体管中的至少一些包括至少一种如权利要求 1 或 2 中所定义的式 I 化合物。
10. 包括至少一种如权利要求 9 所定义的基底的半导体元件。
11. 包括至少一种如权利要求 1 或 2 中所定义的式 I 化合物的有机发光二极管 (OLED)。
12. 通过气相沉积法或湿法施加将至少一种式 (I) 化合物沉积在基底上或将至少一种式 (I) 化合物施加至基底的方法。

## N, N' - 双 (1, 1- 二氢全氟 -C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> 烷基) 茱 -3, 4 :9, 10- 四羧酸二酰亚胺的用途

[0001] 本发明涉及 N, N' - 双 (1, 1- 二氢全氟 -C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> 烷基) 茱 -3, 4 :9, 10- 四羧酸二酰亚胺作为电荷传输材料或激子传输材料的用途。

[0002] 人们期望在将来不仅传统的无机半导体而且基于低分子量或聚合材料的有机半导体在电子工业的许多部门会被越来越多地使用。在许多情况下, 这些有机半导体具有胜于传统无机半导体的优点, 例如更好的基底兼容性且基于它们的半导体元件具有更好的加工性。它们允许在挠性基底上加工并能够通过分子模型方法将它们的界面轨道能量精确调整到特定应用范围。这种元件的显著降低的成本带来了有机电子学研究领域的复兴。有机电子学主要涉及新材料和生产基于有机半导体层的电子元件的制造工艺的发展。这些特别包括有机场效应晶体管 (OFET) 和有机发光二极管 (OLED) 及光生伏打元件。有机场效应晶体管例如在存储元件和集成光电器件中被认为发展潜力很大。有机发光二极管 (OLED) 是利用材料在它们受电流激发时发光的特性。OLED 尤其有价值的是作为制造平板视觉显示装置的阴极射线管和液晶显示器的替代品。由于非常紧凑的设计和固有的低电耗, 包括 OLED 的设备尤其适合于移动应用, 例如在手机、笔记本电脑等中的应用。具有最大传输宽度和光致激发态高迁移率 (高激子扩散长度) 的材料被认为发展潜力很大并因此有利地适合作所谓的激子太阳能电池中的活性材料。基于这种材料的太阳能电池通常可以实现非常好的量子产率。

[0003] 因此, 非常需要适合作为电荷传输材料或激子传输材料的有机化合物。

[0004] P. R. L. Malenfant 等人在 *Applied Physics Letters*, 第 80 卷, 第 14 期 (2002), 第 2517-2519 页中描述了基于 N, N' - 二辛基 -3, 4 :9, 10- 茱四羧酸二酰亚胺的有机场效应晶体管。

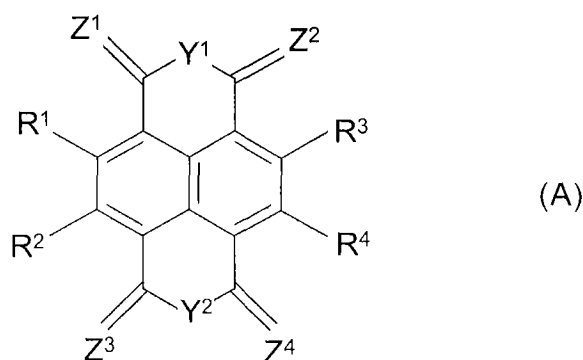
[0005] K. Deyama 等人在 *Dyes and Pigments*, 第 30 卷, 第 1 期, 第 73-78 页, 1996 中描述了 3, 4 :9, 10- 茱四羧酸二酰亚胺, 其中酰亚胺氮原子带有全氟烷基, 包括正七氟丙基。没有描述它们在有机场效应晶体管 (OFT) 和有机光生伏打元件 (OPV) 中作为半导体的用途。

[0006] Min-Min Shi 等人在 *Acta Chemica Sinica*, 第 64 卷, 2006, 第 8 期, 第 721-726 页中描述了 N, N' - 双全氟苯基 -3, 4 :9, 10- 茱四羧酸二酰亚胺和 N, N' - 双 (1, 1- 二氢全氟辛基) -3, 4 :9, 10- 茱四羧酸二酰亚胺的电子迁移率。在用作有机场效应晶体管和有机光生伏打元件方面, 这些化合物的电子迁移率仍然需要提高。没有描述在激子太阳能电池中的可能用途。

[0007] Z. Bao 等人在 *Chem. Mater.* 2007, 19, 816-824 中描述了茱二酰亚胺的氟化衍生物在薄膜晶体管 (TFT) 中作为 n 型半导体的用途。在这种情况下, 使用其中酰亚胺氮原子带有氟化芳基的茱二酰亚胺。

[0008] 在本申请的优先权日还未公开的 PCT/EP 2006/070143 (= W02007/074137) 描述了通式 (A) 化合物及其在有机场效应晶体管中作为 n 型半导体的用途:

[0009]



[0010] 其中

[0011] 基团  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  中的至少一个为选自 Br、F 和 CN 的取代基，

[0012]  $Y^1$  为 O 或  $NR^a$ ，其中  $R^a$  为氢或有机基，

[0013]  $Y^2$  为 O 或  $NR^b$ ，其中  $R^b$  为氢或有机基，

[0014]  $Z^1$  和  $Z^2$  各自独立地为 O 或  $NR^c$ ，其中  $R^c$  为有机基，

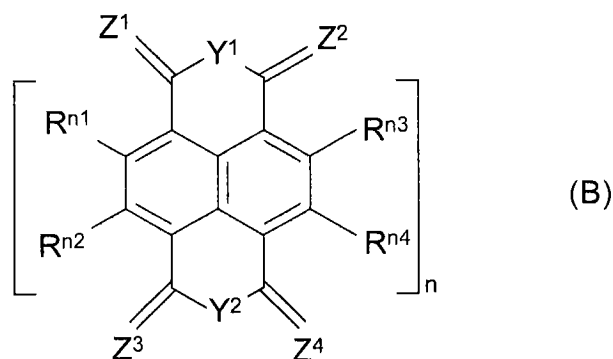
[0015]  $Z^3$  和  $Z^4$  各自独立地为 O 或  $NR^d$ ，其中  $R^d$  为有机基，

[0016] 其中在  $Y^1$  为  $NR^a$  且基团  $Z^1$  和  $Z^2$  中的至少一个为  $NR^c$  的情况下， $R^a$  与一个基团  $R^c$  也可一起为在侧键之间具有 2-5 个原子的桥连基，及

[0017] 其中在  $Y^2$  为  $NR^b$  且基团  $Z^3$  和  $Z^4$  中的至少一个为  $NR^d$  的情况下， $R^b$  与一个基团  $R^d$  也可一起为在侧键之间具有 2-5 个原子的桥连基。

[0018] 在本申请的优先权日还未公开的 PCT/EP 2007/051532 (= W02007/093643) 描述了通式 (B) 化合物及其在有机电子领域，尤其是在有机场效应晶体管、太阳能电池和有机发光二极管中作为半导体，尤其是 n 型半导体的用途：

[0019]



[0020] 其中

[0021]  $n$  为 2、3 或 4，

[0022] 基团  $R^{n1}$ 、 $R^{n2}$ 、 $R^{n3}$  和  $R^{n4}$  中的至少一个为氟，

[0023] 任选至少一个其它基团  $R^{n1}$ 、 $R^{n2}$ 、 $R^{n3}$  和  $R^{n4}$  为独立地选自 Cl 和 Br 的取代基，且剩余基团各自为氢，

[0024]  $Y^1$  为 O 或  $NR^a$ ，其中  $R^a$  为氢或有机基，

[0025]  $Y^2$  为 O 或  $NR^b$ ，其中  $R^b$  为氢或有机基，

[0026]  $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $Z^3$  和  $Z^4$  各自为 O，

[0027] 其中在  $Y^1$  为  $NR^a$  的情况下, 基团  $Z^1$  和  $Z^2$  中的一个也可为  $NR^c$ , 其中基团  $R^a$  和  $R^c$  一起为在侧键之间具有 2-5 个原子的桥连基, 及

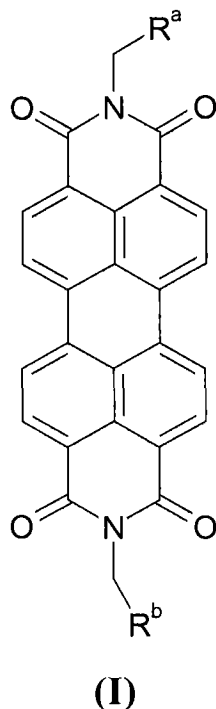
[0028] 其中在  $Y^2$  为  $NR^b$  的情况下, 基团  $Z^3$  和  $Z^4$  中的一个也可为  $NR^d$ , 其中基团  $R^b$  和  $R^d$  一起为在侧键之间具有 2-5 个原子的桥连基。

[0029] US 7, 026, 643 同样描述了 N, N'-3, 4 :9, 10- 萘四羧酸酰亚胺作为有机薄膜晶体管半导体材料的用途, 并且具体使用 N, N'-二 (n-1H, 1H- 全氟辛基) 萘 -3, 4 :9, 10- 四羧酸酰亚胺。

[0030] 现在已经出人意料地发现 N, N'-双 (1, 1-二氢全氟 -C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> 烷基) 萘 -3, 4 :9, 10- 四羧酸二酰亚胺特别有利地适合作为电荷传输材料或激子传输材料。它们尤其值得注意的是作为具有异常高的电荷迁移率的空气稳定的 n 型半导体。

[0031] 本发明因此首先提供了通式 (I) 化合物作为电荷传输材料或激子传输材料的用途:

[0032]



[0033] 其中

[0034]  $R^a$  和  $R^b$  各自独立地为全氟 -C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 烷基,

[0035] 在式 (I) 化合物中, 基团  $R^a$  和  $R^b$  可以具有相同或不同的定义。在优选实施方案中, 基团  $R^a$  和  $R^b$  具有相同的定义。

[0036]  $R^a$  和  $R^b$  优选各自独立地选自五氟乙基 (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)、正七氟丙基 (n-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>)、七氟异丙基 (CF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)、正九氟丁基 (n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>) 以及 C(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、CF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、CF(CF<sub>3</sub>)(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)。

[0037]  $R^a$  和  $R^b$  优选各自为正七氟丙基 (n-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>)。

[0038] 式 (I) 化合物特别有利地适合作为有机半导体。它们一般用作 n 型半导体。当本发明所用式 (I) 化合物与其他半导体联合并且能级的位置导致其他半导体用作 n 型半导体时, 式 (I) 化合物在特殊情况下也可以用作 p 型半导体。

[0039] 式 (I) 化合物值得注意的是它们的空气稳定性。此外, 它们具有高的电荷传输迁

移率,这明显地把它和已知的有机半导体材料分开。另外它们具有高开 / 关比。

[0040] 式 (I) 化合物特别有利地适合于有机场效应晶体管。它们可以用于例如生产集成电路 (IC), 在这方面目前为止使用的是常规 n- 沟道 MOSFET (金属氧化物半导体场效应晶体管)。而这些是类 CMOS 半导体元件, 例如微处理器、微控制器、静态 RAM 和其它数字逻辑电路。对于半导体材料的生产, 式 (I) 化合物可以通过以下工艺之一进一步处理: 印刷 (胶版印刷、柔性版印刷、凹版印刷、丝网印刷、喷墨印刷、电子照相印刷)、蒸发、激光传输、照相平版法、落模铸造。它们尤其适合用在显示器 (具体是大面积表面和 / 或可挠性显示器) 和 RFID 标签中。

[0041] 式 (I) 化合物特别有利地适合在有机场效应晶体管、有机太阳能电池和有机发光二极管中作为电子导体。它们在激子太阳能电池中作为激子传输材料也是特别有利的。

[0042] 式 (I) 化合物也特别有利地适合在基于荧光转换的显示器中作为荧光染料。这种显示器一般包括透明基底、存在于基底上的荧光染料和辐射源。典型的辐射源发射蓝光 (通过蓝光转换颜色 (color by blue)) 或 UV 光 (通过 UV 转换颜色 (color by UV))。染料吸收蓝光或者 UV 光并且被用作绿光发射器。在这些显示器中, 例如通过借助吸收蓝光或 UV 光的绿光发射器激发红光发射器而产生红光。例如在 WO 98/28946 中描述了合适的通过蓝光转换颜色的显示器。例如 W. A. Crossland, I. D. Sprigle 和 A. B. Davey 在使用磷的 Photoluminescent LCDs (PL-LCD), Cambridge University and Screen Technology Ltd., Cambridge, UK 中描述了合适的通过 UV 转换颜色的显示器。式 (I) 化合物在基于电泳效应的显示器 (其通过带电颜料而改变颜色的开和关) 中也特别合适。例如在 US 2004/0130776 中描述了这种电泳显示器。

[0043] 式 (I) 化合物也特别有利地适合于激光焊接或热管理。

[0044] 本发明进一步提供了包括具有至少一个栅结构的基底、源电极和漏极电极及至少一种如上所定义的式 (I) 化合物作为半导体, 尤其是 n 型半导体的有机场效应晶体管。

[0045] 本发明进一步提供了具有多个有机场效应晶体管的基底, 其中至少一些有机场效应晶体管包括至少一种如上所定义的式 (I) 化合物。

[0046] 本发明还提供了包括至少一个这种基底的半导体元件。

[0047] 一个具体实施方案为带有有机场效应晶体管图案 (形貌) 的基底, 每个晶体管包括:

[0048] - 布置在基底上的有机半导体;

[0049] - 控制导电通道导电率的栅结构; 和

[0050] - 在通道两端的导电的源电极和漏极电极,

[0051] 该有机半导体由至少一种式 (I) 化合物组成或包括式 (I) 化合物。此外, 有机场效应晶体管一般包括电介质。

[0052] 另一个具体实施方案为具有有机场效应晶体管图案的基底, 每个晶体管形成集成电路或是集成电路的一部分并且至少一些该晶体管包括至少一种式 (I) 化合物。

[0053] 合适的基底原则上是为此目的已知的材料。合适的基底包括例如金属 (优选元素周期表第 8、9、10 或 11 族的金属如 Au、Ag、Cu)、氧化材料 (如玻璃、陶瓷、SiO<sub>2</sub>, 尤其是石英)、半导体 (如掺杂 Si、掺杂 Ge)、金属合金 (例如基于 Au、Ag、Cu 等)、半导体合金、聚合物 (例如聚氯乙烯、聚烯烃如聚乙烯和聚丙烯、聚酯、含氟聚合物、聚酰胺、聚酰亚胺、聚氮

酯、聚(甲基)丙烯酸烷基酯、聚苯乙烯及其混合物和组合物)、无机固体(例如氯化铵)、纸及其组合。根据所需用途,基底可以是挠性的或刚性的,并且具有曲面或平面几何形状。

[0054] 典型的半导体元件基底包括基体(例如石英或聚合物基体)和任选电介质面层。

[0055] 合适的电介质是 $\text{SiO}_2$ 、聚苯乙烯、聚- $\alpha$ -甲基苯乙烯、聚烯烃(如聚丙烯、聚乙烯、聚异丁烯)、聚乙烯咪唑、氟化聚合物(例如 Cytop)、氰基普鲁兰(cyanopullulan)(例如 CYMM)、聚乙烯苯酚、聚对二甲苯、聚氯乙烯或者可热交联聚合物或可经过空气湿度交联的聚合物。具体电介质是“自组装纳米电介质”,即由包含 SiCl 官能的单体如  $\text{Cl}_3\text{SiOSiCl}_3$ 、 $\text{Cl}_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_6-\text{SiCl}_3$ 、 $\text{Cl}_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_{12}-\text{SiCl}_3$  获得的聚合物和 / 或通过空气湿度交联或通过加入用溶剂稀释的水交联的聚合物(参见例如 Facciotti Adv. Mat. 2005, 17, 1705-1725)。除了水,含羟基的聚合物如聚乙烯苯酚或聚乙烯醇或乙烯苯酚和苯乙烯的共聚物也可用作交联组分。至少一种在交联操作中存在的其它聚合物也是可以的,例如聚苯乙烯,其随后也交联(参见 Facciotti, 美国专利申请 2006/0202195)。

[0056] 基底也可以另外具有电极如 OFET 的栅电极、漏极电极和源电极,其通常位于基底上(例如沉积到或嵌入电介质上的非导电层)。基底可以另外包括 OFET 的导电栅电极,其一般位于电介质面层下面(即栅电介质)。

[0057] 在一个具体实施方案中,绝缘层(栅绝缘层)存在于至少部分基底表面上。绝缘层包括至少一个绝缘体,其优选选自无机绝缘体如  $\text{SiO}_2$ 、氮化硅( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )等,铁电绝缘体如  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{La}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 等,有机绝缘体如聚酰亚胺、苯并环丁烯(BCB)、聚乙烯醇、聚丙烯酸酯等及其组合。

[0058] 合适的源电极和漏极电极材料原则上是导电材料。这些包括金属,优选元素周期表第 6、7、8、9、10 或 11 族的金属如 Pd、Au、Ag、Cu、Al、Ni、Cr 等。还合适的是导电聚合物如 PEDOT(=聚(3,4-乙撑二氧噻吩)):PSS(=聚(苯乙烯磺酸盐))、聚苯胺、表面改性的金等。优选电阻率小于  $10^{-3}$  欧姆  $\times$  米,优选小于  $10^{-4}$  欧姆  $\times$  米,尤其是小于  $10^{-6}$  或  $10^{-7}$  欧姆  $\times$  米的导电材料。

[0059] 在一个具体实施方案中,漏极电极和源电极至少部分地存在于有机半导体材料上。注意基底可以包括另外的在半导体材料或 IC 中常规使用的部件如绝缘体、电阻器、电容器、导轨等。

[0060] 电极可以通过常规工艺施加,如蒸发、平板印刷或别的构造工艺。

[0061] 半导体材料也可以通过印刷在分散相中用合适的辅助物(聚合物、表面活性剂)加工。

[0062] 在第一优选实施方案中,至少一种通式(I)化合物(和如果合适其他半导体材料)的沉积通过气相沉积工艺(物理气相沉积, PVD)进行。PVD 工艺在高真空条件下进行并且包括以下步骤:蒸发、转移、沉积。惊人地发现通式(I)化合物特别有利地适合用在 PVD 工艺中,因为它们基本上不分解和 / 或不形成不需要的副产物。沉积材料以高纯度得到。在一个具体实施方案中,沉积材料以晶体或包含高结晶含量的形式得到。一般而言,对于 PVD,将至少一种通式(I)化合物加热至其蒸发温度以上的温度并通过在低于结晶温度下冷却而沉积到基底上。在沉积中基底的温度优选为 20-250 $^{\circ}\text{C}$ ,更优选 50-200 $^{\circ}\text{C}$ 。惊人地发现在式(I)化合物的沉积中升高的基底温度可以对得到的半导体元件的特性具有有利影响。

[0063] 所得半导体层一般具有足够源电极和漏极电极之间欧姆接触的厚度。沉积可以在

惰性气氛如氮气、氩气或氦气下进行。

[0064] 沉积一般在环境压力或减压下进行。合适的压力范围为约  $10^{-7}$ -1.5 巴。

[0065] 式 (I) 化合物优选以 10-1000nm, 更优选 15-250nm 的厚度沉积到基底上。在一个具体实施方案中, 式 (I) 化合物至少部分地以结晶形式沉积。为此上述 PVD 工艺尤其合适。此外, 可以使用预先制备的有机半导体晶体。R. A. Laudise 等人在“有机半导体的物理蒸气生长”, *Journal of Crystal Growth* 187(1998), 第 449-454 页和在“ $\alpha$ -六噻吩的厘米尺度晶体的物理蒸气生长”, *Journal of Crystal Growth* 1982(1997), 第 416-427 页中描述了得到这种晶体的合适方法, 其在此以引用方式并入本发明。

[0066] 在第二优选实施方案中, 至少一种通式 (I) 化合物 (和如果合适其它半导体材料) 的沉积通过旋转涂布进行。出人意料地, 因此还可以在湿法中使用本发明所用式 (I) 化合物制造半导体基底。因此式 (I) 化合物也应该适合于通过印刷工艺制造半导体元件, 尤其是 OFET 或基于 OFET。为此可以使用常规印刷工艺 (喷墨印刷、柔性版印刷、胶版印刷、凹版印刷; 凹版印刷、纳米印刷)。在印刷工艺中式 (I) 化合物使用的合适溶剂是芳族溶剂如甲苯、二甲苯等。还可以向这些“半导体墨水”中添加增稠物质如聚合物如聚苯乙烯等。在这种情况下, 所用电介质是上述化合物。

[0067] 在一个优选实施方案中, 本发明场效应晶体管是薄膜晶体管 (TFT)。在常规结构中, 薄膜晶体管具有设置在基底上的栅电极、设置在栅电极上和基底上的栅绝缘层、设置在栅绝缘层上的半导体层、半导体层上的欧姆接触层及欧姆接触层上的源电极和漏极电极。

[0068] 在一个优选实施方案中, 在沉积至少一种通式 (I) 化合物 (和如果合适至少一种其它半导体材料) 之前, 将基底表面进行改性。这种改性用于形成结合半导体材料的区域和 / 或形成其上不能沉积半导体材料的区域。基底表面优选选用适合与基底表面结合并适合与式 (I) 化合物结合的至少一种化合物 (C1) 改性。在一个合适的实施方案中, 基底的部分表面或全部表面用至少一种化合物 (C1) 涂覆以能够改进至少一种通式 (I) 化合物 (和如果合适其它半导体化合物) 的沉积。另一个实施方案包括通过相应的制造工艺在基底上沉积通式 (C1) 化合物图案。这些包括对这个目的已知的掩蔽法 (mask processes) 和所谓的“图案形成 (patterning)”法, 例如在 US 11/353, 934 中所述, 其在此以引用方式完全并入本发明。

[0069] 合适的式 (C1) 化合物能够与基底和至少一种通式 (I) 半导体化合物相互结合。术语“相互结合”包括化学键 (共价键)、离子键、配位相互作用、范德华相互作用如偶极-偶极相互作用等及其组合的形成。合适的通式 (C1) 化合物是:

[0070] - 硅烷、膦酸、羧酸、异羟肟酸, 如烷基三氯硅烷如正十八烷基三氯硅烷; 具有三烷氧基硅烷基团的化合物如烷基三烷氧基硅烷如正十八烷基三甲氧基硅烷、正十八烷基三乙氧基硅烷、正十八烷基三 (正丙基) 氧硅烷、正十八烷基三 (异丙基) 氧硅烷; 三烷氧基氨基硅烷如三乙氧基氨基丙基硅烷和 N[(3-乙氧基甲硅烷基) 丙基] 乙二胺; 三烷氧基烷基 3- 缩水甘油醚硅烷如三乙氧基丙基 3- 缩水甘油醚硅烷; 三烷氧基烯丙基硅烷如烯丙基三甲氧基硅烷; 三烷氧基-(异氰酸烷酯基) 硅烷; 三烷氧基甲硅烷基 (甲基) 丙烯酰氧基烷烃和三烷氧基甲硅烷基 (甲基) 丙烯酰胺基烷烃如 1- 三乙氧基甲硅烷基-3- 丙烯酰氧基丙烷。

[0071] - 胺、膦和含硫化合物, 尤其是硫醇。

[0072] 化合物 (C1) 优选选自烷基三烷氧基硅烷, 尤其是正十八烷基三甲氧基硅烷、正十八烷基三乙氧基硅烷; 六烷基二硅氮烷, 尤其是六甲基二硅氮烷 (HMDS);  $C_8-C_{30}$  烷基硫醇, 尤其是十六烷基硫醇; 巯基羧酸和巯基磺酸, 尤其是巯基乙酸、3-巯基丙酸、巯基琥珀酸、3-巯基-1-丙烷磺酸及其碱金属盐和铵盐。

[0073] 各种包括本发明半导体的半导体结构也是可能的, 例如顶接触、顶栅、底接触、底栅或垂直结构如 VOFET (垂直有机场效应晶体管), 如在 US2004/0046182 中所述。

[0074] 层厚例如在半导体中为 10nm-5  $\mu$ m, 在电介质中为 50nm-10  $\mu$ m; 电极可以为例如 20nm-1  $\mu$ m。OFET 也可以组合而形成其他组件如环形振荡器或反相器。

[0075] 本发明另一方面提供了包括多个可以是 n 型和 / 或 p 型半导体的半导体元件的电子元件。这种元件的实例是场效应晶体管 (FET)、双极结型晶体管 (BJT)、隧道二极管、换能器、发光元件、生物和化学检测器或传感器、热敏检测器、光电探测器如偏振灵敏光电探测器、门、AND、NAND、NOT、OR、TOR 和 NOR 门、记录器、开关、计时装置、静态或动态存储器及其它包括可编程开关的动态或序列、逻辑或其它数字元件。

[0076] 一个具体的半导体元件是反相器。在数字逻辑中, 反相器是转换输入信号的门。反相器也可以称为 NOT 门。实际反相器开关具有组成与输入电流相反的输出电流。例如对 TTL 开关一般值为 (0, +5V)。数字反相器的运行使电压传输曲线 (VTC) 即输入电流相对输出电流的曲线再现。理想地, 它是一个阶函数 (staged function), 并且实测曲线与该阶接近越近, 反相器越好。在一个本发明具体实施方案中, 式 (I) 化合物在反相器中用作有机 n 型半导体。

[0077] 式 (I) 化合物也特别有利地适合用在有机光生伏打元件 (OPV) 中。原则上, 这些化合物适合用在染料敏化太阳能电池中。然而, 优选将它们用在其特征在于激发态扩散 (激子扩散) 的太阳能电池中。在这种情况下, 一个或者两个所用半导体材料均对于激发态扩散 (激子迁移率) 是值得注意的。还合适的是至少一种半导体材料 (其特征在在于激发态扩散) 与聚合物 (其允许激发态沿着聚合物链传导) 的组合。对于本发明, 这种太阳能电池被认为是激子太阳能电池。太阳能电池中太阳能向电能是直接转换是基于半导体材料的内部光效应, 即通过吸收光子产生电子空穴对并在 p-n 转变或 Schottky 接触时分离负载流子和正载流子。例如当光子渗入半导体中并激发电子从价带转入导带时可以形成激子。然而为了产生电流, 通过吸收光子产生的激发态必须达到 p-n 转变以产生空穴和电子, 其然后流向阳极和阴极。如此产生的光电压可以引起在外部电路中的光电流, 通过其太阳能电池输出其电力。半导体只能吸收那些能量大于其带隙的光子。因此半导体带隙的大小决定了可以转换成电能的阳光的比例。为了非常有效地利用太阳能, 太阳能电池一般由具有不同带隙的两种吸收材料组成。大部分有机半导体具有至多 10nm 的激子扩散长度。此时仍然需要有机半导体, 激发态通过其可以被传输非常远的距离。目前已经出人意料地发现上述通式 (I) 化合物特别有利地适合用在激子太阳能电池中。

[0078] 合适的有机太阳能电池一般具有层结构并且一般包括至少以下层: 阳极、光敏层和阴极。这些层一般由常规基底组成。例如在 US 2005/0098726A1 和 US 2005/0224905A1 中描述了有机太阳能电池的结构, 其在此以引用方式完全并入本发明。

[0079] 合适的基底是例如氧化材料 (如玻璃、陶瓷、 $SiO_2$ , 尤其是石英等)、聚合物 (如聚氯乙烯、聚烯烃如聚乙烯和聚丙烯、聚酯、含氟聚合物、聚酰胺、聚氨酯、聚 (甲基) 丙烯酸烷

基酯、聚苯乙烯及其混合物和组合物)及其组合。

[0080] 合适的电极(阴极、阳极)原则上是金属(优选元素周期表第2、8、9、10、11或13族金属,如Pt、Au、Ag、Cu、Al、In、Mg、Ca)、半导体(例如掺杂Si、掺杂Ge、铟锡氧化物(ITO)、镓铟锡氧化物(GITO)、锌铟锡氧化物(ZITO)等)、金属合金(例如基于Pt、Au、Ag、Cu等,尤其是Mg/Al合金)、半导体合金等。所用阳极优选为对入射光基本上透明的材料。这包括例如ITO、掺杂ITO、ZnO、TiO<sub>2</sub>、Ag、Au、Pt。所用阴极优选为基本上反射入射光的材料。这包括例如金属膜如Al、Ag、Au、In、Mg、Mg/Al、Ca等。

[0081] 对于它的组成部分,光敏层包括至少一层包括至少一种选自上述式(I)化合物的化合物作为有机半导体材料的层或者由至少一层包括至少一种选自上述式(I)化合物的化合物作为有机半导体材料的层组成。在一个实施方案中,光敏层包括至少一种有机受体材料。除了光敏层外,还可以有一层或多层其它层,例如不需要吸收的具有电子传导特性的层(ETL,电子传输层)和包含空穴传导材料的层(空穴传输层,HTL)、不应该吸收的激子和空穴阻挡层(例如EBL)、倍增层(multiplication layer)。例如在US 6,451,415中描述了合适的激子和空穴阻挡层。

[0082] 合适的激子阻挡层是例如在US 7,026,041中描述的2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲绕啉(BCP)、4,4',4"-三[3-甲基(苯基)氨基]三苯胺(m-MTDATA)或聚乙烯二氧噻吩(PEDOT)。

[0083] 本发明激子太阳能电池基于光敏给体-受体异质结。当使用至少一种式(I)化合物作为HTM(空穴传输材料)时,必须选择相应的ETM(激子传输材料)使得化合物激发后,电子快速转移至ETM。合适的ETM是例如C60和其他富勒烯、蒽-3,4:9,10-双(二羧酸酐亚胺)(PTCD)等。当使用至少一种式(I)化合物作为ETM时,必须选择互补HTM使得激发后,空穴快速转移至HTM。异质结可以具有平板构型(参见“双层有机光伏电池“,C. W. Tang, Appl. Phys. Lett., 48(2), 183-185(1986)或N. Karl, A. Bauer, J. **Holzäpfel**, J. Marktanner, M. **Möbus**, F. **Stölzle**, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 252, 243-258(1994))或可以作为本体异质结(或互穿给体-受体网络;参见例如C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen, Adv. Funct. Mater., 11(1), 15(2001))。基于至少一种式(I)化合物和HTL(空穴传输层)或ETL(激子传输层)之间的异质结的光敏层可以用在具有MiM、pin、pn、Mip或Min结构(M=金属, p=p型掺杂有机或无机半导体, n=n型掺杂有机或无机半导体, i=有机层的内部传导系统;参见例如J. Drechsel等人, Org. Electron., 5(4), 175(2004)或Maennig等人, Appl. Phys. A 79, 1-14(2004))的太阳能电池中。也可以用在串联电池中,如P. Peumnas, A. Yakimov, S. R. Forrest在J. Appl. Phys, 93(7), 3693-3723(2003)中所述(参见专利US4,461,922、US 6,198,091和US 6,198,092)。也可以用在由两个或更多个彼此堆栈的MiM、pin、Mip或Min二极管组成的串联电池中(参见专利申请DE 103 13 232.5)(J. Drechsel等人, Thin Solid Films, 451452, 515-517(2004))。

[0084] 化合物薄层和所有其他层的薄层可以通过在减压下或惰性气氛中气相沉积,通过激光烧蚀或通过溶液或分散体加工方法(solution-ordispersion-processible method)如旋转涂布、刮刀涂布、铸造方法、喷涂、浸涂或印刷(例如喷墨印刷、电子照相印刷、胶版印刷、凹版印刷;凹版印刷、纳米压印)生产。M、n、i和p层的层厚一般为10-1000nm,优选10-400nm。

[0085] 所用的基底是例如一般涂覆有透明导电层（例如  $\text{SnO}_2:\text{F}$ 、 $\text{SnO}_2:\text{In}$ 、 $\text{ZnO}:\text{Al}$ 、碳纳米管、薄金属层）的玻璃、金属箔片或聚合物膜。

[0086] 除了通式 (I) 化合物外，以下半导体材料适合用在有机光生伏打元件中：

[0087] 并苯如葱、并四苯、并五苯和取代并苯。取代并苯包含至少一种选自给电子取代基（例如烷基、烷氧基、酯、羧酸酯或硫代烷氧基）、吸电子取代基（例如卤素、硝基或氰基）及其组合的取代基。这些包括 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、1,4,8,11-四烷氧基并五苯和红荧烯（5,6,11,12-四苯基萘）。在 US 2003/0100779 和 US 6,864,396 中描述了合适的取代并五苯。优选的并苯是红荧烯（5,6,11,12-四苯基萘）。

[0088] 酞菁如十六氯酞菁和十六氟酞菁，无金属酞菁和包含二价金属的酞菁，尤其是那些钛氧酞菁、钒氧酞菁、铁酞菁、铜酞菁、锌酞菁，尤其是铜酞菁、锌酞菁和无金属酞菁，十六氯酞菁铜，十六氯酞菁锌，无金属十六氯酞菁，十六氟酞菁铜，十六氟酞菁和无金属十六氟酞菁。

[0089] 卟啉如 5,10,15,20-四(3-吡啶基)卟啉(TpyP)。

[0090] 液晶(LC)材料如六苯并晕苯(HBC-PhC12)或其他晕苯、晕苯二酰亚胺或苯并菲如 2,3,6,7,10,11-六己基硫苯并菲或 2,3,6,7,10,11-六(4-正壬苯基)苯并菲(PTP9)、2,3,6,7,10,11-六(十一烷氧基)苯并菲(HAT11)。特别优选圆盘状 LC。

[0091] 噻吩、低聚噻吩及其取代衍生物。合适的低聚噻吩是四噻吩，五噻吩，六噻吩， $\alpha$ ， $\omega$ -二( $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ )烷基低聚噻吩如  $\alpha$ ， $\omega$ -二己基四噻吩、 $\alpha$ ， $\omega$ -二己基五噻吩和  $\alpha$ ， $\omega$ -二己基六噻吩，聚(烷基噻吩)如聚(3-己基噻吩)，双(二噻吩并噻吩)、葱二噻吩(anthradiithiophene)和二烷基葱二噻吩如二己基葱二噻吩、亚苯基噻吩(P-T)低聚物及其衍生物，尤其是  $\alpha$ ， $\omega$ -烷基取代亚苯基噻吩低聚物。

[0092] 优选的噻吩、低聚噻吩及其取代衍生物是聚-3-己基噻吩(P3HT)或  $\alpha$ ， $\alpha'$ -双(2,2-二氰乙烯基)五噻吩(DCV5T)型化合物，聚(3-(4-辛苯基)-2,2'-二噻吩)(PTOPT)，聚(3-(4'-(1",4",7"-三氧辛基)苯基)噻吩)(PEOPT)，聚(3-(2'-甲氧基-5'-辛苯基)噻吩)(POMeOPT)，聚(3-辛基噻吩)(P3OT)，含吡啶聚合物如聚(吡啶并吡嗪亚乙烯基)(poly(pyridopyrazine vinylene))、用烷基改性的聚(吡啶并吡嗪亚乙烯基)如 EHH-PpyPz，PTPTB 共聚物，聚苯并咪唑苯并菲咯啉(BBL)，聚(9,9-二辛基芴-co-双-N,N'-(4-甲氧基苯基)-双-N,N'-苯基-1,4-苯二胺)(PFM0)；参见 Brabec C., Adv. Mater., 2996, 18, 2884. (PCPDTBT) 聚[2,6-(4,4-双(2-乙基己基)-4H-环五[2,1-b;3,4-b']-二噻吩)-4,7-(2,1,3-苯并噻二唑)]。

[0093] 对苯乙炔及含对苯乙炔的低聚物和聚合物，例如聚对苯乙炔(PPV)、MEH-PPV(聚(2-甲氧基-5-(2'-乙基己氧基)-1,4-苯乙炔))、MDMO-PPV(聚(2-甲氧基-5-(3',7'-二甲基辛氧基)-1,4-苯乙炔))、氰基-对苯乙炔(CN-PPV)、用烷氧基改性的 CN-PPV。

[0094] PPE-PPV 混合聚合物(亚苯基-亚乙炔基/亚苯基-亚乙烯基混合聚合物)。

[0095] 聚芴和聚芴交替共聚物，例如与 4,7-二噻吩-2'-基-2,1,3-苯并噻二唑，以及聚(9,9'-二辛基芴-co-苯并噻二唑)(F<sub>8</sub>BT)、聚(9,9'-二辛基芴-co-双-N,N'-(4-丁苯基)-双-N,N'-苯基-1,4-苯二胺)(PFB)。

[0096] 聚咔唑，即含咔唑的低聚物和聚合物如(2,7)和(3,6)。

[0097] 聚苯胺,即含苯胺的低聚物和聚合物。

[0098] 三芳基胺、聚三芳基胺、聚环戊二烯、聚吡咯、聚呋喃、聚噻咯 (polysilol)、聚磷杂环戊二烯 (polyphosphole)、N,N'-双(3-甲基)-N,N'-双-(苯基)-联苯胺 (TPD)、4,4'-双(咪唑-9-基)联苯 (CBP)、2,2',7,7'-四-(N,N-二对甲氧基苯基-胺)-9,9'-螺二芴 (spiro-MeOTAD)。

[0099] 富勒烯,尤其是 C60 及其衍生物如 PCBM (= [6,6]-苯基-C<sub>61</sub>-丁酸甲酯)。在这种情况下,富勒烯衍生物将是空穴导体。

[0100] 碘化铜 (I)、硫氰酸铜 (I)。

[0101] p-n 混合材料,即给体和受体在一种材料中,聚合物,嵌段共聚物,与 C60 的聚合物, C60 偶氮染料,包含类胡萝卜素型、卟啉型化合物和酞型液晶化合物作为给体 / 受体体系的三聚混合材料,如 Kelly 在 S. Adv. Mater. 2006, 18, 1754 中所述。

[0102] 上述所有半导体材料也可以是掺杂的。掺杂剂的实例:Br<sub>2</sub>、四氟四氰基奎诺二甲烷 (F<sub>4</sub>-TCNQ) 等。

[0103] 本发明进一步提供了包括至少一种如上所定义的通式 (I) 化合物的有机发光二极管 (OLED)。式 (I) 化合物可以用作电荷传输材料 (电子导体)。

[0104] 有机发光二极管原则上由几层构成。这些包括 1. 阳极 2. 空穴传输层 3. 发光层 4. 电子传输层 5. 阴极。有机发光二极管也可以不包含所有所述层;例如,具有层 (1) (阳极)、(3) (发光层) 和 (5) (阴极) 的有机发光二极管同样合适,此时层 (2) (空穴传输层) 和 (4) (电子传输层) 的功能由相邻层承担。具有层 (1)、(2)、(3) 和 (5) 或层 (1)、(3)、(4) 和 (5) 的 OLED 同样合适。有机发光二极管的结构和它们的生产方法原则上是本领域技术人员已知的,例如由 W02005/019373 已知。例如在 W0 00/70655 中公开了 OLED 各层的合适材料。此时参照这些文献的公开内容。本发明 OLED 可以通过本领域技术人员已知的方法生产。一般而言, OLED 通过将各层连续气相沉积至合适的基底上而生产。合适的基底是例如玻璃或聚合物膜。对于气相沉积,可以使用常规技术如热蒸发、化学气相沉积及其它技术。在一个可选的工艺中,有机层可以在合适的溶剂中涂覆溶液或分散体,其中使用本领域技术人员已知的涂覆技术。在 OLED 各层之一中,优选在发光层中具有聚合材料的组合物以及通式 (I) 化合物,一般通过溶液处理施加作为层。

[0105] 本发明使用化合物 (I) 的结果是可以获得具有高效率的 OLED。本发明 OLED 可以用在电致发光有用的所有设备中。合适的设备优选选自固定或移动的视觉显示装置。固定视觉显示装置是例如电脑、电视的视觉显示装置,在打印机、厨房电器和广告板、照明和信息板中的视觉显示装置。移动视觉显示装置是例如在手机、笔记本电脑、数码相机、交通工具及公交车和火车上目的地显示中的视觉显示装置。此外,化合物 (I) 可以用在具有倒装结构的 OLED 中。化合物 (I) 在这些倒装 OLED 中又优选用在发光层中。倒装 OLED 结构和其中通常所用材料是本领域技术人员已知的。

[0106] 在它们被用作电荷传输材料或激子传输材料之前,可取的是将式 (I) 化合物进行纯化处理。合适的纯化法包括将式 (I) 化合物转化成气相。这包括通过升华或 PVD (物理气相沉积) 纯化。优选分级升华。对于化合物的分级升华和 / 或沉积,使用温度梯度。优选在载气流中加热而升华式 (I) 化合物。载气然后流经分离室。合适的分离室具有至少两个不同的具有不同温度的分离区。优选使用三区炉。在 US 4,036,594 中描述了合适的分

级升华方法和装置。

[0107] 本发明进一步提供通过气相沉积法或湿法施加将至少一种式 (I) 化合物沉积在基底上或将至少一种式 (I) 化合物施加至基底的方法。

[0108] 参考以下非限制性实施例详细阐述本发明。

## 实施例

[0109] 测定晶体管特征的一般方法

[0110] 借助物理气相沉积 (PVD) 生产半导体基底

[0111] 设备准备 : 底栅顶接触配置

[0112] 设备所用的基底是高掺杂 n 型 (100nm) 硅片 ( $< 0.004 \Omega^{-1} \text{cm}$ )。使作为栅电介质的  $\text{SiO}_2$  层 (单位面积电容  $C_i = 10 \text{nF/cm}^2$ ) 热生长到 **3000Å** 的厚度到 Si 基底上。通过用丙酮洗涤并随后用异丙醇洗涤而清洁  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基底。使用真空沉积室 (Angstrom Engineering, Inc., 加拿大) 在  $10^{-6}$  托下以 **0.3-0.5Å/s** 的沉积速率将有机半导体薄膜 (45nm) 气相沉积至维持在 25-150°C (一般为 125°C) 的明确温度下的  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基底上。使用顶接触配置中的薄膜晶体管测量材料的电荷迁移率。通过网板掩蔽 (shadow mask) 气相沉积金源电极和漏极电极 (一般隧道长度为 100  $\mu\text{m}$ , 宽 / 长比为约 20)。使用 Keithley 4200-SCS 半导体参数分析仪测量设备的电流 - 电压 (I-V) 特征曲线。使用标准程序从源 - 漏极电流 ( $I_d$ ) 与栅电压 ( $V_g$ ) 特征曲线中选取主要设备参数如电荷载流子迁移率 ( $\mu$ ) 和开 / 闭电流比 ( $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ )。

[0113] 表面处理

[0114] 随后基底表面通过用正十八烷基三乙氧基硅烷 (OTS,  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ , 从 Aldrich Chem. Co. 得到) 处理而改性。为此将几滴 OTS 负载到真空干燥器内的预热的石英块上 (约 100°C)。干燥器立即在真空 (约 25mm Hg) 下抽空一分钟并关闭真空阀门。处理  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基底至少 5 分钟得到疏水表面。随后将基底在 110°C 下焙 15 分钟, 用异丙醇漂洗并用氮气干燥。

[0115] 实施例 1

[0116] N, N' - 双 (七氟丁基) 茈 -3, 4 : 9, 10- 四羧酸二酰亚胺 (PBI)

[0117] 将 1.0g (2.54mmol) 茈 -3, 4 : 9, 10- 四羧酸双酐溶解于 15ml 干 N- 甲基吡咯烷酮 (NMP) 中并超声处理 30 分钟。然后加入 1.43g (7.19mmol) 2, 2, 3, 3, 4, 4, 4- 七氟丁胺和 920mg 乙酸。将混合物在压力容器中在 200°C 下搅拌 12 小时, 然后浇至 100ml 2N HCl 上。滤出形成的固体并干燥。将粗产物通过柱色谱法用二氯甲烷纯化而得到红色粉末 ; 产量 : 482mg (25%)。 $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$  :  $\delta$  8.78 (d,  $^3\text{J} = 8.0\text{Hz}$ , 2H), 8.71 (d,  $^3\text{J} = 8.1\text{Hz}$ , 2H), 5.04 (t,  $^3\text{J} = 15.5\text{Hz}$ , 4H) ;  $^{19}\text{F NMR}(376.49\text{MHz}; \text{CDCl}_3)$  :  $\delta$  -80.97 (t,  $\text{J} = 9.8\text{Hz}$ , 6H), -116.39 (m, 4H), -128.22 (m, 4H) ; 熔点 : 421°C ; HR-MS (APCI (负模式, 氯仿, 乙腈)) : 789.0264 (M+Cl<sup>-</sup>), 计算的 789.0268 ( $\text{C}_{32}\text{H}_{12}\text{F}_{14}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cl}$ ) ; UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) :  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 524(85\ 200), 488(50\ 900), 457\text{nm}(18500\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$  ; 循环伏安法 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2, 0.1\text{M}$  六氟磷酸四丁基铵 (TBAHFP) vs 二茂铁) :  $E^{\text{red}}_{1/2}(\text{PBI}/\text{PBI}^-) = -0.95\text{V}$ ,  $E^{\text{red}}_{1/2}(\text{PBI}^-/\text{PBI}^{2-}) = -1.15\text{V}$ 。

[0118] 通过在三区升华装置 (Lindberg/Blue Thermo Electron Corporation, 高真空  $4.6 \times 10^{-4}$  托) 中升华三次而纯化该化合物。在 250°C、190°C 和 148°C 下操作三个温度区。

为了生产半导体基底,使用来自温度区 2 的材料。使用根据 PVD 工艺一般方法的半导体基底。结果显示在图 1 和 2 中。

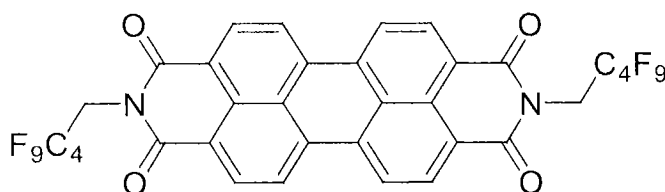
[0119]

基底温度		室温	125°C
仅在保护气体中处理	迁移率 (cm <sup>2</sup> /Vs)	0.061	0.735
在大气中处理	迁移率 (cm <sup>2</sup> /Vs)	0.057	0.561

[0120] 实施例 2

[0121] N, N' - 双 (2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 5- 九氟戊基) -3, 4 : 9, 10- 四羧酸二酰亚胺

[0122]



[0123] 在压力容器中在 200 °C 下将在 34ml 干 NMP 中的 2.23g (5.69mmol) 芘 -3,4 : 9, 10- 四羧酸双酐、4.00g (16.1mmol) 九氟戊胺、2.00g 乙酸加热 48 小时。在冷却至室温后,将该混合物浇至 2N HCl 上并滤出形成的固体。在碳酸氢钠水溶液 (2% 浓度溶液) 中重复加热该固体以除去剩余的双酐。从甲苯中滤出固体并结晶而得到 655mg (0.767mmol, 理论值的 13%) 标题化合物。<sup>1</sup>H-NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS) : δ = 5.05 (t, 4H, <sup>3</sup>J(H, F) = 15.8Hz), 8.72 (d, 4H, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.1Hz), 8.78 (d, 4H, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.0Hz); HR-MS (apci (负模式)) : 854.0526 (M<sup>-</sup>), 计算的 854.0515 (C<sub>34</sub>H<sub>12</sub>F<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) 电化学 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0.1M TBAHFP vs 二茂铁) : E<sup>红</sup><sub>1/2</sub> (PBI/PBI<sup>-</sup>) = -0.96V, E<sup>红</sup><sub>1/2</sub> (PBI<sup>-</sup>/PBI<sup>2-</sup>) = -1.15V。

[0124] 在三区升华装置 (Lindberg/Blue Thermo Electron Corporation, 高真空 4.6 × 10<sup>-4</sup> 托) 中升华而纯化标题化合物。以 304.6mg 标题化合物开始, 在 300 °C、230 °C 和 100 °C 下操作三个温度区而得到 : A1 (深红) : 226mg, A2 (红) : 9.6mg 和残余物 (深褐色) 12mg。

[0125] 为了生产半导体基底,使用来自温度区 2 的材料。使用根据 PVD 工艺一般方法的半导体基底。

[0126]

基底处理	测量气氛	N <sub>2</sub>		空气 <sup>*)</sup>
	温度(°C)	25	125	125
有 OTS	迁移率 $\mu(\text{cm}^2/\text{Vs})$	0.044 (0.040)	0.11 (0.11)	0.096 (0.092)
	$I_{\text{开}}/I_{\text{关}}$	$1.4 \times 10^8$	$3.0 \times 10^6$	$2.8 \times 10^6$
	$V_t(\text{V})$	27.3	26.6	29.4
无 OTS	迁移率 $\mu(\text{cm}^2/\text{Vs})$	—	0.067 (0.060)	0.026 (0.025)
	$I_{\text{开}}/I_{\text{关}}$	—	$2.0 \times 10^4$	$1.9 \times 10^2$
	$V_t(\text{V})$	—	12.6	15.7

[0127] \* ) 相对湿度 50%

[0128] \*\* ) 参数： $\mu$  来自  $V_{GS}$  vs  $(IDS)^{1/2}$  的斜率

[0129] 将该设备在氮气下在 150°C 下进行退火处理 60 分钟。在所述退火后，该设备显示出以下特征：

[0130]  $\mu$  :  $0.61 \text{cm}^2/\text{Vs}$

[0131]  $V_t$  : 36.9V

[0132]  $I_{\text{开}}/I_{\text{关}}$  :  $5.7 \times 10^6$

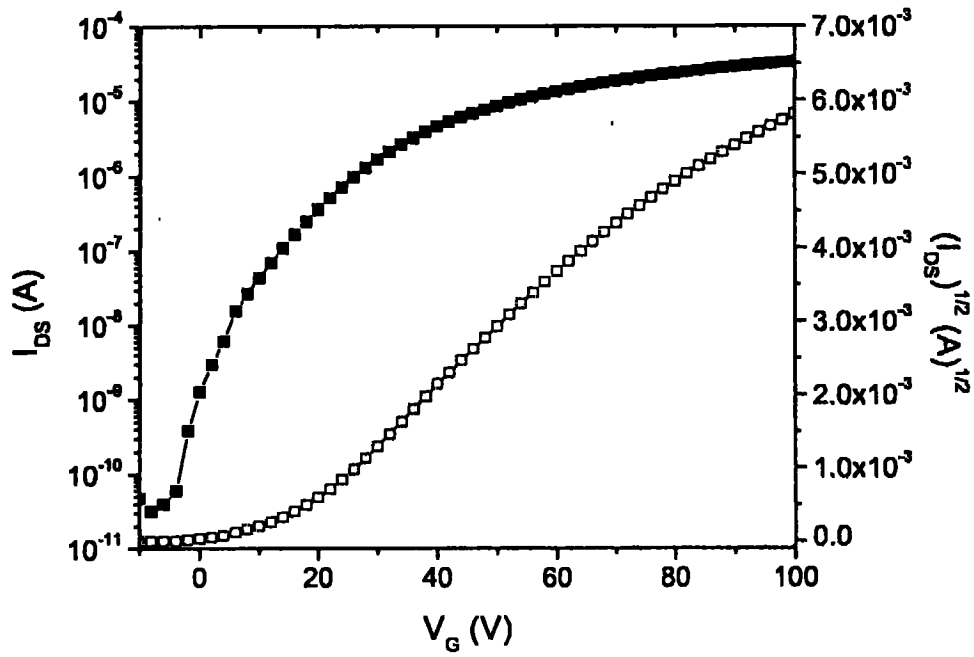


图 1a :室温下的电流 - 电压曲线

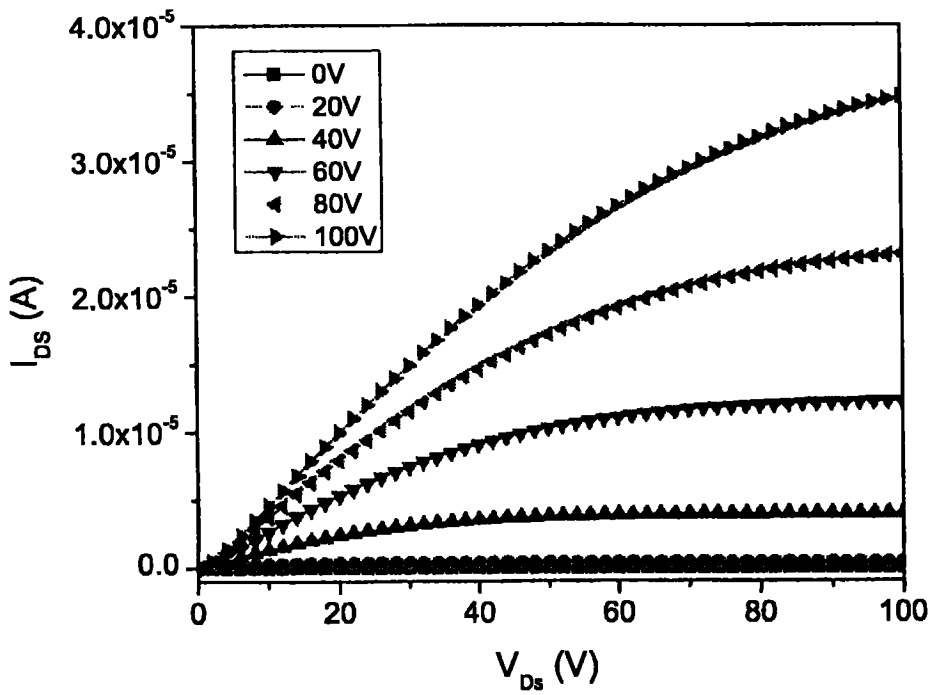


图 1b :室温下的电流 - 电压曲线

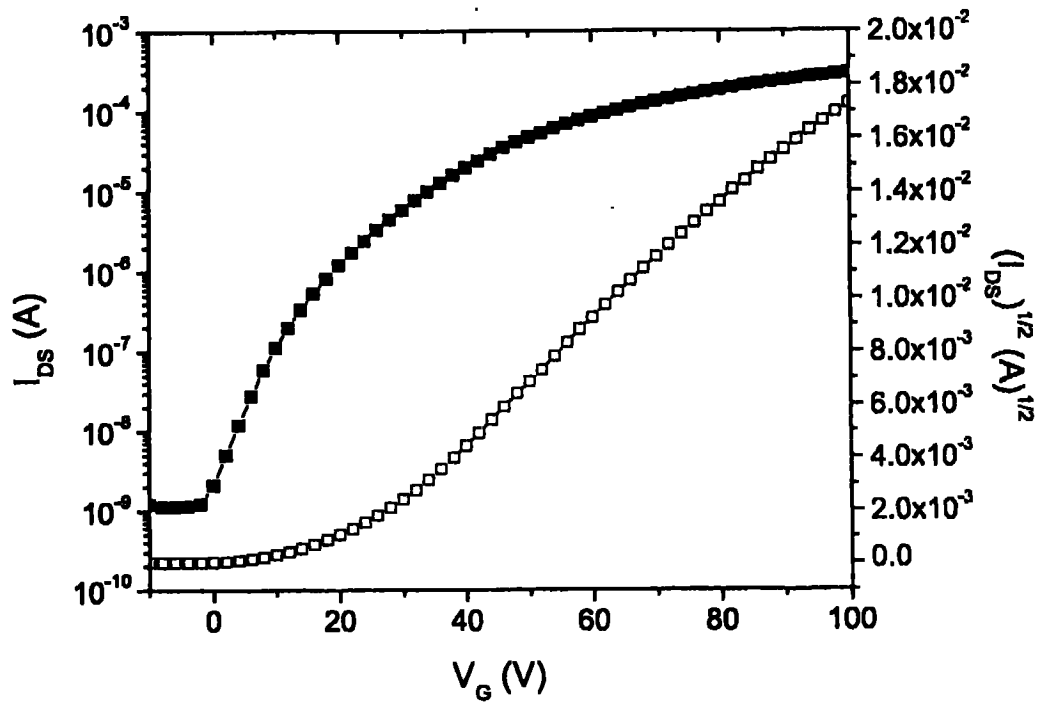


图 2a :125°C下的电流 - 电压曲线

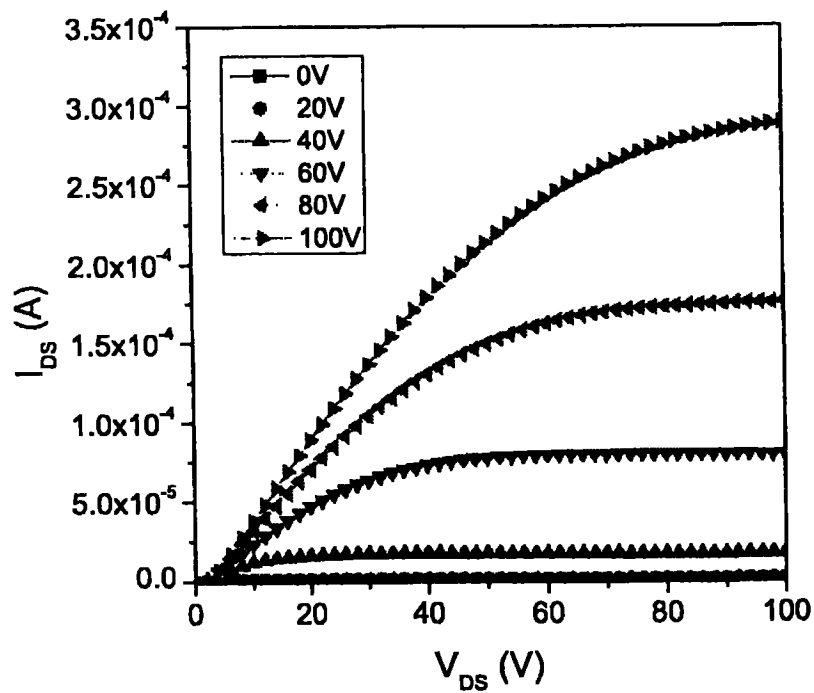


图 2b :125°C下的电流 - 电压曲线