



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104204058 B

(45)授权公告日 2016.11.09

(21)申请号 201380016088.X

(22)申请日 2013.02.25

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104204058 A

(43)申请公布日 2014.12.10

(30)优先权数据

1203159.7 2012.02.23 GB

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.09.23

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/GB2013/050457 2013.02.25

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/124682 EN 2013.08.29

(73)专利权人 斯马特凯姆有限公司

地址 英国大曼彻斯特

(72)发明人 R.J. 格里菲思

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 宋莉

(51)Int.Cl.

C08K 5/01(2006.01)

C08L 65/00(2006.01)

C08G 61/12(2006.01)

C09D 165/00(2006.01)

H01B 1/12(2006.01)

H01L 51/00(2006.01)

H01L 51/05(2006.01)

H01L 51/42(2006.01)

(56)对比文件

CN 101361205 A, 2009.02.04,

TW 201127866 A1, 2011.08.16,

TW 201127867 A1, 2011.08.16,

CN 101663309 A, 2010.03.03,

Toshihiro Okamoto 等.Synthesis and

Characterization of Pentacene-and

Anthradithiophene-Fluorene Conjugated

Copolymers Synthesized by Suzuki

Reactions.《Macromolecules》.2008,第41卷(第19期),6977-6980.

审查员 刘宇雄

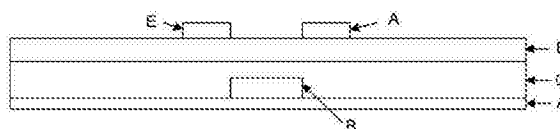
权利要求书12页 说明书38页 附图4页

(54)发明名称

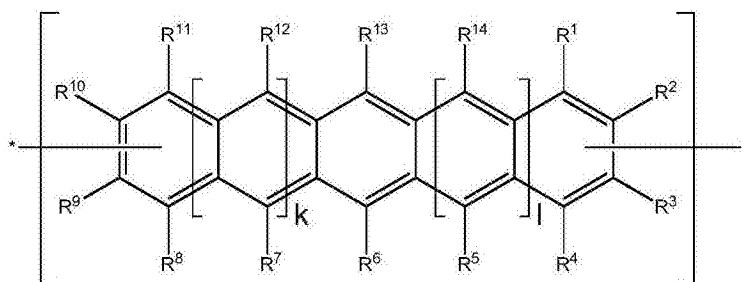
有机半导体组合物

(57)摘要

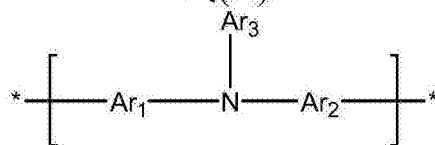
本发明涉及有机共聚物和包含这些材料的有机半导体组合物,包括包含这样的有机半导体组合物的层和器件。本发明还涉及这样的有机半导体组合物和层的制备方法及其用途。本发明具有在印刷电子器件领域中的应用并且作为用于显示器用有机薄膜晶体管(OFET)背板、集成电路、有机发光二极管(OLED)、光电探测器、有机光伏(OPV)电池、传感器、存储元件和逻辑电路的配制物的半导体材料是特别有用的。



1. 多环芳族烃共聚物PAHC, 其包含至少一种具有式(A)的多并苯单体单元和至少一种具有式(B)的单体单元:



式(A)



式(B)

其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 各自可相同或不同, 独立地代表氢; 支化或未支化的、取代或未取代的 C_1 - C_{40} 烷基; 支化或未支化的、取代或未取代的 C_2 - C_{40} 烯基; 支化或未支化的、取代或未取代的 C_2 - C_{40} 炔基; 任选地取代的 C_3 - C_{40} 环烷基; 任选地取代的 C_6 - C_{40} 芳基; 任选地取代的 C_1 - C_{40} 杂环基; 任选地取代的 C_1 - C_{40} 杂芳基; 任选地取代的 C_1 - C_{40} 烷氧基; 任选地取代的 C_6 - C_{40} 芳氧基; 任选地取代的 C_7 - C_{40} 烷基芳氧基; 任选地取代的 C_2 - C_{40} 烷氧羰基; 任选地取代的 C_7 - C_{40} 芳氧羰基; 氰基($-CN$); $-C(=O)NR^{15}R^{16}$; $-C(=O)-R^{17}$; $-CO_2R^{18}$; 氰酸酯基($-OCN$); 异氰基($-NC$); 异氰酸酯基($-NCO$); 硫氰酸酯基($-SCN$)或异硫氰酸酯基($-NCS$); 任选地取代的氨基; 羟基; 硝基; CF_3 基团; 卤素基团Cl、Br、F、或I; $-SR^{19}$; $-SO_3H$; $-SO_2R^{20}$; $-SF_5$; 任选地取代的甲硅烷基; 被 $-SiH_2R^{22}$ 基团取代的 C_2 - C_{10} 炔基, 被 $-SiHR^{22}R^{23}$ 基团取代的 C_2 - C_{10} 炔基, 或被 $-Si(R^{22})_x(R^{23})_y(R^{24})_z$ 基团取代的 C_2 - C_{10} 炔基部分;

其中各 R^{22} 基团独立地选自支化或未支化的、取代或未取代的 C_1 - C_{10} 烷基, 支化或未支化的、取代或未取代的 C_2 - C_{10} 炔基, 取代或未取代的 C_2 - C_{20} 环烷基, 取代或未取代的 C_2 - C_{10} 烯基, 和取代或未取代的 C_6 - C_{20} 环烷基亚烷基;

各 R^{23} 基团独立地选自支化或未支化的、取代或未取代的 C_1 - C_{10} 烷基, 支化或未支化的、取代或未取代的 C_2 - C_{10} 炔基, 取代或未取代的 C_2 - C_{10} 烯基, 取代或未取代的 C_2 - C_{20} 环烷基, 和取代或未取代的 C_6 - C_{20} 环烷基亚烷基;

R^{24} 独立地选自氢, 支化或未支化的、取代或未取代的 C_2 - C_{10} 炔基, 取代或未取代的 C_2 - C_{20} 环烷基, 取代或未取代的 C_6 - C_{20} 环烷基亚烷基, 取代的 C_5 - C_{20} 芳基, 取代或未取代的 C_6 - C_{20} 芳基亚烷基, 乙酰基, 取代或未取代的在环中包含O、N、S和Se的至少一个的 C_3 - C_{20} 杂环;

其中 $x=1$ 或 2 ; $y=1$ 或 2 ; $z=0$ 或 1 ; 且 $(x+y+z)=3$;

其中 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{18} 、 R^{19} 和 R^{20} 各自独立地代表H或任选地取代的任选地包含一个或多个杂原子的 C_1 - C_{40} 碳基;

其中 R^{17} 代表卤素原子、H或任选地取代的任选地包含一个或多个杂原子的 C_1 - C_{40} 碳基;

其中 k 和 l 独立地为1或2;

其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 的至少两个为到另外的具有式(A)或(B)的单体单元的

由——*代表的键,和

其中Ar₁、Ar₂和Ar₃可相同或不同,各自代表任选地取代的单环的或多环的C₆₋₄₀芳族基团,如果在不同的重复单元中,各自独立地代表任选地取代的单环的或多环的C₆₋₄₀芳族基团,

其中所述PAHC包含20-40%的单体(A)和60-80%的单体(B),基于所述共聚物中的所有单体单元(A)和(B)的总量。

2. 根据权利要求1的PAHC,其中R¹⁵、R¹⁶、R¹⁸、R¹⁹和R²⁰各自独立地代表任选地取代的任选地包含一个或多个杂原子的C₁-C₄₀烷基。

3. 根据权利要求1的PAHC,其中R¹⁷代表任选地取代的任选地包含一个或多个杂原子的C₁-C₄₀烷基。

4. 根据权利要求1的PAHC,其中,Ar₁、Ar₂和Ar₃的至少一个被至少一个或多个极性或非极性基团取代。

5. 根据权利要求1的PAHC,其中k=1且l=1。

6. 根据权利要求1的PAHC,其中所述共聚物具有400-100,000的数均分子量(M_n)。

7. 根据权利要求1的PAHC,其中所述共聚物为具有大于1.5的在1000Hz下的电容率的半导体共聚物。

8. 根据权利要求7的PAHC,其中所述共聚物为具有3.4-8.0的在1000Hz下的电容率的半导体共聚物。

9. 根据权利要求1的PAHC,其中基团R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³和R¹⁴的至少一个为(三-C₁₋₂₀烷基甲硅烷基)C₁₋₄炔基。

10. 根据权利要求9的PAHC,其中基团R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³和R¹⁴的2个为(三-C₁₋₂₀烷基甲硅烷基)C₁₋₄炔基。

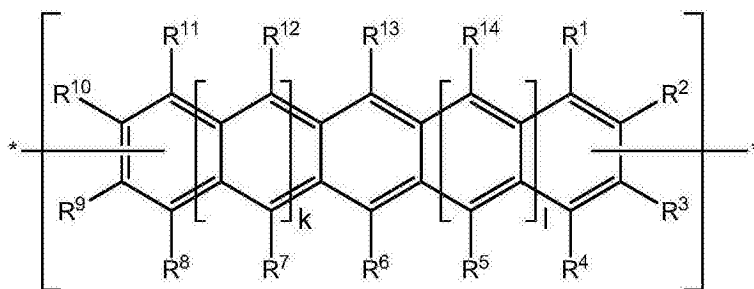
11. 根据权利要求9的PAHC,其中所述(三-C₁₋₂₀烷基甲硅烷基)C₁₋₄炔基为(三烷基甲硅烷基)乙炔基。

12. 根据权利要求10的PAHC,其中所述(三-C₁₋₂₀烷基甲硅烷基)C₁₋₄炔基为(三烷基甲硅烷基)乙炔基。

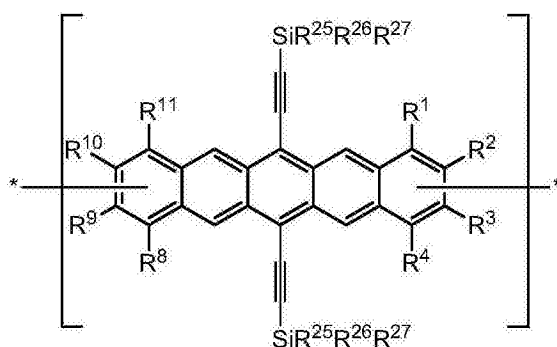
13. 根据权利要求1的PAHC,其中R⁵、R⁷、R¹²和R¹⁴为氢。

14. 根据权利要求1的PAHC,其中-Si(R²²)_x(R²³)_y(R²⁴)_z选自三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、三丙基甲硅烷基、二甲基乙基甲硅烷基、二乙基甲基甲硅烷基、二甲基丙基甲硅烷基、二甲基异丙基甲硅烷基、二丙基甲基甲硅烷基、二异丙基甲基甲硅烷基、二丙基乙基甲硅烷基、二异丙基乙基甲硅烷基、二乙基异丙基甲硅烷基、三异丙基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基、二苯基异丙基甲硅烷基、二异丙基苯基甲硅烷基、二苯基乙基甲硅烷基、二乙基苯基甲硅烷基、和二苯基甲基甲硅烷基。

15. 根据权利要求1的PAHC,其中所述多并苯单体单元具有式(A1)或(A2)



式(A1)



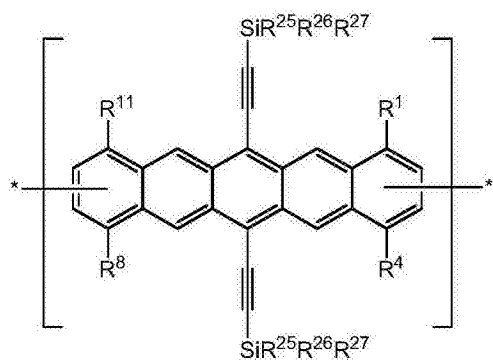
式(A2)

其中 R^{25} 、 R^{26} 和 R^{27} 独立地选自 C_1 - C_6 烷基和 C_2 - C_6 烯基。

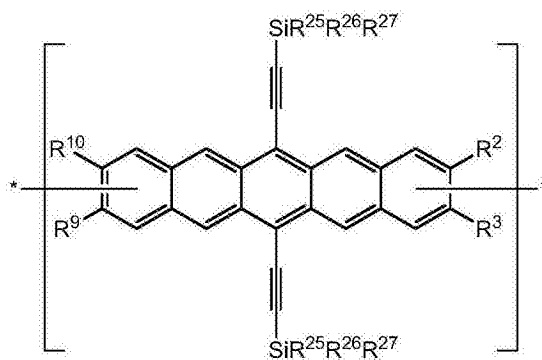
16. 根据权利要求15的PAHC, 其中 R^{25} 、 R^{26} 和 R^{27} 独立地选自甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、1-丙烯基和2-丙烯基。

17. 根据权利要求15的PAHC, 其中 R^{25} 、 R^{26} 和 R^{27} 独立地选自乙基、正丙基和异丙基。

18. 根据权利要求1的PAHC, 其中所述多并苯单体单元具有式(A3)和(A4):



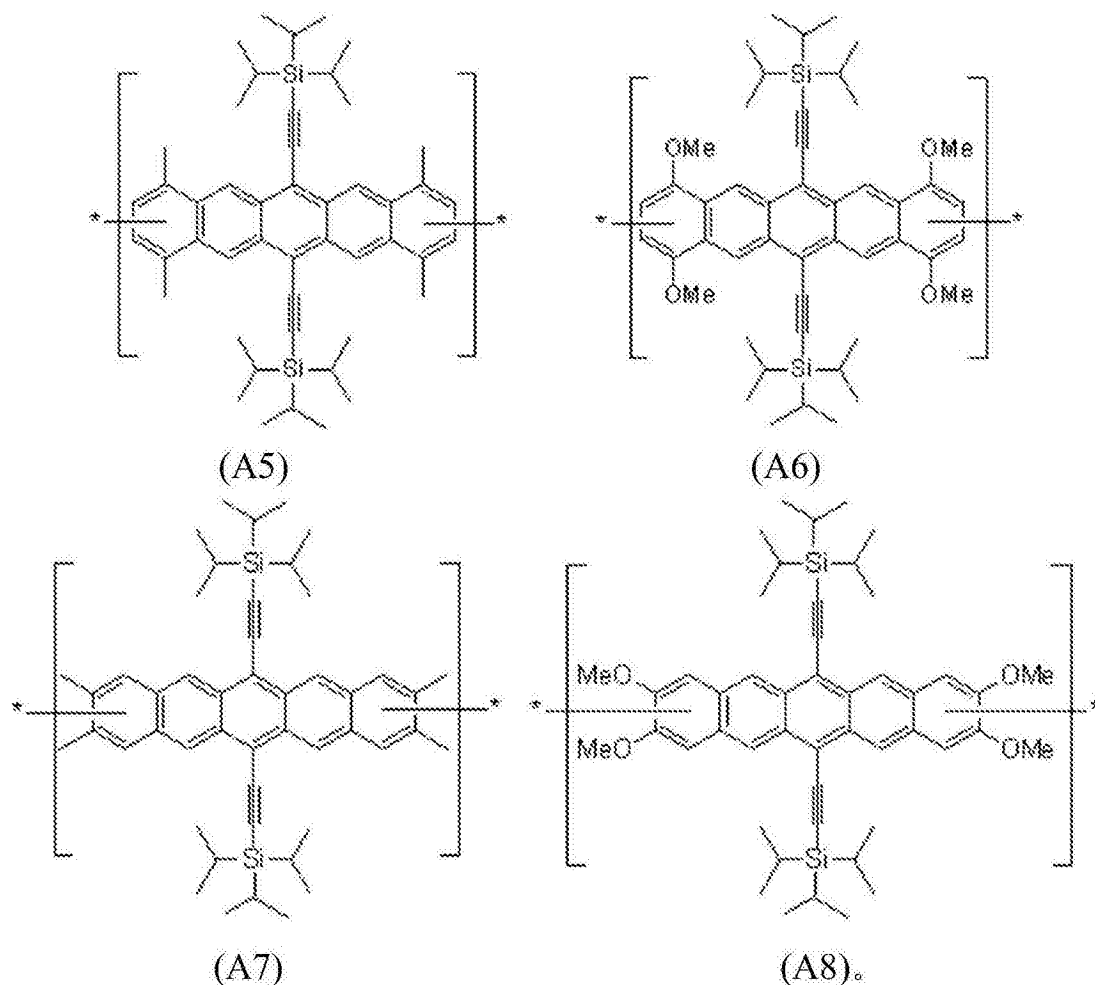
式(A3)



式(A4)

其中 R^{25} 、 R^{26} 和 R^{27} 独立地选自甲基、乙基和异丙基。

19. 根据权利要求1的PAHC, 其中所述多并苯单体单元选自下列单元(A5)-(A8):



20. 根据权利要求1的PAHC, 其中单体单元(B)具有Ar₁、Ar₂和Ar₃, Ar₁、Ar₂和Ar₃可相同或不同, 各自代表任选地取代的单环的或多环的C₆₋₂₀芳族基团, 如果在不同的重复单元中, 各自独立地代表任选地取代的单环的或多环的C₆₋₂₀芳族基团, 其中Ar₁、Ar₂和Ar₃的至少一个被至少一个或多个极性基团取代, 且n=1-20, 其中n是指单体单元(B)数。

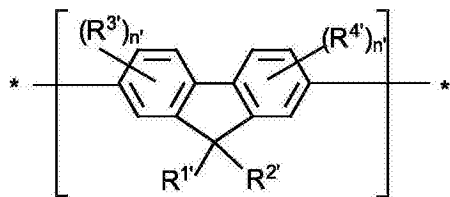
21. 根据权利要求20的PAHC, 其中所述一个或多个极性基团独立地选自硝基、腈基、被硝基、腈基、氰酸酯基、异氰酸酯基、硫氰酸酯基或异硫氰酸酯基取代的C₁₋₄₀烷基; 任选地被硝基、腈基、氰酸酯基、异氰酸酯基、硫氰酸酯基或异硫氰酸酯基取代的C₁₋₄₀烷氧基; 任选地被硝基、腈基、氰酸酯基、异氰酸酯基、硫氰酸酯基或异硫氰酸酯基取代的C₁₋₄₀羧酸基; 任选地被硝基、腈基、氰酸酯基、异氰酸酯基、硫氰酸酯基或异硫氰酸酯基取代的C₂₋₄₀羧酸酯; 任选地被硝基、腈基、氰酸酯基、异氰酸酯基、硫氰酸酯基或异硫氰酸酯基取代的磺酸; 任选地被硝基、腈基、氰酸酯基、异氰酸酯基、硫氰酸酯基或异硫氰酸酯基取代的磺酸酯; 氰酸酯基, 异氰酸酯基, 硫氰酸酯基, 异硫氰酸酯基; 和任选地被硝基、腈基、氰酸酯基、异氰酸酯基、硫氰酸酯基或异硫氰酸酯基取代的氨基; 及其组合。

22. 根据权利要求20的PAHC, 其中Ar₁、Ar₂和Ar₃全部为可独立地被选自甲氧基、氰甲基、CN和其混合物的1个或2个基团取代的苯基, 且n=1-10。

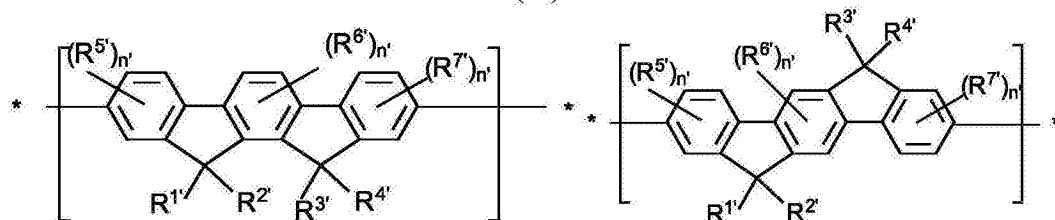
23. 根据权利要求21的PAHC, 其中Ar₁、Ar₂和Ar₃全部为可独立地被选自甲氧基、氰甲基、CN和其混合物的1个或2个基团取代的苯基, 且n=1-10。

24. 根据任一前述权利要求的PAHC, 进一步包含一种或多种单体(C)、(D)、(D')和/或

(E):

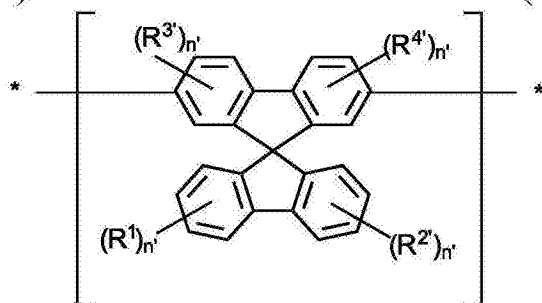


(C)



(D)

(D')



(E)

其中各 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 和 $R^{7'}$ 各自可相同或不同,选自与权利要求1中所定义的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 相同的基团;

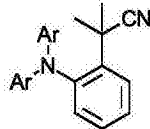
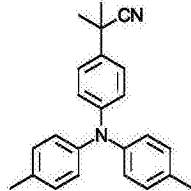
其中 $n'=1-3$;和

其中单体(A)以至少20重量%的量存在;单体(B)以至少60重量%的量存在,且剩余部分由单体(C)、(D)、(D')和/或(E)构成,基于所述共聚物中的所有单体单元的总重量。

25. 根据权利要求1的PAHC,其中所述PAHC如下所示:

PAHC		
PAHC 的编号	单体 A	单体 B

1	$R^6=R^{13}$ =三异丙基甲硅烷基乙炔基	$R^b, R^c, R^d, R^e=H$ $R^a=C_1-C_6$ 烷氧基
2	$R^6=R^{13}$ =三异丙基甲硅烷基乙炔基	$R^a, R^b, R^d, R^e=H$ $R^c=C_1-C_6$ 烷氧基
3	$R^6=R^{13}$ =三异丙基甲硅烷基乙炔基	$R^a, R^b, R^c, R^d=H$ $R^e=C_1-C_6$ 烷氧基
4	$R^6=R^{13}$ =三异丙基甲硅烷基乙炔基	$R^b, R^d, R^e=H$ $R^a=R^c=C_1-C_6$ 烷氧基
5	$R^6=R^{13}$ =三异丙基甲硅烷基乙炔基	$R^b, R^d=H$ $R^a, R^c, R^e=C_1-C_6$ 烷氧基
6	$R^6=R^{13}$ =三异丙基甲硅烷基乙炔基	$R^a, R^e=H$ $R^b, R^c, R^d=C_1-C_6$ 烷氧基

7	$R^6=R^{13}$ =三异丙基甲硅烷基乙炔基	$R^b, R^c, R^d, R^e=H$ R^a =氰基(CN)
8	$R^6=R^{13}$ =三异丙基甲硅烷基乙炔基	$R^b, R^c, R^d, R^e=H$ R^a =异丙基氰基 单体 B: 
9	$R^6=R^{13}$ =三异丙基甲硅烷基乙炔基	$R^a, R^b, R^d, R^e=H$ R^c =异丙基氰基 单体 B: 

26. 根据权利要求25的PAHC, 其中在PAHC1的单体B中, R^a =甲氧基或 R^a =乙氧基。

27. 根据权利要求25的PAHC, 其中在PAHC2的单体B中, R^c =甲氧基或 R^c =乙氧基。

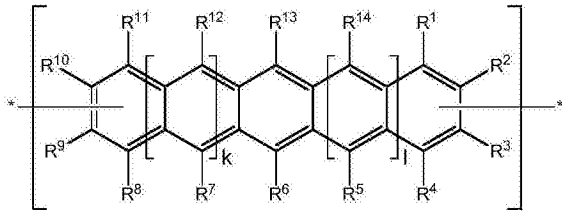
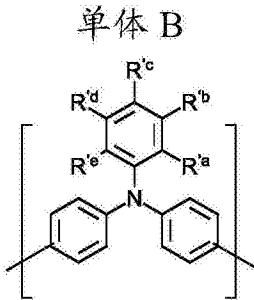
28. 根据权利要求25的PAHC, 其中在PAHC3的单体B中, R^e =甲氧基或 R^e =乙氧基。

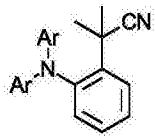
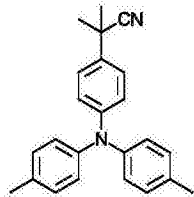
29. 根据权利要求25的PAHC, 其中在PAHC4的单体B中, $R^a=R^c$ =甲氧基或 $R^a=R^c$ =乙氧基。

30. 根据权利要求25的PAHC, 其中在PAHC5的单体B中, R^a, R^c, R^e =甲氧基或 R^a, R^c, R^e =乙氧基。

31. 根据权利要求25的PAHC, 其中在PAHC6的单体B中, R^b, R^c, R^d =甲氧基或 R^b, R^c, R^d =乙氧基。

32. 根据权利要求1的PAHC, 其中所述PAHC如下所示:

PAHC		
PAHC 的编号	单体 A	单体 B
		
1	$R^6=R^{13}$ =三异丙基甲硅烷基乙炔基; 和 $R^1, R^4, R^8, R^{11}=C_1-C_4$ 烷基	$R'^b, R'^c, R'^d, R'^e=H$ $R'^a=C_1-C_6$ 烷氧基
2	$R^6=R^{13}$ =三异丙基甲硅烷基乙炔基; 和 $R^1, R^4, R^8, R^{11}=C_1-C_4$ 烷基	$R'^a, R'^b, R'^d, R'^e=H$ $R'^c=C_1-C_6$ 烷氧基
3	$R^6=R^{13}$ =三异丙基甲硅烷基乙炔基; 和 $R^1, R^4, R^8, R^{11}=C_1-C_4$ 烷基	$R'^a, R'^b, R'^c, R'^d=H$ $R'^e=C_1-C_6$ 烷氧基
4	$R^6=R^{13}$ =三异丙基甲硅烷基乙炔基; 和 $R^1, R^4, R^8, R^{11}=C_1-C_4$ 烷基	$R'^b, R'^d, R'^e=H$ $R'^a=R'^c=C_1-C_6$ 烷 氧基
5	$R^6=R^{13}$ =三异丙基甲硅烷基乙炔基; 和 $R^1, R^4, R^8, R^{11}=C_1-C_4$ 烷基	$R'^b, R'^d=H$ $R'^a, R'^c, R'^e=C_1-C_6$ 烷氧基

6	$R^6=R^{13}$ =三异丙基甲硅烷基乙炔基; 和 R^1, R^4, R^8, R^{11} =C ₁ -C ₄ 烷基	R^a, R^e =H R^b, R^c, R^d =C ₁ -C ₆ 烷氧基
7	$R^6=R^{13}$ =三异丙基甲硅烷基乙炔基; 和 R^1, R^4, R^8, R^{11} =C ₁ -C ₄ 烷基	R^b, R^c, R^d, R^e =H R^a =氰基(CN)
8	$R^6=R^{13}$ =三异丙基甲硅烷基乙炔基; 和 R^1, R^4, R^8, R^{11} =C ₁ -C ₄ 烷基	R^b, R^c, R^d, R^e =H R^a =异丙基氰基 单体 B: 
9	$R^6=R^{13}$ =三异丙基甲硅烷基乙炔基; 和 R^1, R^4, R^8, R^{11} =C ₁ -C ₄ 烷基	R^a, R^b, R^d, R^e =H R^c =异丙基氰基 单体 B: 

33. 根据权利要求32的PAHC, 其中在PAHC1的单体B中, R^a =甲氧基或 R^a =乙氧基。

34. 根据权利要求32的PAHC, 其中在PAHC2的单体B中, R^c =甲氧基或 R^c =乙氧基。

35. 根据权利要求32的PAHC, 其中在PAHC3的单体B中, R^e =甲氧基或 R^e =乙氧基。

36. 根据权利要求32的PAHC, 其中在PAHC4的单体B中, $R^a=R^c$ =甲氧基或 $R^a=R^c$ =乙氧基。

37. 根据权利要求32的PAHC, 其中在PAHC5的单体B中, R^a, R^c, R^e =甲氧基或 R^a, R^c, R^e

=乙氧基。

38. 根据权利要求32的PAHC, 其中在PAHC6的单体B中, R'^b 、 R'^c 、 R'^d =甲氧基或 R'^b 、 R'^c 、 R'^d =乙氧基。

39. 根据权利要求33的PAHC, 其中 R^1 、 R^4 、 R^8 、 R^{11} =甲基。

40. 根据权利要求34的PAHC, 其中 R^1 、 R^4 、 R^8 、 R^{11} =甲基。

41. 根据权利要求35的PAHC, 其中 R^1 、 R^4 、 R^8 、 R^{11} =甲基。

42. 根据权利要求36的PAHC, 其中 R^1 、 R^4 、 R^8 、 R^{11} =甲基。

43. 根据权利要求37的PAHC, 其中 R^1 、 R^4 、 R^8 、 R^{11} =甲基。

44. 根据权利要求38的PAHC, 其中 R^1 、 R^4 、 R^8 、 R^{11} =甲基。

45. 有机半导体组合物, 其包含根据权利要求1-44任一项的PAHC和多并苯小分子, 其中所述PAHC具有3.4-8.0的在1000Hz下的电容率。

46. 有机半导体组合物, 其包含根据权利要求1-44任一项的PAHC和多并苯小分子, 其中所述PAHC具有3.4-4.5的在1000Hz下的电容率。

47. 有机半导体组合物, 其包含根据权利要求1-44任一项的多环芳族烃共聚物, 其中所述组合物具有3-6.5的在1000Hz下的电容率。

48. 根据权利要求47的有机半导体组合物, 其包含有机粘结剂, 其中所述有机粘结剂具有3.4-8的在1000Hz下的电容率。

49. 根据权利要求48的有机半导体组合物, 其中所述有机粘结剂具有4-6.5的在1000Hz下的电容率。

50. 根据权利要求45-49任一项的有机半导体组合物, 其具有至少 $0.5\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 的电荷迁移率值。

51. 根据权利要求50的有机半导体组合物, 其具有 $2-5.0\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 的电荷迁移率值。

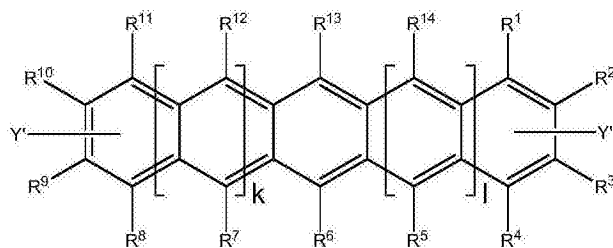
52. 有机半导体层, 其包含根据任一前述权利要求的PAHC或有机半导体组合物。

53. 电子器件, 其包含根据任一前述权利要求的PAHC、有机半导体组合物或半导体层。

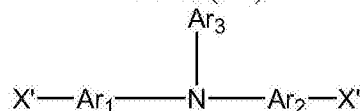
54. 根据权利要求53的电子器件, 其选自有机场效应晶体管(OFET)、有机发光二极管(OLED)、光电探测器、有机光伏(OPV)电池、传感器、激光器、存储元件和逻辑电路。

55. 墨, 其包含根据权利要求1-51任一项的PAHC或有机半导体组合物。

56. 用于制造根据权利要求1-44任一项的多环芳族烃共聚物PAHC的方法, 其包括使含有至少一种选自结构(A')的多并苯单体单元和至少一种选自结构(B')的单体单元的组合物共聚,



结构(A')



结构(B')

其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 各自可相同或不同,独立地代表氢;支化或未支化的、取代或未取代的 C_1 - C_{40} 烷基;支化或未支化的、取代或未取代的 C_2 - C_{40} 烯基;支化或未支化的、取代或未取代的 C_2 - C_{40} 炔基;任选地取代的 C_3 - C_{40} 环烷基;任选地取代的 C_6 - C_{40} 芳基;任选地取代的 C_1 - C_{40} 杂环基;任选地取代的 C_1 - C_{40} 杂芳基;任选地取代的 C_1 - C_{40} 烷氧基;任选地取代的 C_6 - C_{40} 芳氧基;任选地取代的 C_7 - C_{40} 烷基芳氧基;任选地取代的 C_2 - C_{40} 烷氧羰基;任选地取代的 C_7 - C_{40} 芳氧羰基;氰基($-\text{CN}$); $-\text{C}(=\text{O})\text{NR}^{15}\text{R}^{16}$; $-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^{17}$; $-\text{CO}_2\text{R}^{18}$; 氰酸酯基($-\text{OCN}$);异氰基($-\text{NC}$);异氰酸酯基($-\text{NCO}$);硫氰酸酯基($-\text{SCN}$)或异硫氰酸酯基($-\text{NCS}$);任选地取代的氨基;羟基;硝基; CF_3 基团;卤素基团 Cl 、 Br 、 F 、或 I ; $-\text{SR}^{19}$; $-\text{SO}_3\text{H}$; $-\text{SO}_2\text{R}^{20}$; $-\text{SF}_5$; 任选地取代的甲硅烷基;被 $-\text{SiH}_2\text{R}^{22}$ 基团取代的 C_2 - C_{10} 炔基,被 $-\text{SiHR}^{22}\text{R}^{23}$ 基团取代的 C_2 - C_{10} 炔基,或被 $-\text{Si}(\text{R}^{22})_x(\text{R}^{23})_y(\text{R}^{24})_z$ 基团取代的 C_2 - C_{10} 炔基部分;

其中各 R^{22} 基团独立地选自支化或未支化的、取代或未取代的 C_1 - C_{10} 烷基,支化或未支化的、取代或未取代的 C_2 - C_{10} 炔基,取代或未取代的 C_2 - C_{20} 环烷基,取代或未取代的 C_2 - C_{10} 烯基,和取代或未取代的 C_6 - C_{20} 环烷基亚烷基;

各 R^{23} 基团独立地选自支化或未支化的、取代或未取代的 C_1 - C_{10} 烷基,支化或未支化的、取代或未取代的 C_2 - C_{10} 炔基,取代或未取代的 C_2 - C_{10} 烯基,取代或未取代的 C_2 - C_{20} 环烷基,和取代或未取代的 C_6 - C_{20} 环烷基亚烷基;

R^{24} 独立地选自氢,支化或未支化的、取代或未取代的 C_2 - C_{10} 炔基,取代或未取代的 C_2 - C_{20} 环烷基,取代或未取代的 C_6 - C_{20} 环烷基亚烷基,取代的 C_5 - C_{20} 芳基,取代或未取代的 C_6 - C_{20} 芳基亚烷基,乙酰基,取代或未取代的在环中包含 O 、 N 、 S 和 Se 的至少一个的 C_3 - C_{20} 杂环;

其中 $x=1$ 或 2 ; $y=1$ 或 2 ; $z=0$ 或 1 ; 且 $(x+y+z)=3$;

其中 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{18} 、 R^{19} 和 R^{20} 各自独立地代表 H 或任选地取代的任选地包含一个或多个杂原子的 C_1 - C_{40} 碳基;

其中 R^{17} 代表卤素原子、 H 或任选地取代的任选地包含一个或多个杂原子的 C_1 - C_{40} 碳基;

其中 k 和 l 独立地为 1 或 2 ;

其中 Ar_1 、 Ar_2 和 Ar_3 可相同或不同,各自代表任选地取代的单环的或多环的 C_6 - 40 芳族基团,如果在不同的重复单元中,各自独立地代表任选地取代的单环的或多环的 C_6 - 40 芳族基团;

其中 X' 为卤素原子或环状硼酸酯基团;和

其中Y'为卤素原子。

57.根据权利要求56的用于制造多环芳族烃共聚物的方法,其中 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{18} 、 R^{19} 和 R^{20} 各自独立地代表任选地取代的任选地包含一个或多个杂原子的 C_1 - C_{40} 烃基。

58.根据权利要求56的用于制造多环芳族烃共聚物的方法,其中 R^{17} 代表任选地取代的任选地包含一个或多个杂原子的 C_1 - C_{40} 烃基。

59.根据权利要求56的用于制造多环芳族烃共聚物的方法,其中 Ar_1 、 Ar_2 和 Ar_3 的至少一个被至少一个或多个极性 or 极化基团取代。

60.根据权利要求56-59中任一项的方法获得的多环芳族烃共聚物。

有机半导体组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及有机共聚物和包含这些材料的有机半导体组合物,包括包含这样的有机半导体组合物的层和器件。本发明还涉及这样的有机半导体组合物和层的制备方法及其用途。本发明具有在印刷电子器件(印刷电子学)领域中的应用并且作为用于显示器用有机场效应晶体管(OFET)背板(backplane)、集成电路、有机发光二极管(OLED)、光电探测器、有机光伏(OPV)电池、传感器、存储元件和逻辑电路的配制物的半导体材料是特别有用的。

背景技术

[0002] 最近几年中,存在对于作为常规的基于硅的半导体的替代物的有机半导体材料的日益增加的兴趣。有机半导体材料具有相对于基于硅的那些的若干优点,例如更低的成本、更容易的制造、在低温下的溶液加工性能以及增加的柔性、机械强度、与各种各样的柔性基底的良好相容性、和轻的重量。它们因此提供制造更便利的高性能电子器件的可能性。

[0003] 多并苯化合物和它们的类似物特别地已显示出在该技术领域中的前途。例如,WO 2005/055248公开了有机半导体层配制物,其包含具有3.3或更小的在1000Hz下的电容率(介电常数)(ϵ)的有机粘结剂、和多并苯化合物。然而,WO 2005/055248中描述的用于制备OFET的方法实际上是有限的且仅对于制造具有相对长的沟道长度(典型地 >50 微米)的顶栅OFET是有用的。被本发明克服的WO 2005/055248的进一步缺点是,其频繁地使用不合乎需要的氯化溶剂。WO 2005/055248中公开的最高性能半导体组合物具有 $\geq 1.0 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 的迁移率,引入1,2-二氯苯作为溶剂(第54页表5以及实施例14、21和25)。此外,这些溶剂不是在印刷过程中将是工业上可接受的溶剂,并且这些对于环境也是有破坏性的。因此,对于这些半导体组合物的制造使用更温和的(benign)溶剂将是合乎需要的。而且,通常认为,仅可使用具有小于3.3的电容率的聚合物粘结剂,因为具有更高电容率的任何聚合物导致OFET器件的迁移率值的非常显著的降低。

[0004] 迁移率值的该降低可进一步在WO 2007/078993中看到,WO2007/078993公开了将2,3,9,10-取代的并五苯化合物与具有大于3.3的在1000Hz下的介电常数的绝缘聚合物组合使用。这些化合物被报道为呈现 10^{-2} – $10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 的迁移率值,其太低以致于不能是工业上有用的。

[0005] 因此,本发明设法通过提供溶剂可溶解的、高迁移率、高柔性多环芳族烃共聚物、尤其是具有可调的电容率值并呈现高的迁移率值的多并苯共聚物和多并苯类似物共聚物而提供克服上述问题的有机半导体组合物。

发明内容

[0006] 预期本发明的共聚物和组合物产生可溶解的材料,其在沉积时,提供和只由小分子化合物制造的层不同的柔性的、非脆性的层。本发明的共聚物具有比在可印刷电子器件领域使用的典型的半导体粘结剂(例如具有在 $\sim 10^{-6}$ 至 $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 等级的迁移率的聚三芳基胺类的半导体粘结剂)显著高的迁移率。本发明的共聚物在可卷绕的和柔性的电子器件

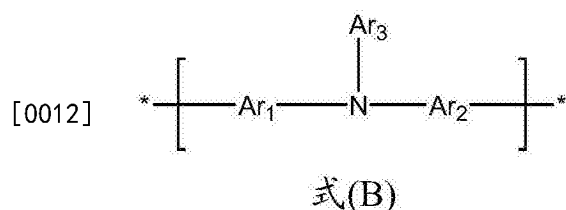
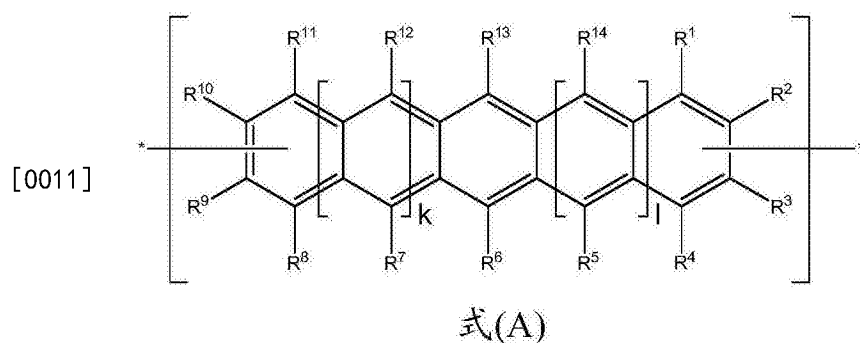
例如用于显示器的OTFT阵列、大面积印刷传感器和印刷逻辑电路的制造中将是工业上有用的。特别地,本发明的半导体聚合物在用于具有短的沟道长度(≤ 30 微米和甚至 ≤ 5 至 10 微米)的有机薄膜晶体管(OTFT)的配制物中将是有益的,所述有机薄膜晶体管可用于作用于电泳显示器、高分辨率LCD和AMOLED显示器的背板驱动器。

[0007] 所述共聚物在温和的、非氯化溶剂、例如典型地用于印刷中的那些中也是可溶解的。

[0008] 本发明还提供高度柔性的、非脆性的半导体膜。

[0009] 多环芳族烃共聚物

[0010] 根据本发明的多环芳族烃共聚物(在下文中PAHC)包含至少一种具有式(A)的多并苯单体单元和至少一种具有式(B)的三芳基胺单体单元的混合物



[0013] 其中可相同或不同的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 各自独立地代表氢;支化或未支化的、取代或未取代的 C_1 - C_{40} 烷基;支化或未支化的、取代或未取代的 C_2 - C_{40} 烯基;支化或未支化的、取代或未取代的 C_2 - C_{40} 炔基;任选地取代的 C_3 - C_{40} 环烷基;任选地取代的 C_6 - C_{40} 芳基;任选地取代的 C_1 - C_{40} 杂环基;任选地取代的 C_1 - C_{40} 杂芳基;任选地取代的 C_1 - C_{40} 烷氧基;任选地取代的 C_6 - C_{40} 芳氧基;任选地取代的 C_7 - C_{40} 烷基芳氧基;任选地取代的 C_2 - C_{40} 烷氧羰基;任选地取代的 C_7 - C_{40} 芳氧羰基;氰基($-CN$);氨基甲酰基($-C(=O)NR^{15}R^{16}$);羰基($-C(=O)-R^{17}$);羧基($-CO_2R^{18}$);氰酸酯基($-OCN$);异氰基($-NC$);异氰酸酯基($-NCO$);硫氰酸酯基($-SCN$)或异硫氰酸酯基($-NCS$);任选地取代的氨基;羟基;硝基; CF_3 基团;卤素基团(Cl 、 Br 、 F 、 I); $-SR^{19}$; $-SO_3H$; $-SO_2R^{20}$; $-SF_5$; 任选地取代的甲硅烷基;被 $-SiH_2R^{22}$ 基团取代的 C_2 - C_{10} 炔基,被 $-SiHR^{22}R^{23}$ 基团取代的 C_2 - C_{10} 炔基,或被 $-Si(R^{22})_x(R^{23})_y(R^{24})_z$ 基团取代的 C_2 - C_{10} 炔基;

[0014] 其中各 R^{22} 基团独立地选自支化或未支化的、取代或未取代的 C_1 - C_{10} 烷基,支化或未支化的、取代或未取代的 C_2 - C_{10} 炔基,取代或未取代的 C_2 - C_{20} 环烷基,取代或未取代的 C_2 - C_{10} 烯基,和取代或未取代的 C_6 - C_{20} 环烷基亚烷基;

[0015] 各 R^{23} 基团独立地选自支化或未支化的、取代或未取代的 C_1 - C_{10} 烷基,支化或未支化的、取代或未取代的 C_2 - C_{10} 炔基,取代或未取代的 C_2 - C_{10} 烯基,取代或未取代的 C_2 - C_{20} 环烷基,和取代或未取代的 C_6 - C_{20} 环烷基亚烷基;

[0016] R^{24} 独立地选自氢,支化或未支化的、取代或未取代的 C_2-C_{10} 炔基,取代或未取代的 C_2-C_{20} 环烷基,取代或未取代的 C_6-C_{20} 环烷基亚烷基,取代的 C_5-C_{20} 芳基,取代或未取代的 C_6-C_{20} 芳基亚烷基,乙酰基,取代或未取代的在环中包含O、N、S和Se的至少一个的 C_3-C_{20} 杂环;

[0017] 其中 $x=1$ 或 2 ; $y=1$ 或 2 ; $z=0$ 或 1 ; 且 $(x+y+z)=3$;

[0018] 其中 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{18} 、 R^{19} 和 R^{20} 各自独立地代表H或任选地取代的任选地包含一个或多个杂原子的 C_1-C_{40} 碳基(carbyl)或烃基;

[0019] 其中 R^{17} 代表卤素原子、H或任选地取代的任选地包含一个或多个杂原子的 C_1-C_{40} 碳基或 C_1-C_{40} 烃基;

[0020] 其中 k 和 l 独立地为 0 、 1 或 2 ;

[0021] 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 的至少两个为到另外的具有式(A)或(B)的单体单元的由——*代表的键;和其中可相同或不同的 Ar_1 、 Ar_2 和 Ar_3 各自代表任选地取代的 C_6-40 芳族基团(单环的或多环的),如果在不同的重复单元中,各自独立地代表任选地取代的 C_6-40 芳族基团(单环的或多环的),其中优选地, Ar_1 、 Ar_2 和 Ar_3 的至少一个被至少一个极性基团取代;和对于单体基团(B),——*代表到另外的具有式(A)或(B)的单体单元的键。

[0022] 优选地, $k=1$ 或 $l=0$ 。

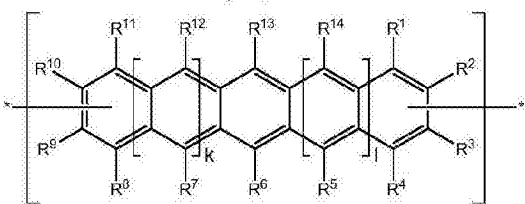
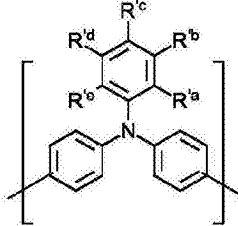
[0023] 优选地, $k=1$ 且 $l=1$ 。

[0024] 优选地, $x=2$ 且 $y=1$ 。

[0025] 优选地,当 $z=0$ 时, R^{22} 和 R^{23} 一起包含如下的组合:(i)支化或未支化的、取代或未取代的 C_1-C_8 烷基,和(ii)支化或未支化的、取代或未取代的 C_2-C_8 烯基。

[0026] 优选地, R^{22} 、 R^{23} 和 R^{24} 的任意可任选地被卤素原子取代。

[0027] 根据本发明的特别优选的PAHC示于下表中:

优选的 PAHC	
单体 A	单体 B
	
[0028] 实例 1 $R^6=R^{13}$=三甲基甲硅烷基乙炔基; R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^7、R^8、R^9、R^{10}、R^{11}、R^{12}和R^{14}=H; 和 R^3和R^9为到另外的单体(A)或(B)单元的键	R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e =H
实例 2 $R^6=R^{13}$=三异丙基甲硅烷基乙炔基	

[0029]

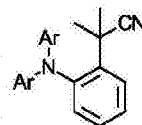
实例 3	$R^6=R^{13}=\text{---}\equiv\text{---Si---}$	
实例 4	$R^6=R^{13}$ =三异丙基甲硅烷基乙炔基; 和 R^1, R^4, R^8, R^{11} =C ₁ -C ₄ 烷基(例如甲基)	
实例 5	$R^6=R^{13}$ =三异丙基甲硅烷基乙炔基; 和 R^1, R^4, R^8, R^{11} =C ₁ -C ₄ 烷氧基(例如甲氧基)	
实例 6	$R^6=R^{13}$ =三乙基甲硅烷基乙炔基	
实例 7	$R^6=R^{13}=\text{---}\equiv\text{---}\langle\bigcirc\rangle\text{---Z}$ 其中 Z=C ₁ -C ₅ 烷基/支化的烷基(例如甲基或 异丙基)	
实例 1	$R^b, R^d, R^e=\text{H}$ R^a 和 R^c =C ₁ -C ₄ 烷基	$R^b, R^d, R^e=\text{H}$
实例 2		
实例 3		
实例 4		
实例 5		
实例 6		
实例 7		
实例 1	$R^b, R^c, R^d, R^e=\text{H}$ R^a =C ₁ -C ₆ 烷氧基 (i) R^a =甲氧基 (ii) R^a =乙氧基	$R^b, R^c, R^d, R^e=\text{H}$
实例 2		R^a =C ₁ -C ₆ 烷氧基
实例 3		
实例 4		(i) R^a =甲氧基
实例 5		(ii) R^a =乙氧基
实例 6		
实例 7		
实例 1	$R^a, R^b, R^d, R^e=\text{H}$	

[0030]

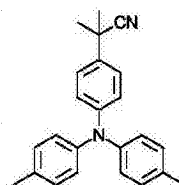
实例 2	$R^c = C_1-C_6$ 烷氧基
实例 3	
实例 4	
实例 5	
实例 6	
实例 7	
实例 1	$R^a, R^b, R^c, R^d = H$ $R^e = C_1-C_6$ 烷氧基
实例 2	
实例 3	
实例 4	
实例 5	
实例 6	
实例 7	
实例 1	$R^b, R^d, R^e = H$ $R^a = R^c = C_1-C_6$ 烷氧基
实例 2	
实例 3	
实例 4	
实例 5	
实例 6	
实例 7	
实例 1	$R^b, R^d = H$ $R^a, R^c, R^e = C_1-C_6$ 烷氧基
实例 2	
实例 3	
实例 4	
实例 5	
实例 6	
实例 7	
实例 1	$R^a, R^e = H$ $R^b, R^c, R^d = C_1-C_6$ 烷氧基
实例 2	
实例 3	

[0031]	实例 4	(i) R^b 、 R^c 、 R^d =甲氧基
	实例 5	
	实例 6	(ii) R^b 、 R^c 、 R^d =乙氧基
	实例 7	
	实例 1	R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e =H R^a =氰基(CN)
	实例 2	
	实例 3	
	实例 4	
	实例 5	
	实例 6	
	实例 7	
	实例 1	R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e =H R^a =异丙基氰基
	实例 2	
	实例 3	
	实例 4	
	实例 5	
	实例 6	
	实例 7	
	实例 1	R^a 、 R^b 、 R^d 、 R^e =H R^c =异丙基氰基
	实例 2	
	实例 3	
	实例 4	
	实例 5	
	实例 6	
	实例 7	

单体 B:



单体 B:



[0032] 在所述表中具体说明的有机半导体化合物是特别优选的,因为它们将(粘结剂的)高电荷传输迁移率的有利性质和与温和的、非氯化溶剂更相容的极性组合,这对于在大面积印刷中的使用将是合乎需要的。另外,由于这些化合物是更加极性的,一旦沉积作为OSC层、或者替代地作为OSC层中的组分,预期它们对于被用于有机栅绝缘体(OGI)例如Cytotop的疏水溶剂再溶解是有抵抗力的。而且,预期极性粘结剂对于顶栅和底栅OTFT两者、特别是对于底栅OTFT是有用的。

[0033] 根据本发明的共聚物优选具有400-100,000、更优选1600-20000、更优选500-

10000、还更优选450-5000、和甚至更优选850-5000的数均分子量(Mn)。

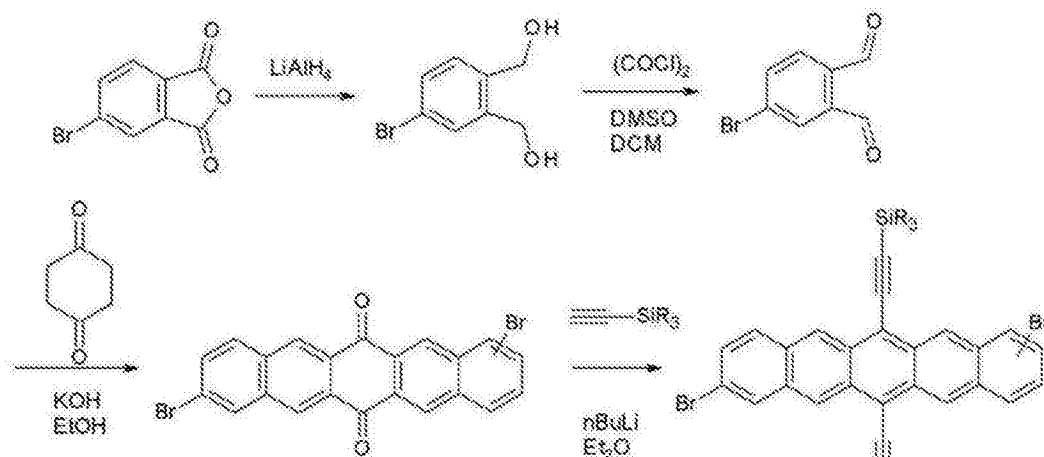
[0034] 根据本发明的共聚物优选具有1-100000个具有式(A)的单体单元和1-100000个具有式(B)的三芳基胺单体单元。更优选地,所述共聚物具有1-1000个具有式(A)的单体单元和1-1000个具有式(B)的三芳基胺单体单元。更优选地,所述共聚物具有1-100个具有式(A)的单体单元和1-100个具有式(B)的三芳基胺单体单元。还甚至更优选地,所述共聚物具有1-10个具有式(A)的单体单元和1-10个具有式(B)的三芳基胺单体单元。

[0035] 优选地,根据本发明的有机半导体组合物含有小于10重量%、更优选小于5重量%、更优选小于1%的具有小于3.4的在1000Hz下的电容率的有机粘结剂,更优选地,基本上不含所述有机粘结剂。

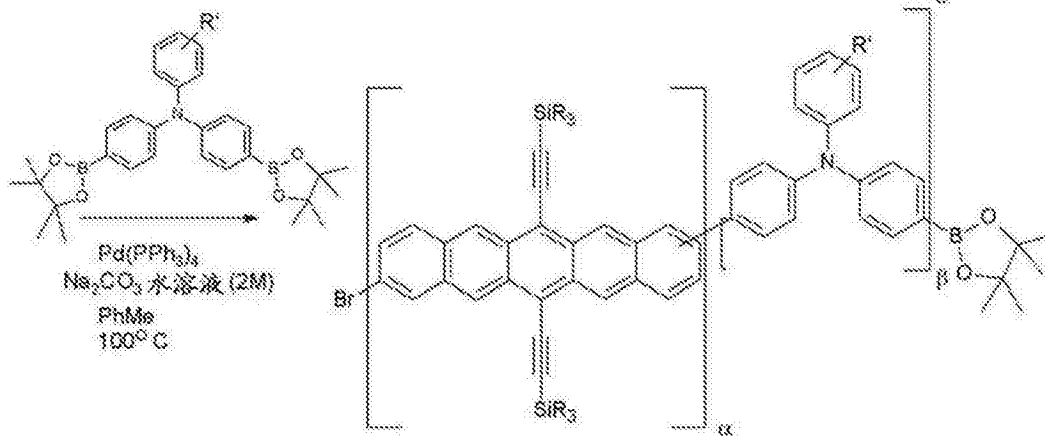
[0036] 本发明的优选PAHC和组合物含有(所述共聚物或组合物中的所有单体单元(A)和(B)的总量的)至少20重量%、更优选至少20-40重量%的具有式(A)的多并苯单体单元以及至少20重量%、优选至少20-80重量%、更优选至少50重量%、和甚至更优选至少60-80重量%的具有式(B)的单体单元、更优选至少50重量%的具有式(B)的单体单元。

[0037] 本发明的优选PAHC和组合物含有(所述共聚物或组合物中的所有单体单元(A)和(B)的总量的)至少40重量%的具有式(A)的多并苯单体单元以及至少40重量%、优选60重量%的具有式(B)的单体单元。优选的PAHC含有单体单元(B)作为主要成分。

[0038] 多并苯共聚物可根据下列总的合成方法制造。为了简单起见,双(三烷基)甲硅烷基取代的并五苯被显示(未示出进一步的取代,本领域技术人员理解这可如何推广(一般化, genericise)到以上示出的结构)与三苯基胺单体偶联。该偶联反应优选为Yamamoto型偶联(使用氯化镍、锌、2,2'-联吡啶、三苯基膦和二甲基乙酰胺)。然而, Suzuki偶联也是可能的, 尽管在这种情况下优选从所得半导体聚合物除去硼(酸)酯。

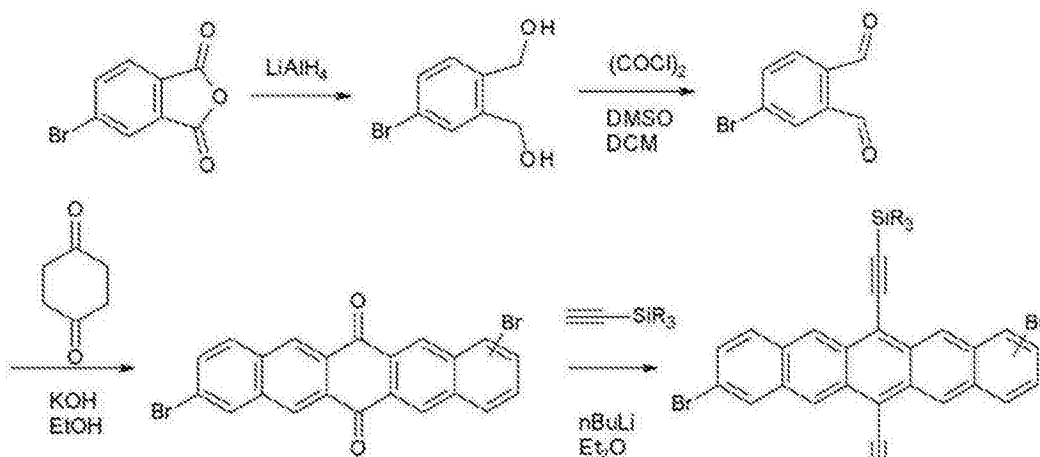


[0039]

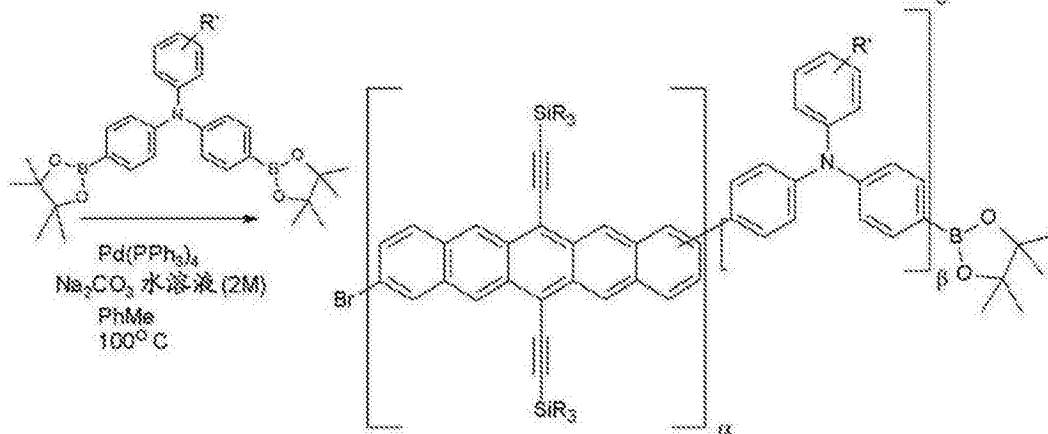


PAHC 的总的合成路线

[0040] 其中 α 和 β 优选为1-100000的整数；和R具有与如下面所定义的 R^{25} 、 R^{26} 和 R^{27} 相同的定义；和R'优选为H或者如下面所定义的极性或非极性基团。卤素端基优先通过置换或氢化而反应。



[0041]



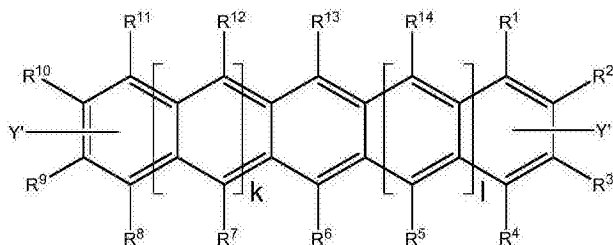
PAHC 的替代合成路线

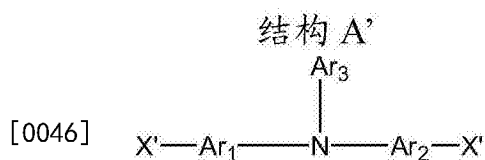
[0042] 其中 α 和 β 优选为1-100000的整数；和R具有与如下面所定义的 R^{25} 、 R^{26} 和 R^{27} 相同的定义；和 R' 优选为H或者如下面所定义的极性或非极性基团。在偶联反应完成时，卤素和硼（酸）酯端基分别优选被其它基团置换，例如通过氢化和/或水解。

[0043] 在用于形成本发明的共聚物的聚合步骤之后，可使所述共聚物交联。交联可通过任何已知的技术实现。实例包括施加热和/或水分、氧化乙烯处理、UV辐射、 γ 灭菌、电子束辐射、和高压处理（高压灭菌）。

[0044] 因此，根据本发明的另一方面，提供用于制造多环芳族烃共聚物(PAHC)的方法，其包括使含有至少一种选自结构A'的多并苯单体单元和至少一种选自结构B'的单体单元的组合物共聚：

[0045]





结构 B'

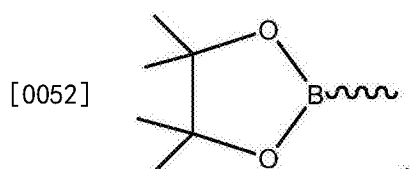
[0047] 其中R基团、以及k和l各自具有与上面关于PAHC定义所描述的相同的总的和优选的含义；其中可相同或不同的Ar₁、Ar₂和Ar₃各自代表任选地取代的C₆₋₄₀芳族基团(单环的或多环的)，其中优选地，Ar₁、Ar₂和Ar₃的至少一个被至少一个极性 or 更极化的基团取代；

[0048] 其中X'为卤素原子或环状硼酸酯基团；和

[0049] 其中Y'为卤素原子。

[0050] 或者，Y'为环状硼酸酯基团且在这种情况下X'为卤素原子。

[0051] 优选地，所述环状硼酸酯基团为



[0053] 优选地，所述方法在溶剂、优选有机溶剂、优选芳族有机溶剂中进行。

[0054] 本发明的组合物可包含额外的可固化的单体，例如，稀释剂单体。合适的材料的实例包括自由基可固化的(radically curable)单体化合物，例如丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单体化合物。丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单体的实例包括丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸异冰片酯、丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸月桂酯、丙烯酸异癸酯、甲基丙烯酸异癸酯、己内酯丙烯酸酯(caprolactone acrylate)、丙烯酸2-苯氧基乙酯、丙烯酸异辛酯、甲基丙烯酸异辛酯、丙烯酸丁酯、烷氧基化月桂基丙烯酸酯、乙氧基化壬基苯酚丙烯酸酯、乙氧基化壬基苯酚甲基丙烯酸酯、乙氧基化羟乙基甲基丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇单丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇单甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸四氢糠基酯、以及其混合物或组合。

[0055] 另外，多官能丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单体和低聚物可包括在所述组合物中作为反应性稀释剂和作为可提高经固化的组合物的交联密度的材料。合适的多官能丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单体和低聚物的实例包括季戊四醇四丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、1,2-乙二醇二丙烯酸酯、1,2-乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、1,12-十二醇二丙烯酸酯、1,12-十二醇二甲基丙烯酸酯、三(2-羟基乙基)异氰尿酸酯三丙烯酸酯、丙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯、己二醇二丙烯酸酯、二缩三丙二醇二丙烯酸酯、一缩二丙二醇二丙烯酸酯、乙氧基化双酚A二丙烯酸酯、乙氧基化双酚A二甲基丙烯酸酯、烷氧基化己二醇二丙烯酸酯、烷氧基化环己烷二甲醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、三(2-羟基乙基)异氰尿酸酯三丙烯酸酯、胺改性聚醚丙烯酸酯(可作为P083 F®、LR 8869®、和/或LR 8889®得到(全部可得自BASF Corporation)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、丙三醇丙氧基化物三丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯(可作为SR494®得自Sartomer Co. Inc.)、以及其混合物和组合。当将反应性稀释剂添加到本发明的组合物时，所述反应性稀释剂以任何期望的或有效的量添加，在一个实施方式中以载体的至少约1重

量%、载体的至少约35重量%、载体的不超过约98重量%、载体的不超过约75重量%添加,尽管稀释剂的量可在这些范围之外。

[0056] 根据本发明的共聚物可具有大于1.5、优选大于2、优选大于3的在1000Hz下的电容率。特别优选地,根据本发明的共聚物为具有1.5-8、更优选3.4-8的在1000Hz下的电容率的半导体共聚物。在优选实施方式中,多并苯共聚物具有3.4-7、更优选3.4-6.5、还更优选3.4-4.5和甚至更优选3.4-4.0的在1000Hz下的电容率。根据本发明的共聚物优选为半导体共聚物且可具有大于3.4、例如大于3.8、大于4.0、大于4.2等的在1000Hz下的电容率。

[0057] 优选地,根据本发明的有机半导体组合物含有小于10重量%、更优选小于5重量%、更优选小于1重量%的具有小于3.4的在1000Hz下的电容率的共聚物,更优选地,基本上不含所述共聚物。在优选实施方式中,所述电容率通过WO 2004/102690中公开的方法或者通过使用本文中公开的方法、优选通过使用本文中公开的方法测定。

[0058] 优选地,本发明的共聚物为具有3.4-8的在1000Hz下的电容率的半导体共聚物。在优选实施方式中,所述共聚物具有3.4-7、更优选3.4-6.5、和甚至更优选3.4-4.5的在1000Hz下的电容率。所述共聚物的电容率可使用本领域技术人员已知的任何标准方法测量。在优选实施方式中,所述电容率通过WO 2004/102690中公开的方法或者通过使用本文中公开的方法、优选通过使用本文中公开的方法测定。

[0059] 式(A)的单体单元

[0060] 下面是以上定义为(A)的多并苯单体单元的一些优选的特性。

[0061] 在优选实施方式中,基团 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 的至少一个(且更优选2个)为三-C₁₋₂₀烷基甲硅烷基C₁₋₄炔基。

[0062] 优选地,基团 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 的至少一个(且更优选2个)为三烷基甲硅烷基乙炔基。

[0063] 在优选实施方式中,基团 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 的至少一个(且更优选2个)为(三烷基甲硅烷基)乙炔基-C $\equiv$ C-SiR²²R²³R²⁴,其中R²²、R²³和R²⁴独立地代表C₁-C₆烷基或C₂-C₆烯基。在更优选的实施方式中,R²²、R²³和R²⁴独立地选自甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、1-丙烯基和2-丙烯基。

[0064] 在优选实施方式中,R⁶和R¹³为三烷基甲硅烷基乙炔基(三烷基甲硅烷基乙炔基)-C $\equiv$ C-SiR²²R²³R²⁴,其中R²²、R²³和R²⁴独立地代表C₁-C₆烷基或C₂-C₆烯基。在更优选的实施方式中,R²²、R²³和R²⁴独立地选自甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、1-丙烯基和2-丙烯基。

[0065] 在又一优选实施方式中,当k=1=1时,R¹、R²、R³、R⁴、R⁸、R⁹、R¹⁰和R¹¹独立地代表H、C₁-C₆烷基或C₁-C₆烷氧基。更优选地,R¹、R⁴、R⁸和R¹¹相同且代表H、C₁-C₆烷基或C₁-C₆烷氧基。在甚至更优选的实施方式中,R¹、R²、R³、R⁴、R⁸、R⁹、R¹⁰和R¹¹相同或不同且选自氢、甲基、乙基、丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、甲氧基、乙氧基、丙氧基和丁氧基。

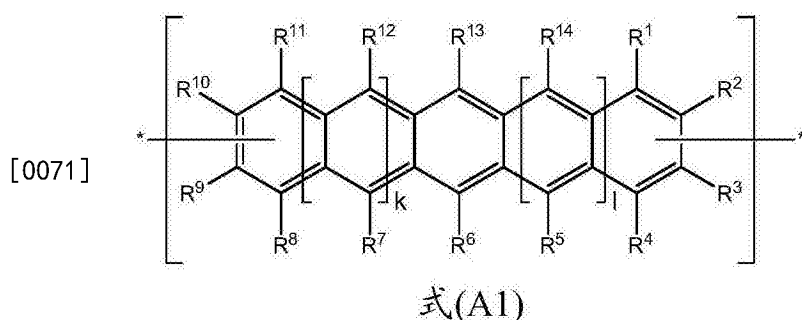
[0066] 优选地,R⁵、R⁷、R¹²和R¹⁴为氢。

[0067] 优选地,R²²、R²³和R²⁴独立地选自氢、可任选地被取代、例如被卤素原子取代的C₁-C₁₀烷基(优选C₁-C₄-烷基,且最优选甲基、乙基、正丙基或异丙基)。

[0068] R²²和R²³优选地独立地选自任选地取代的C₁₋₁₀烷基和任选地取代的C₂₋₁₀烯基、更优选C₁-C₆烷基或C₂-C₆烯基。优选的烷基在这种情况下为异丙基。

[0069] 甲硅烷基-Si(R²²)_x(R²³)_y(R²⁴)_z的实例没有限制地包括三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、三丙基甲硅烷基、二甲基乙基甲硅烷基、二乙基甲基甲硅烷基、二甲基丙基甲硅烷基、二甲基异丙基甲硅烷基、二丙基甲基甲硅烷基、二异丙基甲基甲硅烷基、二丙基乙基甲硅烷基、二异丙基乙基甲硅烷基、二乙基异丙基甲硅烷基、三异丙基甲硅烷基、三甲氧基甲硅烷基、三乙氧基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基、二苯基异丙基甲硅烷基、二异丙基苯基甲硅烷基、二苯基乙基甲硅烷基、二乙基苯基甲硅烷基、二苯基甲基甲硅烷基、三苯氧基甲硅烷基、二甲基甲氧基甲硅烷基、二甲基苯氧基甲硅烷基、甲基甲氧基苯基甲硅烷基等。对于在前述列表中的每个实例,烷基、芳基或烷氧基可任选地被取代。

[0070] 在本发明的第一方面的优选实施方式中,根据本发明的PAHC包含至少一种具有式(A1)的单体单元:



[0072] 其中R⁵、R⁷、R¹²和R¹⁴各自为氢;

[0073] R⁶和R¹³为三烷基甲硅烷基乙炔基(三烷基甲硅烷基乙炔基)-C≡C-SiR²²R²³R²⁴,其中R²²、R²³和R²⁴独立地代表C₁-C₄烷基或C₂-C₄烯基;

[0074] R¹、R²、R³、R⁴、R⁸、R⁹、R¹⁰和R¹¹独立地选自氢;支化或未支化的、未取代的C₁-C₄烷基;C₁-C₆烷氧基和C₆-C₁₂芳氧基;

[0075] 条件是,R²/R³和R⁹/R¹⁰各对中的至少一个为到另外的具有式(A)、(A1)或(B)的单体单元的由——*代表的键,和

[0076] 其中k和l独立地为0或1,优选k和l两者都为1。

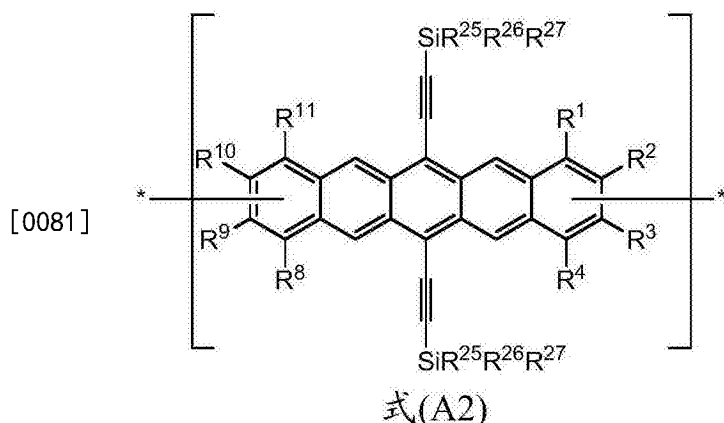
[0077] 在式(A1)的单体单元中,其中k和l两者都为1;R⁶和R¹³为(三烷基甲硅烷基)乙炔基((三烷基甲硅烷基)乙炔基)-C≡C-SiR²²R²³R²⁴,其中R²²、R²³和R²⁴优选选自乙基、正丙基、异丙基、1-丙烯基或2-丙烯基;R¹、R²、R³、R⁴、R⁸、R⁹、R¹⁰和R¹¹独立地选自氢、甲基、乙基和甲氧基,条件是,R²/R³和R⁹/R¹⁰各对中的至少一个为到另外的具有式(A)、(A1)或(B)的单体单元的由——*代表的键。

[0078] 在更优选的实施方式中,所述PAHC共聚物中的多并苯部分为取代的并五苯,其中各R²²基团独立地选自支化或未支化的、取代或未取代的C₁-C₈烷基,取代或未取代的C₂-C₁₂环烷基,和取代或未取代的C₆-C₁₂环烷基亚烷基;各R²³基团独立地选自取代或未取代的C₂-C₈烯基,取代或未取代的C₂-C₁₂环烷基,和取代或未取代的C₆-C₁₂环烷基亚烷基;和R²⁴独立地选自氢,支化或未支化的、取代或未取代的C₂-C₈炔基,取代或未取代的C₂-C₁₂环烷基,取代或未取代的C₆-C₁₂环烷基亚烷基,取代的C₅-C₁₂芳基,取代或未取代的C₆-C₁₄芳基亚烷基,乙酰基,取代或未取代的在环中包含O、N、S和Se的至少一个的C₅-C₁₂杂环。

[0079] 本发明的优选的PAHC和组合物含有(所述共聚物或组合物中的所有单体单元(A)、(A1)和(B)的总量的)至少20重量%的具有式(A1)的多并苯单体单元和至少20重量%、优选

20-80重量%的具有式(B)的单体单元。

[0080] 根据本发明的尤其优选的多并苯单体单元为式(A2)的那些



[0082] 其中 R^1 、 R^4 、 R^8 和 R^{11} 独立地选自H、 C_1 - C_6 烷基和 C_1 - C_6 烷氧基。

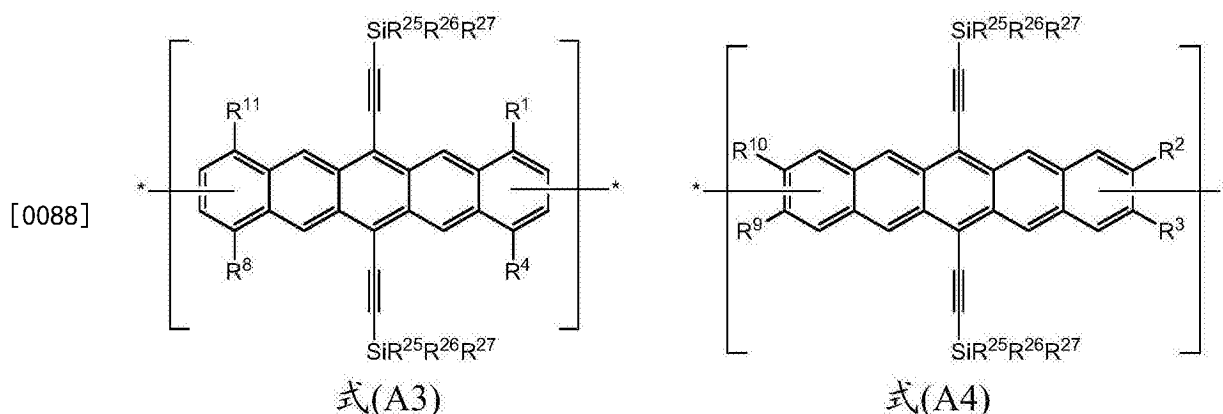
[0083] 优选地, R^1 、 R^4 、 R^8 和 R^{11} 相同或不同且独立地选自氢、甲基、乙基、丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、甲氧基、乙氧基、丙氧基和丁氧基,更优选氢、甲基、丙基和甲氧基。

[0084] 在式(A2)的单体单元中, R^2 、 R^3 、 R^9 和 R^{10} 独立地选自H、 C_1 - C_6 烷基和 C_1 - C_6 烷氧基,条件是 R^2/R^3 和 R^9/R^{10} 各对中的至少一个为到另外的具有式(A)、(A1)、(A2)或(B)的单体单元的由—*代表的键。在优选实施方式中, R^2 、 R^3 、 R^9 和 R^{10} 相同或不同且独立地选自氢、甲基、乙基、丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、甲氧基、乙氧基、丙氧基和丁氧基,更优选氢、甲基、乙基、丙基和甲氧基,条件是 R^2/R^3 和 R^9/R^{10} 各对中的至少一个为到另外的具有式(A)、(A1)、(A2)或(B)的单体单元的由—*代表的键。

[0085] 在式(A2)的单体单元中, R^{25} 、 R^{26} 和 R^{27} 独立地选自 C_1 - C_6 烷基和 C_2 - C_6 烯基,优选 R^{25} 、 R^{26} 和 R^{27} 独立地选自甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、1-丙烯基和2-丙烯基,更优选乙基、正丙基和异丙基。

[0086] 本发明的优选的PAHC和组合物含有(所述共聚物或组合物中的所有单体单元的总量的)至少20重量%的具有式(A2)的多并苯单体单元和至少20重量%、优选20-80重量%的具有式(B)的单体单元。

[0087] 在又一优选实施方式中,本发明的多并苯单体单元为式(A3)和(A4)的那些:



[0089] 其中 R^{25} 、 R^{26} 和 R^{27} 独立地选自甲基、乙基和异丙基;

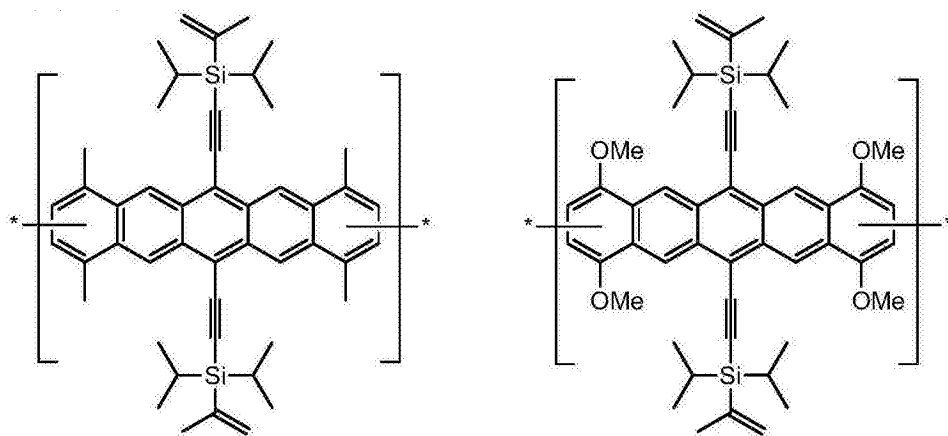
[0090] 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 独立地选自 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 烷氧基和 C_6 - C_{20} 芳氧基。优选地, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 独立地选自甲基、乙基、丙基、正丁基、异丁基、叔丁

基、甲氧基、乙氧基、丙氧基和丁氧基,其中——*代表到另外的具有式(A)、(A1)、(A2)、(A3)、(A4)或(B)的单体单元的键。

[0091] 在一些优选实施方式中,当 R^1 、 R^4 、 R^8 和 R^{11} 相同且为甲基或甲氧基时, R^{25} 、 R^{26} 和 R^{27} 相同且为乙基或异丙基。在优选实施方式中,当 R^1 、 R^4 、 R^8 和 R^{11} 为甲基时, R^{25} 、 R^{26} 和 R^{27} 为乙基。在又一优选实施方式中,当 R^1 、 R^4 、 R^8 和 R^{11} 为甲氧基时, R^{25} 、 R^{26} 和 R^{27} 为乙基。在又一优选实施方式中,当 R^1 、 R^4 、 R^8 和 R^{11} 为甲氧基时, R^{25} 、 R^{26} 和 R^{27} 为异丙基。

[0092] 在一些优选实施方式中,当 R^2 、 R^3 、 R^9 和 R^{10} 相同且为甲基或甲氧基时, R^{25} 、 R^{26} 和 R^{27} 相同且为乙基或异丙基。在优选实施方式中,当 R^2 、 R^3 、 R^9 和 R^{10} 为甲基时, R^{25} 、 R^{26} 和 R^{27} 为乙基。在又一优选实施方式中,当 R^2 、 R^3 、 R^9 和 R^{10} 为甲氧基时, R^{25} 、 R^{26} 和 R^{27} 为乙基。在又一优选实施方式中,当 R^2 、 R^3 、 R^9 和 R^{10} 为甲氧基时, R^{25} 、 R^{26} 和 R^{27} 为异丙基。

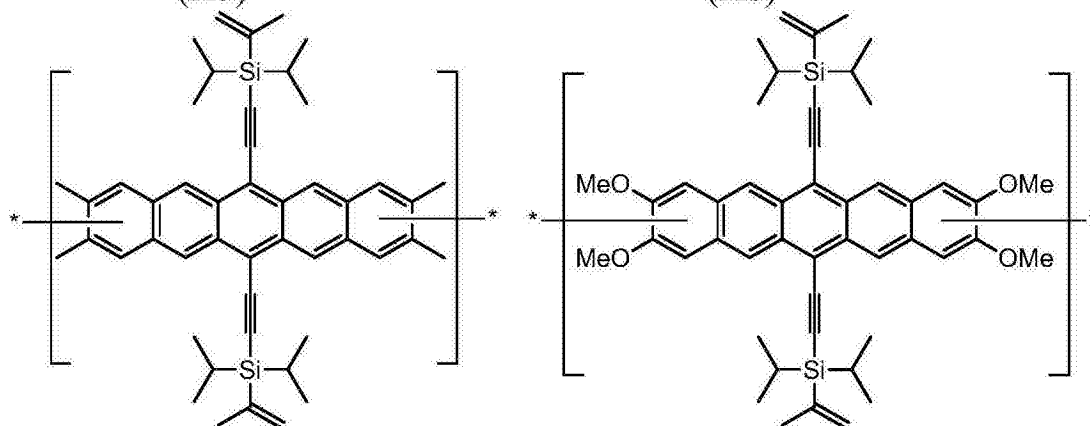
[0093] 在本发明的甚至更优选的实施方式中,所述多并苯单体单元选自下列单元(A5)–(A8):



(A5)

(A6)

[0094]

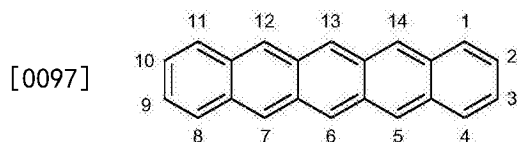


(A7)

(A8)

[0095] 本发明的优选的PAHC和组合物含有(所述共聚物或组合物中的所有单体单元(A)和(B)的总量的)至少20重量%的具有式(A3)、(A4)、(A5)、(A6)、(A7)或(A8)的多并苯单体单元和至少20重量%、优选20–80重量%的具有式(B)的单体单元。

[0096] “R”取代基(即 R^1 、 R^2 等)表示根据常规的命名法在并五苯的各位置处的取代基:



[0098] 根据本发明的多并苯单体可通过在本领域技术人员的普通常识范围内的任何已知的方法合成。在优选实施方式中,US 2003/0116755A、US3,557,233、US 6,690,029、W0 2007/078993、W0 2008/128618和Organic Letters,2004,Volume 6,number 10,1609-1612页中公开的方法可用于本发明中使用的多并苯化合物的合成。本发明的PAHC的高电容率类似物可根据W02012/160383和W02012/164282制备。

[0099] 单体单元(B)

[0100] 下面是以上定义为(B)的三芳基胺单体单元的一些优选的特性。

[0101] 优选地,在单体单元(B)中,可相同或不同的Ar₁、Ar₂和Ar₃各自代表任选地取代的C₆₋₂₀芳族基团(单环的或多环的),如果在不同的重复单元中,各自独立地代表任选地取代的C₆₋₂₀芳族基团(单环的或多环的),其中Ar₁、Ar₂和Ar₃的至少一个被至少一个极性或更极化的基团取代,和n=1-100、优选1-50、优选1-20、甚至更优选1-10和更优选1-5,其中n是指单体单元数。优选地,Ar₁、Ar₂和Ar₃的至少一个被1、2、3或4个,更优选1、2或3个,更优选1或2个,优选1个极性或更极化的基团取代。

[0102] 在优选实施方式中,所述一个或多个极性或极化基团独立地选自硝基,腈基,被硝基、腈基、氰酸酯基、异氰酸酯基、硫氰酸酯基或异硫氰酸酯基取代的C₁₋₄₀烷基;任选地被硝基、腈基、氰酸酯基、异氰酸酯基、硫氰酸酯基或异硫氰酸酯基取代的C₁₋₄₀烷氧基;任选地被硝基、腈基、氰酸酯基、异氰酸酯基、硫氰酸酯基或异硫氰酸酯基取代的C₁₋₄₀羧酸基;任选地被硝基、腈基、氰酸酯基、异氰酸酯基、硫氰酸酯基或异硫氰酸酯基取代的C₂₋₄₀羧酸酯;任选地被硝基、腈基、氰酸酯基、异氰酸酯基、硫氰酸酯基或异硫氰酸酯基取代的磺酸;任选地被硝基、腈基、氰酸酯基、异氰酸酯基、硫氰酸酯基或异硫氰酸酯基取代的磺酸酯;氰酸酯基,异氰酸酯基,硫氰酸酯基,异硫氰酸酯基;和任选地被硝基、腈基、氰酸酯基、异氰酸酯基、硫氰酸酯基或异硫氰酸酯基取代的氨基;及其组合。

[0103] 在更优选的实施方式中,所述一个或多个极性或极化基团独立地选自硝基,腈基,被腈基、氰酸酯基、或异氰酸酯基取代的C₁₋₁₀烷基;C₁₋₂₀烷氧基,C₁₋₂₀羧酸基,C₂₋₂₀羧酸酯;磺酸酯;氰酸酯基,异氰酸酯基,硫氰酸酯基,异硫氰酸酯基,和氨基;及其组合。

[0104] 更优选地,所述极性或极化基团选自C₁₋₄氰基烷基、C₁₋₁₀烷氧基、腈基及其组合。

[0105] 更优选地,所述极性或极化基团选自氰甲基、氰乙基、氰丙基、氰丁基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、腈、NH₂及其组合。优选地,Ar₁、Ar₂和Ar₃的至少一个被1或2个极性或更极化的基团取代,所述极性或更极化的基团可相同或不同。

[0106] 还更优选地,极性或极化基团选自异丙基氰基、环己基氰基、甲氧基、乙氧基、腈及其组合。优选地,Ar₁、Ar₂和Ar₃的至少一个被1或2个极性或更极化的基团取代,所述极性或更极化的基团可相同或不同。

[0107] 更优选地,极性或极化基团选自甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基及其组合,其中Ar₁、Ar₂和Ar₃的至少一个被1或2个极性或更极化的基团取代,所述极性或更极化的基团可相同或不同。

[0108] 更优选地,极性或极化基团选自甲氧基和乙氧基,其中Ar₁、Ar₂和Ar₃的至少一个被

1或2个相同的极性或更极化的基团取代。

[0109] 在Ar₁、Ar₂和Ar₃的情况中,单环的芳族基团仅具有一个芳族环,例如苯基或亚苯基。多环的芳族基团具有两个或更多个芳族环,所述芳族环可为稠合的(例如萘基或亚萘基)、单独地共价连接的(例如联苯基)、和/或稠合的芳族环和单独地连接的芳族环两者的组合。优选地,各Ar₁、Ar₂和Ar₃为在基本上整个基团上基本上共轭的芳族基团。

[0110] 优选地,Ar₁、Ar₂和Ar₃独立地选自C₆₋₂₀芳基、C₇₋₂₀芳烷基和C₇₋₂₀烷芳基,所述C₆₋₂₀芳基、C₇₋₂₀芳烷基和C₇₋₂₀烷芳基的任意可被1、2或3个独立地选自如下的基团取代:C₁₋₄烷氧基、C₃₋₂₀环烷基氰基、C₁₋₄氰基烷基、CN和其混合物,且n=1-10,其中n指的是单体单元数。

[0111] 优选地,Ar₁、Ar₂和Ar₃独立地选自C₆₋₁₀芳基、C₇₋₁₂芳烷基和C₇₋₁₂烷芳基,所述C₆₋₁₀芳基、C₇₋₁₂芳烷基和C₇₋₁₂烷芳基的任意可被1、2或3个独立地选自如下的基团取代:C₁₋₂烷氧基、C₁₋₃氰基烷基、CN和其混合物,且n=1-10。

[0112] 优选地,Ar₁、Ar₂和Ar₃独立地选自C₆₋₂₀芳基,所述C₆₋₂₀芳基被1或2个独立地选自如下的基团取代:C₁₋₄烷氧基、C₃₋₂₀环烷基氰基、C₁₋₄氰基烷基、CN和其混合物,且n=1-10。

[0113] 优选地,Ar₁、Ar₂和Ar₃独立地选自C₆₋₁₀芳基,其中Ar₃被1或2个C₁₋₄烷氧基取代,且n=1-10。

[0114] 优选地,Ar₁、Ar₂和Ar₃独立地选自C₆₋₁₀芳基,其中Ar₃被1个C₁₋₄烷氧基取代,且n=1-10。

[0115] 优选地,Ar₁、Ar₂和Ar₃独立地选自苯基、苄基、甲苯基和萘基,所述苯基、苄基、甲苯基和萘基的任意可被1、2或3个独立地选自如下的基团取代:甲氧基、乙氧基、氰甲基、氰乙基、CN和其混合物,且n=1-10。

[0116] 优选地,Ar₁、Ar₂和Ar₃全部为苯基,其中Ar₃被1或2个C₁₋₄烷氧基取代,且n=1-10。

[0117] 优选地,Ar₁、Ar₂和Ar₃全部为苯基,所述苯基可独立地被1、2或3个选自如下的基团取代:甲氧基、乙氧基、异丙基氰基、氰甲基、氰乙基、CN和其混合物,且n=1-10。

[0118] 优选地,Ar₁、Ar₂和Ar₃全部为苯基,所述苯基可独立地被1或2个选自如下的基团取代:甲氧基、乙氧基、氰甲基、CN和其混合物,且n=1-10。

[0119] 优选地,Ar₁、Ar₂和Ar₃全部为苯基,所述苯基可独立地被1或2个选自如下的基团取代:甲氧基、乙氧基和其混合物,且n=1-10。

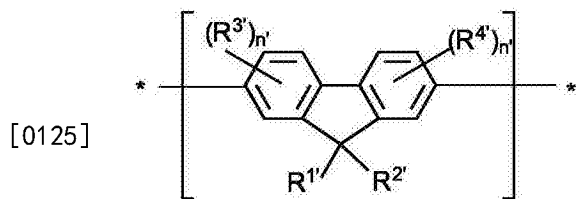
[0120] 优选地,Ar₁、Ar₂和Ar₃全部为苯基,所述苯基可独立地被2,4-二甲氧基、2-氰基、2-甲氧基、2-乙氧基、4-甲氧基、4-乙氧基、4-异丙基氰基和4-环己基氰基取代,且n=1-10。

[0121] 优选地,Ar₁、Ar₂和Ar₃全部为苯基,所述苯基可独立地被2,4-二甲氧基、2-甲氧基、2-乙氧基、4-甲氧基和4-乙氧基取代,且n=1-10。

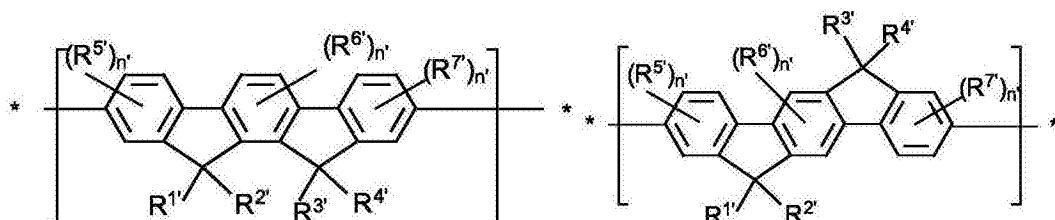
[0122] 本发明的共聚物可为不同单体单元的无规或嵌段共聚物。在这样的情况下,通过式(A)或(B)定义的任何单体单元可与不同或相同的(A)或(B)的单体单元组合,条件是至少一种单体单元(A)键合到至少一种单体单元(B)。

[0123] 可改变所述多环芳族烃共聚物中的单体的比例以容许调节相对于均聚物的电容量。而且,优选地,(A)或(B)的单体单元可与不满足(A)或(B)的定义的单体单元混合,条件是所述组合物中的粘结剂的平均电容量优选为3.4-8.0。在这点上,其它合适的单体单元包括茚单体例如(C)、茚并茚单体例如(D和D')和螺二茚单体例如(E):其中各自可相同或不同的各R^{1'}、R^{2'}、R^{3'}、R^{4'}、R^{5'}、R^{6'}和R^{7'}选自与上面已经定义的R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶和R⁷相同的基团。

[0124] $n' = 1-3$ 。



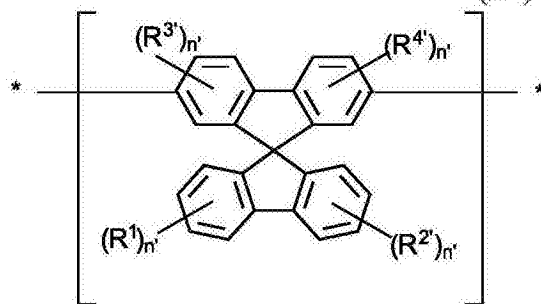
(C)



(D)

(D')

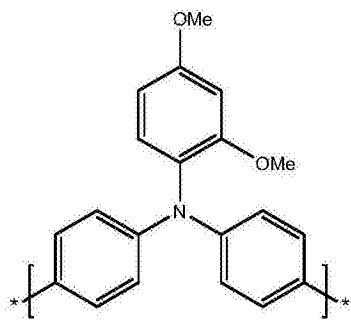
[0126]



(E)

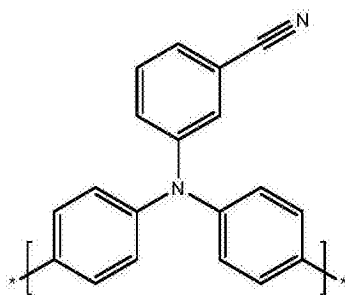
[0127] 当根据本发明的PAHC包含一种或多种单体(C)、(D)、(D')和/或(E)时,所述PAHC由如下构成:至少20重量%的量的单体(A);至少60重量%的量的单体(B),和剩余部分由单体(C)、(D)、(D')和/或(E)构成,基于所述共聚物中的所有单体单元的总重量。

[0128] 在本发明的甚至更优选的实施方式中,单体单元(B)包括至少一种具有结构(F)-(J)的单元:

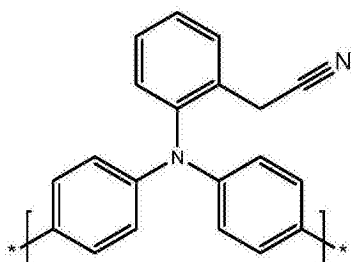


[0129]

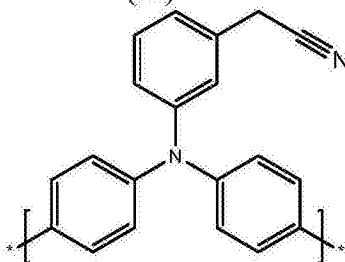
(F)



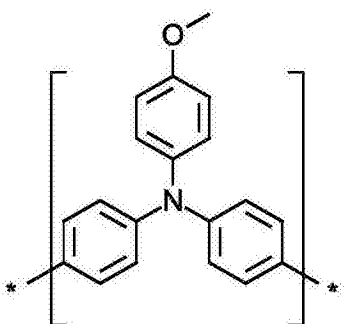
(G)



(H)



(I)



(J)

[0130]

[0131] 有机半导体组合物

[0132] 根据本发明的第一方面的有机半导体组合物包括共聚物组合物,所述组合物具有大于1.5、更优选大于3.4、和还更优选1.5-6.5、甚至更优选3-6.5、更优选3.0-5.0和仍更优选3.4-4.5的在1000Hz下的电容率。

[0133] 根据本发明的有机半导体组合物可包含如本文中所公开的多环芳族烃共聚物。在优选实施方式中,有机半导体组合物可包含如本文中所定义的共聚物,进一步包含如我们的申请W0 2012/164282中描述的多晶多并苯小分子半导体,其中PAHC具有3.4-8、优选3.4-6.5、更优选4-6.5、还更优选3.4-4.5的在1000Hz下的电容率。在优选实施方式中,如本文中所定义的共聚物可与多并苯小分子组合使用,其中'干燥状态'组合物含有10-50%的多并苯小分子和10-90%的PAHC。

[0134] 根据本发明的有机半导体组合物可包含如本文中所公开的多环芳族烃共聚物。在优选实施方式中,有机半导体组合物可包含如本文中所定义的共聚物,进一步包含有机粘结剂,其中所述有机粘结剂具有3.4-8、优选3.4-6.5、更优选4-6.5、还更优选3.4-4.5的在1000Hz下的电容率。

[0135] 在特别优选的实施方式中,如本文中所定义的共聚物可与有机粘结剂组合使用,

其中所述有机粘结剂具有3.4-8.0、优选3.6-6.5、更优选3.4-4.5的在1000Hz下的电容率。

[0136] 在又一优选实施方式中,本发明的共聚物优选具有3.4-8.0、优选3.4-4.5的在1000Hz下的电容率。

[0137] 存在于所述组合物中的所述共聚物和溶剂的浓度将取决于优选的溶液涂覆方法而改变,例如喷墨印刷组合物需要低粘度、低固体负荷的组合物,而丝网印刷方法需要高粘度、高固体负荷的组合物。在所述共聚物组合物的沉积之后,优选将溶剂蒸发以提供半导体层,其具有1-99.9重量%的所述粘结剂和0.1-99重量%的所述共聚物(处于印刷或干燥状态),基于所述组合物的总重量;优选所述半导体层具有25-75重量%的小分子多并苯和25-75重量%的所述共聚物。

[0138] 在沉积之前的组合物中,上述PAHC的一种或多种优选以基于所述组合物的总重量的至少0.1重量%、优选0.5重量%的浓度存在。所述组合物中的所述PAHC的浓度的上限常常在组合物施加到基底期间(例如在电子器件的制造中)的所述组合物的温度下该共聚物在特定溶剂中的溶解度极限附近。本发明的典型的组合物包含基于所述组合物的总重量的约0.1重量%、优选0.5重量%-约20.0重量%、更典型地约0.5重量%-约10.0重量%、更典型地0.5-5.0、更典型地1-3重量%的浓度的所述PAHC的一种。

[0139] 在经印刷的或经干燥的组合物中,上述PAHC的一种或多种优选以基于所述组合物的总重量的至少10重量%、优选10-90重量%、更优选20-80重量%、更优选30-70重量%、更优选40-60重量%的浓度存在。

[0140] 在优选实施方式中,一种或多种溶剂可存在于所述有机半导体组合物中。

[0141] 合适的溶剂包括,但不限于,四氢呋喃、芳族烃例如甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、均三甲基苯、溴代均三甲基苯、苯甲醚、溴代苯甲醚、溴苯、萘满、邻二甲苯、1,4-二氧六环、甲基乙基酮、 γ -丁内酯、环己酮、吗啉、N-甲基吡咯烷酮、乙酸乙酯、乙酸正丁酯、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、萘烷、或者其两种或更多种的混合物。优选地,不使用氯化溶剂。

[0142] 还可使用溶剂共混物。合适的溶剂共混物包括,但不限于,以上溶剂与例如如下的溶剂的组合物:二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲亚砷、甲基乙基酮、二氯甲烷、二氯苯、糠醇、二甲氧基乙烷和乙酸乙酯、较高沸点烷烃例如正庚烷和醇例如异丙醇。这样的组合物(在沉积之前)优选含有基于所述组合物的总重量的大于50重量%、优选基于所述组合物的总重量的60-95重量%的量的合适的溶剂。

[0143] 在又一优选实施方式中,一种或多种额外的组合物组分可存在于所述有机半导体组合物中。合适的额外的组合物组分包括,但不限于,聚合物添加剂、流变调节剂、表面活性剂、作为所述共聚物的匹配空穴传输(转移)化合物的另外的半导体。在一些示例性实施方式中,所述组合物包含选自如下的聚合物添加剂:聚苯乙烯、聚(α -甲基苯乙烯)、聚(五氟苯乙烯)、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚(4-氰甲基苯乙烯)、聚(4-乙烯基苯酚)、或在美国专利申请公布No.2004/0222412A1或美国专利申请公布No.2007/0146426A1中公开的任何其它合适的聚合物。在一些期望的实施方式中,所述聚合物添加剂包括聚苯乙烯、聚(α -甲基苯乙烯)、聚(五氟苯乙烯)或聚(甲基丙烯酸甲酯)。在一些示例性实施方式中,所述组合物包含选自氟化表面活性剂或含氟表面活性剂表面活性剂。当存在时,各额外的组合物组分独立地以基于所述组合物的总重量的大于0至约50重量%的量存在。优选地,各额外的组合物

组分独立地以基于所述组合物的总重量的约0.0001-约10.0重量%的量存在。例如,当聚合物存在于所述组合物中,聚合物添加剂典型地以基于所述组合物的总重量的大于0至约5.0重量%、优选约0.5-约3.0重量%的量存在。例如,当表面活性剂存在于所述组合物中时,所述表面活性剂优选以基于所述组合物的总重量的大于0至约1.0重量%、更典型地约0.001-约0.5重量%的量存在。

[0144] 根据本发明的有机半导体组合物优选具有至少 $0.5\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、优选 $0.5-8.0\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、更优选 $0.5-6.0\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、更优选 $0.8-5.0\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、更优选 $1.0-5.0\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、更优选 $1.5-5.0\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、更优选 $2.0-5.0\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 的电荷迁移率值。所述半导体组合物的电荷迁移率值可使用本领域技术人员已知的任何标准方法,例如J. Appl. Phys., 1994, Volume 75, 7954页和WO 2005/055248中公开的技术,优选通过WO 2005/055248中描述的那些测量。

[0145] 根据本发明的有机半导体组合物可通过在本领域技术人员的普通常识内的任何已知的方法制备。在优选实施方式中,所述有机半导体组合物通过WO 2005/055248中公开的方法或者通过使用本文中公开的方法、优选通过使用本文中公开的方法制备。

[0146] 优选地,根据本发明的有机半导体组合物为具有大于1.5、更优选大于3.4、和还更优选地3.4-8的在1000Hz下的电容率的半导体组合物。在优选实施方式中,所述组合物具有4.0-7、更优选4.0-6.5、甚至更优选4.0-6和还更优选3.4-4.5的在1000Hz下的电容率。

[0147] 有机半导体层

[0148] 根据本发明的有机半导体组合物可沉积到多种基底上,以形成有机半导体层。

[0149] 根据本发明的有机半导体层可使用包括如下步骤的方法制备:

[0150] (i)将根据本发明的有机半导体组合物与溶剂混合以形成半导体层配制物;

[0151] (ii)将所述配制物沉积到基底上;和

[0152] (iii)任选地除去所述溶剂以形成有机半导体层。

[0153] 有用的基底材料包括,但不限于,聚合物膜例如聚酰胺、聚碳酸酯、聚酰亚胺、聚酮、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN),以及无机基底例如二氧化硅、氧化铝、硅晶片和玻璃。可处理给定基底的表面以改变表面特性,所述处理例如通过所述表面所固有的化学官能性与化学试剂例如硅烷的反应或者将所述表面暴露于等离子体。

[0154] 在将所述有机半导体组合物沉积到基底上之前,可将所述组合物与一种或多种溶剂组合以可使沉积步骤容易。合适的溶剂包括能够溶解共聚物且在从溶液共混物蒸发时提供有凝聚力的(粘着的,coherent)、无缺陷的层的任何溶剂。合适的用于共聚物的溶剂可通过如下确定:如ASTM Method D 3132中所述地在混合物将被使用的浓度下准备对于材料的轮廓图(等高线图,contour diagram)。如ASTM方法中所述地将材料添加到各种各样的溶剂。

[0155] 合适的溶剂包括,但不限于,四氢呋喃、芳族烃例如甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、均三甲基苯、溴代均三甲基苯、苯甲醚、溴代苯甲醚、溴苯、萘满、邻二甲苯、1,4-二氧六环、甲基乙基酮、 γ -丁内酯、环己酮、吗啉、N-甲基吡咯烷酮、乙酸乙酯、乙酸正丁酯、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、萘烷、或者其两种或更多种的混合物。优选地,不使用氯化溶剂。

[0156] 根据本发明,已进一步发现,在实现电子器件例如OFET的改善的迁移率值方面,有机半导体层配制物中的固体含量的水平也是一个因素。所述配制物的固体含量通常如下表

示:

$$[0157] \quad \text{固体含量(\%)} = \frac{a+b}{a+b+c} \times 100$$

[0158] 其中:a=多并苯小分子的质量,b=PAHC的质量且c=溶剂的质量。

[0159] 所述配制物的固体含量优选为0.1-10重量%,更优选0.5-5重量%。

[0160] 合适的常规的沉积方法包括,但不限于,旋涂、喷涂、刮刀/狭缝-模头涂布、柔版印刷、凹版印刷、卷对卷网涂布(web-coating)、和浸涂、以及印刷方法例如喷墨印刷、丝网印刷和胶印。在一种期望的实施方式中,所得组合物为可印刷组合物,甚至更合乎需要地,可喷墨印刷组合物。

[0161] 一旦将所述组合物沉积到基底表面上,便可除去溶剂以形成有机半导体层。可使用任何合适的方法除去溶剂。例如,溶剂可通过蒸发或干燥除去。典型地,除去溶剂的至少约80%以形成半导体层。例如,除去溶剂的至少约85重量%、至少约90重量%、至少约92重量%、至少约95重量%、至少约97重量%、至少约98重量%、至少约99重量%、或至少约99.5重量%。

[0162] 溶剂经常可在任何合适的温度下蒸发。在一些方法中,将溶剂混合物在环境温度下蒸发。在另外的方法中,将溶剂在高于或低于环境温度的温度下蒸发。例如,可将支撑基底的台板加热或冷却至高于或低于环境温度的温度。在还另外的优选方法中,可将溶剂的一些或大部分在环境温度下蒸发,且任何剩余的溶剂可在高于环境温度的温度下蒸发。在其中溶剂在高于环境温度的温度下蒸发的方法中,所述蒸发可在惰性气氛例如氮气气氛下实施。

[0163] 或者,溶剂可通过如下除去:施加降低的压力(即,在比大气压力小的压力下),例如通过使用真空。在施加降低的压力期间,溶剂可在任何合适的温度例如以上描述的那些下除去。

[0164] 溶剂的除去速率可影响所得的半导体层。例如,如果除去过程太快,在结晶期间可发生半导体分子的差的堆积(填充,packing)。半导体分子的差的堆积可对于半导体层的电荷迁移率是有害的。溶剂可以未受控制的方式(即没有时间限制)完全独立地蒸发,或者可控制条件以控制蒸发速率。为了使差的堆积最小化,可在通过覆盖所沉积的层而降低蒸发速率的同时将溶剂蒸发。这样的条件可导致具有相对高的结晶度的半导体层。

[0165] 在除去期望量的溶剂以形成半导体层之后,所述半导体层可通过暴露于热或溶剂蒸气,即,通过热退火或溶剂退火而退火。

[0166] 根据本发明的有机半导体层优选具有至少 $0.5\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、优选 $0.5\text{--}8.0\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、更优选 $0.5\text{--}6.0\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、更优选 $0.8\text{--}5.0\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、更优选 $1\text{--}5.0\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、更优选 $1.5\text{--}5.0\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、更优选 $2.0\text{--}5.0\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 的电荷迁移率值。所述半导体层的电荷迁移率值可使用本领域技术人员已知的任何标准方法、例如J.Appl.Phys.,1994,Volume 75,page 7954和W0 2005/055248中公开的技术、优选通过W0 2005/055248中描述的那些测量。

[0167] 优选地,本发明的有机半导体层为具有3.4-8的在1000Hz下的电容率的半导体层。在优选实施方式中,所述层具有4.0-7、更优选4.0-6.5、还更优选4.0-6和甚至更优选3.4-4.5的在1000Hz下的电容率。

[0168] 电子器件

[0169] 本发明另外提供包含根据本发明的有机半导体组合物的电子器件。所述组合物可例如以半导体层或膜的形式使用。另外,本发明优选提供包含根据本发明的有机半导体层的电子器件。

[0170] 所述层或膜的厚度可为0.02-20微米、0.2-20微米、优选0.05-10微米、优选0.5-10微米、0.05-5微米、甚至更优选0.5-5微米、还更优选0.5-2微米、和更优选0.02-1微米。

[0171] 所述电子器件可没有限制地包括有机场效应晶体管(OFET)、有机发光二极管(OLED)、光电探测器、有机光伏(OPV)电池、传感器、激光器、存储元件和逻辑电路。

[0172] 本发明的示例性的电子器件可通过上述有机半导体组合物在基底上的溶液沉积制造。

具体实施方式

[0173] 总则

[0174] 涉及数值x的术语“约”意指例如 $x \pm 10\%$ 。

[0175] 词语“基本上”不排除“完全”,例如,“基本上不含”Y的组合物可完全不含Y。在必要时,词语“基本上”可从本发明的定义中省略。

[0176] 如本文中所使用的聚合物材料(包括单体或大分子材料)的“分子量”指的是数均分子量,除非另外具体说明或除非测试条件指示其它情况。

[0177] “聚合物”意指通过使一种或多种单体、大分子和/或低聚物聚合和/或交联而形成并具有两个或更多个重复单元的材料。

[0178] 如本文中所使用的,术语“烷基”基团指的是直链或支化的饱和的单价烃基,其具有如所指示的碳原子数。作为非限制性实例,合适的烷基包括甲基、乙基、丙基、正丁基、叔丁基、异丁基和十二烷基。

[0179] 如本文中所使用的,术语“烷氧基”基团没有限制地包括甲氧基、乙氧基、2-甲氧基乙氧基、叔丁氧基等。

[0180] 如本文中所使用的,术语“氨基”基团没有限制地包括二甲基氨基、甲基氨基、甲基苯基氨基、苯基氨基等。

[0181] 术语“碳基”指的是如下的任何单价或多价有机基团部分:其包含至少一个碳原子,另外不具有任何非碳原子($-C \equiv C$),或者任选地与至少一个非碳原子例如N、O、S、P、SI、Se、As、Te或Ge组合(例如羰基等)。

[0182] 术语“烃”基表示额外地含有一个或多个H原子并任选地含有一个或多个杂原子的碳基。

[0183] 包含3个或更多个碳原子的碳基或烃基可为直链的、支化的和/或环状的,包括螺和/或稠环。

[0184] 优选的碳基或烃基包括:烷基、烷氧基、烷基羰基、烷基羰基氧基、烷氧基羰基氧基,其各自为任选地取代的且具有1-40个、优选1-18个碳原子;以及任选地取代的具有6-40、优选6-18个碳原子的芳基、芳基衍生物或芳氧基;以及烷基芳氧基、芳基羰基、芳氧基羰基、芳基羰基氧基和芳氧基羰基氧基,其各自为任选地取代的并具有7-40个、更优选7-25个碳原子。

[0185] 碳基或烃基可为饱和或不饱和的无环基团、或饱和或不饱和的环状基团。不饱和

的无环或环状基团是优选的,尤其是烯基和炔基(尤其是乙炔基)。

[0186] 在本发明的多并苯中,对于 R_1 - R_{14} 等的在所述 C_1 - C_{40} 碳基或烃基上的任选的取代基优选选自:甲硅烷基、磺基、磺酰基、甲酰基、氨基、亚氨基、次氨基(次氮基)、巯基、氰基、硝基、卤素、 C_1 - 4 烷基、 C_6 - 12 芳基、 C_1 - 4 烷氧基、羟基和/或其所有化学上可能的组合。在这些任选的取代基之中更优选的是甲硅烷基和 C_6 - 12 芳基,且最优选的是甲硅烷基。

[0187] “取代的烷基”指的是在其上具有一个或多个取代基的烷基,其中所述一个或多个取代基各自包括单独地含有一个或多个不同于碳和氢的原子的单价部分(例如,卤素例如F)或者含有一个或多个不同于碳和氢的原子与碳原子(例如,氰基)和/或氢原子(例如,羟基或羧酸基)组合的单价部分。

[0188] “烯基”指的是作为烯烃的基团的单价基团,所述烯烃是具有至少一个碳-碳双键的烃。烯基可为直链的、支化的、环状的、或其组合,且典型地含有2-30个碳原子。在一些实施方式中,烯基含有2-20、2-14、2-10、4-10、4-8、2-8、2-6、或2-4个碳原子。示例性的烯基包括,但不限于,乙烯基、丙烯基和丁烯基。

[0189] “取代的烯基”指的是具有(i)一个或多个C-C双键和(ii)在其上具有一个或多个取代基的烯基,其中所述一个或多个取代基各自包括单独地含有一个或多个不同于碳和氢的原子的单价部分(例如,卤素例如F)或者含有一个或多个不同于碳和氢的原子与碳原子(例如,氰基)和/或氢原子(例如,羟基或羧酸基)组合的单价部分。

[0190] “炔基”指的是作为炔的基团的单价基团,所述炔为具有至少一个碳-碳三键的烃。炔基可为直链的、支化的、环状的、或其组合,且典型地含有2-30个碳原子。在一些实施方式中,炔基含有2-20、2-14、2-10、4-10、4-8、2-8、2-6、或2-4个碳原子。示例性的炔基包括,但不限于,乙炔基、丙炔基和丁炔基。

[0191] “取代的炔基”指的是具有(i)一个或多个C-C三键和(ii)在其上具有一个或多个取代基的炔基,其中所述一个或多个取代基各自包括单独地含有一个或多个不同于碳和氢的原子的单价部分(例如,卤素例如F)或含有一个或多个不同于碳和氢的原子与碳原子(例如,氰基)和/或氢原子(例如,羟基或羧酸基或甲硅烷基)组合的单价部分。

[0192] “环烷基”指的是作为如下的环结构的基团的单价基团:所述环结构由在所述环结构中的3个或更多个碳原子组成(即,在所述环结构中仅有碳原子且所述环结构的碳原子之一为所述基团)。

[0193] “取代的环烷基”指的是在其上具有一个或多个取代基的环烷基,其中所述一个或多个取代基各自包括含有一个或多个原子的单价部分(例如,卤素例如F、烷基、氰基、羟基、或羧酸基)。

[0194] “环烷基亚烷基”指的是作为如下的环结构的单价基团:所述环结构由在所述环结构中的3个或更多个碳原子组成(即,在所述环中仅有碳原子),其中所述环结构连接到无环的烷基(典型地,1-3个碳原子,更典型地,1个碳原子)且所述无环的烷基的碳原子之一为所述基团。“取代的环烷基亚烷基”指的是在其上具有一个或多个取代基的环烷基亚烷基,其中所述一个或多个取代基各自包括含有一个或多个原子的单价部分(例如,卤素例如F、烷基、氰基、羟基、或羧酸基)。

[0195] “芳基”指的是作为芳族碳环化合物的基团的单价基团。芳基可具有一个芳族环或可包括连接或稠合到芳族环的最高达5个碳环结构。另外的环结构可为芳族的、非芳族的、

或其组合。优选的芳基的实例包括,但不限于,苯基、2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、联苯基、4-苯氧基苯基、4-氟苯基、3-甲酯基苯基、4-甲酯基苯基、三联苯基(terphenyl)、蒽基、萘基、蒾基、蒽醌基、菲基、蒽基、茈基、茈基、和茈基。

[0196] “取代的芳基”指的是在环结构上具有一个或多个取代基的芳基,其中所述一个或多个取代基各自包括含有一个或多个原子的单价部分(例如,卤素例如F、烷基、氰基、羟基、或羧酸基)。

[0197] “芳基亚烷基”指的是作为如下的芳族环结构的单价基团,所述芳族环结构由在所述环结构中的6-10个碳原子组成(即,在所述环结构中仅有碳原子),其中所述芳族环结构连接到具有一个或多个碳原子(典型地,1-3个碳原子、更典型地1个碳原子)的无环的烷基,且所述无环的烷基的碳之一为所述基团。

[0198] “取代的芳基亚烷基”指的是在其上具有一个或多个取代基的芳基亚烷基,其中所述一个或多个取代基各自包括含有一个或多个原子的单价部分(例如,卤素例如F、烷基、氰基、羟基、或羧酸基)。

[0199] “乙酰基”指的是具有式 $-C(=O)CH_3$ 的单价基团。

[0200] “杂环”指的是这样的饱和的、部分饱和的或不饱和的环结构:其在环结构中包含O、N、S和Se的至少一个。

[0201] “取代的杂环”指的是具有键合到环结构的一个或多个成员的一个或多个取代基的杂环,其中所述一个或多个取代基各自包括含有一个或多个原子的单价部分(例如,卤素例如F、烷基、氰基、羟基、或羧酸基)。

[0202] “碳环”指的是这样的饱和的、部分饱和的或不饱和的环结构:其在环结构中仅包含碳。

[0203] “取代的碳环”指的是具有键合到环结构的一个或多个成员的一个或多个取代基的碳环,其中所述一个或多个取代基各自包括含有一个或多个原子的单价部分(例如,卤素例如F、烷基、氰基、羟基、或羧酸基)。

[0204] “醚基”指的是 $-R_a-O-R_b$ 基团,其中 R_a 为支化或未支化的亚烷基、亚芳基、亚烷基芳基或亚芳烷基,且 R_b 为支化或未支化的烷基、芳基、烷基芳基或芳烷基。

[0205] “取代的醚基”指的是在其上具有一个或多个取代基的醚基,其中所述一个或多个取代基各自包括单独地含有一个或多个不同于碳和氢的原子的单价部分(例如,卤素例如F)或者含有一个或多个不同于碳和氢的原子与碳原子(例如,氰基)和/或氢原子(例如,羟基或羧酸基)组合的单价部分。

[0206] 除非另外定义,“取代基”或“任选的取代基”优选选自卤素(I、Br、Cl、F)、CN、NO₂、NH₂、-COOH和OH。

附图说明

[0207] 图1为顶接触/底栅有机薄膜晶体管(OTFT)的图

[0208] 图2为底接触/底栅OTFT的图

[0209] 图3为顶接触/顶栅OTFT的图

[0210] 图4为底接触/顶栅OTFT的图

[0211] 标记-A:基底;B:栅电极;C:介电层;D:半导体层;E:源电极;F:栅电极

[0212] 图5:使用作为配制物(1)描述的1,4,8,11-四甲基双-三乙基甲硅烷基乙炔基并五苯和PAHC(1)的TG 10微米沟道长度和500微米沟道宽度OTFT的转移特性。漏电压为-2V。

[0213] 图6:使用作为配制物(1)描述的1,4,8,11-四甲基双-三乙基甲硅烷基乙炔基并五苯和PAHC(1)的TG 30微米沟道长度、500微米沟道宽度OTFT的转移特性。漏电压为-2V。

[0214] 图7:使用作为配制物(3)描述的1,4,8,11-四甲基双-三乙基甲硅烷基乙炔基并五苯和PAHC(3)的TG 30微米沟道长度、500微米沟道宽度OTFT的转移特性。漏电压为-2V。

[0215] 本发明的实施例

[0216] 本发明的下列实施例仅是示例性的且不应被视为限制本发明的范围。

[0217] 聚合物粘结剂的电容的测量

[0218] 将聚合物粘结剂用萘满稀释以降低其粘度和使得当对于1000-2000rpm的旋转速度范围进行旋涂时可获得~1微米的膜厚度。在经ITO涂覆的和经清洁的1×1英寸玻璃基底之上将聚合物粘结剂溶液以500rpm旋涂10秒,随后以1500rpm旋涂30秒。

[0219] 为了清洁经ITO涂覆的基底,将它们浸没在3%的DECon 90溶液中并置于超声波浴(水温>65℃)中,用去离子水洗涤,浸没在去离子水中并置于超声波浴(水温>65℃)中,再次用去离子水洗涤,浸没在异丙醇中并然后置于超声波浴(水温>65℃)中,然后旋转干燥。

[0220] 在聚合物粘结剂的沉积之后,将基底在热板上在120℃退火5分钟。

[0221] 然后将基底用电容荫罩覆盖,并通过使用热沉积方法蒸发金而沉积顶部电极。为了确定聚合物粘结剂层的精确厚度,使用Dektak 3030轮廓曲线仪(可得自Veeco, Plainview NY)在三个不同的位置处测量厚度并求平均值;这些值随后用于计算聚合物粘结剂的介电常数。

[0222] 然后使用阻抗分析仪Agilent 43961A和探针台实施电容测量。为了改善ITO背电极和外部的探针电极之间的电接触,施加导电银糊。将被测量的样品放置于金属板上的金属盒子中以确保来自外部环境的最小影响。

[0223] 在获得各组测量结果之前,使用43961A Impedance Test Kit对分析仪进行校准,因为实施补偿路线以对分析仪和测试夹具的内部电容进行计算(account for)。测量校准是使用开路和短路实施的;使用下列方程计算介电常数:

[0224] $C = \epsilon \times \epsilon_0 \times (A/d)$ 。

[0225] 其中C为电容(法拉第),A为面积(m²),d为涂层厚度(m), ϵ 为介电常数(电容率),且 ϵ_0 为自由空间的电容率且取作 8.8854×10^{-12} F/m。

[0226] 作为参比样品,测试具有1μm厚度的聚苯乙烯样品(Mw~350,000)。在10,000Hz下聚苯乙烯参比物的经测量和计算的介电常数为 $\epsilon = 2.55$,其与所报道的值($\epsilon \sim 2.5$)良好地相符,参见J.R.Wunsch,Polystyrene-Synthesis,Production and Applications,Rapra Review Reports,2000,Volume 10,No.4,page 32。

[0227] OTFT制造方法

[0228] 如下使基底(玻璃或聚合物基底例如PEN)图案化有Au源漏电极:通过经由荫罩的热蒸发方法或者通过光刻法(在Au的沉积之前在基底上沉积Cr或Ti的粘附层)。Au电极可任选地使用O₂等离子体清洁方法进行清洁。然后通过旋涂施加有机半导体在粘结剂中的溶液(用该溶液淹没(flood)样品,然后将基底以500rpm旋转5秒,然后以1500rpm旋转1分钟)。然后将经涂覆的基底在热台上在空气中干燥。然后将介电材料,例如溶解在FC-43中的3重

量%PTFE-AF 1600(Sigma-Aldrich cat#469610))通过旋涂施加到基底(将样品淹没,然后以500rpm旋转5秒,然后以1500rpm旋转30秒)。然后将基底在热台上在空气中干燥(100℃1分钟)。然后通过经由荫罩的蒸发在沟道区域上方限定栅电极(Au)。

[0229] 对于粘结剂的OTFT的迁移率通过放置在与Keithley SCS 4200半导体分析仪连接的手动探针台上进行表征。源漏电压(V_{DS})设置在-2V(线性)或-40V(饱和)且栅电压(V_G)从+20V扫描到-60V。测量漏电流并由跨导计算迁移率。

[0230] 对于配制物的OTFT的迁移率通过放置在与Keithley SCS 4200半导体分析仪连接的半自动探针台上进行表征。源漏电压设置在-2V且栅电压从+20V扫描到-40V。测量漏电流并由跨导计算迁移率。

[0231] 在线性状况(regime)中,当 $|V_G| > |V_{DS}|$ 时,源-漏电流随着 V_G 线性地改变。因此,场效应迁移率(μ)可由通过方程1(其中 C_i 为每单位面积的电容, W 为沟道宽度且 L 为沟道长度)给出的 I_{DS} 对 V_G 的梯度(S)计算:

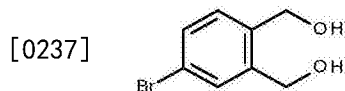
$$[0232] \quad S = \frac{\mu W C_i V_{DS}}{L} \quad \text{方程 1}$$

[0233] 在饱和状况中,通过找到 $I_{DS}^{1/2}$ 对 V_G 的斜率并对迁移率进行求解(方程2)而确定迁移率

$$[0234] \quad I_{DS} \approx \frac{W C_i \mu (V_{GS} - V_T)^2}{2L} \quad \text{方程 2}$$

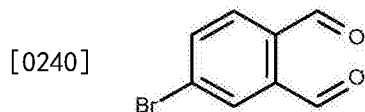
[0235] 下列实施例意图解释本发明而不限制它。这里描述的方法、结构和性质也可应用于在本发明中要求保护但未在实施例中明确描述的材料。

[0236] 化合物(1):4-溴苯-1,2-二甲醇的制备



[0238] 将氢化锂铝(Sigma-Aldrich 593702,在THF中的2M溶液,100mL,200mmol)在THF(Sigma-Aldrich 401757,300mL)中的溶液在冰水浴中冷却。在4小时期间滴加4-溴邻苯二甲酸酐(Fluorochem 009065,45.40g,200mmol)在THF(200mL)中的溶液。然后容许反应混合物搅拌6小时。然后移除冰水浴并容许混合物温热至室温过夜。然后将混合物在冰水浴中冷却。滴加水(7.6mL)。然后滴加15%NaOH溶液(7.6mL)。添加进一步量的水(22.8mL)。移除冰水浴并容许反应混合物搅拌1小时。然后将混合物过滤并将滤饼用THF(3×200mL)洗涤。将滤液合并、通过 $MgSO_4$ 干燥、过滤并浓缩以给出浅黄色的油,其在静置时凝固(31.48g)。粗制产物通过从二氯甲烷的结晶纯化以给出作为无色固体的产物(1)(23.50g,108mmol,54%)。 1H NMR(600MHz,DMSO- d_6)10.52(1H,s),10.46(1H,s),8.11-8.10(1H,m),7.92-7.84(2H,m)。

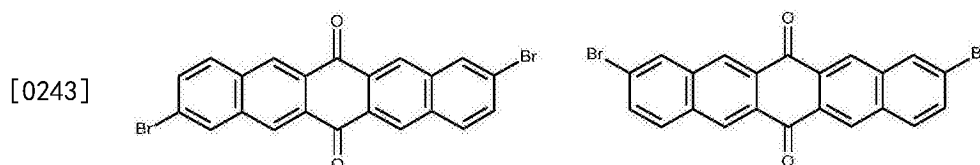
[0239] 化合物(2):4-溴-1,2-苯二甲醛的制备



[0241] 将在二氯甲烷(200mL)中的草酰氯(Sigma-Aldrich 08801,24.0g,176mmol)在-78摄氏度搅拌。在60分钟期间滴加二甲亚砜(29.92g,384mmol)和二氯甲烷(50mL)的混合物。

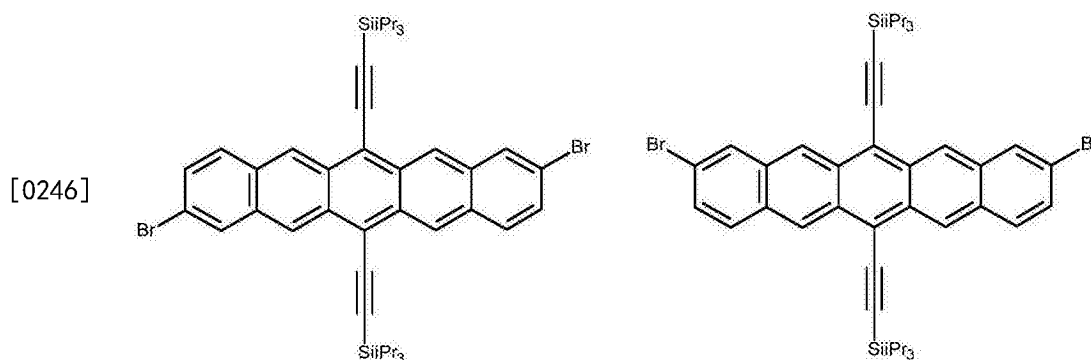
在30分钟期间滴加4-溴苯-1,2-二甲醇(1)(17.36g,80.0mmol)在二氯甲烷(10mL)和二甲亚砜(10mL)中的溶液。将反应混合物搅拌30分钟。在80分钟期间添加三乙胺(Sigma-Aldrich T0886,200mL,1438mmol)。然后在搅拌下容许反应混合物温热至室温过夜。然后添加水(400mL)。将有机层分离并将水层用二氯甲烷(2×200mL)萃取。将有机层合并,通过MgSO₄干燥,过滤并在真空中浓缩以给出浅橙色固体(19.12g)。材料通过干柱层析法(梯度洗脱:庚烷:10%乙酸乙酯:庚烷)纯化以给出作为浅棕色固体的产物(2)(14.98g,70.3mmol,88%)。¹H NMR(600MHz,CDCl₃)10.52(1H,s),10.46(1H,s),8.11-8.10(1H,m),7.92-7.84(2H,m)。

[0242] 化合物(3):2,9-二溴-6,13-并五苯二酮/2,10-二溴-6,13-并五苯二酮



[0244] 将4-溴-1,2-苯二甲醛(2)(14.87g,698mmol,2eq)和1,4-环己烷二酮(Aldrich 125423,3.91g,349mmol,1eq)装到2L圆底烧瓶中。添加甲基化酒精(740.P.,Fisher 11482874,1000mL)并将混合物在室温下搅拌。然后添加5%氢氧化钠溶液(22.0mL,275mmol)。迅速地形成咖啡色沉淀物。然后将反应混合物加热至60摄氏度并将混合物在60摄氏度搅拌1小时。然后将混合物冷却至~18摄氏度。通过在抽吸下过滤而收集固体。顺序地用水(200mL)、甲基化酒精(740.P.,400mL)和二乙醚(400mL)洗涤滤饼。然后将固体在真空烘箱中干燥以给出作为橙色/棕色固体的产物(3)(13.56g,82%)。MS(ASAP)m/z 466(M⁺,100%)。

[0245] 化合物(4):2,9-二溴-6,13-双(三异丙基甲硅烷基乙炔)并五苯二酮-2,10-二溴-6,13-双(三异丙基甲硅烷基乙炔)并五苯

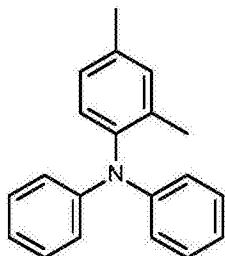


[0247] 在室温下将三异丙基甲硅烷基乙炔(Fluorochem S18000,22.5g,100mmol,6.2eq)滴加到氯化异丙基镁(在THF中2M,Aldrich 230111,50.25mL,100mmol,6.2eq)在THF(Sigma-Aldrich 401757,150mL)中的溶液中。然后将溶液加热至60摄氏度并在该温度下搅拌45分钟。然后将混合物冷却至20摄氏度。然后添加2,9-二溴-6,13-并五苯二酮/2,10-二溴-6,13-并五苯二酮(3)(7.50g,16.1mmol,1eq)并将反应混合物加热至60摄氏度且搅拌过夜。然后将反应混合物冷却至20摄氏度。滴加氯化锡(II)二水合物(Sigma-Aldrich 208256,36.30g)在10%HCl(165mL)中的溶液。然后将反应混合物加热至50摄氏度并搅拌1小时。然后将反应混合物冷却至<10摄氏度并通过过滤收集固体。将滤饼用丙酮(2×100mL)洗涤以给出灰色固体(6.58g)。该固体然后通过急骤柱层析法(梯度洗脱:庚烷;10%-50%

DCM:庚烷)纯化以给出两批(crop);然后将第一批溶解在DCM(50mL)中,添加丙酮(200mL)并通过过滤收集产物(4)(2.15g)。第二批通过急骤柱层析法和如以上所述的沉淀纯化以给出作为蓝色固体的产物(4)(1.70g;总质量=3.85g,4.27mmol,27%)。¹H NMR(500MHz,CDCl₃) 9.26(2H,s),9.25(2H,s),9.19(2H,s),9.17(2H,s),8.13(4H,s),7.83(4H,d,J=9.1Hz),7.45(4H,d,J=9.1Hz),1.46-1.35(8H,m)。

[0248] 化合物(5):N,N-二苯基-2,4-二甲基苯基胺的制备

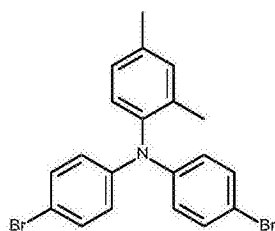
[0249]



[0250] 将二苯胺(Sigma-Aldrich 242586,36.50g,216mmol,1eq)、4-碘-间二甲苯(Fluorochem 001771,100.11g,431mmol,2eq)、1,10-菲咯啉(Sigma-Aldrich 131377,7.77g,43.1mmol,0.2eq)和邻二甲苯(Sigma-Aldrich 95662,150mL)装到圆底烧瓶中。将反应混合物加热至120摄氏度。在1小时之后,添加氯化铜(I)(Sigma-Aldrich 212946,4.27g,43.1mmol,0.2eq)和KOH(Sigma-Aldrich 484016,96.82g,1726mmol,4eq)并将反应混合物加热至160摄氏度且搅拌过夜。容许混合物冷却并添加DCM(200mL)。然后将混合物通过硅藻土垫过滤。向滤液添加水(200mL),将层分离且将有机相用水(200mL)洗涤。将水相用DCM(200mL)反萃取并将合并的有机萃取物通过MgSO₄干燥、过滤且在真空中浓缩以给出粘性的咖啡色-黑色的油(72.43g)。粗制产物通过干柱层析法(洗脱液:庚烷)(55.10g)、随后从甲醇的重结晶而纯化以给出作为无色结晶固体的产物(5)(45.56g,84%)。¹H NMR(500MHz,CDCl₃) 7.25-6.88(13H,m),2.35(3H,s),2.02(3H,s)。

[0251] 化合物(6):N,N-双(4-溴苯基)-2,4-二甲基苯基胺的制备

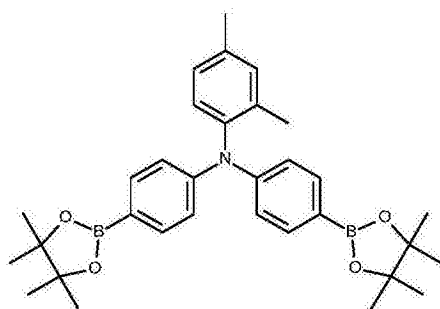
[0252]



[0253] 将N,N-二苯基-2,4-二甲基苯基胺(40.00g,146mmol,1eq)在DMF(200mL)中的溶液冷却至-60摄氏度。在30分钟期间添加N-溴代琥珀酰亚胺(Sigma-Aldrich B81255,52.08g,293mmol,2eq)在DMF(260mL)中的溶液,然后容许混合物温热至室温。在2小时之后,将反应混合物倒入水(2.4L)中。将混合物用庚烷(4×800mL)萃取,将有机萃取物通过MgSO₄干燥、过滤并在真空中浓缩以给出无色固体(61.92g)。将产物从甲醇/丙酮(1:1混合物)重结晶以给出作为无色结晶固体的产物(6)(57.13g,91%)。¹H NMR(500MHz,CDCl₃) 7.28(4H,d,J=8.8Hz),7.07-6.95(3H,m),6.82(4H,d,J=8.8Hz),2.34(3H,s),1.98(3H,s)。

[0254] 化合物(7):N,N-双[4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷-2-基)苯基]-2,4-二甲基苯基胺的制备

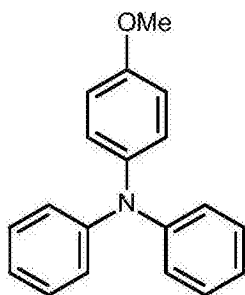
[0255]



[0256] 将在氮气下的被搅拌的N,N-双(4-溴苯基)-2,4-二甲基苯基胺(6)(10.00g, 23.2mmol, 1eq)在THF(Sigma-Aldrich 401757, 40mL)中的溶液冷却至-65摄氏度。滴加正丁基锂(Acros 10181852, 在己烷中的2.5M溶液, 22.3mL, 55.7mmol, 2.4eq), 然后搅拌反应混合物1小时。滴加2-异丙氧基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷(Sigma-Aldrich 417149, 11.22g, 60.3mmol, 2.6eq)。然后容许反应混合物温热至室温过夜。添加水(60mL)并搅拌混合物20分钟。然后将混合物用二氯甲烷(3×60mL)萃取。将合并的有机萃取物通过MgSO₄干燥, 过滤并在真空中浓缩以给出黄色泡沫(11.27g)。产物然后通过干柱层析法(梯度洗脱: 5%-10% EtOAc: 庚烷)纯化以给出无色固体(6.65g)。这从MeCN/THF重结晶以给出作为无色结晶固体的产物(7)(6.14g, 11.7mmol, 50%)。¹H NMR(500MHz, CDCl₃) 7.63(4H, d, J = 8.3Hz), 7.06-6.99(3H, m), 6.96(4H, d, J = 8.3Hz), 2.34(3H, s), 1.96(3H, s), 1.32(24H, s)。MS(ASAP)m/z 525(M⁺, 100%)。

[0257] 化合物(8): N,N-二苯基-4-甲氧基苯基胺的制备

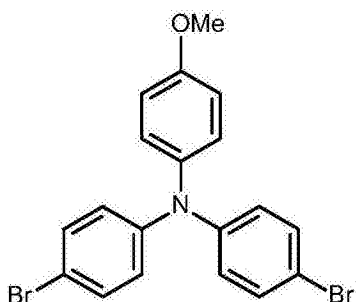
[0258]



[0259] 将二苯胺(Sigma-Aldrich 242586, 36.50g, 216mmol, 1eq)、4-碘苯甲醚(Sigma-Aldrich 17608, 100.96g, 431mmol, 2eq)、1,10-菲咯啉(Sigma-Aldrich 131377, 7.77g, 43.1mmol, 0.2eq)和二甲苯(150mL)装到圆底烧瓶中。将反应混合物加热至120摄氏度。在1小时之后, 添加氯化铜(I)(Sigma-Aldrich 212946, 4.27g, 43.1mmol, 0.2eq)和KOH(Sigma-Aldrich 484016, 96.82g, 1726mmol, 4eq)并将反应混合物加热至160摄氏度且搅拌过夜。容许混合物冷却, 然后添加水(250mL)和DCM(200mL)。然后将混合物通过硅藻土垫过滤。将混合物分离和并将有机相用水(200mL)洗涤。将水相用DCM(200mL)反萃取并将合并的有机萃取物通过MgSO₄干燥、过滤且在真空中浓缩以给出粘性的咖啡色-黑色的油(80.20g)。粗制产物通过干柱层析法(梯度洗脱: 庚烷, 5-10% DCM: 庚烷)、随后从甲醇的重结晶而纯化以给出作为无色结晶固体的产物(8)(52.60g, 89%)。¹H NMR(500MHz, CDCl₃) 7.25-6.82(14H, m), 3.81(3H, s, OCH₃)。

[0260] 化合物(9): N,N-双(4-溴苯基)-4-甲氧基苯基胺的制备

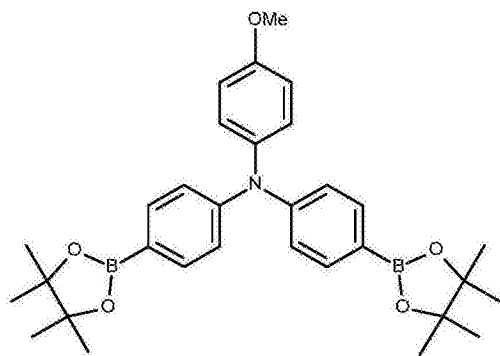
[0261]



[0262] 将N,N-二苯基-4-甲氧基苯基胺(8)(40.00g,146mmol,1eq)在DMF(240mL)中的溶液冷却至-60摄氏度。在30分钟期间添加N-溴代琥珀酰亚胺(51.71g,291mmol,2eq)在DMF(260mL)中的溶液,然后容许混合物温热至室温。在2小时之后,将反应混合物倒入水(2.4L)中。将混合物用庚烷(4×800mL)萃取,将有机萃取物通过MgSO₄干燥,过滤并在真空中浓缩以给出棕色的油(65.12g)。产物通过干柱层析法(洗脱液:庚烷)纯化以给出作为无色固体的产物(52.36g,52%)。¹H NMR(500MHz,CDCl₃)7.30(4H,d,J=8.7Hz),7.02(2H,d,J=8.7Hz),6.8(4H,d,J=8.7Hz),6.84(2H,d,J=8.7Hz),3.80(3H,s,0CH₃)。

[0263] 化合物(10):N,N-双[4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷-2-基)苯基]-4-苯基胺的制备

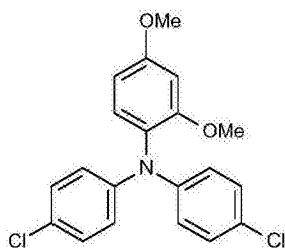
[0264]



[0265] 将在氮气下的被搅拌的N,N-双(4-溴苯基)-4-甲氧基苯基胺(9)(15.00g,34.6mmol,1eq)在THF(Sigma-Aldrich 401757,60mL)中的溶液冷却至-65摄氏度。滴加正丁基锂(Acros 213358000,在己烷中的2.5M溶液,33.2mL,2.4eq),然后将反应混合物搅拌1小时。滴加2-异丙氧基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷(Sigma-Aldrich 417149,16.75g,90.0mmol,2.6eq)。然后容许反应混合物温热至室温过夜。添加水(90mL)并将混合物搅拌20分钟。然后将混合物用二氯甲烷(5×90mL)萃取。将合并的有机萃取物通过MgSO₄干燥,过滤并在真空中浓缩以给出黄色泡沫(16.01g)。产物然后通过干柱层析法(梯度洗脱5%-15%EtOAc:庚烷)纯化以给出作为无色固体的产物(7.31g,13.9mmol,40%)。¹H NMR(500MHz,CDCl₃)7.66(4H,d,J=6.8Hz),7.06(2H,d,J=8.9Hz),7.02(4H,d,J=6.8Hz),3.81(3H,s,0CH₃),1.33(24H,s)。

[0266] 化合物(11):双(N-4-氯苯基)-2,4-二甲氧基苯基胺的制备

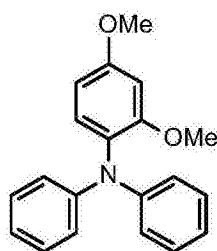
[0267]



[0268] 将2,4-二甲氧基苯胺(TCI Europe D1982, 60.00g, 391mmol)、1-氯-4-碘苯(233.51g, 979mmol)、无水碳酸钾(194.89g, 1410mmol)、铜粉(71.48g, 1.12mmol)、18-冠-6醚(25.88g, 97.9mmol)和无水o-DCB(100mL)的混合物装到安装有迪安-斯塔克分水器、温度计、高架(overhead)搅拌器和水冷凝器的700mL凸缘烧瓶(flange flask)中,并用氮气冲洗10分钟。将混合物加热至170摄氏度。在3小时之后,容许混合物冷却至室温,添加DCM(500mL)并将混合物通过GF/A滤纸过滤。将滤饼用DCM(200mL)洗涤。将合并的滤液用水(250mL×2)洗涤并将合并的水层用DCM(200mL×2)反萃取。将有机层合并,通过MgSO₄干燥(30分钟)并过滤。将滤饼用进一步的DCM(150mL×2)洗涤并将合并的滤液在真空中浓缩以给出棕色的半固体(181.11g)。将粗制产物干加载到硅胶上并通过干急骤柱层析法(梯度洗脱:庚烷-15%DCM:庚烷)纯化以给出无色固体(72.95g)。将产物从庚烷重结晶以给出无色结晶固体(11)(62.89g, 43%)。¹H NMR(500MHz)7.13(2H, d, J=8.8Hz), 7.06(2H, d, J=9.0Hz), 6.89(2H, d, J=8.8Hz), 6.54(1H, d, J=2.5Hz), 6.49(2H, m), 3.83(3H, s), 3.65(3H, s)。

[0269] 化合物(12):N,N-二苯基-2,4-二甲氧基苯基胺的制备

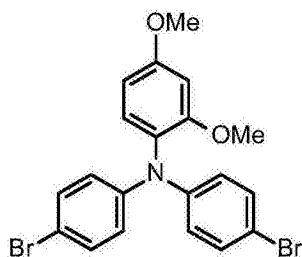
[0270]



[0271] 将N,N-双(4-氯苯基)-2,4-二甲氧基苯基胺(10.0g, 26.7mmol, 1eq)在甲苯(100mL)中的溶液在室温下在N₂下搅拌。添加甲酸铵(Sigma-Aldrich 156264, 20g, 317mmol)和在活性炭上的10%Pd(Sigma-Aldrich 75993, 50%的水含量, 5.0g)并将混合物加热至65摄氏度过夜。添加另外部分的甲酸铵(30g, 476mmol)和在C上的10%Pd(5g)并将混合物在65摄氏度搅拌2小时。容许反应混合物冷却,然后使用布氏漏斗在抽吸下过滤(Whatman GF/F过滤料)。然后将滤液用水洗涤。然后将有机层通过MgSO₄干燥,过滤并浓缩以给出作为无色固体的产物(12)(8.16g, 100%)。¹H NMR(500MHz, CDCl₃)7.20-6.90(10H, m), 6.55-6.48(3H, m), 3.83(3H, s), 3.65(3H, s)。

[0272] 化合物(13):N,N-双(4-溴苯基)-2,4-二甲氧基苯基胺的制备

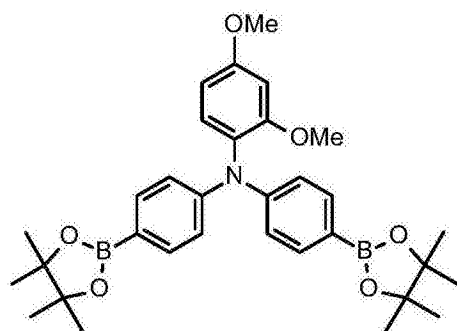
[0273]



[0274] 将N,N-二苯基-2,4-二甲氧基苯基胺(12)(8.00g,26.2mmol,1eq)在DMF(Sigma-Aldrich 227056,140mL)中的溶液在-60摄氏度在N₂下搅拌。滴加N-溴代琥珀酰亚胺(Sigma-Aldrich B81255,9.50g,53.4mmol,2eq)的溶液。然后容许混合物温热至室温。在2小时之后,然后将反应混合物倒入被搅拌的水(1L)和庚烷(500mL)的混合物中。将有机层分离并将水相用庚烷(3×500mL)洗涤。将庚烷萃取物用水(500mL)洗涤,通过MgSO₄干燥,过滤并在真空中浓缩以给出红橙色固体(9.40g)。产物通过干柱层析法(梯度洗脱:庚烷;5%-20%DCM:庚烷)纯化以给出作为无色固体的产物(9.28g,76%)。¹H NMR(300MHz,CDCl₃)7.28(4H,d,J=6.0Hz),7.06-7.04(1H,m),6.86(4H,d,J=6.0Hz),6.55-6.48(2H,m),3.85(3H,s),3.66(3H,s)。

[0275] 化合物(14):N,N-双[4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷-2-基)苯基]-2,4-甲氧基苯基胺的制备

[0276]



[0277] 将在N₂下的N,N-双(4-溴苯基)-2,4-二甲氧基苯基胺(13)(6.00g,13.0mmol,1eq)在THF(Sigma-Aldrich 401757,30mL)中的溶液冷却至-70摄氏度。滴加正丁基锂(Acros 213358000,在己烷中2.5M,14.1mL,35.3mmol,2.7eq)并将混合物搅拌1小时。滴加2-异丙氧基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷(Sigma-Aldrich 417149,6.80g,36.5mmol,2.8eq)。然后在搅拌下容许反应混合物温热至室温过夜。然后添加水(40mL),将有机层分离并将水层用DCM(5×40mL)萃取。将合并的有机萃取物通过MgSO₄干燥,过滤并在真空中浓缩以给出黄色的油(7.30g)。产物通过干柱层析法(梯度洗脱:庚烷;5%-15%EtOAc:庚烷)纯化以给出作为无色固体的产物(14)(2.81g,5.0mmol,39%)。¹H NMR(300MHz,CDCl₃)7.63(4H,d,J=8.6Hz),7.07-7.04(1H,m),6.97(4H,d,J=8.6Hz),6.54-6.46(2H,m),3.82(3H,s),3.60(3H,s)。

[0278] PAHC共聚物(1):TIPS并五苯-2,4-二甲基三芳基胺共聚物的制备

[0279] 将2,9-二溴-6,13-双(三异丙基甲硅烷基乙炔)并五苯二酮/2,10-二溴-6,13-双(三异丙基甲硅烷基乙炔)并五苯(4)(0.39g,0.49mmol,0.5eq)、N,N-双(4-溴苯基)-2,4-二甲基苯基胺(6)(0.21g,0.49mmol,0.5eq)、N,N-双[4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷-2-基)苯基]-2,4-二甲基苯基胺(7)(0.52g,0.98mmol,1eq)、四(三苯基膦)合钯(0)

(Acros 12065360, 0.034g, 0.03mmol, 0.03eq), 2M K_2CO_3 (2.9mL, 5.88mmol, 6eq) 和 Aliquat®336 (Sigma-Aldrich 205613, 6滴) 在甲苯 (42mL) 中的混合物通过如下脱气: 使氮气流通过溶液 30 分钟。然后将混合物加热至回流。在 1 小时之后, HPLC 证实低聚物的存在。容许反应混合物冷却至 50 摄氏度。在搅拌下将反应混合物倒入 MeOH (135mL) 中。在 30 分钟之后, 通过使用布氏漏斗在抽吸下过滤而收集沉淀的固体以给出棕色粉末 (1.20g)。将固体通过急骤柱层析法 (洗脱液: 甲苯) 纯化。将含有产物的级分在真空中浓缩以给出深紫色固体 (0.45g)。将固体在甲醇 (5mL) 中调成浆并通过使用布氏漏斗在抽吸下过滤而收集固体。然后将固体在真空烘箱中干燥以给出作为深紫色固体的产物 (0.32g) (75% 2,4-二甲基三芳基胺: 25% TIPS 并五苯), 其被表征如下: GPC $M_n = 5033$ 道尔顿, $N_{av} = 14$ 。

[0280] TIPS 并五苯-2,4-二甲基三芳基胺共聚物 (1) 的电容率为 2.96。

[0281] (作为比较, 测量购自 High Force Research Ltd 的可商购得到的 2,4-二甲基聚三芳基胺 (2,4-二甲基聚三芳基胺聚合物的 High Force Research Ltd Code, PE3) 的电容率, 在我们的电容率测试中, 粘结剂 PE3 具有 2.98 的电容率)。

[0282] 配制物 1

[0283] 将 TIPS 并五苯-2,4-二甲基三芳基胺共聚物 PAHC (1) 和多并苯 1 (1,4,8,11-四甲基-6,13-双(三乙基甲硅烷基乙炔基)并五苯) (重量比 70:30) 以 1.7 重量% 的总固体物溶解在 1,2,3,4-四氢萘中。将这根据以上描述的方法涂覆作为 OTFT 中的有机半导体层。将配制物旋涂 (500rpm 5 秒, 然后 1500rpm 60 秒) 到图案化的 Au 源/漏电极 (用五氟苯硫醇在异丙醇中的 10mM 溶液处理的 50nm 厚的 Au) 上。将含氟聚合物电介质 Cytop (Asahi Chemical Co.) 旋涂在顶部上 (500rpm 5 秒, 然后 1500rpm 20 秒)。最后, 通过荫罩蒸发沉积 Au 栅电极。

[0284] 在沟道长度 $L = 4\mu m$ 下在 OTFT 中的迁移率为 $1.1 cm^2 V^{-1} s^{-1}$ (线性迁移率)。

[0285] 在沟道长度 $L = 30\mu m$ 下在 TFT 中的迁移率为 $2.2 cm^2 V^{-1} s^{-1}$ (线性迁移率)。

[0286] PAHC 共聚物 (2): TIPS 并五苯-4-甲氧基三芳基胺共聚物的制备

[0287] 将 2,9-二溴-6,13-双(三异丙基甲硅烷基乙炔)并五苯二酮/2,10-二溴-6,13-双(三异丙基甲硅烷基乙炔)并五苯 (4) (0.39g, 0.49mmol, 0.5eq)、N,N-双(4-溴苯基)-4-甲氧基苯基胺 (9) (0.21g, 0.49mmol, 0.5eq)、N,N-双[4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷-2-基)苯基]-4-甲氧基苯基胺 (10) (0.52g, 0.98mmol, 1eq)、四(三苯基膦)合钯 (0) (Acros 12065360, 0.034g, 0.03mmol, 0.03eq)、2M K_2CO_3 (2.9mL, 5.88mmol, 6eq) 和 Aliquat®336 (6滴) 在甲苯 (42mL) 中的混合物通过如下脱气: 使氮气流通过溶液 30 分钟。然后将混合物加热至回流。在 30 分钟之后, HPLC 证实低聚物的存在。容许反应混合物冷却至 50 摄氏度。在搅拌下将反应混合物倒入 MeOH (135mL) 中。在 30 分钟之后, 通过使用布氏漏斗在抽吸下过滤而收集沉淀的固体以给出棕色粉末 (0.67g)。将固体通过急骤柱层析法 (洗脱液: THF) 纯化。将含有产物的级分在真空中浓缩以给出深紫色固体 (0.67g)。将固体溶解在 THF (10mL) 中并倒入甲醇 (30mL) 中。通过使用布氏漏斗在抽吸下过滤而收集沉淀的固体。然后将所获得的固体在真空烘箱中干燥以给出作为深绿色粉末的产物 (0.59g) (75% 4-甲氧基三芳基胺: 25% TIPS 并五苯), 其被表征如下: GPC $M_n = 4680$ 道尔顿, $N_{av} = 13$ 。

[0288] TIPS 并五苯-4-甲氧基三芳基胺共聚物 (2) 的电容率为 3.26。

[0289] 配制物 2

[0290] 将 TIPS 并五苯-4-甲氧基三芳基胺共聚物 PAHC (2) 和多并苯 1 (1,4,8,11-四甲基-

6,13-双(三乙基甲硅烷基乙炔基)并五苯)(重量比70:30)以1.7重量%的总固体物溶解在1,2,3,4-四氢萘中。将这根据上述方法涂覆作为OTFT中的有机半导体层。将配制物旋涂(500rpm 5秒,然后1500rpm 60秒)到图案化的Au源/漏电极(用五氟苯硫醇在异丙醇中的10mM溶液处理的50nm厚的Au)上。将含氟聚合物电介质Cyttop(Asahi Chemical Co.)旋涂在顶部上(500rpm 5秒,然后1500rpm 20秒)。最后,通过荫罩蒸发沉积Au栅电极。

[0291] 在沟道长度 $L=30\mu\text{m}$ 下在OTFT中的迁移率为 $0.98\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (线性迁移率)。

[0292] PAHC共聚物(3):TIPS并五苯-2,4-二甲氧基三芳基胺共聚物的制备

[0293] 将2,9-二溴-6,13-双(三异丙基甲硅烷基乙炔)并五苯二酮/2,10-二溴-6,13-双(三异丙基甲硅烷基乙炔)并五苯(4)(0.43g,0.54mmol,0.5eq)、N,N-双(4-溴苯基)-2,4-二甲氧基苯基胺(13)(0.25g,0.54mmol,0.5eq)、N,N-双[4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷-2-基)苯基]-2,4-二甲氧基苯基胺(14)(0.60g,1.08mmol,1eq)、四(三苯基膦)合钯(0)(Acros 12065360,0.037g,0.03mmol,0.03eq)、2M K_2CO_3 (3.2mL,6.48mmol,6eq)和Aliquat®336(7滴)在甲苯(50mL)中的混合物通过如下脱气:使氮气流通过溶液30分钟。然后将混合物加热至回流。在30分钟之后,HPLC证实低聚物的存在。容许反应混合物冷却至50摄氏度。在搅拌下将反应混合物倒入MeOH(150mL)中。在30分钟之后,通过使用布氏漏斗在抽吸下过滤而收集沉淀的固体以给出棕色粉末(0.87g)。将固体通过急骤柱层析法(洗脱液:THF)纯化。将含有产物的级分在真空中浓缩以给出深紫色固体(0.73g)。将固体再次通过急骤柱层析法(洗脱液:THF)纯化。将含有产物的级分在真空中浓缩以给出深紫色固体(0.47g)。将固体溶解在THF(10mL)中并倒入甲醇(30mL)中。通过使用布氏漏斗在抽吸下过滤而收集沉淀的固体。然后将所获得的固体在真空烘箱中干燥以给出作为深绿色粉末的产物(0.45g)(75%2,4-二甲氧基三芳基胺:25%TIPS并五苯),其被表征如下:GPC $M_n=5079$ 道尔顿, $N_{av}=13$ 。

[0294] TIPS并五苯-4-甲氧基三芳基胺共聚物(3)的电容率为3.10。

[0295] 配制物3

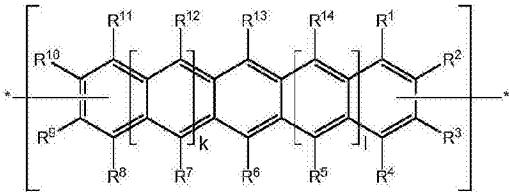
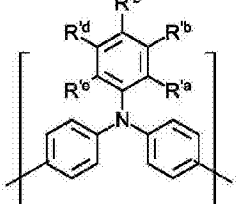
[0296] 将TIPS并五苯-2,4-二甲氧基三芳基胺共聚物PAHC(3)和多并苯1(1,4,8,11-四甲基-6,13-双(三乙基甲硅烷基乙炔基)并五苯)(重量比70:30)以1.7重量%的总固体物溶解在1,2,3,4-四氢萘中。将这根据上述方法涂覆作为OTFT中的有机半导体层。将配制物旋涂(500rpm 5秒,然后1500rpm 60秒)到图案化的Au源/漏电极(用五氟苯硫醇在异丙醇中的10mM溶液处理的50nm厚的Au)上。将含氟聚合物电介质Cyttop(Asahi Chemical Co.)旋涂在顶部上(500rpm 5秒,然后1500rpm 20秒)。最后,通过荫罩蒸发沉积Au栅电极。

[0297] 迁移率为 $0.7\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (线性迁移率,在沟道长度 $=10\mu\text{m}$ 下)。

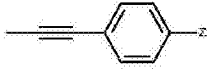
[0298] 在沟道长度 $=30\mu\text{m}$ 下在OTFT中的迁移率为 $1.4\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (线性迁移率)。

[0299] 根据本发明的特别优选的PAHC示于下表中:

[0300]

优选的 PAHC	
单体 A 	单体 B 
实例 1 $R^6=R^{13}$=三甲基甲硅烷基乙炔基; $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}$ 和 $R^{14}=H$; 和 R^3 和 R^9 为到另外的单体(A)或(B)单元的键	$R'^a, R'^b, R'^c, R'^d, R'^e=H$
实例 2 $R^6=R^{13}$=三异丙基甲硅烷基乙炔基	
实例 3 $R^6=R^{13}=\text{—}\equiv\text{—Si—}$	
实例 4 $R^6=R^{13}$=三异丙基甲硅烷基乙炔基; 和 $R^1, R^4, R^8, R^{11}=\text{C}_1\text{—C}_4$ 烷基(例如甲基)	
实例 5 $R^6=R^{13}$=三异丙基甲硅烷基乙炔基; 和	

[0301]

$R^1, R^4, R^8, R^{11} = C_1-C_4$ 烷氧基(例如甲氧基)	
实例 6 $R^6 = R^{13} =$ 三乙基甲硅烷基乙炔基	
实例 7 $R^6 = R^{13} =$  其中 Z = C_1-C_5 烷基/支化的烷基(例如甲基或异丙基)	
实例 1	$R^b, R^d, R^e = H$ R^a 和 $R^c = C_1-C_4$ 烷基
实例 2	
实例 3	
实例 4	
实例 5	
实例 6	
实例 7	
实例 1	$R^b, R^c, R^d, R^e = H$ $R^a = C_1-C_6$ 烷氧基 (i) $R^a =$ 甲氧基 (ii) $R^a =$ 乙氧基
实例 2	
实例 3	
实例 4	
实例 5	
实例 6	
实例 7	
实例 1	$R^a, R^b, R^d, R^e = H$ $R^c = C_1-C_6$ 烷氧基 (i) $R^c =$ 甲氧基 (ii) $R^c =$ 乙氧基
实例 2	
实例 3	
实例 4	
实例 5	
实例 6	
实例 7	
实例 1	$R^a, R^b, R^c, R^d = H$ $R^e = C_1-C_6$ 烷氧基
实例 2	

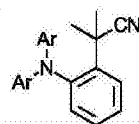
[0302]

实例 3	(i) R^e =甲氧基 (ii) R^e =乙氧基
实例 4	
实例 5	
实例 6	
实例 7	
实例 1	R^b 、 R^d 、 R^e =H
实例 2	$R^a=R^c=C_1-C_6$ 烷基
实例 3	(i) $R^a=R^c$ =甲氧基 (ii) $R^a=R^c$ =乙氧基
实例 4	
实例 5	
实例 6	
实例 7	
实例 1	R^b 、 R^d =H
实例 2	R^a 、 R^c 、 $R^e=C_1-C_6$ 烷基
实例 3	(i) R^a 、 R^c 、 R^e =甲氧基 (ii) R^a 、 R^c 、 R^e =乙氧基
实例 4	
实例 5	
实例 6	
实例 7	
实例 1	R^a 、 R^e =H
实例 2	R^b 、 R^c 、 $R^d=C_1-C_6$ 烷基
实例 3	(i) R^b 、 R^c 、 R^d =甲氧基 (ii) R^b 、 R^c 、 R^d =乙氧基
实例 4	
实例 5	
实例 6	
实例 7	
实例 1	R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e =H
实例 2	R^a =氰基(CN)
实例 3	
实例 4	

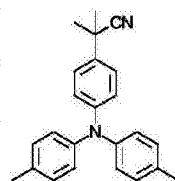
[0303]

实例 5	
实例 6	
实例 7	
实例 1	R^b 、 R^c 、 R^d 、 $R^e=H$
实例 2	
实例 3	
实例 4	
实例 5	
实例 6	
实例 7	
实例 1	R^a =异丙基氰基
实例 2	
实例 3	
实例 4	
实例 5	
实例 6	
实例 7	
实例 1	R^a 、 R^b 、 R^d 、 $R^e=H$
实例 2	
实例 3	
实例 4	
实例 5	
实例 6	
实例 7	

单体 B:



单体 B:



[0304] 在所述表中具体说明的有机半导体化合物是特别优选的,因为它们将(粘结剂的)高电荷传输迁移率的有利性质和与温和的、非氯化溶剂更相容的极性组合,这对于在大面积印刷中的使用将是合乎需要的。另外,由于这些化合物是更加极性的,一旦沉积作为OSC层、或者替代地作为OSC层中的组分,预期它们对于被用于有机栅绝缘体(OGI)例如Cyt_{top}的疏水溶剂再溶解是有抵抗力的。而且,预期极性粘结剂对于顶栅和底栅OTFT两者、特别是对于底栅OTFT是有用的。

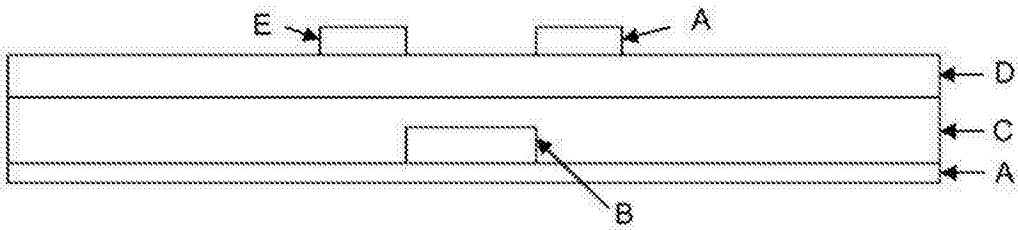


图1

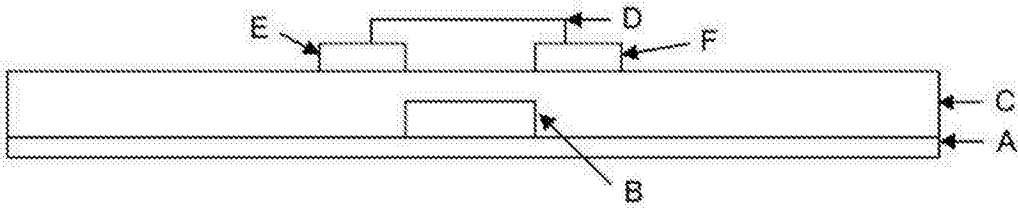


图2

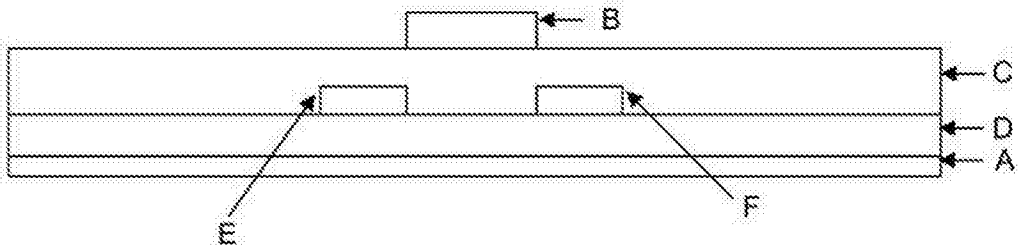


图3

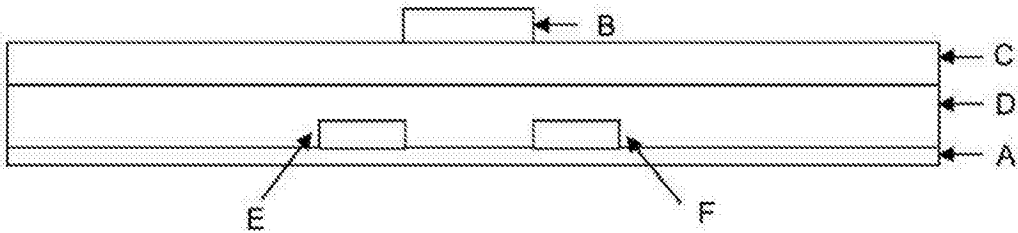


图4

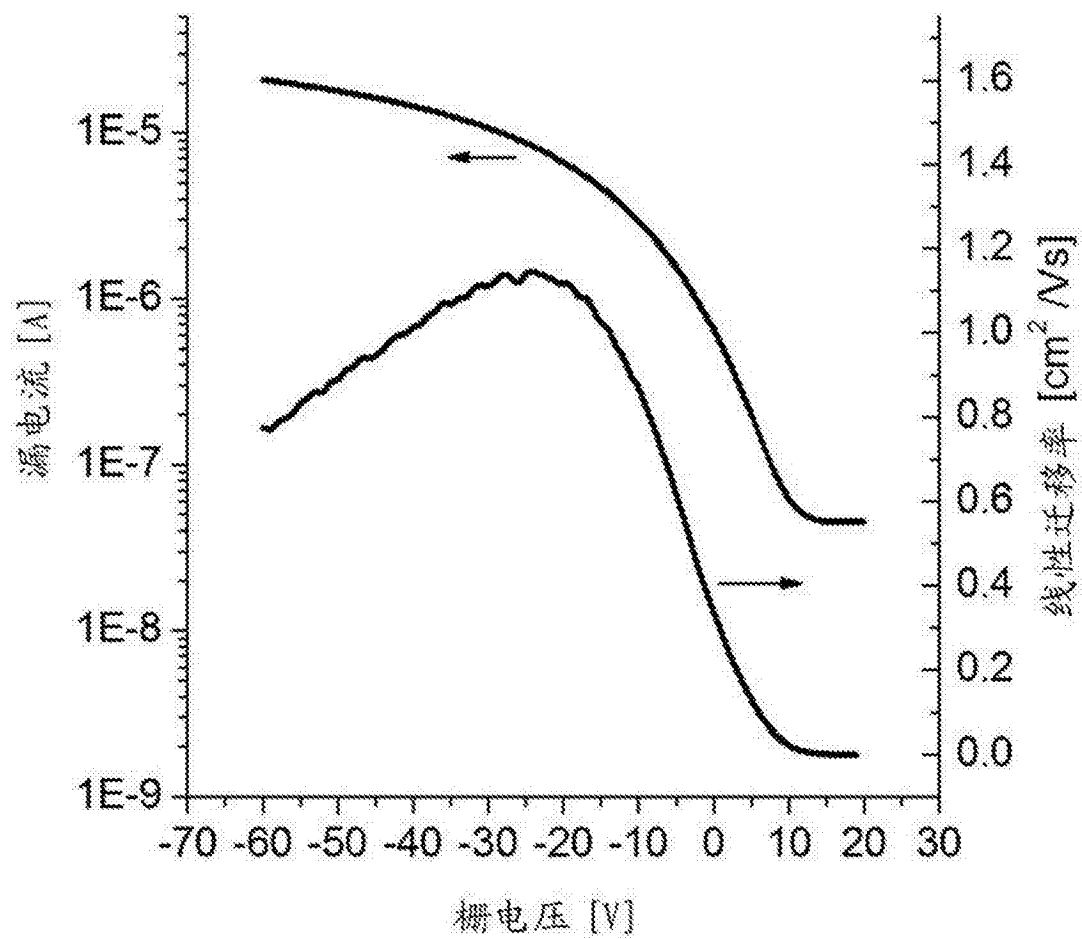


图5

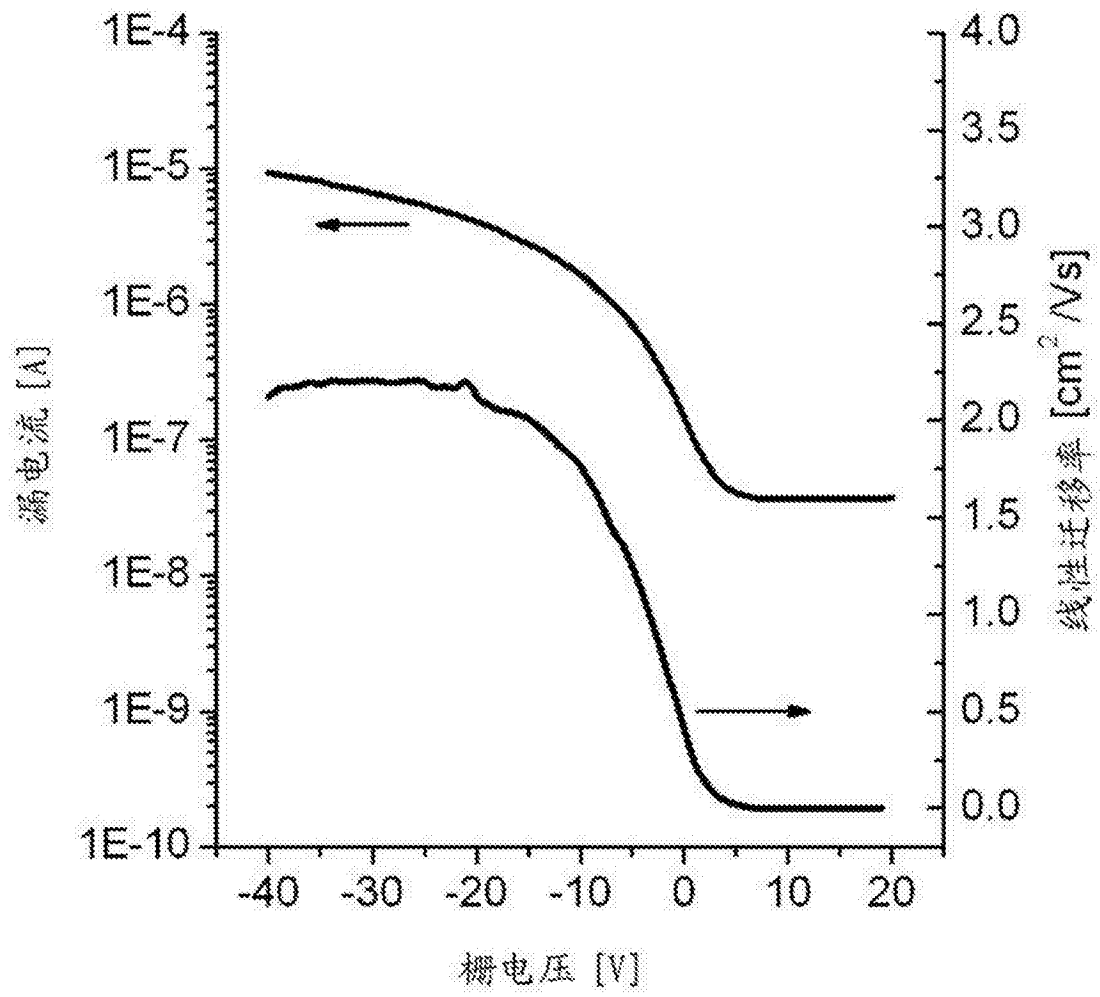


图6

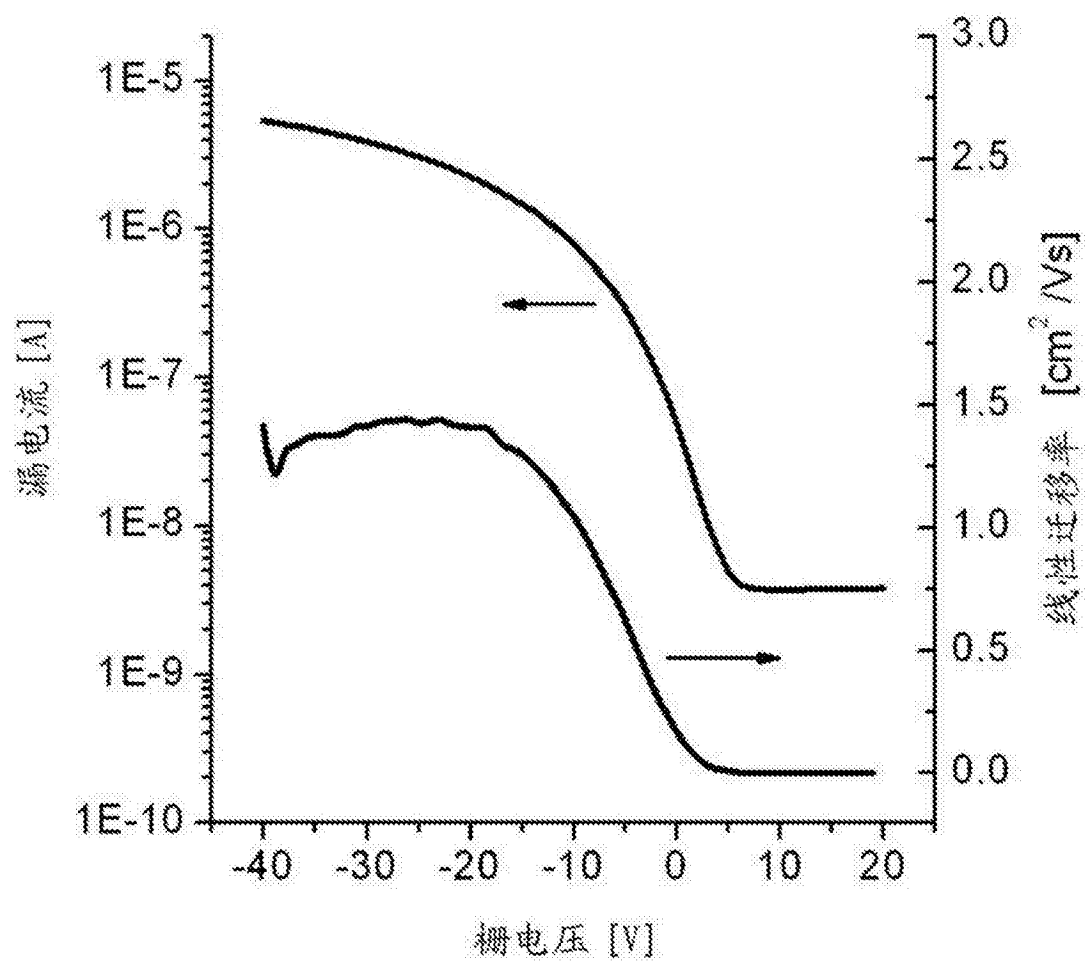


图7