

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
H01L 51/40 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580015970.8

[43] 公开日 2007 年 5 月 2 日

[11] 公开号 CN 1957484A

[22] 申请日 2005.4.22

[21] 申请号 200580015970.8

[30] 优先权

[32] 2004.5.18 [33] EP [31] 04011711.1

[86] 国际申请 PCT/EP2005/004338 2005.4.22

[87] 国际公布 WO2005/112144 英 2005.11.24

[85] 进入国家阶段日期 2006.11.17

[71] 申请人 默克专利股份有限公司

地址 德国达姆施塔特

[72] 发明人 I·麦克洛奇 D·斯帕罗

M·施库诺夫 P·本特雷

M·吉尔斯

[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
代理人 刘明海

权利要求书 3 页 说明书 19 页 附图 2 页

[54] 发明名称

包含半导体聚合物的喷墨印刷用配制剂

[57] 摘要

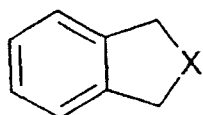
本发明涉及包含一种或多种具有半导体特性、电荷传输、光电导性和/或光致或电致发光性能的聚合物和一种或多种有机溶剂的配制剂，它们用于制备电光学或电子器件的用途，尤其是通过喷墨印刷来制备，该器件包括场效应晶体管(FET)、电致发光、光致电压和传感器器件，以及涉及包含该配制剂的 FET 和其它半导体或发光元件或器件。

1. 一种配制剂，其包含一种或多种具有半导体特性、电荷传输、光电导性和/或光致或电致发光性能的聚合物和一种或多种溶剂，其特征在于该聚合物浓度为 $\leq 10\text{wt}\%$ 并且该溶剂具有32到40达因/厘米的表面张力和 160°C 或更高的沸点温度。

2. 根据权利要求1的配制剂，其特征在于该一种或多种溶剂的粘度小于 $3\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

3. 根据权利要求1或2的配制剂，其特征在于该配制剂具有小于 $6\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的粘度和/或该聚合物浓度为 $\leq 3\text{wt}\%$ 。

4. 根据权利要求1到3中至少一项的配制剂，其特征在于该溶剂选自式I的溶剂



I1

其中X是 $-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ，或这些溶剂的混合物。

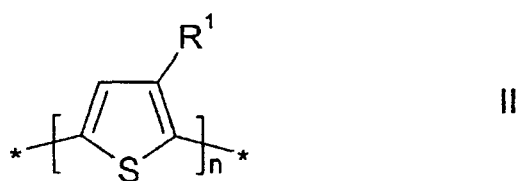
5. 根据权利要求5的配制剂，其特征在于该溶剂是茚满。

6. 根据权利要求6的配制剂，其特征在于该溶剂是萘满。

7. 根据权利要求1到6中至少一项的配制剂，其特征在于该聚合物选自聚噻吩、聚亚苯基亚乙烯基 (PPV)、聚亚芳基亚乙烯基 (PAV)、聚芴 (PF)、聚螺二芴 (PSF)、聚对亚苯基 (PPP)、聚吡啶 (PPy)、聚吡咯、聚乙烯基吡唑、聚三芳基胺和上述物质的共聚物。

8. 根据权利要求1到7中至少一项的配制剂，其特征在于该聚合物选自聚-3-取代的聚噻吩。

9. 根据权利要求1到8中至少一项的配制剂，其特征在于该聚合物选自式II的聚合物



其中 n 是 >1 的整数， R^1 是H，卤素，含1到20个C原子的直链、支化或环状烷基，它们可以是未取代的，被F、Cl、Br、I或CN单取代或多取代的，也可能其中一个或多个不相邻的 CH_2 基团在每种情况下彼此独立地被 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^0-$ 、 $-SiR^0R^{00}-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCO-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-CY^1=CY^2-$ 或 $-C\equiv C-$ 替代并满足O和/或S原子彼此不是直接连接；任选地取代的芳基或杂芳基；或P-Sp，其中

R^0 和 R^{00} 彼此独立地是H或含1到12个C原子的烷基，

Y^1 和 Y^2 彼此独立地是H、F、Cl或CN，

P是任选被保护的可聚合的或反应性的基团，和

Sp是间隔基或单键。

10. 根据权利要求9的配制剂，其特征在于 R^1 是含1到12个C原子的直链基团。

11. 根据权利要求1到10中至少一项的配制剂，其特征在于聚合度或式II中的 n 是2到5000的整数。

12. 根据权利要求8到11中至少一项的配制剂，其特征在于该聚噻吩是区域规整度为95%或更高的区域规整的HT-聚-(3-取代)噻吩。

13. 根据权利要求1到12中至少一项的配制剂作为印刷油墨的用途。

14. 根据权利要求1到12中至少一项的配制剂作为用于喷墨印刷的印刷油墨的用途。

15. 根据权利要求1到12中至少一项的配制剂用于制造半导体器件或薄膜有机晶体管的用途。

16. 包含根据权利要求1到12中至少一项的配制剂的印刷油墨。

17. 从根据权利要求1到16中至少一项的配制剂或印刷油墨获得的半导体或电荷传输材料、元件或器件。

18. 根据权利要求1到16中至少一项的配制剂或印刷油墨用于制备

或加工材料、元件或器件的用途，这些材料、元件或器件具有电荷传输、半导体特性、导电、光电导性或发光性能，并可以用于光学、电光学或电子元件或器件，有机场效应晶体管（OFET），集成电路（IC），薄膜晶体管（TFT），平板显示器，射频识别（RFID）标签，电致发光或光致发光器件或元件，有机发光二极管（OLED），显示器的背光灯，光致电压或传感器器件，电荷注入层，肖特基二极管，平面化层，抗静电膜，导电基片或图案，电池中的电极材料，光导体，电子照相应用，电子照相记录，有机存储器件，配向层，化妆品或药物组合物中，或用于检测和鉴别DNA序列的用途。

19. 光学、电光学或电子器件、FET、集成电路（IC）、TFT或OLED，其从根据权利要求1到16中至少一项的配制剂或印刷油墨或从根据权利要求18的半导体或电荷传输材料、元件或器件获得。

20. 用于平板显示器的TFT或TFT阵列、射频识别（RFID）标签、电致发光显示器或背光灯，其包含根据权利要求1到16中至少一项的配制剂或印刷油墨、根据权利要求18的半导体或电荷传输材料、元件或器件或根据权利要求20的FET、IC、TFT或OLED。

21. 包含根据权利要求21的FET或RFID标签的安全性标记或器件。

包含半导体聚合物的喷墨印刷用配制剂

技术领域

本发明涉及包含一种或多种具有半导体特性、电荷传输、光电导性和/或光致或电致发光性能的聚合物和一种或多种有机溶剂的配制剂。本发明进一步涉及该配制剂用于制备电光学或电子器件的用途，尤其是通过喷墨印刷来制备，该设备包括场效应晶体管（FET）、电致发光、光致电压和传感器器件。本发明进一步涉及包含该配制剂的FET和其它半导体特性的或者发光元件或器件。

背景技术

近来，具有半导体特性或者电荷传输性能的有机材料已显示出在有机基薄膜晶体管（TFT）和有机场效应晶体管（OFET）中作为活性层方面有前景[参见 H. E. Katz, Z. Bao 和 S. L. Gilat, Acc. Chem. Res., 2001, 34, 5, 359]。这些器件在智能卡、安全性标签和平板显示器的开关元件中具有应用潜力。预想，如果有机材料可以从溶液中沉积，那么与它们的硅类似物相比它们具有相当大的成本优势，因为这可以实现快速的、大面积的制造路径。

另外，已提出将这些有机材料用于发光和电致发光（EL）器件，如有机发光二极管（OLED）。

该器件的工作性能主要基于半导体材料的载流子迁移率和电流通/断比，因此理想的半导体应该具有断路状态下的低电导率，以及高的载流子迁移率（ $>1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ）。此外，重要的是该半导体材料相对于氧化作用比较稳定，即它具有高的电离电势，因为氧化作用导致器件工作性能降低。

在现有技术中，已提出将聚噻吩（PT），例如区域规整性的头-尾连接（HT）的聚（3-烷基噻吩）（PAT），尤其是聚（3-己基噻吩）（PHT），

用作半导体材料，因为它显示出 1×10^{-5} 至 $0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 的载流子迁移率。而且，PAT显示出在有机溶剂中的良好溶解度并且是可溶液加工的以制造大面积薄膜。

为制造TFT、OFET和OLED器件，通常使用低成本、溶液基、加成方法。例如，在现有技术中，已提议将电致发光或半导体聚合物的溶液的喷墨印刷作为适合的方法。

为此，有必要制备聚合物半导体材料的稳定油墨或配制剂。然而，这些聚合物，如通常使用的PAT，由于两个主要原因而确实一般具有溶解性问题。

首先，半导体聚合物要求共轭组分(通常为骨架)来赋予适当的电子带隙。这种骨架通常包含高的芳族烃和杂环比率，这往往限制在涂料溶剂中的溶解性。引入增溶基团，如在PAT情况下的烷基基团，具有稀释该材料的电子活性级分并由此降低电学工作性能的效果，此外基于所使用的官能团，还可能捕获电荷。因此通常仅少量地将这些基团引入到聚合物结构中。

其次，对电荷传输聚合物进行分子设计以便于分子间的电荷跃迁，电荷跃迁通过聚合物链的紧密堆积和聚集而增强。当这在溶液中发生时，会发生凝胶化，如果不可逆，则这导致过滤和涂覆问题。

因此，需要提供适合的包含半导体聚合物如PAT的组合物或配制剂，其适于电子和EL器件如TFT、OFET和OLED的制备，尤其是通过喷墨印刷来制备。

包含半导体聚合物和有机溶剂的组合物或者配制剂已在现有技术中进行了描述。

US 5,069,823和US 4,737,557公开了PAT和它的制备方法并提及PAT在萘满中的溶液。

US 2003/116772 A1公开了通过涂覆方法由溶于溶剂中的有机发光化合物来制造发光器件。作为在此参考文献中一般性公开的可能的有机化合物，聚合物例如PT、PPV、PP或者PF被公开。作为可能的溶剂，此参考文献一般性提及甲苯、苯、(二)氯苯、氯仿、萘满、二甲苯、

DCM、环己烷、NMP、DMSO、环己酮、二噁烷、THF等。

US 5,814,376公开了用于在基材上形成导电聚合物的膜的凹版涂覆方法。作为可能的聚合物，一般性提及聚乙炔、聚吡咯、PT、PAT、聚苯硫醚、PPV、聚亚噻吩基亚乙烯基、聚亚苯基（PP）、聚异硫茛、聚萘、聚呋喃或聚苯胺。作为可能的溶剂，一般性提及氯仿、甲苯、二甲苯、THF、DCM和萘满。实施例6进一步公开了PHT在甲苯/二甲苯/茛满的85/10/5的溶剂混合物中的混合物。

然而，上述文献没有提及通过喷墨印刷制备半导体器件或EL器件。它们也没有提供任何关于如何选择溶剂和聚合物来改进印刷特性的技术教导。

EP 0 880 303 A1公开了通过将液体组合物喷墨印刷来生产有机EL器件的方法，该液体组合物包括有机发射聚合物如PAT、聚亚苯基亚乙烯基（PPV）或者聚茛（PF）。该参考文献进一步提及了该组合物的一些所需的性能如粘度和表面张力，然而，所公开的范围非常宽并且没有提供关于如何选择适合溶剂的技术教导。没有对于能用于该组合物中的具体的适合溶剂的公开或者暗示。

WO 99/39373 A2公开了通过将溶剂中的半导体材料通过喷墨印刷沉积到基材上来制造半导体器件的方法。然而，该参考文献仅具体公开了聚乙烯基吡唑（PVK）和发光染料在氯仿中的溶液。

WO 01/47045 A1公开了由与液体混合的导电或者半导体材料在基材上形成电子设备的方法，其中该混合物可能尤其也通过喷墨印刷来沉积在基材上。作为半导体材料公开了PHT、PF或者茛与噻吩的共聚物，作为溶剂公开了混合二甲苯。

US 2003/008429 A1公开了使用包含有机发光化合物和溶剂的组合物的喷墨印刷来制造发光器件的方法。作为可能的有机化合物，一般性提及了聚合物如PPV、PT、（PF）、聚对亚苯基（PPP）、聚烷基亚苯基或聚乙炔。作为可能的溶剂，甲苯、苯、（二）氯苯、氯仿、萘满、二甲苯、茴香醚、二氯甲烷（DCM）、 γ -丁内酯、环己烷、N-甲基-2-吡咯烷酮（NMP）、二甲亚砷（DMSO）、环己酮、二噁烷、四氢

呋喃 (THF) 等。然而, 没有关于如何选择溶剂和聚合物来改进印刷特性的技术教导。具体实施方式3描述了通过PVK和发光的金属螯合物配合物的溶液的喷墨印刷形成的发光层, 其中没有指明溶剂。

WO 02/72714 A1公开了包含有机半导体和至少两种溶剂的混合物的溶液和分散体, 其中这些溶剂具有低于200℃的沸点以及15℃或更低的熔点, 不包含苄基CH₂-或CH-基团, 并且不是具有叔丁基或多于两个的甲基取代基的苯衍生物, 并且这些溶剂中的至少一种具有140℃到200℃之间的沸点。作为半导体, 提及了取代聚亚芳基亚乙烯基 (PAV)、PF、聚螺二芴 (PSF)、聚对亚苯基 (PPP)、PT、聚吡啶 (PPy)、聚吡咯、PVK和聚三芳基胺。作为优选的溶剂, 提及了例如二甲苯、茴香醚、甲苯和它们的氟化、氯化或者甲基化衍生物, 而萘满据报道是不适合的。

EP 1 083 775 A1公开了用于通过喷墨印刷制备有机EL器件的组合物。该组合物包含有机EL材料和第一溶剂, 或所述第一溶剂与第二溶剂的混合物, 该第一溶剂包含至少一种取代的苯衍生物并优选具有至少200℃的沸点, 该取代的苯衍生物具有含至少3个碳原子的取代基; 该第二溶剂具有140℃或更高的沸点。作为可能的EL材料, 一般性提及聚合物如PPV、PP、PT、PF或PVK。作为溶剂, 尤其提出了异丙苯、甲基异丙基苯、环己基苯、一些烷基化的苯、萘满或它们的混合物。十二烷基苯和1, 2, 3, 4-四甲基苯是尤其优选的。尤其提及的还有萘满与二甲苯、十二烷基苯或1, 2, 3, 4-四甲基苯的混合物。

然而, 现有技术中描述的配制剂具有一些缺陷。例如, 在聚噻吩在氯化溶剂如氯仿或三氯苯中的溶液的情况下, 已证实随着时间溶剂会使聚噻吩骨架降解并从而降低它的电学特性。此外, 氯仿挥发性太高并在加工期间过早地蒸发, 导致涂层不规则性、分配问题、分辨率和特征轮廓清晰度的损失, 以及例如喷墨头的阻塞。另一方面, 聚合物如聚噻吩在甲苯和二甲苯中的溶解度经常不足够高以提供足够的油墨粘度, 这些溶剂也不能达到用于可靠喷墨印刷的足够高的表面张力。

因此, 需要半导体聚合物, 尤其是聚噻吩如3-烷基聚噻吩 (PAT)

的改进的溶液和配制剂，它们没有上述现有技术材料的缺陷，并且尤其当制造电子或电光器件，如薄膜有机晶体管时，它们适合于加工该聚合物。

发明内容

本发明的目的是提供改进的配制剂和油墨，尤其是溶液，它们没有上述现有技术材料的缺陷并且适合于以一种尤其适合于工业大规模生产的经济、有效和环境上有益的方式来制备电子、电光和发光器件，尤其是通过喷墨印刷来制备。

从以下详细说明中，本发明的其它目的对本领域技术人员来说是显而易见的。

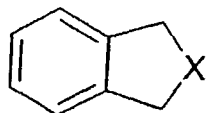
本发明的发明人已发现，可以通过提供下述半导体聚合物的配制剂来实现这些目的并解决上述问题。

发明概述

本发明涉及包含一种或多种聚合物和一种或多种溶剂的配制剂，该聚合物具有半导体特性、电荷传输、光电导性和/或光致发光或电致发光性能，该溶剂是选自表面张力为30到40，优选32到40达因/厘米，沸点温度为160℃或更高，并且优选粘度小于3mPa·s的溶剂。

本发明进一步涉及包含一种或多种具有半导体特性或电荷传输性能的聚合物和一种或多种溶剂的配制剂，其中聚合物浓度为 $\leq 10\text{wt}\%$ ，优选该配制剂具有小于6mPa·s的粘度和/或聚合物浓度为 $\leq 3\text{wt}\%$ 。

本发明进一步涉及包含一种或多种具有半导体特性或电荷传输性能的聚合物和溶剂或选自式I的溶剂的混合物的配制剂



I

其中X是 $-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 。

本发明进一步涉及用作印刷油墨，尤其是用于喷墨印刷的印刷油墨的配制剂，其包含上述一种或多种具有半导体特性或电荷传输性能

的聚合物和一种或多种溶剂。

本发明进一步涉及上述和下述配制剂用于制造半导体器件，尤其是薄膜有机晶体管的用途。

本发明进一步涉及从上述和下述配制剂获得的半导体或电荷传输材料、元件或器件。

本发明进一步涉及上述和下述配制剂用于制备或加工材料、元件或器件的用途，这些材料、元件或器件具有电荷传输、半导体特性、导电、光电导性或发光性能并可以用于光学、电光学或电子元件或器件，有机场效应晶体管(OFET)，集成电路(IC)，薄膜晶体管(TFT)，平板显示器，射频识别(RFID)标签，电致发光或光致发光器件或元件，有机发光二极管(OLED)，显示器的背光灯，光致电压或传感器器件，电荷注入层，肖特基(Schottky)二极管，平面化层，抗静电膜，导电基片或图案，电池中的电极材料，光导体，电子照相应用，电子照相记录，有机存储器件，配向层，化妆品或药物组合物或用于检测和鉴别DNA序列。

本发明进一步涉及从上述和下述配制剂或半导体或电荷传输材料、元件或器件获得的光学、电光学或电子器件，FET，集成电路(IC)，TFT或OLED。

本发明进一步涉及包含根据本发明的配制剂，半导体或电荷传输材料、元件或器件或FET、IC、TFT或OLED的用于平板显示器的TFT或TFT阵列、射频识别(RFID)标签、电致发光显示器或背光灯。

本发明进一步涉及包含根据本发明的FET或RFID标签的安全性标记或器件。

附图说明

图1描绘了显示在喷墨印刷根据本发明的配制剂之后小液滴射出过程的Optica图像。

图2描绘了显示在喷墨印刷根据本发明的配制剂之后小液滴射出过程的Genie图像。

图3描绘了证实在不同时间之后喷墨印刷根据本发明的配制剂时

的连续印刷特性的Optica图像。

图4描绘了在喷墨印刷根据本发明的配制剂之后喷射的小液滴的图像质量。

发明详述

根据本发明的配制剂和溶液尤其适合作为印刷油墨用于使用印刷方法（最优选通过喷墨印刷）生产半导体元件或器件中的聚噻吩薄膜。

因此，在根据本发明的配制剂中所使用的溶剂应尤其优选适合于喷墨印刷，因为它们的物理性能将决定最终流体的许多物理性能。

发现，如果溶剂的物理性能如下，则可能获得喷墨过程的最佳结果：

中等的表面张力，优选32达因/厘米或更大，非常优选34达因/厘米或更大并且小于40达因/厘米，

粘度尽可能低，以确保高浓度的高粘性的固体聚合物材料可以包括在配制剂中；另一方面，如果配制剂的固体分含量非常低，则高溶剂粘度是容许的，优选粘度小于4mPa·s，非常优选1到3mPa·s。

聚合物材料的溶解能力尽可能地高，以最大程度地减少固体材料在印刷头中的沉淀，

与所选择的印刷头具有良好的相容性，即溶剂不应该侵蚀任何元件或使任何元件溶胀，

侵蚀性不过度高，因为可能侵蚀在印刷头中的粘合剂。

沸点高于80℃，优选高于130℃，非常优选高于160℃。由于极其短的停留时间，较低的沸点温度可能严重地危害喷射特性。例如，在按需滴落法（drop-on-demand）印刷头中，喷嘴对大气开放，所以当不进行印刷时，溶剂将蒸发而导致喷嘴周围的流体粘度增加。这一流体的粘度会最终达到小液滴速度和/或轨迹受到影响而导致错位液滴（miss-placed drops）的那一刻，在观察到这一刻之前所花费的时间称作油墨的“等待时间（latency）”。如果再停留一段时间，则在油墨中的固体材料可能沉淀析出并导致喷嘴的阻塞，这可能需要机械手段来恢复喷射，直到需要机械干预来恢复喷射的时间称作“停留时间”。

(dwell time) ”。

此外，随着时间的过去配制剂应具有稳定的物理性能，否则喷射性能会显著地变化，这归因于配制剂的粘弹性行为的变化。

本发明的发明人已发现，当使用上述和下述聚噻吩连同表面张力至少30，优选至少32，非常优选至少34，非常优选至少35达因/厘米且不大于50，非常优选不大于40达因/厘米的溶剂或溶剂混合物时，可以获得具有尤其好的特性的印刷油墨。该聚噻吩在该溶剂中的溶解度应至少为0.2wt%。

该溶剂的沸点温度应优选为100℃，非常优选为160℃或更高，非常优选为170℃或更高。

该溶剂的粘度应优选小于4mPa·s，非常优选小于3mPa·s。

包含该聚噻吩和该溶剂的配制剂的粘度应优选小于10mPa·s，非常优选小于6mPa·s，非常优选4mPa·s或更小并且优选高于0.5mPa·s，非常优选高于1mPa·s，非常优选高于1.15mPa·s。

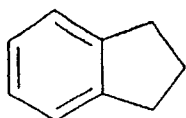
因此，本发明进一步优选的实施方案涉及包含聚噻吩和包含有机溶剂或两种或更多种溶剂的混合物的配制剂，这些溶剂具有一种或多种上述性能。

聚噻吩在有机溶剂中的浓度优选 $\leq 20\text{wt}\%$ ，非常优选 $\leq 10\text{wt}\%$ ，尤其优选 $\leq 5\text{wt}\%$ ，非常优选 $\leq 3\text{wt}\%$ 。另外，聚噻吩在有机溶剂中的浓度优选 $\geq 0.2\text{wt}\%$ ，非常优选 $\geq 0.5\text{wt}\%$ ，非常优选 $\geq 1.0\text{wt}\%$ 。

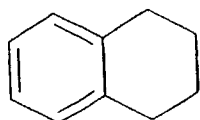
根据本发明的配制剂可以包含其它的添加剂，如共溶剂和表面活性剂，此外还有润滑剂、湿润剂、分散剂、疏水剂、粘合剂、流动改进剂、消泡剂、脱气剂、稀释剂、助剂、着色剂，染料或颜料。

根据本发明的配制剂优选是溶液或分散体，非常优选是溶液。

上述式I的溶剂是尤其优选的。式I涵盖式I1的化合物二氢茚（茚满）和式I2的1,2,3,4-四氢化萘（萘满）。



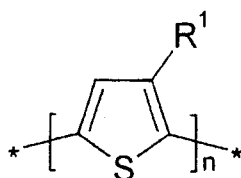
I1



12

聚合物优选选自聚亚苯基亚乙烯基 (PPV)、聚亚芳基亚乙烯基 (PAV)、聚茛 (PF)、聚螺二茛 (PSF)、聚对亚苯基 (PPP)、聚吡啶 (PPy)、聚吡咯、聚乙炔基吡唑、聚三芳基胺和上述物质的共聚物。聚噻吩是尤其优选的。

聚合物非常优选选自式II的聚-3-取代噻吩



II

其中 n 是 >1 的整数, R^1 是H, 卤素, 含1到20个C原子的直链、支化或环状烷基, 它们可以是未取代的, 被F、Cl、Br、I或CN单取代或多取代的, 也可能其中一个或多个不相邻的 CH_2 基团在每种情况下彼此独立地被 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^0-$ 、 $-SiR^0R^{00}-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCO-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-CY^1=CY^2-$ 或 $-C\equiv C-$ 替代并满足O和/或S原子彼此不直接连接; 任选取代的芳基或杂芳基; 或P-Sp, 其中

R^0 和 R^{00} 彼此独立地是H或含1到12个C原子的烷基,

Y^1 和 Y^2 彼此独立地是H、F、Cl或CN,

P是任选被保护的、可聚合的或反应性的基团, 和

Sp是间隔基或单键。

根据本发明的聚合物尤其优选是区域规整性的HT-聚-(3-取代的)噻吩。这些聚合物中的区域规整度(=头-尾连接数除以总连接数, 并作为百分比形式表示)优选至少为85%, 尤其是90%或更大, 非常优选95%或更大, 最优选98到100%。

区域规整的聚(3-取代的)噻吩是有利的, 因为它们显示强的链间 $\pi-\pi$ 堆叠相互作用和高的结晶度, 这使得它们成为具有高载流子迁移率的有效电荷传输材料, 如US6,166,172中所述。

根据本发明的聚合物优选具有2到5000, 尤其是10到5000, 非常优选50到1000的聚合度(或重复单元的数目n)。

分子量为5000到300,000, 尤其是10,000到100,000的聚合物是进一步优选的。

配制剂可以包含一种聚合物或两种或更多种聚合物的混合物。包含一种聚合物的配制剂是尤其优选的。

R^1 优选选自任选被一个或多个氟原子取代的 C_1 - C_{20} 烷基, C_1 - C_{20} 链烯基, C_1 - C_{20} 炔基, C_1 - C_{20} 烷氧基, C_1 - C_{20} 硫代烷基, C_1 - C_{20} 甲硅烷基, C_1 - C_{20} 酯, C_1 - C_{20} 氨基, C_1 - C_{20} 氟代烷基, 任选取代的芳基或杂芳基, 或P-Sp-, 尤其是 C_1 - C_{20} 烷基或 C_1 - C_{20} 氟代烷基, 优选直链基团。

非常优选的是聚-3-烷基噻吩(下文中也称为PAT3), 即式II的聚合物, 其中 R^1 是烷基, 非常优选直链烷基, 优选具有1到12个C原子, 非常优选具有4, 5, 6, 7或8个C原子。最优选的是聚-3-己基噻吩。

如果 R^1 是烷基或烷氧基(即其中末端 CH_2 基团被-O-替代), 它可以是直链或支化的。它优选是直链的, 具有2到8个碳原子并因此优选例如是乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基或辛氧基, 此外甲基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、壬氧基、癸氧基、十一烷氧基、十二烷氧基、十三烷氧基或十四烷氧基。尤其优选的是正己基和正十二烷基。

如果 R^1 是氧杂烷基(即其中一个 CH_2 基团被-O-替代), 则它优选例如是直链2-氧杂丙基(=甲氧基甲基), 2-(=乙氧基甲基)或3-氧杂丁基(=2-甲氧基乙基), 2-、3-或4-氧杂戊基, 2-、3-、4-或5-氧杂己基, 2-、3-、4-、5-或6-氧杂庚基, 2-、3-、4-、5-、6-或7-氧杂辛基, 2-、3-、4-、5-、6-、7-或8-氧杂壬基或2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-或9-氧杂癸基。

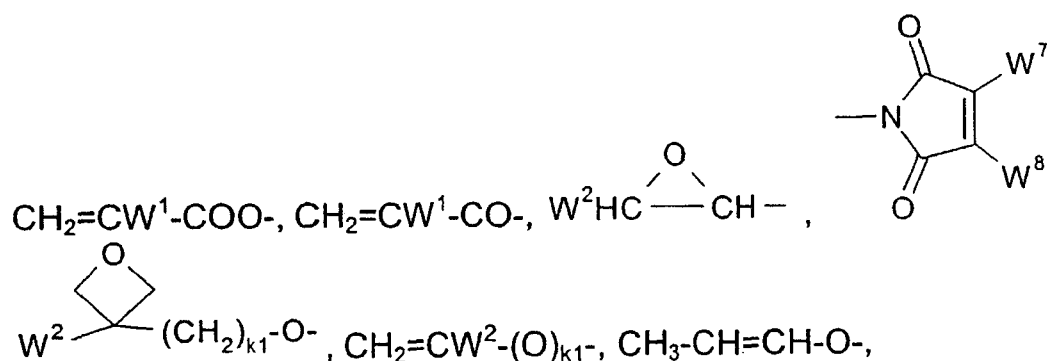
如果 R^1 是硫代烷基(即其中一个 CH_2 基团被-S-替代), 则它优选是直链硫代甲基($-SCH_3$), 1-硫代乙基($-SCH_2CH_3$), 1-硫代丙基($=SCH_2CH_2CH_3$), 1-(硫代丁基), 1-(硫代戊基), 1-(硫代己基),

1-(硫代庚基), 1-(硫代辛基), 1-(硫代壬基), 1-(硫代癸基), 1-(硫代十一烷基)或1-(硫代十二烷基), 其中优选与 sp^2 杂化的乙烯基碳原子邻接的 CH_2 基团被替代。

如果 R^1 是氟代烷基, 则它优选是直链全氟烷基 C_iF_{2i+1} , 其中 i 是1到15的整数, 尤其是 CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、 C_4F_9 、 C_5F_{11} 、 C_6F_{13} 、 C_7F_{15} 或 C_8F_{17} , 非常优选 C_6F_{13} 。

本发明另一个优选的实施方案涉及包含聚噻吩的配制剂, 该聚噻吩在3-位被可聚合的或反应性的基团取代, 该基团在形成聚噻吩的过程中任选地被保护。尤其优选的此类聚合物是其中 R^1 表示P-Sp的式II的那些。这些聚合物尤其可用作半导体或电荷传输材料, 因为它们可以在将该聚合物加工成半导体元件用薄膜的过程中或之后, 通过基团P而被交联(例如通过原位聚合), 以产生具有高的载流子迁移率和高热、机械和化学稳定性的交联聚合物膜。

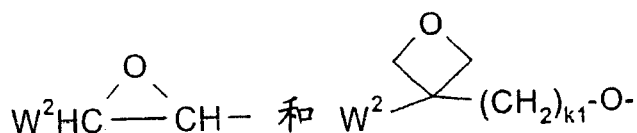
可聚合的或反应性的基团P非常优选选自:



$(CH_2=CH)_2CH-OCO-$, $(CH_2=CH-CH_2)_2CH-OCO-$, $(CH_2=CH)_2CH-O-$, $(CH_2=CH-CH_2)_2N-$, $(CH_2=CH-CH_2)_2N-CO-$, $HO-CW^2W^3-$, $HS-CW^2W^3-$, HW^2N- , $HO-CW^2W^3-NH-$, $CH_2=CW^1-CO-NH-$, $CH_2=CH-(COO)_{k1}-Phe-(O)_{k2}-$, $CH_2=CH-(CO)_{k1}-Phe-(O)_{k2}-$, $Phe-CH=CH-$, $HOO-$, $OCN-$, 和 $W^4W^5W^6Si-$, 其中 W^1 是H、Cl、CN、 CF_3 、苯基或含1到5个C原子的烷基, 尤其是H、Cl或 CH_3 , W^2 和 W^3 彼此独立地是H或含1到5个C原子的烷基, 尤其是H、甲基、乙基或正丙基, W^4 、 W^5 和 W^6 彼此独立地是Cl、含1到5个C原子的氧杂烷

基或氧杂羰基烷基, W^7 和 W^8 彼此独立地是H、Cl或含1到5个C原子的烷基, Phe是任选被一个或多个上文定义的基团L取代的1,4-亚苯基, k_1 和 k_2 彼此独立地是0或1。

尤其优选的基团P是 $CH_2=CH-COO-$, $CH_2=C(CH_3)COO-$, $CH_2=CH-$, $CH_2=CH-O-$, $(CH_2=CH)_2CH-OCO-$, $(CH_2=CH)_2CH-O-$,



基团P的聚合可以根据本领域技术人员已知的和在文献例如D. J. Broer; G. Challa; G. N. Mol, Macromol. Chem, 1991, 192, 59中描述的方法来进行。

作为间隔基 Sp , 可以使用本领域技术人员已知的用于这一目的的所有基团。该间隔基 Sp 优选具有式 $-Sp'-X'-$, 这样 $P-Sp-$ 为 $P-Sp'-X'-$, 其中

Sp' 是含最多至30个C原子的亚烷基, 它们可以是未取代的, 或被F、Cl、Br、I或CN单取代或多取代的, 也可能其中一个或多个不相邻的 CH_2 基团在每种情况下彼此独立地被 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^0-$ 、 $-SiR^0R^{00}-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCO-O-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-CH=CH-$ 或 $-C\equiv C-$ 替代并满足O和/或S原子彼此不是直接连接;

X' 是 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O-COO-$ 、 $-CO-NR^0-$ 、 $-NR^0-CO-$ 、 $-NR^0-CO-CR^{00}-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-SCH_2-$ 、 $-CH_2S-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2S-$ 、 $-SCF_2-$ 、 $-CF_2CH_2-$ 、 $-CH_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-N=CH-$ 、 $-N=N-$ 、 $-CH=CR^0-$ 、 $-CY^1=CY^2-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 或单键,

R^0 和 R^{00} 彼此独立地是H或含1到12个C原子的烷基, 和

Y^1 和 Y^2 彼此独立地是H、F、Cl或CN。

X' 优选是 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-SCH_2-$ 、 $-CH_2S-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2S-$ 、 $-SCF_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CF_2CH_2-$ 、 $-CH_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-N=CH-$ 、 $-N=N-$ 、 $-CH=CR^0-$ 、 $-CY^1=CY^2-$ 、 $-C\equiv C-$ 或单键, 尤其是 $-O-$ 、

-S-、-C≡C-、-CY¹=CY²-或单键。在另一个优选的实施方案中，X'是能够形成共轭体系的基团，例如-C≡C-或-CY¹=CY²-或单键。

典型的基团Sp'例如是-(CH₂)_p-, -(CH₂CH₂O)_q-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-S-CH₂CH₂-或-CH₂CH₂-NH-CH₂CH₂-或-(SiR⁰R⁰⁰-O)_p-, 其中p是2到12的整数，q是1到3的整数，R⁰和R⁰⁰具有上文给出的含义。

优选的基团Sp'例如是亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基、亚庚基、亚辛基、亚壬基、亚癸基、亚十一烷基、亚十二烷基、亚十八烷基、亚乙氧基亚乙基、亚甲氧基亚丁基、亚乙基-硫代亚乙基、亚乙基-N-甲基-亚氨基亚乙基、1-甲基亚烷基、亚乙烯基、亚丙烯基和亚丁烯基。

本发明的配制剂、油墨和溶液可用于制备电荷传输或半导体元件或器件，如OFET、IC元件、RFID标签或TFT应用。此外，它们可以用于制备电致或光致发光或发光元件或器件，如用于显示或照明用途的OLED，例如用作LCD的背光灯。它们也可以用于光致电压、传感器或储存器件，电荷注入层，肖特基二极管，平面化层，抗静电膜，导电基片或图案，电池中的电极，光电导体，电子照相应用，电子照相记录，配向层，化妆品或药物组合物中，或用于检测和鉴别DNA序列。

本发明的配制剂尤其可用于制备有机场效应晶体管（OFET）。其中有机半导体材料作为膜的形式布置在栅极电介质和漏极和源电极之间的这样的OFET是公知的，例如从US 5,892,244、WO 00/79617、US 5,998,804以及在背景技术和现有技术章节中引用的参考文献以及下文列举的参考文献中获知。由于这些优点，如采用根据本发明的配制剂的有利性能的低成本制备以及因此具有大表面可加工性，这些FET的优选应用是例如集成电路、TFT显示器和安全性应用。

有机场效应晶体管可以通过喷墨印刷技术、光学构图、微模塑、丝网印刷、凹版和其它接触式印刷技术来制造。适合和优选的方法以及设备在现有技术中进行了描述并为本领域技术人员已知。在所有情况下，重要的是将溶剂蒸发速率加以控制以促进宏观组织，同时确保可以在中等温度，尤其是低于200℃的温度下，容易地除去溶剂。

在安全性应用中，场效应晶体管和其它含半导体材料的器件，如晶体管或二极管，可以用于RFID标签或安全性标记来鉴定和阻止伪造有价证券，如纸币、信用卡或ID卡、国家ID文件、许可证或具有货币价值的任何产品，如邮票、门票、股票、支票等。

或者，根据本发明的配制剂可以用于制备有机发光器件或二极管（OLED），例如用于显示器应用或用作例如液晶显示器的背光灯。普通OLED使用多层结构来实现。发射层通常夹在一种或多种电子传输层和/或空穴传输层之间。通过施加电压，电子和空穴作为载流子形式向发射层移动，在该发射层中它们的重新结合导致激发并因此使包含在该发射层中的生光团单元发光。根据本发明的配制剂可以用于一个或多个电荷传输层中和/或用于发射层中，对应于它们的电学和/或光学性能。此外，如果根据本发明的聚合物本身显示电致发光性能或包含电致发光基团或化合物，则它们在发射层内部的使用是尤其有利的。用于OLED中的适合的聚合物材料的选择、表征以及加工是本领域技术人员公知的，例如参见Meerholz, *Synthetic Materials*, 111-112, 2000, 31-34、Alcala, *J. Appl. Phys.*, 88, 2000, 7124-7128以及其中引用的文献。

具体实施方式

以下实施例用来说明本发明，而不限本发明。在上下文中，除非另有说明，所有的温度以摄氏度计给出，所有的百分比是重量百分比。

除非另有说明，粘度和表面张力的值是指25℃的温度下的值。使用自动化微粘度计（例如可从Anton Paar GmbH, Graz, 奥地利获得）来获得配制剂粘度，该微粘度计基于滚/落球原理。使用毛细管，小金属球在毛细管中滚动，并且通过设法将该毛细管倾斜，该球将下降穿过液体并可以计时。穿过液体经过设定的距离所花费的时间长度与粘度成正比，并且在此期间管子保持的角度决定测量的剪切速率，对牛顿液体来说，剪切速率不应影响记录粘度。所报道的表面张力是纯溶

剂的表面张力并且可以在文献例如橡胶手册 (Rubber Handbook) 中找到。表面张力的测量可以通过张力测量法, 使用具有DuNouy环的表面张力测定秤 (White Torsion Balance) 来实现。

实施例1

由在下表所示的不同溶剂中的分子量为10,000且区域规整度为96%的聚(3-己基)噻吩(PHT)来制备配制剂, 并且测试该聚合物的溶解性和凝胶行为。

溶剂	沸点 (°C)	表面张力 (达因/厘米)	聚合物性能
萘满	207	34	可溶, 迅速溶解需要加热
茚满	176	35	经过数天有少量凝胶化
1, 2, 5-三氯苯	208	27	可溶, 随着时间出现少许凝胶化, 但是保持红色/棕色
二乙基苯	181	30.5	差的溶解性, 要求加热并且经过几小时就显示非常差的凝胶化
二甲苯	140	27.5	
茴香醚	154	32.5	非常差的溶解性
甲基茴香醚	174	31	非常差的溶解性

虽然茴香醚和甲基茴香醚具有相当高的沸点和表面张力, 它们高于等同的非氧化芳香族化合物, 但是它们对聚合物仅显示非常差的增溶作用, 其不足以用于喷墨印刷用途。

如果加热, 则二甲苯和二乙基苯提供令人满意的聚合物溶解性, 然而, 该液体非常迅速地凝胶化, 从荧光橙色转变为无荧光的在少量剪切下液化的粘性凝胶。这种导致粘度显著升高的快速聚集会随着时间而阻止稳定的喷射, 除非将印刷头加热到足够高的温度来防止这一现象。令人遗憾的是, 这会具有减少停留 (归因于喷嘴处溶剂的加速蒸发) 的显著缺点并会进一步降低粘度, 这会影响在室温下已是非常低的粘度流体的喷射特性。

1, 2, 5-三氯苯 (TCB) 显示良好的聚合物增溶作用并且具有高的沸点。然而, 它仅具有中等的表面张力。此外, 它的侵蚀特性、毒性和

环境问题以及聚合物在这一溶剂中的长期稳定性方面的可能问题使得它较不适合于喷墨印刷。

因此，上述溶剂中，仅萘满和茛满显示了高沸点、表面张力、溶解性和聚合物少许凝胶化的令人满意的结合。

实施例2

从实施例1的PHT以下表所示的不同浓度在萘满和茛满中制备配制剂。为了对比，制备PHT在溶剂混合物萘满/甲苯(50/50)中的配制剂。

配制剂编号	溶剂	PHT (wt%)	粘度 (mPa·s)
1a	萘满	1.0%	2.53
1b	萘满	2.0%	3.62
1c	茛满	1.0%	1.72
2	甲苯/萘满	1.0%	1.28

实施例3-用途实施例

对配制剂1a-c和2作为印刷油墨的使用进行测试。

A)为了测试灌注特性，将油墨装入Spectra SX-128喷墨印刷头(可以从Spectra Inc., NH, USA获得)。用油墨(大约10ml)半充满头部储料容器；使用单一吹洗设备以5.5PSI的压力将油墨通过喷嘴灌注5秒(在Spectra Apollo系统上的标准吹洗)。

B)为了研究在不同驱动条件下的喷射性能和小液滴形成，将配制剂装入Spectra SX特殊印刷头，然后使用各种射击电压、频率和波形来喷射。

C)为了研究油墨的停留特性，首先灌注印刷头并喷射液滴，记录这些液滴的图像。然后让该印刷头停留设定的时间长度，5分钟或者30分钟而不射击。在这一时间之后，使印刷头射击并且在不同的延迟下立即记录图像。可以在每种延迟设定下互相比较这些图像以检查差异，这些差异可能归因于停留效应，即喷嘴板的结皮。

D)为了研究喷射小液滴的图像质量，以1kHz的射击频率，0.5、1和2mm的投射距离和20米/分钟的工作台速度将油喷墨射到无孔、移动

的Melinex聚酯基材上。

结果:

A) 灌注

在油墨1a和1b的情况下, 仅需单一吹洗便可成功地灌注所有喷嘴。没有遇到在管线或印刷头通道/喷嘴中的空气夹带问题。对于油墨1c来说, 灌注性能与油墨1a相似, 除了需要两次吹洗来完全灌注印刷头并使得所有喷嘴射击。

在包含萘满和甲苯的油墨2的情况下, 灌注是相当困难的。要求多次吹洗来使所有喷嘴射击。

B) 喷射性能和小液滴形成

油墨1a-c可以可靠地喷射通过印刷头。发现油墨1b具有最佳的综合特性, 其中高频特性扩展最高至10kHz。目前为电子材料的沉积而设计的喷墨印刷平台通常限于喷射最多至2kHz的最大值。

Optica图像用来表征喷射行为和小液滴形成。Optica (可以从VisionJet, Royston, UK获得) 是使用高清晰度CCD照相机和频闪观测仪布置用于喷射和小液滴显像的仪器。

Optica图像证实, 当使用最佳波形和电压驱动时油墨1a-1c具有优异的小液滴形状, 具有高的流体的液滴-液滴再现性和驱动条件、良好的再现性并且没有任何可观察到的小液滴形状变化。这可以从图1看出, 图1是显示油墨1b的小液滴射出过程 (在2kHz和60V下采用8-2-2波形驱动) 的Optica图像的剪辑画面。

另外, Genie系统用来研究各个液滴并进一步表征油墨的喷射行为。Genie (可以从VisionJet, Royston, UK获得) 是引入通用印刷头驱动电子设备的基于激光的小液滴测量系统。

在500 μm 的投射距离下进行测量。Genie与Optica系统相比的优点是, 它能记录喷射出的每个小液滴的数据, 而不是如Optica记录的大约一百个小液滴的平均图像。如果特定的油墨和驱动条件产生可靠的喷射, 则这种表征每个喷射出的小液滴的能力允许人们容易地理解。Genie表征系统由按已知距离分开设置的两个激光器板组成, 然后将它

们放在印刷头的前面，以致射出的小液滴射击穿过它们。当小液滴穿过每个板时由它们投射的阴影用两个光控二极管（通道A和B）记录并且对照样本数（有效地等价于时间）绘制这一信号。Genie图像显示了来自通道A和B对一个小液滴的响应和因此显示30个小液滴的合成图像。该单一的图像显示了归因于通道A（靠印刷头最近）的峰，它在通道B（离印刷头最远）中的峰之前出现。该多重图像显著地证实了油墨和驱动条件的可靠性，不可靠的油墨具有不可预知的从液滴到液滴的小液滴形成。可靠的喷射条件产生完美重叠的踪迹。

图2显示了油墨1a（在2kHz和60V下采用8-2-2波形驱动）的Genie图像，表明来自通道A和B的响应用于30个小液滴的合成图像。从图2可以看出，实现了高的液滴到液滴再现性。

相反，对于包含萘满和甲苯的油墨2来说，在所有驱动条件下都难以实现稳定的喷射。

C) 停留特性

油墨1a-c的停留和连续印刷是优异的。停留实验可以进行高达1小时并立即启动且没有可观察到的小液滴形状变化。直到30分钟没有观察到启动问题。这对于电子应用来说是极其重要的，因为短的停留会提高维护的必要量并可能提高归因于固体材料在喷嘴周围堆集的射流歪斜的出现率。

对于油墨1a来说，连续印刷可以证实高达1小时，而在整个128个通道印刷头中没有通道损失且没有可观察到的小液滴形状差异。

图3显示了油墨1b在8kHz、80V、8-2-2波形下在指定时间之后的连续印刷特性的图像。可以看出停留特性是优异的，因为甚至在停留1小时的情况下也不能观察到小液滴形状或速度的差异。在这一时间后没有通道损失，通道到通道可靠性是优异的并且没有观察到面板润湿。

相反，包含萘满和甲苯的油墨2显示了较差的连续印刷特性，因为射流随着时间消失。

D) 喷射出的小液滴的图像质量

已印刷油墨在无孔Melinex聚酯基材上的干燥时间是极快的，数量

级为秒。

没有研究2mm以上的投射距离,因为设计用来印刷电子材料的任何印刷系统会使用可能的最小投射距离以最大程度地减少归因于固有印刷头缺陷的任何小液滴偏差。使用Spectra SX印刷头的Litrex印刷机的典型投射距离大约是300微米。这一测试证实甚至在大的投射距离下,油墨配制剂1a-c显示优异的图像质量而没有归因于附属物的干扰。

图4描绘了油墨1a的喷射出的小液滴在如下表所示的不同投射距离下的图像质量。可以看出,对于所有投射距离来说,小液滴尺寸和圆度是恒定的。

编号	投射距离	小液滴尺寸	圆度
4A	0.5mm	64-66 μ m	0.88-0.92
4B	1mm	64-66 μ m	0.88-0.92
4C	2mm	64-66 μ m	0.88-0.92

油墨在基材上的润湿是良好的,但没有过量的、可再现地显示印刷出的大约65微米的液滴。印刷质量、液滴尺寸或液滴圆度不随着投射距离或波形而变化最高至2mm。

为了检查油墨的干燥时间,以高于20m/min的印刷速度印刷点图案,从运输工具上取下基材(Melindex),然后用戴手套的手指擦拭。在所有情况下,油墨是干燥的而可触摸,显示干燥时间约为数秒。

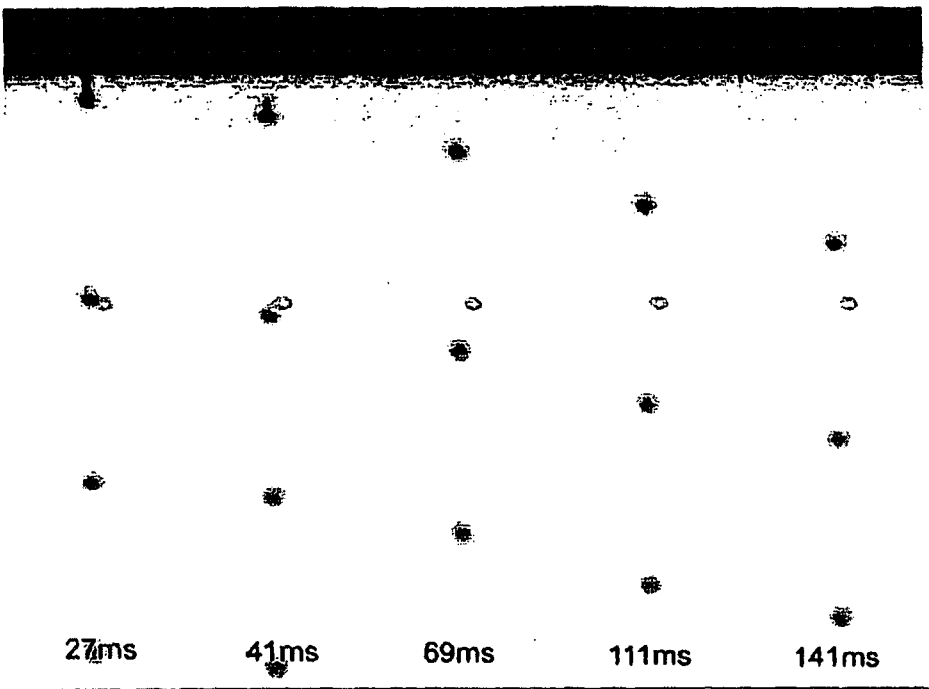


图1

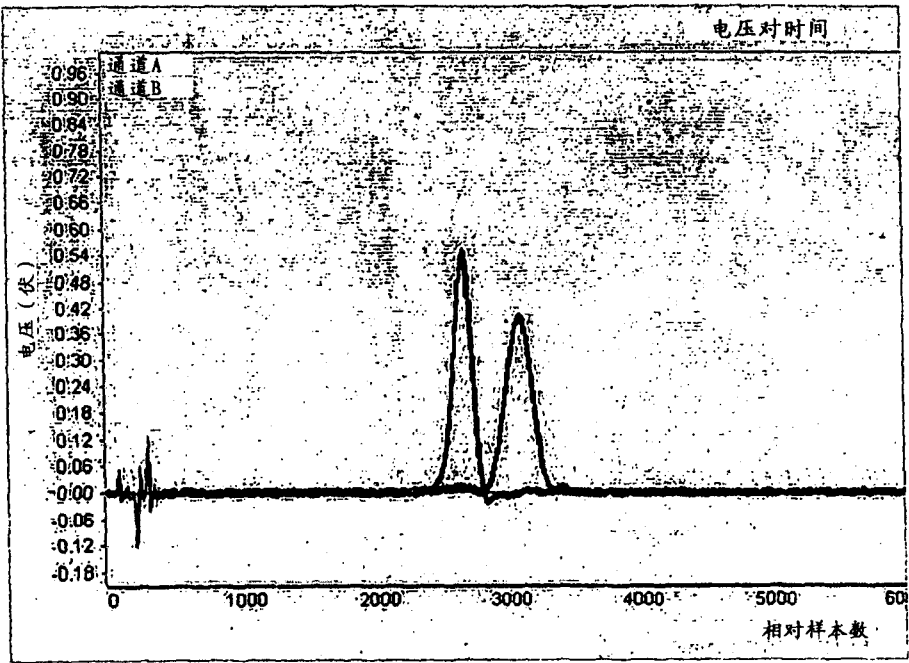


图2

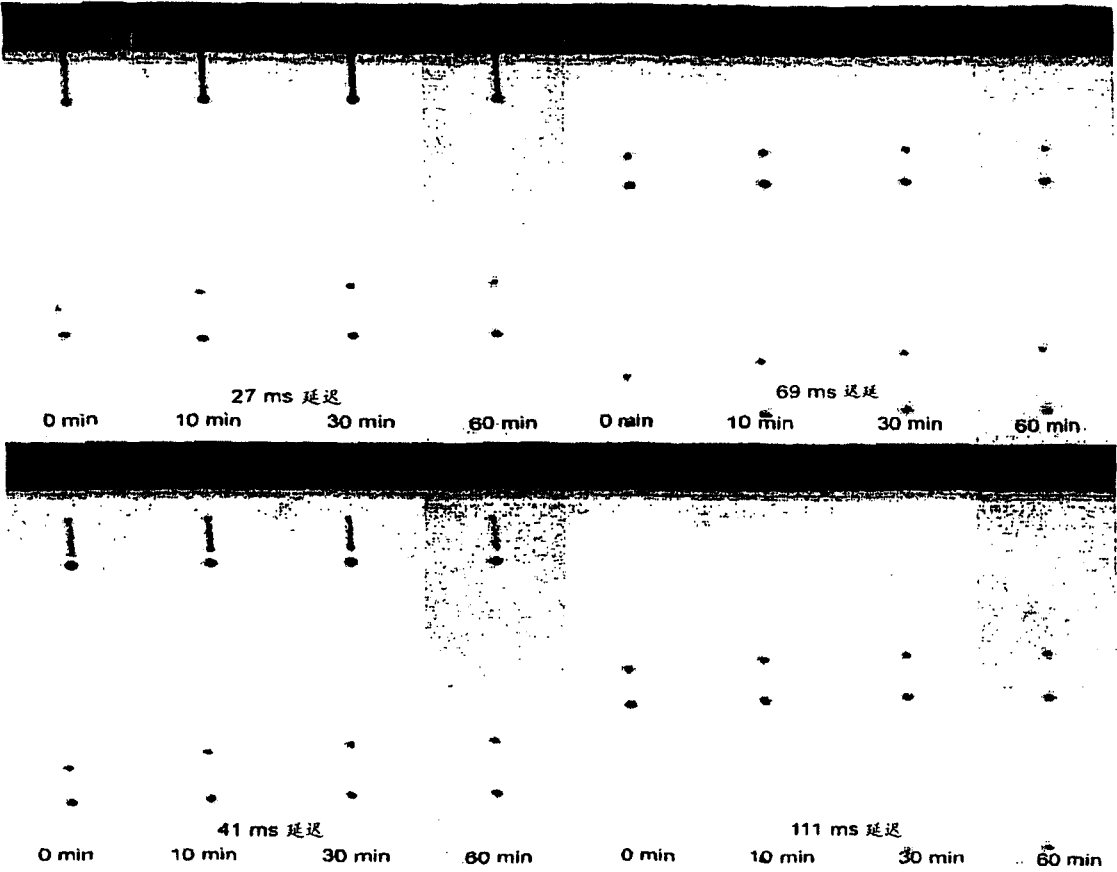


图 3

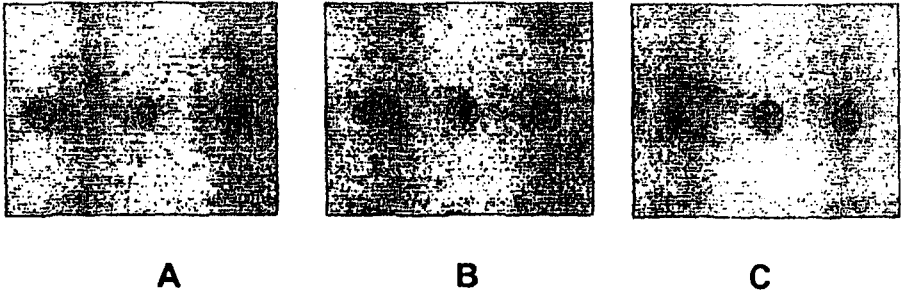


图 4