



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103249739 B

(45) 授权公告日 2016. 02. 17

(21) 申请号 201180058820. 0

(22) 申请日 2011. 11. 09

(30) 优先权数据

10015339. 4 2010. 12. 06 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 06. 06

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2011/005621 2011. 11. 09

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/076092 EN 2012. 06. 14

(73) 专利权人 默克专利有限公司

地址 德国达姆施塔特

(72) 发明人 W·米切尔 C·王 M·德拉瓦利

N·布劳因 S·蒂尔尼

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 李颖 林柏楠

(51) Int. Cl.

C07F 7/08(2006. 01)

H01L 51/00(2006. 01)

(56) 对比文件

TW 201033223 A1, 2010. 09. 16,

CN 101427381 A, 2009. 05. 06, 全文.

CN 101657458 A, 2010. 02. 24, 全文.

WO 2010099583 A1, 2010. 09. 10, 全文.

CN 101663309 A, 2010. 03. 03, 全文.

CN 101668763 A, 2010. 03. 10, 全文.

审查员 赵立立

权利要求书7页 说明书39页 附图1页

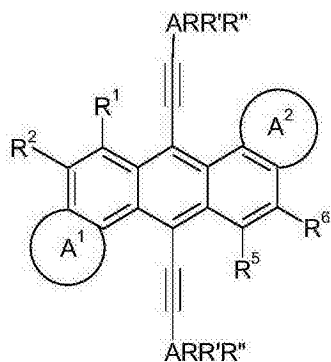
(54) 发明名称

非线性并苯衍生物及其作为有机半导体的用途

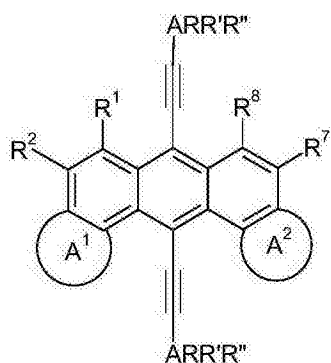
(57) 摘要

本发明涉及新型非线性并苯衍生物、它们的制备方法、它们作为有机电子 (OE) 器件中的半导体的用途和包含这些衍生物的 OE 器件。

1. 式 I1 或 I2 的化合物



I1



I2

其中各基团具有下列含义：

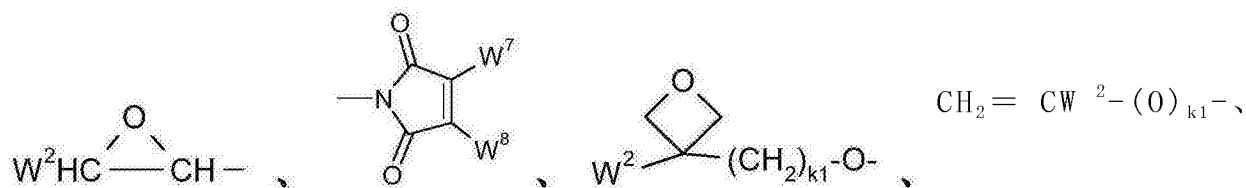
R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 彼此独立地表示如下基团，但不交叉桥连形成环：H、F、Cl、Br、I、CN、具有 1 至 20 个 C 原子的直链、支化或环状的烷基、烷氧基、硫代烷基、烯基、炔基、烷基羰基、烷氧基羰基、烷基羰氧基、烷基羰基酰氨基、烷基酰氨基羰基或烷氧基羰氧基，其未被取代或被一个或多个基团 L 取代，且其中一个或多个不相邻的 CH_2 基团任选在每种情况下彼此独立地被 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^0-$ 、 $-SiR^0R^{00}-$ 、 $-CY^0=CY^{00}-$ 或 $-C\equiv C-$ 以使 O 和 / 或 S 原子并不直接相互连接的方式替代，或是表示未被取代或被一个或多个基团 L 取代的具有 5 至 20 个环原子的芳基或杂芳基，

A 是 Si，

R 、 R' 、 R'' 是选自 H，具有 1 至 20 个 C 原子的直链、支化或环状的烷基或烷氧基，具有 2 至 20 个 C 原子的直链、支化或环状的烯基，具有 2 至 20 个 C 原子的直链、支化或环状的炔基，具有 2 至 20 个 C 原子的直链、支化或环状的烷基羰基，具有 4 至 20 个环原子的芳基或杂芳基，具有 4 至 20 个环原子的芳基烷基或杂芳基烷基，具有 4 至 20 个环原子的芳氧基或杂芳氧基或具有 4 至 20 个环原子的芳基烷氧基或杂芳基烷氧基的相同或不同的基团，其中所有上述基团任选被一个或多个基团 L 取代，

L 选自 $P-Sp-$ 、F、Cl、Br、I、 $-OH$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-NCO$ 、 $-NCS$ 、 $-OCN$ 、 $-SCN$ 、 $-C(=O)NR^0R^{00}$ 、 $-C(=O)X^0$ 、 $-C(=O)R^0$ 、 $-NR^0R^{00}$ 、 $C(=O)OH$ 、具有 4 至 20 个环原子的任选被取代的芳基或杂芳基，或具有 1 至 20 个 C 原子的直链、支化或环状的烷基，该烷基中一个或多个不相邻的 CH_2 基团任选在每种情况下彼此独立地被 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^0-$ 、 $-SiR^0R^{00}-$ 、 $-CY^0=CY^{00}-$ 或 $-C\equiv C-$ 以使 O 和 / 或 S 原子并不直接相互连接的方式替代，并且其是未被取代的或被一个或多个 F 或 Cl 原子或 OH 基团取代，

P 是可聚合基团,选自 $\text{CH}_2 = \text{CW}^1 - \text{COO}-$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CW}^1 - \text{CO}-$ 、



$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{O}-$ 、 $(\text{CH}_2 = \text{CH})_2\text{CH} - \text{OCO}-$ 、 $(\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2)_2\text{CH} - \text{OCO}-$ 、 $(\text{CH}_2 = \text{CH})_2\text{CH} - \text{O}-$ 、 $(\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2)_2\text{N}-$ 、 $(\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2)_2\text{N} - \text{CO}-$ 、 $\text{HO} - \text{CW}^2\text{W}^3-$ 、 $\text{HS} - \text{CW}^2\text{W}^3-$ 、 $\text{HW}^2\text{N}-$ 、 $\text{HO} - \text{CW}^2\text{W}^3 - \text{NH}-$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CW}^1 - \text{CO} - \text{NH}-$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - (\text{COO})_{k1} - \text{Phe} - (\text{O})_{k2}-$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - (\text{CO})_{k1} - \text{Phe} - (\text{O})_{k2}-$ 、 $\text{Phe} - \text{CH} = \text{CH}-$ 、 $\text{HOOC}-$ 、 $\text{OCN}-$ 和 $\text{W}^4\text{W}^5\text{W}^6\text{Si}-$, 其中 W^1 是 H、F、Cl、CN、 CF_3 、苯基或具有 1 至 5 个 C 原子的烷基, W^2 和 W^3 彼此独立地为 H 或具有 1 至 5 个 C 原子的烷基, W^4 、 W^5 和 W^6 彼此独立地为 Cl、具有 1 至 5 个 C 原子的氧杂烷基或氧杂羰基烷基, W^7 和 W^8 彼此独立地为 H、Cl 或具有 1 至 5 个 C 原子的烷基, Phe 是任选被一个或多个如上定义的基团 L 取代的 1,4-亚苯基, 且 k_1 和 k_2 彼此独立地为 0 或 1, 或它们的被保护衍生物, 选自缩醛或缩酮,

Sp 是间隔基或单键,

X^0 是卤素,

R^x 具有对 R^1 给出的含义之一,

R^0 、 R^{00} 彼此独立地表示 H 或具有 1 至 20 个 C 原子的烷基,

Y^0 、 Y^{00} 彼此独立地表示 H、F、Cl 或 CN,

以及

A^1 和 A^2 彼此独立地表示具有 5 至 25 个环原子的芳族和杂芳族基团, 其是单环或多环的, 即其还可含有两个或更多个经由单键相互连接的单独环或还可含有两个或更多个稠合的环, 且其中各环未被取代或被一个或多个基团 L 取代。

2. 根据权利要求 1 的化合物, 其中 L 定义中的具有 1 至 20 个 C 原子的直链、支化或环状的烷基为具有 1 至 12 个 C 原子的直链、支化或环状的烷基。

3. 根据权利要求 1 的化合物, 其中 R 、 R' 和 R'' 各自独立地选自任选被取代的具有 1 至 10 个 C 原子的直链、支化或环状的烷基或烷氧基, 任选被取代的具有 2 至 12 个 C 原子的直链、支化或环状的烯基、炔基或烷基羰基, 和具有 5 至 10 个环原子的任选被取代的芳基、杂芳基、芳基烷基或杂芳基烷基、芳氧基或杂芳氧基。

4. 根据权利要求 1 至 3 中任一项的化合物, 其特征在于基团 R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 选自 H、F、Cl、Br、I、 $-\text{CN}$ 、以及具有 1 至 20 个 C 原子的直链、支化或环状的烷基、烷氧基、硫代烷基、烯基、炔基、烷基羰基、烷氧基羰基、烷基羰氧基、烷基羰基酰氨基、烷基酰氨基羰基或烷氧基羰氧基, 其未被取代或被一个或多个 F 或 Cl 原子或 OH 基团取代或全氟化, 以及具有 4 至 25 个环原子的芳族和杂芳族基团, 其是单环或多环的, 即其还可含有两个或更多个经由单键相互连接的单独环或还可含有两个或更多个稠合的环, 且其中各环未被取代或被一个或多个如权利要求 1 中定义的基团 L 取代。

5. 根据权利要求 4 的化合物, 其中所述直链、支化或环状的烷基、烷氧基、硫代烷基、烯基、炔基、烷基羰基、烷氧基羰基、烷基羰氧基、烷基羰基酰氨基、烷基酰氨基羰基或烷氧基羰氧基具有 1 至 12 个碳原子。

6. 根据权利要求 1 至 3 中任一项的化合物, 其特征在于基团 R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 选自

亚苯基、呋喃、噻吩、硒吩、N-吡咯、吡啶、嘧啶、噻唑、噻二唑、噁唑、噁二唑、硒唑以及含有一个或多个上述环和任选一个或多个苯环的二-、三-或四环芳基或杂芳基,其中单独的环通过单键连接或相互稠合,且其中所有上述基团未被取代或被一个或多个如权利要求1中所定义的基团L取代。

7. 根据权利要求6的化合物,其特征在于基团 R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 选自噻吩并[3, 2-b]噻吩、二噻吩并[3, 2-b:2', 3'-d]噻吩、硒吩并[3, 2-b]硒吩、硒吩并[2, 3-b]硒吩、硒吩并[3, 2-b]噻吩、硒吩并[2, 3-b]噻吩、苯并[1, 2-b:4, 5-b']二噻吩、2, 2-二噻吩、2, 2-二硒吩、二噻吩并[3, 2-b:2', 3'-d]噻咯、4H-环戊[2, 1-b:3, 4-b']二噻吩、苯并[b]噻吩、苯并[b]硒吩、苯并噁唑、苯并噻唑、苯并硒唑,其中所有上述基团未被取代或被一个或多个如权利要求1中所定义的基团L取代。

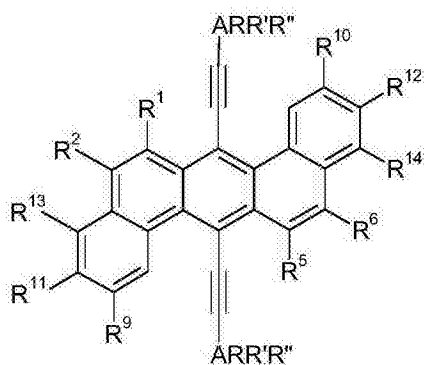
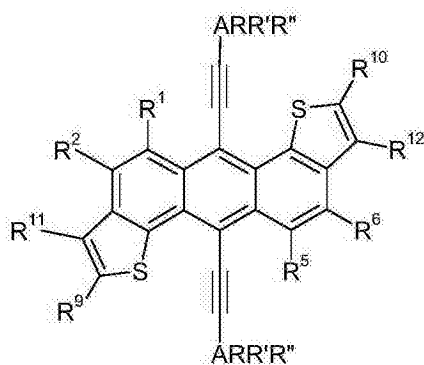
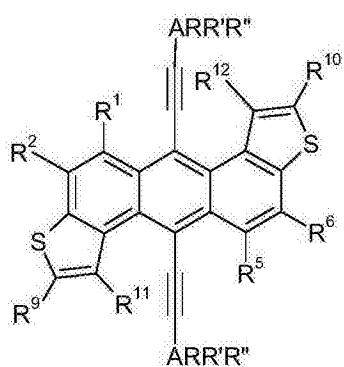
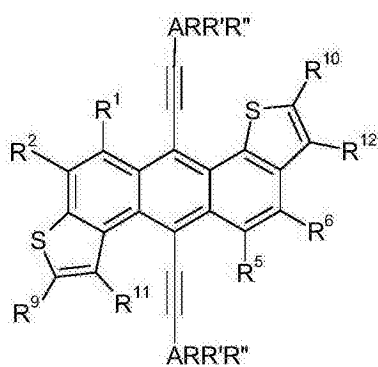
8. 根据权利要求4的化合物,其特征在于 R^1 、 R^5 和 R^8 中的至少两个表示H。

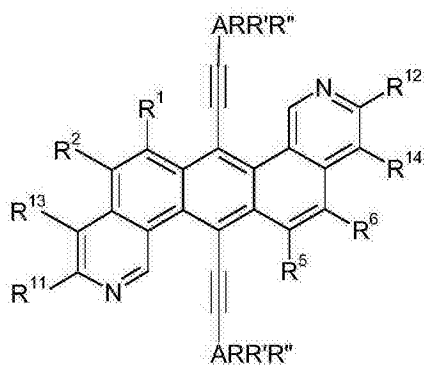
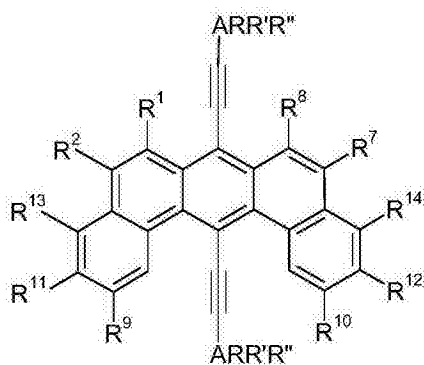
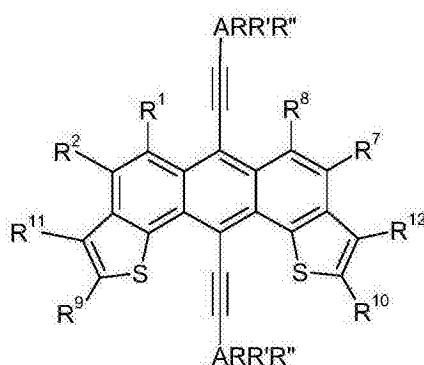
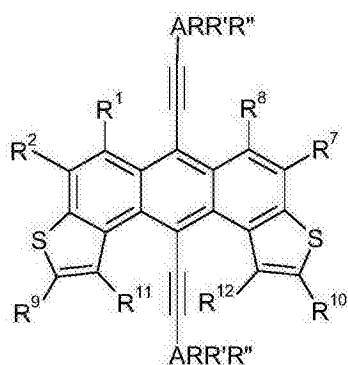
9. 根据权利要求8的化合物,其特征在于 R^1 和 R^5 中至少一个表示H且 R^8 表示H。

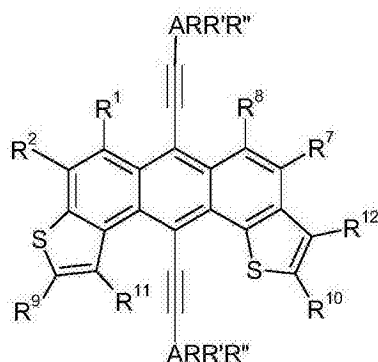
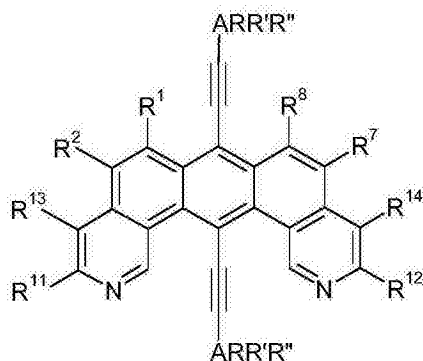
10. 根据权利要求9的化合物,其特征在于 A^1 和 A^2 选自苯、呋喃、噻吩、硒吩、吡咯、吡啶、嘧啶、噻唑、噻二唑、噁唑、噁二唑、硒唑、噻吩并[3, 2-b]噻吩、二噻吩并[3, 2-b:2', 3'-d]噻吩、硒吩并[3, 2-b]硒吩、硒吩并[2, 3-b]硒吩、硒吩并[3, 2-b]噻吩、硒吩并[2, 3-b]噻吩、苯并[1, 2-b:4, 5-b']二噻吩、2, 2-二噻吩、2, 2-二硒吩、二噻吩并[3, 2-b:2', 3'-d]噻咯、4H-环戊[2, 1-b:3, 4-b']二噻吩、苯并[b]噻吩、苯并[b]硒吩、苯并噁唑、苯并噻唑、苯并硒唑,其中所有上述基团未被取代或被一个或多个如权利要求1中定义的基团L取代。

11. 根据权利要求10的化合物,其特征在于 A^1 和 A^2 选自苯、噻吩和吡啶,它们未被取代或被一个或多个如权利要求1中定义的基团L取代。

12. 根据权利要求9的化合物,其特征在于它们选自下列式 I1a 至 I2e:

**I1a****I1b****I1c****I1d**

**I1e****I2a****I2b****I2c**

**I2d****I2e**

其中 A、R、R'、R'' 和 R¹、R²、R⁵、R⁶、R⁷ 和 R⁸ 如在权利要求 1 中定义,且 R⁹⁻¹⁵ 具有权利要求 1 中对 L 给出的含义之一。

13. 根据权利要求 12 的化合物,其中 R¹¹、R¹²、R¹³ 和 R¹⁴ 是指 H。

14. 包含一种或多种根据权利要求 1 至 13 中任一项的化合物和一种或多种有机溶剂的制剂。

15. 包含一种或多种根据权利要求 1 至 13 中任一项的化合物、一种或多种在 1,000Hz 下的介电常数 ϵ 为 3.3 或更小的有机粘结剂或其前体和任选的一种或多种溶剂的制剂。

16. 根据权利要求 1 至 13 中任一项的化合物或根据权利要求 14 或 15 的制剂作为光学部件或器件、电光部件或器件、电子部件或器件、电致发光或光致发光部件或器件中的电荷传输材料、半导体材料、导电材料、光导材料或发光材料的用途。

17. 包含一种或多种根据权利要求 1 至 13 中任一项的化合物或或根据权利要求 14 或 15 的制剂的电荷传输材料或部件、半导体材料或部件、导电材料或部件、光导材料或部件、或发光材料或部件。

18. 包含一种或多种根据权利要求 1 至 13 中任一项的化合物、根据权利要求 14 或 15 的制剂、或根据权利要求 17 的材料或部件的光学部件或器件、电光部件或器件、电子部件或器件、电致发光或光致发光部件或器件。

19. 根据权利要求 18 的部件或器件,其特征在于其选自有机场效应晶体管 (OFET)、薄膜晶体管 (TFT)、集成电路 (IC)、逻辑电路、电容器、射频识别 (RFID) 标签、器件或部件、有机发光二极管 (OLED)、有机发光晶体管 (OLET)、平板显示器、显示器背光、有机光伏器件 (OPV)、太阳能电池、激光二极管、光电导体、光检测器、电子照相装置、电子照相记录装置、有机存储器件、传感器件、聚合物发光二极管 (PLEDs) 中的电荷注入层、电荷传输层或夹层、有机等离子体发光二极管 (OPEDs)、肖特基二极管、平面化层、抗静电膜、聚合物电解质膜 (PEM)、导电衬底、导电图案、电池中的电极材料、定向层、生物传感器、生物芯片、安全标

记、安全装置和用于检测和识别 DNA 序列的部件或器件。

非线性并苯衍生物及其作为有机半导体的用途

发明领域

[0001] 本发明涉及新型非线性并苯衍生物、它们的制备方法、它们作为有机电子 (OE) 器件中的半导体的用途和包含这些衍生物的 OE 器件。

[0002] 背景和现有技术

[0003] 近年来,已经开发有机半导体 (OSC) 材料以制造更通用、更低成本的电子器件。这样的材料可用于多种多样的器件或装置,仅举几例,包括有机场效应晶体管 (OFETs)、有机发光二极管 (OLEDs)、光检测器、有机光伏 (OPV) 电池、传感器、记忆原件和逻辑电路。有机半导体材料通常以例如小于 1 微米厚的薄层形式存在于电子器件中。

[0004] OFET 器件的性能主要基于半导体材料的电荷载流子迁移率和电流开 / 关比,因此理想的半导体应在关闭状态下具有低电导率并兼具高电荷载流子迁移率 ($> 1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)。此外,重要的是,半导体材料相对耐氧化,即其具有高的电离电势,因为氧化导致降低的器件性能。对半导体材料的进一步要求是良好的加工性,尤其是用于大规模生产薄层和所需图案的良好加工性,以及有机半导体层的高稳定性、薄膜均匀性和完整性。

[0005] 在现有技术中,已提出用作 OFETs 中的 OSCs 的各种材料,包括小分子,例如并五苯,和聚合物,例如聚己基噻吩。

[0006] 共轭小分子半导体的有前景的类型基于并五苯单元 (参见 J. E. Anthony, Angew. Chem. Int. Ed., 2008, 47, 452)。当通过真空沉积以薄膜形式沉积时,表明具有超过 $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 的载流子迁移率以及高于 10^6 的极高电流开 / 关比 (参见 S. F. Nelson, Y. Y. Lin, D. J. Gundlach 和 T. N. Jackson, Appl. Phys. Lett., 1998, 72, 1854)。但是,真空沉积是不适合制造大面积薄膜的昂贵的加工技术。通过添加增溶基团,如三烷基甲硅烷基乙炔基来改进初始器件制造,以使迁移率 $> 0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (参见 Maliakal, K. Raghavachari, H. Katz, E. Chandross 和 T. Siegrist, Chem. Mater., 2004, 16, 4980)。还已报道,在并五苯核心单元上添加进一步取代基可改进其在场效应晶体管 (FET) 器件中的半导体性能 (参见 J. E. Anthony, Angew. Chem. Int. Ed., 2008, 47, 452)。

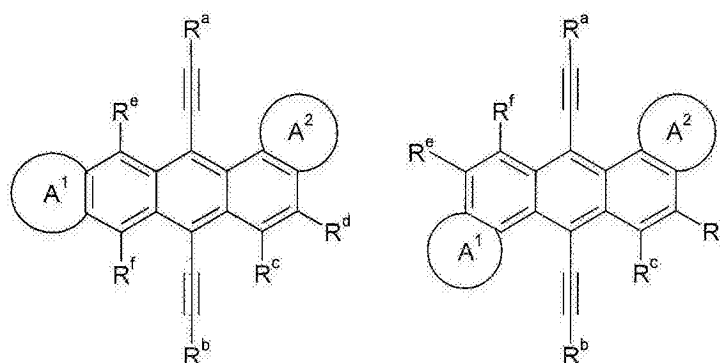
[0007] 但是,迄今已研究的现有技术的 OSC 材料和包含它们的器件仍具有若干缺点,它们的性质,尤其是溶解性、加工性、电荷载流子迁移率、开 / 关比和稳定性仍有进一步改进的空间。

[0008] 因此,仍然需要表现出良好电子性质,尤其是高电荷载流子迁移率,和良好加工性,尤其是在有机溶剂中的高溶解性的 OSC 材料。此外,为了用在 OFETs 中,需要能够改进从源 - 漏电极向半导体层中的电荷注入的 OSC 材料。为了用在 OPV 电池中,需要具有低带隙的 OSC 材料,这能改进通过光活性层的光收集和导致更高的电池效率。

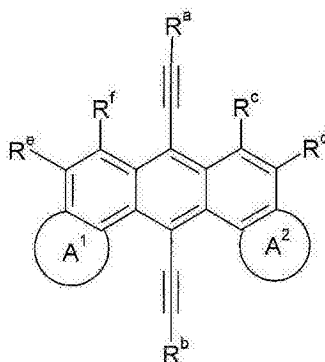
[0009] 本发明的一个目的是提供没有如上所述的现有技术材料的缺点并尤其表现出良好的加工性、在有机溶剂中的良好溶解性和高电荷载流子迁移率的用作有机半导体材料的化合物。本发明的另一目的是扩大可供专业人员使用的有机半导体材料库。

[0010] 据发现,可通过提供如本发明中要求保护的化合物来实现这些目标。特别地,本发明的发明人发现,通过提供在中心环处含有增溶性乙炔基取代基的非线性并苯化合物,可

以至少部分解决上述问题。这些并苯化合物具有弯曲形状并可例如由下列结构表示
[0011]



[0012]



[0013] 其中 A^1 和 A^2 是指任选被取代的芳族或杂环基团, R^a 和 R^b 是指被羰基或烷基取代的甲硅烷基或甲锗烷基, 且 R^c 是指没有相互交叉桥连的 H、卤素或羰基或烷基取代基。

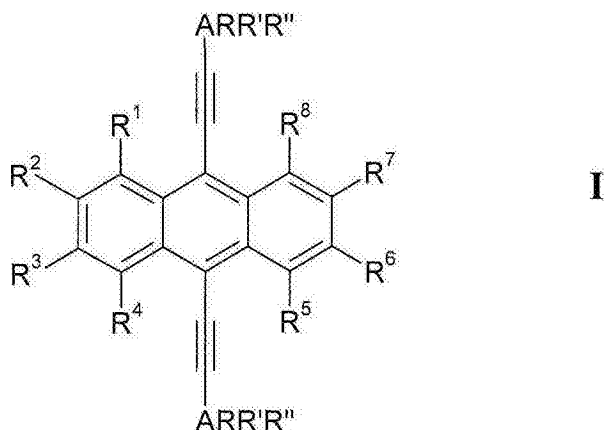
[0014] 据发现, 这些化合物适合作为半导体, 在许多有机溶剂中表现出非常好的溶解性, 并在用作电子器件如 OFETs 中的半导体层时表现出高性能。还发现, 包含这样的化合物作为半导体的 OFET 器件尤其在通过溶液沉积制造法制备时表现出高于 $0.1 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 的高电荷载流子迁移率。

[0015] W02010/099583A1 公开了被烷基甲硅烷基乙炔基取代并含有由三个环共有的至少一个环原子的多环芳族化合物, 和它们在光敏光电应用中的用途。但是, 既没有公开又没有暗示具有弯曲形状的线性多并苯, 如本发明的那些。W02010/099583A1 的化合物 1 (7, 14-双(三异丙基甲硅烷基乙炔基)二苯并 [b, def] 蒽) 已被报道为根据单晶 X-射线衍射分析表现出 1-D $\pi-\pi$ 堆积 (Winzenberg 等人, Chem. Mater. 2009, 21, 5701-5703)。尽管对 W02010/099583A1 中的化合物 1 或其它化合物没有列举电荷载流子迁移率值, 但表现出 1-D $\pi-\pi$ 堆积晶体基序的 OSCs 通常表现出低于 $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 和在一些情况下低于 $10^4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 的低电荷载流子迁移率 (Payne 等人, J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 4986-4987)。这种性能使它们没有希望成为需要明显更高的电荷载流子迁移率的大多数背板驱动晶体管, 例如 LCD 和 OLED 显示器中使用的候选物。

[0016] 发明概述

[0017] 本发明涉及式 I 的化合物

[0018]



[0019] 其中各基团具有下列含义：

[0020] R^1 彼此独立地表示 H、F、Cl、Br、I、CN、具有 1 至 20 个 C 原子的直链、支化或环状的烷基、烷氧基、硫代烷基、烯基、炔基、烷基羰基、烷氧基羰基、烷基羰氧基、烷基羰基酰氨基、烷基酰氨基羰基或烷氧基羰氧基，其未被取代或被一个或多个基团 L 取代，且其中一个或多个不相邻的 CH_2 基团任选在每种情况下彼此独立地被 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^0-$ 、 $-SiR^0R^{00}-$ 、 $-CY^0=CY^{00}-$ 或 $-C\equiv C-$ 以使 O 和 / 或 S 原子并不直接相互连接的方式替代，或是表示未被取代或被一个或多个基团 L 取代的具有 5 至 20 个环原子的芳基或杂芳基，

[0021] 或 R^1 和 R^2 、 R^2 和 R^3 、 R^3 和 R^4 、 R^5 和 R^6 、 R^6 和 R^7 、 R^7 和 R^8 中的一对或多对相互交叉桥连形成任选被一个或多个杂原子或选自 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-Se-$ 、 $-Ge-$ 、 $-SiR^0R^{00}-$ 和 $-N(R^x)-$ 的基团插入并任选被取代的 C_4-C_{40} 饱和或不饱和环，

[0022] A 是 Si、C 或 Ge，

[0023] R 、 R' 、 R'' 是选自 H、具有 1 至 20 个 C 原子的直链、支化或环状的烷基或烷氧基、具有 2 至 20 个 C 原子的直链、支化或环状的烯基、具有 2 至 20 个 C 原子的直链、支化或环状的炔基、具有 2 至 20 个 C 原子的直链、支化或环状的烷基羰基、具有 5 至 20 个环原子的芳基或杂芳基、具有 5 至 20 个环原子的芳基烷基或杂芳基烷基、具有 5 至 20 个环原子的芳氧基或杂芳氧基、或具有 5 至 20 个环原子的芳基烷氧基或杂芳基烷氧基的相同或不同的基团，其中所有上述基团任选被一个或多个基团 L 取代，

[0024] L 选自 $P-Sp-$ 、F、Cl、Br、I、 $-OH$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-NCO$ 、 $-NCS$ 、 $-OCN$ 、 $-SCN$ 、 $-C(=O)NR^0R^{00}$ 、 $-C(=O)X^0$ 、 $-C(=O)R^0$ 、 $-NR^0R^{00}$ 、 $C(=O)OH$ 、具有 5 至 20 个环原子的任选被取代的芳基或杂芳基、或具有 1 至 20，优选 1 至 12 个 C 原子的直链、支化或环状的烷基，该烷基中一个或多个不相邻的 CH_2 基团任选在每种情况下彼此独立地被 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^0-$ 、 $-SiR^0R^{00}-$ 、 $-CY^0=CY^{00}-$ 或 $-C\equiv C-$ 以使 O 和 / 或 S 原子并不直接相互连接的方式替代，并且其是未被取代的或被一个或多个 F 或 Cl 原子或 OH 基团取代，

[0025] P 是可聚合基团，

[0026] Sp 是间隔基或单键，

[0027] X^0 是卤素，

[0028] R^x 具有对 R^1 给出的含义之一，

[0029] R^0 、 R^{00} 彼此独立地表示 H 或具有 1 至 20 个 C 原子的烷基，

[0030] Y^0 、 Y^{00} 彼此独立地表示 H、F、Cl 或 CN，

[0031] 该化合物特征在于

[0032] R^1 和 R^2 、 R^3 和 R^4 、 R^5 和 R^6 、 R^7 和 R^8 中的至少一对相互交叉桥连形成任选被一个或多个杂原子或选自 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-Se-$ 、 $-Ge-$ 、 $-SiR^0R^{00}-$ 和 $-N(R^x)-$ 的基团插入并任选被取代的 C_4-C_{40} 饱和或不饱和环,且

[0033] R^1 和 R^2 、 R^3 和 R^4 、 R^5 和 R^6 、 R^7 和 R^8 中的至少一对不相互交叉桥连,且

[0034] 该化合物不含由多于两个环共有的环原子。

[0035] 本发明还涉及包含一种或多种式 I 的化合物和一种或多种溶剂(优选选自有机溶剂)的制剂。

[0036] 本发明还涉及包含一种或多种式 I 的化合物、一种或多种有机粘结剂或其前体和任选的一种或多种溶剂的有机半导体制剂,所述有机粘结剂优选具有 3.3 或更小的在 1,000Hz 下的介电常数 ϵ 。

[0037] 本发明还涉及本发明的化合物和制剂作为光学、电光、电子、电致发光或光致发光部件或器件中的电荷传输、半导体、导电、光导或发光材料的用途。

[0038] 本发明还涉及包含一种或多种本发明的化合物或制剂的电荷传输、半导体、导电、光导或发光材料或部件。

[0039] 本发明还涉及包含一种或多种本发明的化合物、制剂、部件或材料的光学、电光或电子部件或器件。

[0040] 光学、电光、电子、电致发光和光致发光部件或器件包括,但不限于,有机场效应晶体管(OFET)、薄膜晶体管(TFT)、集成电路(IC)、逻辑电路、电容器、射频识别(RFID)标签、器件或部件、有机发光二极管(OLED)、有机发光晶体管(OLET)、平板显示器、显示器背光、有机光伏器件(OPV)、太阳能电池、激光二极管、光电导体、光检测器、电子照相装置、电子照相记录装置、有机存储器件、传感器件、聚合物发光二极管(PLEDs)中的电荷注入层、电荷传输层或夹层、有机等离子体发光二极管(OPEDs)、肖特基二极管、平面化层、抗静电膜、聚合物电解质膜(PEM)、导电衬底、导电图案、电池中的电极材料、定向层、生物传感器、生物芯片、安全标记、安全装置和用于检测和识别 DNA 序列的部件或器件。

[0041] 发明详述

[0042] 本发明涉及由如式 I 中所示的一般结构表示的新型化合物。除新颖性外,这些化合物表现出一种或多种下列性质:

[0043] i) 在并苯核的中心环的对位中添加两个乙炔基,优选三烷基甲硅烷基乙炔基有助于在常用有机溶剂中增溶分子材料,以使该材料容易溶液加工。(三烷基甲硅烷基)乙炔基取代基的添加还有利于该材料表现出 π -堆积次序并由此在由溶液沉积后形成高度有序的结晶膜。

[0044] ii) (三烷基甲硅烷基)乙炔基的尺寸极大影响固态中的 π -堆积相互作用。对三烷基甲硅烷基的直径明显小于并苯核的长度的一半的小取代基而言,形成一维 π - π -堆积或“slipped 堆积”布置。但是,当三烷基甲硅烷基的尺寸与并苯核的长度的一半大致相同时,有利于形成二维 π -堆积或“bricklayer”布置,这已被发现最适合 FET 器件中的电荷传输。因此,通过在蒽核上添加两个正确尺寸和在正确位置的三烷基甲硅烷基乙炔基,实现固态中的堆积布置并可以用尺寸合适的三烷基甲硅烷基获得优先 π -堆积。

[0045] iii) 并苯化合物的非线性结构促进额外的溶解性,由此使该材料容易溶液加工。

[0046] iv) 与线性对等物相比,该化合物的非线性骨架提高带隙,由此改进该化合物的稳

定性。

[0047] v) 通过并苯核的进一步改性或与适当共聚单体的共聚额外微调电子能 (HOMO/LUMO 能级) 应为有机光伏应用提供候选材料。

[0048] 本发明的化合物容易合成并表现出若干有利的性质, 如高电荷载流子迁移率、高熔点、在有机溶剂中的高溶解性、用于器件制造工艺的良好加工性、高氧化稳定性和光稳定性和在电子器件中的长寿命。此外, 它们表现出如上下文中论述的有利性质。

[0049] 优选地, 在式 I 的化合物中, 两个基团 ARR' R'' 具有相同含义。

[0050] 式 I 中的 A 优选为 Si。

[0051] 在本发明的一个优选实施方案中, 在式 I 的化合物中, 在至少一个基团 ARR' R'' 中, 优选在两个基团 ARR' R'' 中, 所有取代基 R 、 R' 和 R'' 相同。

[0052] 在本发明的另一优选实施方案中, 在式 I 的化合物中, 在至少一个基团 ARR' R'' 中, 优选在两个基团 ARR' R'' 中, 取代基 R 、 R' 和 R'' 中的至少两个不同。这意味着在至少一个基团 ARR' R'' 中, 优选在两个基团 ARR' R'' 中, 至少一个取代基 R 、 R' 和 R'' 具有与其它取代基 R 、 R' 和 R'' 的含义不同的含义。

[0053] 在本发明的另一优选实施方案中, 在式 I 的化合物中, R 、 R' 和 R'' 各自具有与其它 R' 和 R'' 不同的含义。更优选的是其中 R 、 R' 和 R'' 中的两个具有相同含义且 R 、 R' 和 R'' 之一具有与 R 、 R' 和 R'' 中的另外两个不同的含义的式 I 的化合物。

[0054] 还优选的是其中 R 、 R' 和 R'' 中的一个或多个是指或含有烯基或芳基或杂芳基的式 I 的化合物。

[0055] 非常优选地, 式 I 的化合物中的 R 、 R' 和 R'' 各自独立地选自任选被取代的具有 1 至 10 个 C 原子的直链、支化或环状的烷基或烷氧基, 其是例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、环丙基、2,3-二甲基环丙基、2,2,3,3-四甲基环丙基、环丁基、环戊基、甲氧基或乙氧基, 任选被取代的具有 2 至 12 个 C 原子的直链、支化或环状的烯基、炔基或烷基羰基, 其是例如烯丙基、异丙烯基、2-丁-1-烯基、顺式-2-丁-2-烯基、3-丁-1-烯基、丙炔基或乙酰基, 任选被取代的具有 5 至 10 个环原子的芳基、杂芳基、芳基烷基或杂芳基烷基、芳氧基或杂芳氧基, 其是例如苯基、对甲苯基、苄基、2-呋喃基、2-噻吩基、2-硒吩基、N-甲基吡咯-2-基或苯氧基。

[0056] 式 I 的化合物不含由多于两个环共有的环原子的特征意味着, 例如如果 R^1 和 R^2 对或 R^3 和 R^4 对相互交叉桥连, 则 R^2 和 R^3 对不相互交叉桥连, 如果 R^5 和 R^6 对或 R^7 和 R^8 对相互交叉桥连, 则 R^6 和 R^7 对不相互交叉桥连。

[0057] 在式 I 的化合物中, R^1 和 R^2 、 R^2 和 R^3 、 R^3 和 R^4 、 R^5 和 R^6 、 R^6 和 R^7 、 R^7 和 R^8 中的一对或多对, 优选一对或两对相互交叉桥连形成任选被一个或多个杂原子或选自 -O-、-S-、-Se-、-Ge-、-SiR⁰R⁰⁰- 和 -N(R^x)- 的基团插入并任选被取代的 C₄-C₄₀ 饱和或不饱和环。

[0058] 非常优选地, 至少 R^7 和 R^8 对相互交叉桥连形成任选被一个或多个杂原子或选自 -O-、-S-、-Se-、-Ge-、-SiR⁰R⁰⁰- 和 -N(R^x)- 的基团插入并任选被取代的 C₄-C₄₀ 饱和或不饱和环。

[0059] 更优选地, R^1 和 R^2 、 R^3 和 R^4 这两对中的不多于一对, 和 R^5 和 R^6 、 R^7 和 R^8 这两对中的不多于一对相互交叉桥连形成环。

[0060] 优选地, 由交叉桥连的 R^1 和 R^2 对、 R^2 和 R^3 对、 R^3 和 R^4 对、 R^5 和 R^6 对、 R^6 和 R^7 对、 R^7 和 R^8 对形成的所述 C₄-C₄₀ 饱和或不饱和环选自具有 5 至 25 个环原子的芳族和杂芳族基团,

其是单环或多环的,即其还可含有两个或更多个经由单键相互连接的单独的环或还可含有两个或更多个稠合的环,且其中各环未被取代或被一个或多个如上定义的基团 L 取代。

[0061] 非常优选地,由交叉桥连的 R^1 和 R^2 对、 R^2 和 R^3 对、 R^3 和 R^4 对、 R^5 和 R^6 对、 R^6 和 R^7 对、 R^7 和 R^8 对形成的所述 C_4 - C_{40} 饱和或不饱和环选自苯、呋喃、噻吩、硒吩、吡咯、吡啶、嘧啶、噻唑、噻二唑、噁唑、噁二唑、硒唑和含有一个或多个上述环和任选一个或多个苯环的二-、三-或四环芳基或杂芳基,其中单独的环通过单键连接或相互稠合,且其中所有上述基团未被取代或被一个或多个如上定义的基团 L 取代。

[0062] 再非常优选地,由交叉桥连的 R^1 和 R^2 对、 R^2 和 R^3 对、 R^3 和 R^4 对、 R^5 和 R^6 对、 R^6 和 R^7 对、 R^7 和 R^8 对形成的所述 C_4 - C_{40} 饱和或不饱和环选自噻吩并 [3,2-b] 噻吩、二噻吩并 [3,2-b :2',3'-d] 噻吩、硒吩并 [3,2-b] 硒吩、硒吩并 [2,3-b] 硒吩、硒吩并 [3,2-b] 噻吩、噻吩并 [2,3-b] 噻吩、苯并 [1,2-b :4,5-b'] 二噻吩、2,2-二噻吩、2,2-二硒吩、二噻吩并 [3,2-b :2',3'-d] 噻咯 (silole)、4H-环戊 [2,1-b :3,4-b'] 二噻吩、苯并 [b] 噻吩、苯并 [b] 硒吩、苯并噁唑、苯并噻唑、苯并硒唑,其中所有上述基团未被取代或被一个或多个如上定义的基团 L 取代。

[0063] 最优选地, R^1 和 R^2 、 R^2 和 R^3 、 R^3 和 R^4 、 R^5 和 R^6 、 R^6 和 R^7 、 R^7 和 R^8 中的一对或多对,特别是一对或两对相互交叉桥连形成选自未被取代或被一个或多个如上定义的基团 L 取代的苯、噻吩和吡啶的环。

[0064] 在本发明的另一优选实施方案中,在式 I 的化合物中,没有相互交叉桥连形成环的基团 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 选自 H、F、Cl、Br、I、-CN 和具有 1 至 20, 优选 1 至 12 个 C 原子的直链、支化或环状的烷基、烷氧基、硫代烷基、烯基、炔基、烷基羰基、烷氧基羰基、烷基羰氧基、烷基羰基酰氨基、烷基酰氨基羰基或烷氧基羰氧基,其未被取代或被一个或多个 F 或 Cl 原子或 OH 基团取代或全氟化。

[0065] 优选地, R^1 、 R^4 、 R^5 和 R^8 中的至少两个表示 H。非常优选地, R^1 和 R^5 中至少一个是指 H 且 R^4 和 R^8 中至少一个是指 H。

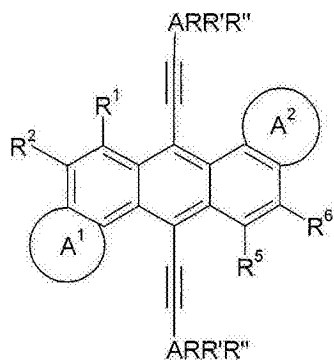
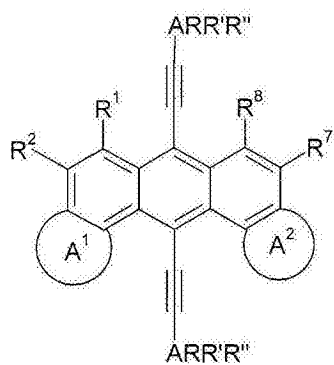
[0066] 还优选地,在式 I 的化合物中,没有相互交叉桥连形成环的基团 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 选自具有 5 至 25 个环原子的芳族和杂芳族基团,其是单环或多环的,即其还可含有两个或更多个经由单键相互连接的单独的环或还可含有两个或更多个稠合的环,且其中各环未被取代或被一个或多个如上定义的基团 L 取代。

[0067] 非常优选地,这些上述芳族和杂芳族基团选自苯基、呋喃、噻吩、硒吩、N-吡咯、吡啶、嘧啶、噻唑、噻二唑、噁唑、噁二唑、硒唑和含有一个或多个上述环和任选一个或多个苯环的二-、三-或四环芳基或杂芳基,其中单独的环通过单键连接或相互稠合,且其中所有上述基团未被取代或被一个或多个如上定义的基团 L 取代。

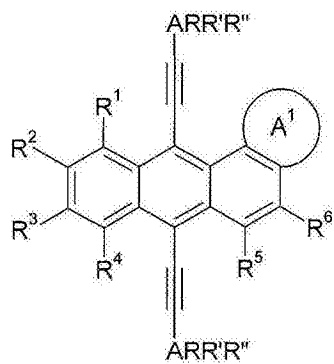
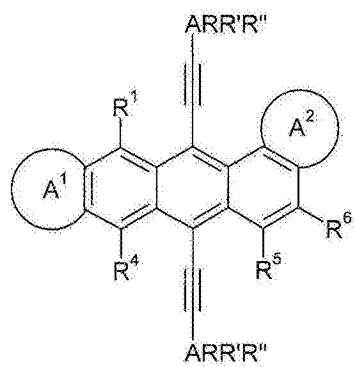
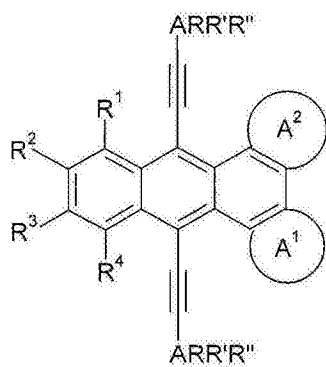
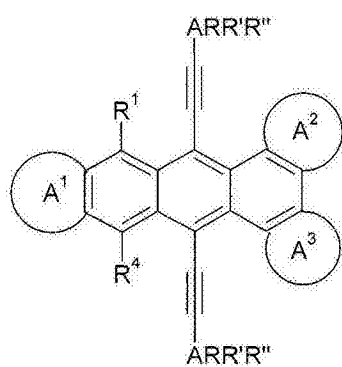
[0068] 非常优选地,这些上述二-、三-或四环芳基或杂芳基选自噻吩并 [3,2-b] 噻吩、二噻吩并 [3,2-b :2',3'-d] 噻吩、硒吩并 [3,2-b] 硒吩、硒吩并 [2,3-b] 硒吩、噻吩并 [3,2-b] 噻吩、噻吩并 [2,3-b] 噻吩、苯并 [1,2-b :4,5-b'] 二噻吩、2,2-二噻吩、2,2-二硒吩、二噻吩并 [3,2-b :2',3'-d] 噻咯、4H-环戊 [2,1-b :3,4-b'] 二噻吩、苯并 [b] 噻吩、苯并 [b] 硒吩、苯并噁唑、苯并噻唑、苯并硒唑,其中所有上述基团未被取代或被一个或多个如上定义的基团 L 取代。

[0069] 优选的式 I 的化合物选自下列式 I1 至 I7 :

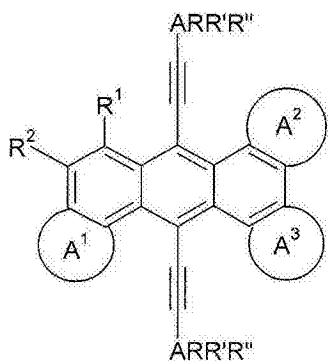
[0070]

**I1****I2**

[0071]

**I3****I4****I5****I6**

[0072]

**I7**

[0073] 其中 A、R、R' 和 R'' 如式 I 中定义, R¹⁸ 具有式 I 中给出的 R¹⁸ 的含义之一, 但没有交叉桥连形成环, 且 A¹、A² 和 A³ 与两个明示的碳原子一起彼此独立地表示具有 5 至 25 个环原子的芳族和杂芳族基团, 其是单环或多环的, 即其还可含有两个或更多个经由单键相互连接的单独的环或还可含有两个或更多个稠合的环, 且其中各环未被取代或被一个或多个如上定义的基团 L 取代。

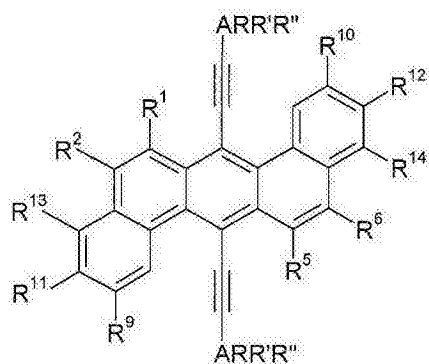
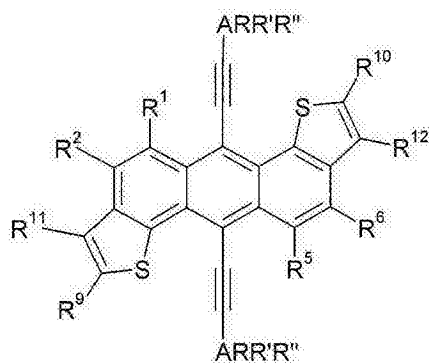
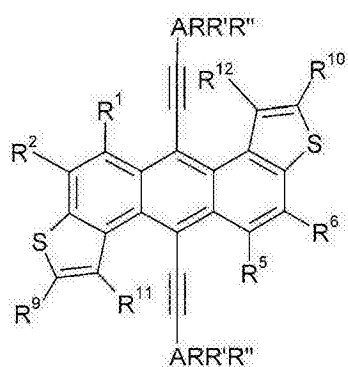
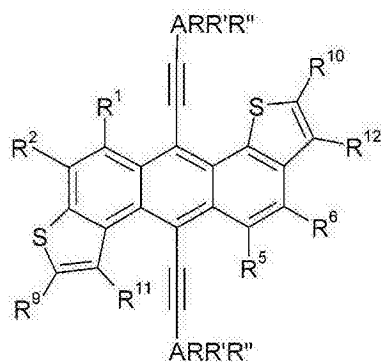
[0074] 非常优选地, A¹、A² 和 A³ 选自苯、呋喃、噻吩、硒吩、吡咯、吡啶、嘧啶、噻唑、噻二唑、噁唑、噁二唑、硒唑和含有一个或多个上述环和任选一个或多个苯环的二-、三-或四环芳基或杂芳基, 其中单独的环通过单键连接或相互稠合, 且其中所有上述基团未被取代或被一个或多个如上定义的基团 L 取代。

[0075] 更优选地, A¹、A² 和 A³ 选自噻吩并 [3,2-b] 噻吩、二噻吩并 [3,2-b:2',3'-d] 噻吩、硒吩并 [3,2-b] 硒吩、硒吩并 [2,3-b] 硒吩、硒吩并 [3,2-b] 噻吩、硒吩并 [2,3-b] 噻吩、苯并 [1,2-b:4,5-b'] 二噻吩、2,2-二噻吩、2,2-二硒吩、二噻吩并 [3,2-b:2',3'-d] 噻咯、4H-环戊 [2,1-b:3,4-b'] 二噻吩、苯并 [b] 噻吩、苯并 [b] 硒吩、苯并噁唑、苯并噻唑、苯并硒唑, 其中所有上述基团未被取代或被一个或多个如上定义的基团 L 取代。

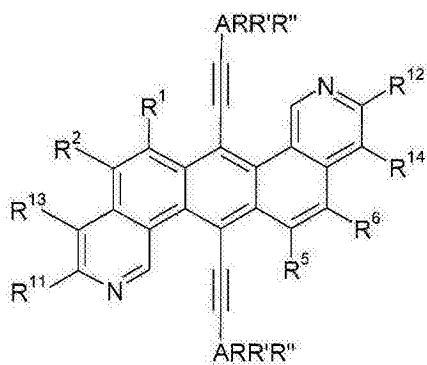
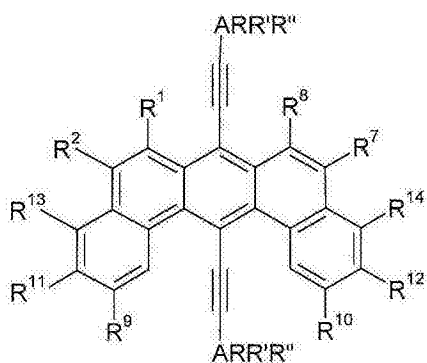
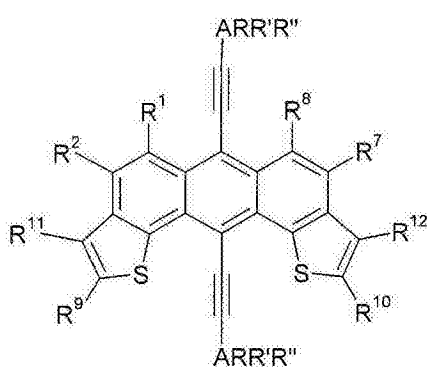
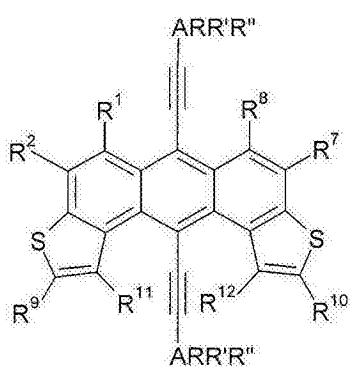
[0076] A¹、A² 和 A³ 尤其优选选自苯、噻吩和吡啶, 它们未被取代或被一个或多个如上定义的基团 L 取代。

[0077] 非常优选的式 I 的化合物选自下列式 I1a-I4d:

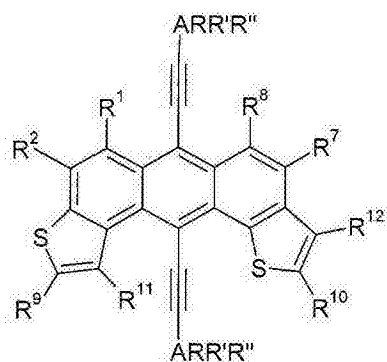
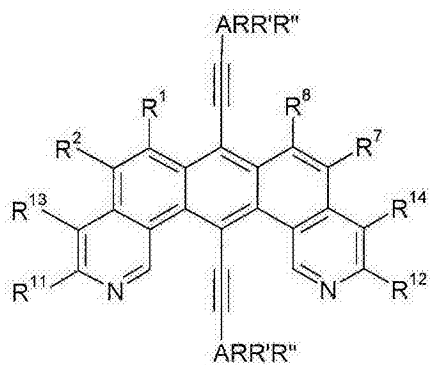
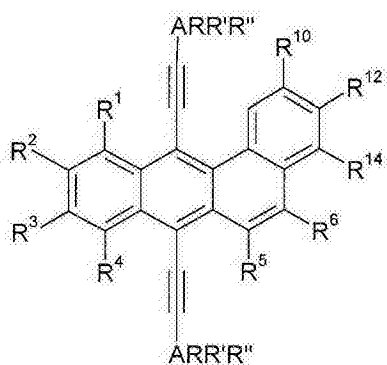
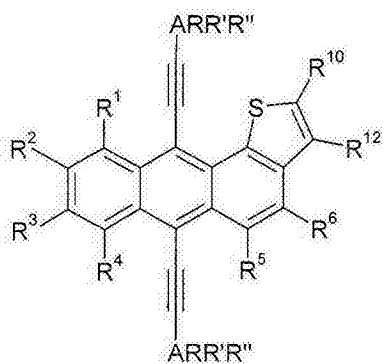
[0078]

**I1a****I1b****I1c****I1d**

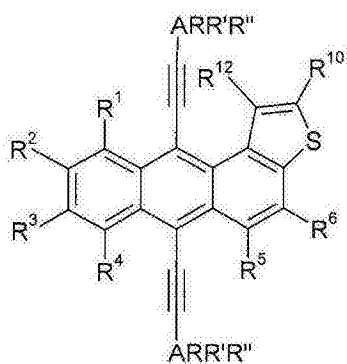
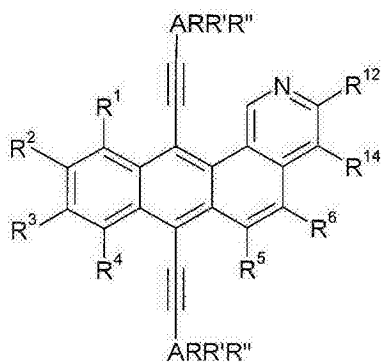
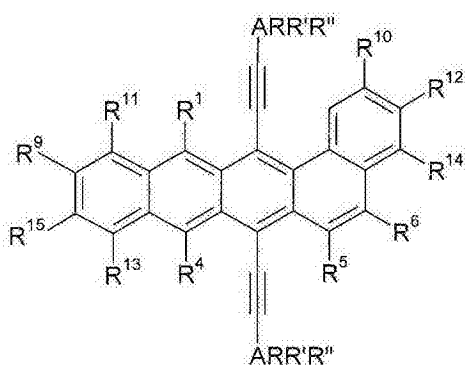
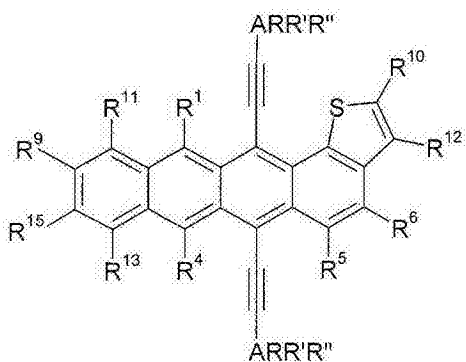
[0079]

**I1e****I2a****I2b****I2c**

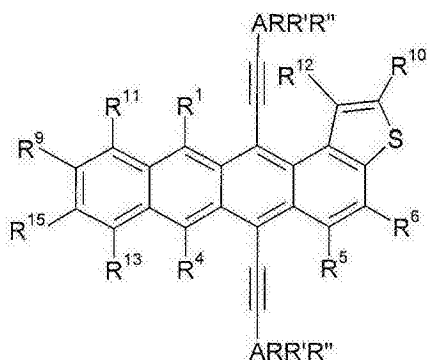
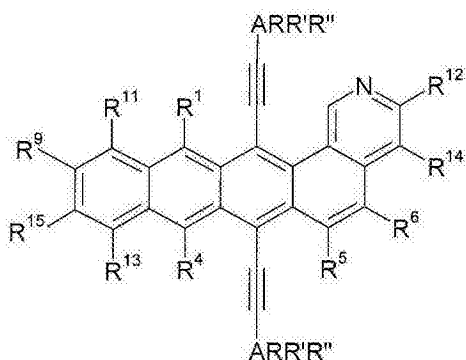
[0080]

**I2d****I2e****I3a****I3b**

[0081]

**I3c****I3d****I4a****I4b**

[0082]

**I4c****I4d**

[0083] 其中 A、R、R'、R'' 和 R¹⁻⁸ 如式 I1-I6 中定义且 R⁹⁻¹⁵ 具有上文对 L 给出的含义之一，且 R¹¹、R¹²、R¹³ 和 R¹⁴ 优选表示 H。

[0084] 在上下文中，烷基或烷氧基（即末端 CH₂ 基团被 -O- 替代的烷基）可以是直链或支化的。其优选是直链的，具有 2、3、4、5、6、7 或 8 个碳原子并因此优选为例如乙基、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，以及甲基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、甲氧基、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。

[0085] 烯基（一个或多个 CH₂ 基团被 -CH=CH- 替代的烷基）可以是直链或支化的。其优选是直链的，具有 2 至 10 个 C 原子并因此优选为乙烯基、丙-1-或丙-2-烯基、丁-1-、2-或丁-3-烯基、戊-1-、2-、3-或戊-4-烯基、己-1-、2-、3-、4-或己-5-烯基、庚-1-、2-、3-、4-、5-或庚-6-烯基、辛-1-、2-、3-、4-、5-、6-或辛-7-烯基、壬-1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-或壬-8-烯基、癸-1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-或癸-9-烯基。

[0086] 尤其优选的烯基是 C₂-C₇-1E-烯基、C₄-C₇-3E-烯基、C₅-C₇-4-烯基、C₆-C₇-5-烯基和 C₇-6-烯基，特别是 C₂-C₇-1E-烯基、C₄-C₇-3E-烯基和 C₅-C₇-4-烯基。特别优选的烯基的实例是乙烯基、1E-丙烯基、1E-丁烯基、1E-戊烯基、1E-己烯基、1E-庚烯基、3-丁烯基、3E-戊烯基、3E-己烯基、3E-庚烯基、4-戊烯基、4Z-己烯基、4E-己烯基、4Z-庚烯基、5-己烯基、6-庚烯基等。具有最多 5 个 C 原子的基团通常是优选的。

[0087] 氧杂烷基，即非末端 CH₂ 基团被 -O- 替代的烷基，优选是例如直链 2-氧杂丙基（= 甲氧基甲基）、2-氧杂丁基（= 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。

[0088] 在其中一个 CH₂ 基团被 -O- 替代且另一 CH₂ 基团被 -CO- 替代的烷基中，这些基团优选相邻。因此这些基团一起形成羰氧基 -CO-O- 或氧羰基 -O-CO-。这种基团优选是直链的

并具有 2 至 6 个 C 原子。其因此优选是乙酰氧基、丙酰氧基、丁酰氧基、戊酰氧基、己酰氧基、乙酰氧基甲基、丙酰氧基-甲基、丁酰氧基甲基、戊酰氧基甲基、2-乙酰氧基乙基、2-丙酰氧基乙基、2-丁酰氧基乙基、3-乙酰氧基丙基、3-丙酰氧基丙基、4-乙酰氧基丁基、甲氧基羰基、乙氧基羰基、丙氧基羰基、丁氧基羰基、戊氧基羰基、甲氧基羰基甲基、乙氧基羰基甲基、丙氧基羰基甲基、丁氧基羰基甲基、2-(甲氧基羰基)乙基、2-(乙氧基羰基)乙基、2-(丙氧基羰基)乙基、3-(甲氧基羰基)丙基、3-(乙氧基羰基)丙基、4-(甲氧基羰基)-丁基。

[0089] 其中两个或更多个 CH_2 基团被 -O- 和 / 或 -COO- 替代的烷基可以是直链或支化的。其优选是直链的并具有 3 至 12 个 C 原子。因此其优选是双-羧基-甲基、2,2-双-羧基-乙基、3,3-双-羧基-丙基、4,4-双-羧基-丁基、5,5-双-羧基-戊基、6,6-双-羧基-己基、7,7-双-羧基-庚基、8,8-双-羧基-辛基、9,9-双-羧基-壬基、10,10-双-羧基-癸基、双-(甲氧基羰基)-甲基、2,2-双-(甲氧基羰基)-乙基、3,3-双-(甲氧基羰基)-丙基、4,4-双-(甲氧基羰基)-丁基、5,5-双-(甲氧基羰基)-戊基、6,6-双-(甲氧基羰基)-己基、7,7-双-(甲氧基羰基)-庚基、8,8-双-(甲氧基羰基)-辛基、双-(乙氧基羰基)-甲基、2,2-双-(乙氧基羰基)-乙基、3,3-双-(乙氧基羰基)-丙基、4,4-双-(乙氧基羰基)-丁基、5,5-双-(乙氧基羰基)-己基。

[0090] 硫代烷基,即一个 CH_2 基团被 -S- 替代的烷基,优选是直链硫甲基 (-SCH₃)、1-硫乙基 (-SCH₂CH₃)、1-硫丙基 (= -SCH₂CH₂CH₃)、1-硫丁基、1-硫戊基、1-硫己基、1-硫庚基、1-硫辛基、1-硫壬基、1-硫癸基、1-硫十一烷基或 1-硫十二烷基。

[0091] R^{1-15} 、 R' 、 R'' 和 R''' 可以是非手性或手性基团。特别优选的手性基团是例如 2-丁基 (= 1-甲基丙基)、2-甲基丁基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、2-乙基己基、2-丙基戊基,特别是 2-甲基丁基、2-甲基丁氧基、2-甲基戊氧基、3-甲基戊氧基、2-乙基-己氧基、1-甲基己氧基、2-辛氧基、2-氧杂-3-甲基丁基、3-氧杂-4-甲基-戊基、4-甲基己基、2-己基、2-辛基、2-壬基、2-癸基、2-十二烷基、6-甲氧基辛氧基、6-甲基辛氧基、6-甲基辛酰氧基、5-甲基庚氧基羰基、2-甲基丁酰氧基、3-甲基戊酰氧基、4-甲基己酰氧基、2-氯丙酰氧基、2-氯-3-甲基丁酰氧基、2-氯-4-甲基-戊氧基、2-氯-3-甲基戊氧基、2-甲基-3-氧杂戊基、2-甲基-3-氧杂己基、1-甲氧基丙-2-氧基、1-乙氧基丙-2-氧基、1-丙氧基丙-2-氧基、1-丁氧基丙-2-氧基、2-氟辛氧基、2-氟癸氧基、1,1,1-三氟-2-辛氧基、1,1,1-三氟-2-辛基、2-氟甲基辛氧基。非常优选的是 2-己基、2-辛基、2-辛氧基、1,1,1-三氟-2-己基、1,1,1-三氟-2-辛基和 1,1,1-三氟-2-辛氧基。

[0092] 优选的非手性支化基团是异丙基、异丁基 (= 甲基丙基)、异戊基 (= 3-甲基丁基)、叔丁基、异丙氧基、2-甲基丙氧基和 3-甲基丁氧基。

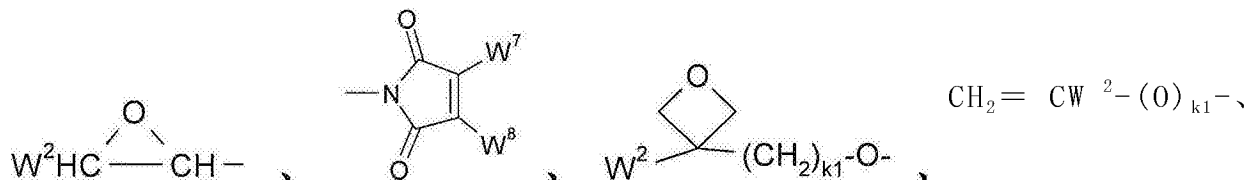
[0093] $-\text{CY}^0 = \text{CY}^{00}-$ 优选是 $-\text{CH} = \text{CH}-$ 、 $-\text{CF} = \text{CF}-$ 或 $-\text{CH} = \text{C}(\text{CN})-$ 。

[0094] 卤素是 F、Cl、Br 或 I, 优选 F、Cl 或 Br。

[0095] L 优选选自 P-Sp-、F、Cl、Br、I、-OH、-CN、-NO₂、-NCO、-NCS、-OCN、-SCN、-C(=O)NR⁰R⁰⁰、-C(=O)X⁰、-C(=O)R⁰、-NR⁰R⁰⁰、C(=O)OH、未被取代或被一个或多个 F 或 Cl 原子或 OH 基团取代或全氟化的具有 1 至 20, 优选 1 至 12 个 C 原子的直链、支化或环状的烷基、烷氧基、氧杂烷基或硫代烷基, 和未被取代或被一个或多个 F 或 Cl 原子或 OH 基团取代或全氟化的具有 2 至 20, 优选 2 至 12 个 C 原子的直链、支化或环状的烯基、炔基、烷基羰基、烷氧基羰基、烷基羰氧基或烷氧基羰氧基。

[0096] 式 I 的化合物也可以被可聚合或反应性基团取代,所述基团任选在形成聚合物的过程中被保护。特别优选的这种类型的化合物是含有一个或多个取代基 L 的式 I 化合物,所述取代基 L 是指 P-Sp,其中 P 是可聚合或反应性基团且 Sp 是间隔基或单键。这些化合物特别可用作半导体或电荷传输材料,因为它们可通过基团 P 交联,例如通过在聚合物加工成半导体部件的薄膜过程中或之后原位聚合,以产生可能以高的电荷载流子迁移率和高热、机械和化学稳定性交联的聚合物薄膜。

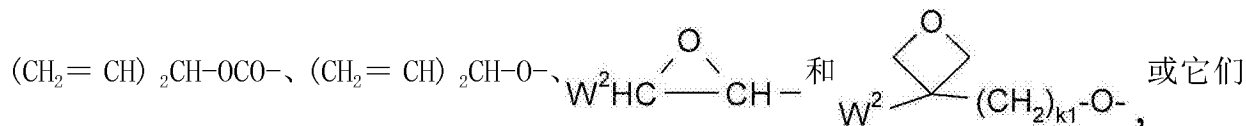
[0097] 优选地,可聚合或反应性基团 P 选自 $\text{CH}_2 = \text{CW}^1\text{-COO-}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CW}^1\text{-CO-}$ 、



$\text{CH}_3\text{-CH} = \text{CH-O-}$ 、 $(\text{CH}_2 = \text{CH})_2\text{CH-OCO-}$ 、 $(\text{CH}_2 = \text{CH-CH}_2)_2\text{CH-OCO-}$ 、 $(\text{CH}_2 = \text{CH})_2\text{CH-O-}$ 、 $(\text{CH}_2 = \text{CH-CH}_2)_2\text{N-}$ 、 $(\text{CH}_2 = \text{CH-CH}_2)_2\text{N-CO-}$ 、 $\text{HO-CW}^2\text{W}^3\text{-}$ 、 $\text{HS-CW}^2\text{W}^3\text{-}$ 、 $\text{HW}^2\text{N-}$ 、 $\text{HO-CW}^2\text{W}^3\text{-NH-}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CW}^1\text{-CO-NH-}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH-(COO)}_{k_1}\text{-Phe-(O)}_{k_2}\text{-}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH-(CO)}_{k_1}\text{-Phe-(O)}_{k_2}\text{-}$ 、 $\text{Phe-CH} = \text{CH-}$ 、 HOOC- 、 OCN- 和 $\text{W}^4\text{W}^5\text{W}^6\text{Si-}$, 其中 W^1 是 H、F、Cl、CN、 CF_3 、苯基或具有 1 至 5 个 C 原子的烷基,特别是 H、Cl 或 CH_3 , W^2 和 W^3 彼此独立地为 H 或具有 1 至 5 个 C 原子的烷基,特别是 H、甲基、乙基或正丙基, W^4 、 W^5 和 W^6 彼此独立地为 Cl、具有 1 至 5 个 C 原子的氧杂烷基或氧杂羰基烷基, W^7 和 W^8 彼此独立地为 H、Cl 或具有 1 至 5 个 C 原子的烷基, Phe 是任选被一个或多个如上定义的基团 L 取代的 1,4-亚苯基,且 k_1 和 k_2 彼此独立地为 0 或 1。

[0098] 或者, P 是这些基团的被保护衍生物,在对本发明的方法所述的条件下是非反应性的。合适的保护基团是普通专业人员已知的并描述在文献,例如 Green, "Protective Groups in Organic Synthesis", John Wiley and Sons, New York (1981) 中,例如缩醛或缩酮。

[0099] 尤其优选的基团 P 是 $\text{CH}_2 = \text{CH-COO-}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COO-}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH-}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH-O-}$ 、



的被保护衍生物。

[0100] 可以根据普通专业人员已知并描述在文献,例如 D. J. Broer ;G. Challa ;G. N. Mol, Macromol. Chem, 1991, 192, 59 中的方法进行基团 P 的聚合。

[0101] 术语“间隔基”是现有技术中已知的,合适的间隔基 Sp 是普通技术人员已知的(参见例如 Pure Appl. Chem. 73 (5), 888 (2001))。间隔基 Sp 优选为式 $\text{Sp}'\text{-X}'$, 因此 P-Sp- 是 $\text{P-Sp}'\text{-X}'$, 其中

[0102] Sp' 是未被取代或被 F、Cl、Br、I 或 CN 单取代或多取代的具有最多 30 个 C 原子的亚烷基,其中一个或多个不相邻的 CH_2 基团也可以在每种情况下彼此独立地被 -O- 、 -S- 、 -NH- 、 $\text{-NR}^0\text{-}$ 、 $\text{-SiR}^0\text{R}^{00}\text{-}$ 、 -CO- 、 -COO- 、 -OCO- 、 -OCO-O- 、 -S-CO- 、 -CO-S- 、 $\text{-CH} = \text{CH-}$ 或 $\text{-C} \equiv \text{C-}$ 以使 O 和 / 或 S 原子并不直接相互连接的方式替代,

[0103] X' 是 -O- 、 -S- 、 -CO- 、 -COO- 、 -OCO- 、 -O-COO- 、 $\text{-CO-NR}^0\text{-}$ 、 $\text{-NR}^0\text{-CO-}$ 、 $\text{-NR}^0\text{-CO-NR}^{00}\text{-}$ 、 $\text{-OCH}_2\text{-}$ 、 $\text{-CH}_2\text{O-}$ 、 $\text{-SCH}_2\text{-}$ 、 $\text{-CH}_2\text{S-}$ 、 $\text{-CF}_2\text{O-}$ 、 $\text{-OCF}_2\text{-}$ 、 $\text{-CF}_2\text{S-}$ 、 $\text{-SCF}_2\text{-}$ 、 $\text{-CF}_2\text{CH}_2\text{-}$ 、 $\text{-CH}_2\text{CF}_2\text{-}$ 、 $\text{-CF}_2\text{CF}_2\text{-}$ 、 -CH

$=N-$ 、 $-N=CH-$ 、 $-N=N-$ 、 $-CH=CR^0-$ 、 $-CY^0=CY^{00}-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-CH=CH-CO-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 或单键,

[0104] R^0 和 R^{00} 彼此独立地为 H 或具有 1 至 12 个 C 原子的烷基, 且

[0105] Y^0 和 Y^{00} 彼此独立地为 H、F、Cl 或 CN。

[0106] X' 优选是 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-SCH_2-$ 、 $-CH_2S-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2S-$ 、 $-SCF_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CF_2CH_2-$ 、 $-CH_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-N=CH-$ 、 $-N=N-$ 、 $-CH=CR^0-$ 、 $-CY^0=CY^{00}-$ 、 $-C\equiv C-$ 或单键, 特别是 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-CY^0=CY^{00}-$ 或单键。在另一优选实施方案中, X' 是能形成共轭体系的基团, 如 $-C\equiv C-$ 或 $-CY^0=CY^{00}-$, 或单键。

[0107] 典型的基团 Sp' 是例如 $-(CH_2)_p-$ 、 $-(CH_2CH_2O)_q-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-S-CH_2CH_2-$ 或 $-CH_2CH_2-NH-CH_2CH_2-$ 或 $-(SiR^0R^{00}-O)_p-$, 其中 p 是 2 至 12 的整数, q 是 1 至 3 的整数, 且 R^0 和 R^{00} 具有上文给出的含义。

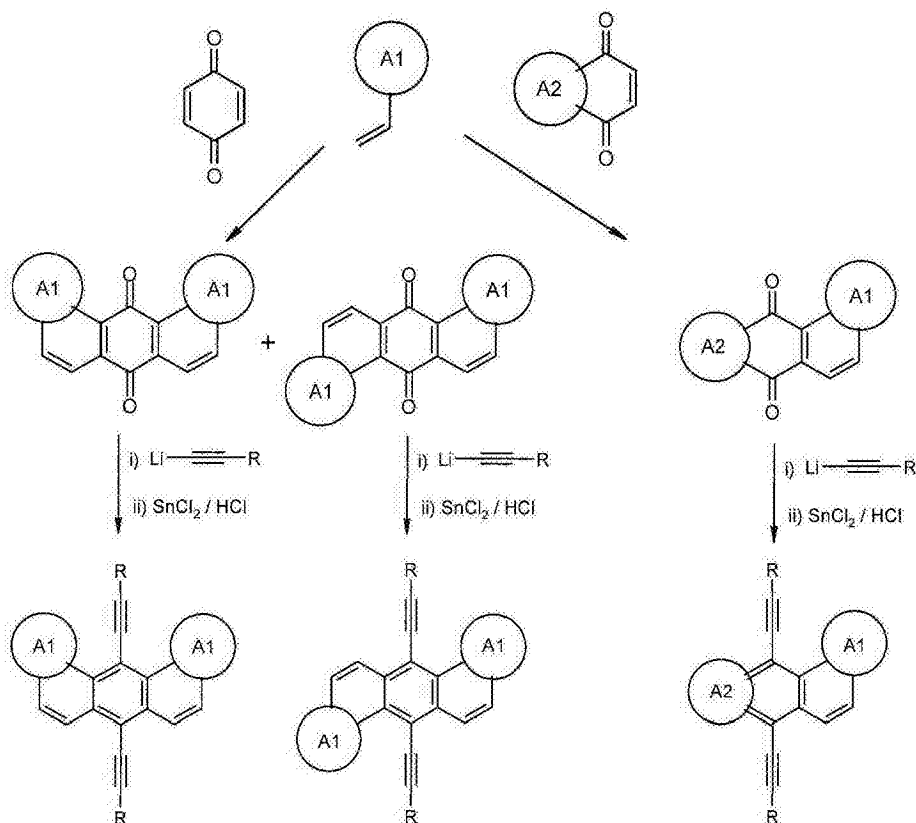
[0108] 优选的基团 Sp' 是例如亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基、亚庚基、亚辛基、亚壬基、亚癸基、亚十一烷基、亚十二烷基、亚十八烷基、亚乙氧基亚乙基、亚甲基氧基亚丁基、亚乙基-硫亚乙基、亚乙基-N-甲基-亚氨基亚乙基、1-甲基亚烷基、亚乙烯基、亚丙烯基和亚丁烯基。

[0109] 可以根据或类似于技术人员已知并描述在文献中的方法合成式 I 的化合物。其它制备方法可取自实施例。下面进一步描述尤其优选和合适的合成方法。

[0110] 在下列反应方案中示例性和示意性描述了本发明的化合物的合适和优选的合成方法, 其中 R 是取代的甲硅烷基或甲锗烷基或碳基团, 且 A^1 和 A^2 是任选被取代的芳族或杂环基团。可以以类似方式合成具有不同取代基或环的其它衍生物。

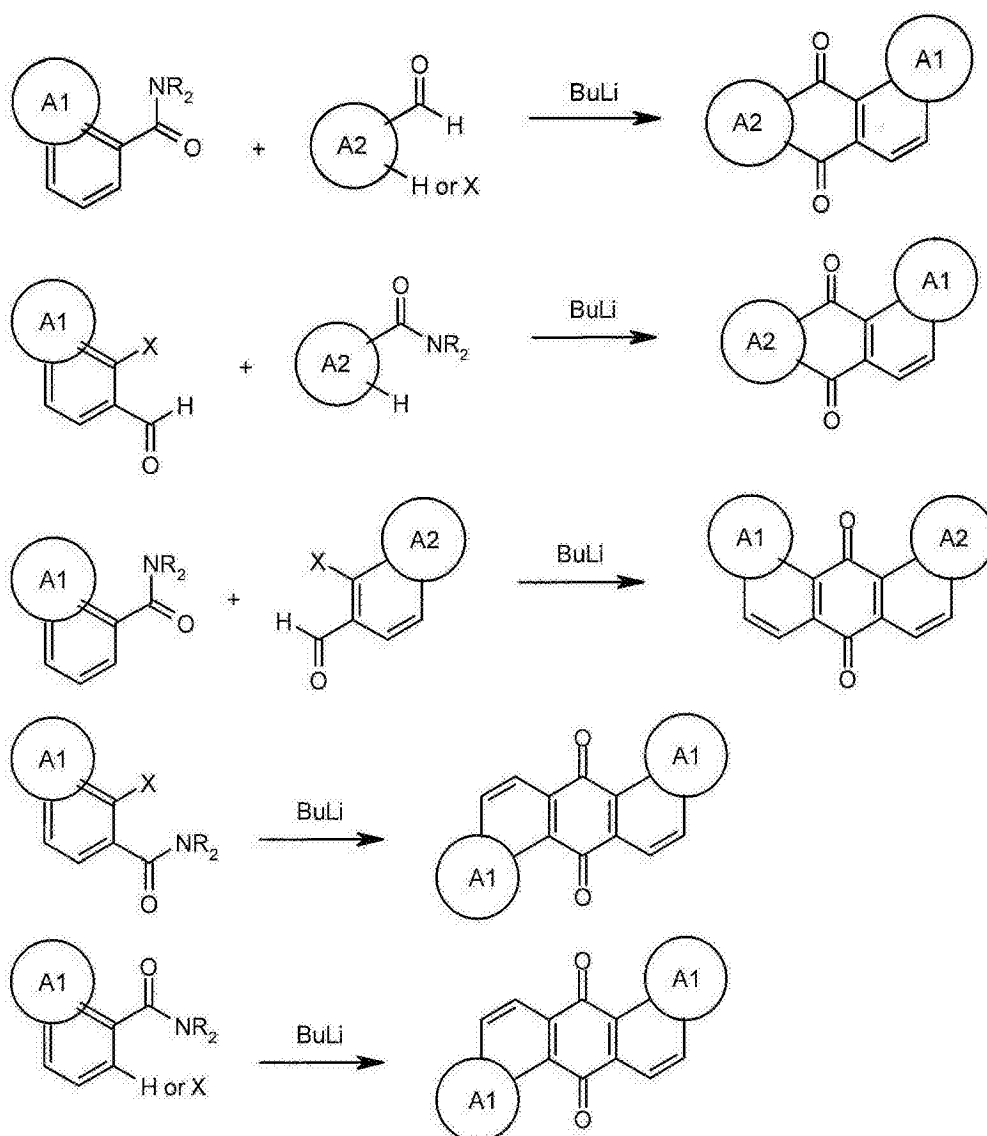
[0111] 方案 1

[0112]



[0113] 方案 2

[0114]



[0115] 在文献中,例如在 M. Watanabe, V. Snieckus, J. Am. Chem. Soc., 1980, 102(4), 1457 和 X. Wang, V. Snieckus, Synlett, 1990, 313 中描述了醌的上述制备途径。

[0116] 本发明还涉及包含一种或多种式 I 的化合物和一种或多种溶剂的制剂,所述溶剂优选选自有机溶剂。

[0117] 优选溶剂是脂族烃、氯化烃、芳烃、酮、醚及其混合物。可用的其它溶剂包括 1,2,4-三甲基苯、1,2,3,4-四甲基苯、戊基苯、均三甲苯、枯烯、繖花烃、环己基苯、二乙基苯、四氢化萘、十氢化萘、2,6-二甲基吡啶、2-氟-间二甲苯、3-氟-邻二甲苯、2-氯三氟甲苯、二甲基甲酰胺、2-氯-6-氟甲苯、2-氟苯甲醚、苯甲醚、2,3-二甲基吡嗪、4-氟苯甲醚、3-氟苯甲醚、3-三氟-甲基苯甲醚、2-甲基苯甲醚、苄基醚、4-甲基苯甲醚、3-甲基苯甲醚、4-氟-3-甲基苯甲醚、2-氟苄腈、4-氟白藜芦醚、2,6-二甲基苯甲醚、3-氟苄腈、2,5-二甲基苯甲醚、2,4-二甲基苯甲醚、苄腈、3,5-二甲基苯甲醚、N,N-二甲基苯胺、苯甲酸乙酯、1-氟-3,5-二甲氧基苯、1-甲基萘、N-甲基吡咯烷酮、3-氟三氟甲苯、三氟甲苯、三氟甲苯、diosane、三氟甲氧基苯、4-氟三氟甲苯、3-氟吡啶、甲苯、2-氟甲苯、2-氟三氟甲苯、3-氟甲

苯、4-异丙基联苯、苯基醚、吡啶、4-氟甲苯、2,5-二氟甲苯、1-氯-2,4-二氟苯、2-氟吡啶、3-氯氟苯、3-氯氟苯、1-氯-2,5-二氟苯、4-氯氟苯、氯苯、邻二氯苯、2-氯氟苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯或邻-、间-和对异构体的混合物。具有相对较低极性的溶剂通常是优选的。对喷墨印刷而言,具有高沸点温度的溶剂和溶剂混合物是优选的。对旋涂而言,烷基化苯如二甲苯和甲苯是优选的。

[0118] 本发明还涉及包含一种或多种式 I 的化合物、一种或多种有机粘结剂或其前体和任选的一种或多种溶剂的有机半导体制剂,所述有机粘结剂优选具有 3.3 或更小的在 1,000Hz 下的介电常数 ϵ 。

[0119] 将规定的式 I 的可溶化合物,尤其是如上下文所述的优选化学式的化合物与有机粘结剂树脂(下文也称作“粘结剂”)合并几乎或完全不降低式 I 的化合物的电荷迁移率,在一些情况下甚至提高。例如,可以将式 I 的化合物溶解在粘结剂树脂(例如聚(α -甲基苯乙烯))中并沉积(例如通过旋涂)形成产生高电荷迁移率的有机半导体层。此外,由此形成的半导体层表现出优异的成膜特性并特别稳定。

[0120] 如果通过合并式 I 的化合物与粘结剂获得高迁移率的有机半导体层制剂,所得制剂产生若干优点。例如,由于式 I 的化合物可溶,它们可以以液体形式,例如由溶液沉积。通过额外使用粘结剂,该制剂可以以高度均匀的方式涂布到大面积上。此外,当在该制剂中使用粘结剂时,可以控制制剂的性质以根据印刷工艺调节,例如粘度、固含量、表面张力。不希望受制于任何特定理论,还预计,在该制剂中使用粘结剂填充了原本是空隙的晶粒间体积,以致该有机半导体层对空气和水分较不敏感。例如,根据本发明的方法形成的层在 OFET 器件中在空气中表现出极好的稳定性。

[0121] 本发明还提供包含该有机半导体层制剂的有机半导体层。

[0122] 本发明进一步提供制备有机半导体层的方法,所述方法包括下列步骤:

[0123] (i) 在基底上沉积包含一种或多种如上下文中所述的式 I 的化合物、一种或多种有机粘结剂树脂或其前体和任选的一种或多种溶剂的制剂的液体层,

[0124] (ii) 由该液体层形成固体层,其是有机半导体层,

[0125] (iii) 任选从基底上移除该层。

[0126] 下文将更详细地描述该方法。

[0127] 本发明另外提供包含所述有机半导体层的电子器件。电子器件可包括,但不限于,有机场效应晶体管(OFET)、有机发光二极管(OLED)、光检测器、传感器、逻辑电路、存储元件、电容器或光伏(PV)电池。例如,OFET 中的漏极和源极之间的活性半导体通道可包含本发明的层。作为另一实例,OLED 器件中的电荷(空穴或电子)注入或传输层可包含本发明的层。本发明的制剂和由其形成的层特别可用于 OFETs,尤其是与本文所述的优选实施方案相关。

[0128] 式 I 的半导体化合物优选具有大于 $0.001\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$,非常优选大于 $0.01\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$,尤其优选大于 $0.1\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$,最优选大于 $0.5\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 的电荷载流子迁移率 μ 。

[0129] 粘结剂-通常是聚合物,可包括绝缘粘结剂或半导体粘结剂,或它们的混合物在本文中可以被称为有机粘结剂、聚合粘结剂或仅称为粘结剂。

[0130] 本发明的优选粘结剂是低介电常数的材料,即具有 3.3 或更小的在 1,000Hz 下的介电常数 ϵ 的那些。有机粘结剂优选具有 3.0 或更小,更优选 2.9 或更小的在 1,000Hz 下

的介电常数 ϵ 。有机粘结剂优选具有 1.7 或更大的在 1,000Hz 下的介电常数 ϵ 。粘结剂的介电常数尤其优选为 2.0 至 2.9。不希望受制于任何特定理论,据信,在 1,000Hz 下的介电常数 ϵ 大于 3.3 的粘结剂的使用可能导致电子器件,例如 OFET 中的 OSC 层迁移率的降低。此外,高介电常数粘结剂还会导致该器件的电流滞后,这是不合意的。

[0131] 合适的有机粘结剂的一个实例是聚苯乙烯。合适的粘结剂的其它实例例如在 US2007/0102696A1 中公开了。在下文中描述了尤其合适和优选的粘结剂。

[0132] 在一种类型的优选实施方案中,有机粘结剂是其中至少 95%,更优选至少 98%,尤其是所有原子由氢、氟和碳原子构成的粘结剂。

[0133] 粘结剂优选通常含有共轭键,尤其是共轭双键和 / 或芳环。

[0134] 粘结剂应优选能形成膜,更优选挠性膜。可以合适地使用苯乙烯和 α -甲基苯乙烯的聚合物,例如包括苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和丁二烯的共聚物。

[0135] 用于本发明的低介电常数的粘结剂具有极少的会造成分子位点能量的无规波动的永久偶极。可通过 ASTM D150 试验方法测定介电常数 ϵ (介电常数)。

[0136] 在本发明中还优选使用具有存在低极性和氢键合贡献的溶解性参数的粘结剂,因为这种类型的材料具有低永久偶极。在下表 1 中提供了根据本发明使用的粘结剂的溶解性参数(“汉森参数”)的优选范围。

[0137] 表 1

	汉森参数		
	$\delta_d \text{ MPa}^{1/2}$	$\delta_p \text{ MPa}^{1/2}$	$\delta_h \text{ MPa}^{1/2}$
[0138] 优选范围	14.5+	0-10	0-14
更优选范围	16+	0-9	0-12
最优选范围	17+	0-8	0-10

[0139] 上列三维溶解性参数包括:分散性(δ_d)、极性(δ_p)和氢键合(δ_h)分量(C. M. Hansen, Ind. Eng. 和 Chem., Prod. Res. 和 Devl., 9, No. 3, 第 282 页, 1970)。这些参数可以凭经验确定或由如 Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters ed. A. F. M. Barton, CRC Press, 1991 中所述的已知摩尔基团贡献计算。在这一出版物中也列举了许多已知聚合物的溶解性参数。

[0140] 粘结剂的介电常数最好对频率几乎没有依赖性。这对非极性材料而言是典型的。可以通过聚合物和 / 或共聚物的取代基的介电常数选择它们作为粘结剂。在表 2 中给出了合适和优选的低极性粘结剂的名单(但不限于这些实例):

[0141] 表 2

[0142]

粘结剂	典型的低频率介电常数 (ϵ)
聚苯乙烯	2.5

聚(α-甲基苯乙烯)	2.6
聚(α-乙烯基萘)	2.6
聚(乙烯基甲苯)	2.6
聚乙烯	2.2-2.3
顺式-聚丁二烯	2.0
聚丙烯	2.2
聚异戊二烯	2.3
聚(4-甲基-1-戊烯)	2.1
聚(4-甲基苯乙烯)	2.7
聚(氯三氟乙烯)	2.3-2.8
聚(2-甲基-1,3-丁二烯)	2.4
聚(对苯二亚甲基)	2.6
聚(α-α-α'-α'四氟-对苯二亚甲基)	2.4
聚[1,1-(2-甲基丙烷)双(4-苯基)碳酸酯]	2.3
聚(甲基丙烯酸环己酯)	2.5
聚(氯苯乙烯)	2.6
聚(2,6-二甲基-1,4-苯醚)	2.6
聚异丁烯	2.2
聚(乙烯基环己烷)	2.2
聚(肉桂酸乙烯酯)	2.9
聚(4-乙烯基联苯)	2.7

[0143] 另外优选的粘结剂是聚(1,3-丁二烯)和聚亚苯基。

[0144] 尤其优选的是其中粘结剂选自聚-α-甲基苯乙烯、聚苯乙烯和聚三芳基胺或这些的任何共聚物且溶剂选自二甲苯、甲苯、四氢化萘和环己酮的制剂。

[0145] 含有上述聚合物的重复单元的共聚物也适合作为粘结剂。共聚物提供了改进与式 I 的化合物的相容性、改变最终层组合物的形态和 / 或玻璃化转变温度的可能性。要认识

到,在上表中,某些材料不溶于用于制备该层的常用溶剂。在这些情况下,可以以共聚物使用类似物。在表 3 中给出了共聚物的一些实例(但不限于这些实例)。可以使用无规或嵌段共聚物。也可以添加更极性的单体组分,只要整个组合物保持低极性。

[0146] 表 3

[0147]

粘结剂	典型的低频率介电常数 (ϵ)
聚(乙烯/四氟乙烯)	2.6
聚(乙烯/氯三氟乙烯)	2.3
氟化乙烯/丙烯共聚物	2-2.5
聚苯乙烯-共- α -甲基苯乙烯	2.5-2.6
乙烯/丙烯酸乙酯共聚物	2.8
聚(苯乙烯/10%丁二烯)	2.6
聚(苯乙烯/15%丁二烯)	2.6
聚(苯乙烯/2,4-二甲基苯乙烯)	2.5
Topas™(所有等级)	2.2-2.3

[0148] 其它共聚物可包括:支化或非支化聚苯乙烯-嵌-聚丁二烯、聚苯乙烯-嵌(聚苯乙烯-ran-丁烯)-嵌-聚苯乙烯、聚苯乙烯-嵌-聚丁二烯-嵌-聚苯乙烯、聚苯乙烯-(乙烯-丙烯)-二嵌段-共聚物(例如**KRATON®**-G1701E, Shell)、聚(丙烯-共-乙烯)和聚(苯乙烯-共-甲基丙烯酸甲酯)。

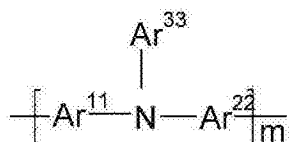
[0149] 用在本发明的有机半导体层制剂中的优选绝缘粘结剂是聚(α -甲基苯乙烯)、聚肉桂酸乙烯酯、聚(4-乙烯基联苯)、聚(4-甲基苯乙烯)和 Topas™8007(可获自 Ticona, Germany 的线性烯烃,环烯烃(降冰片烯)共聚物)。最优选的绝缘粘结剂是聚(α -甲基苯乙烯)、聚肉桂酸乙烯酯和聚(4-乙烯基联苯)。

[0150] 粘结剂还可以选自可交联粘结剂,例如丙烯酸酯、环氧化物、乙烯基醚、硫杂环戊烯(thiolenes)等,优选具有足够低的介电常数,非常优选 3.3 或更小。粘结剂也可以是介晶或液晶。

[0151] 如上文提到,有机粘结剂可以本身是半导体,在这种情况下其在本文中被称作半导体粘结剂。半导体粘结剂仍优选是具有如本文中限定的低介电常数的粘结剂。用于本发明的半导体粘结剂优选具有至少 1500-2000,更优选至少 3000,再更优选至少 4000,最优选至少 5000 的均分子量(M_n)。半导体粘结剂优选具有至少 $10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$,更优选至少 $10^4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 的电荷载流子迁移率 μ 。

[0152] 优选类型的半导体粘结剂是如 US6,630,566 中公开的聚合物,优选是具有式 1 的重复单元的低聚物或聚合物:

[0153]



1

[0154] 其中

[0155] Ar^{11} 、 Ar^{22} 和 Ar^{33} 可以相同或不同,如果在不同的重复单元中独立地,是指单核或多核的任选被取代的芳基,且

[0156] m 是 ≥ 1 ,优选 ≥ 6 ,优选 ≥ 10 ,更优选 ≥ 15 ,最优选 ≥ 20 的整数。

[0157] 在 Ar^{11} 、 Ar^{22} 和 Ar^{33} 中,单核芳基只有一个芳环,例如苯基或亚苯基。多核芳基具有两个或更多个芳环,它们可稠合(例如萘基或亚萘基)、可独立地共价连接(例如联苯基)和/或稠合和独立连接的芳环的组合。优选各 Ar^{11} 、 Ar^{22} 和 Ar^{33} 是在基本整个基团上基本共轭的芳基。

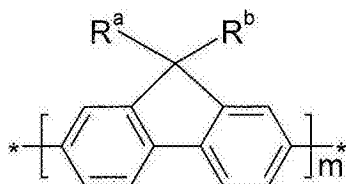
[0158] 其它优选的半导体粘结剂类型是含有基本共轭重复单元的那些。半导体粘结剂聚合物可以是通式2的均聚物或共聚物(包括嵌段共聚物):



[0160] 其中A、B、...、Z各自独立地代表单体单元且(c)、(d)、...、(z)各自代表该聚合物中的相应单体单元的摩尔分数,即各(c)、(d)、...、(z)是0至1的值,且(c)+(d)+...+(z)的总和=1。

[0161] 合适和优选的单体单元A、B、...、Z的实例包括上式1和下面给出的式3至8的单元(其中 m 如式1中定义):

[0162]



3

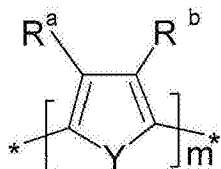
[0163] 其中

[0164] R^a 和 R^b 彼此独立地选自H、F、CN、 NO_2 、 $-\text{N}(\text{R}^c)(\text{R}^d)$ 或任选被取代的烷基、烷氧基、硫代烷基、酰基、芳基,

[0165] R^c 和 R^d 彼此独立地选自H、任选被取代的烷基、芳基、烷氧基或聚烷氧基或其它取代基,

[0166] 其中星号(*)是任意末端或封端基团,包括H,且烷基和芳基任选被氟化;

[0167]



4

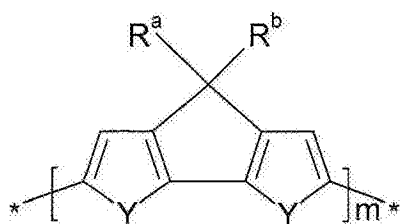
[0168] 其中

[0169] Y是Se、Te、O、S或 $-\text{N}(\text{R}^e)-$,优选O、S或 $-\text{N}(\text{R}^e)-$,

[0170] R^e 是H、任选被取代的烷基或芳基,

[0171] R^a 和 R^b 如式 3 中定义；

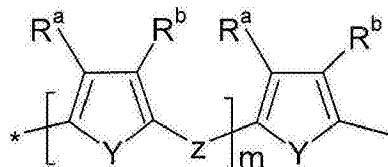
[0172]



5

[0173] 其中 R^a 、 R^b 和 Y 如式 3 和 4 中定义；

[0174]



6

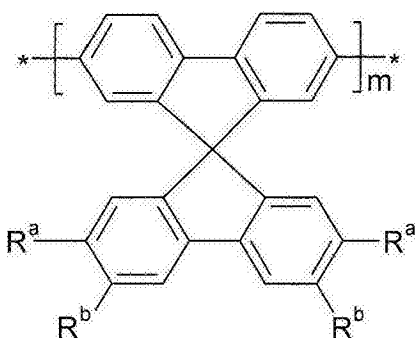
[0175] 其中 R^a 、 R^b 和 Y 如式 3 和 4 中定义，

[0176] Z 是 $-C(T^1) = C(T^2)-$ 、 $-C \equiv C-$ 、 $-N(R^f)-$ 、 $-N = N-$ 、 $(R^f) = N-$ 、 $-N = C(R^f)-$ ，

[0177] T^1 和 T^2 彼此独立地表示 H、Cl、F、 $-CN$ 或具有 1 至 8 个 C 原子的烷基，

[0178] R^f 是 H 或任选被取代的烷基或芳基；

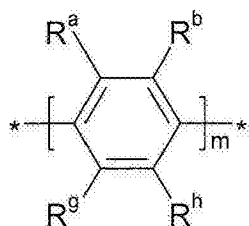
[0179]



7

[0180] 其中 R^a 和 R^b 如式 3 中定义；

[0181]



8

[0182] 其中 R^a 、 R^b 、 R^g 和 R^h 彼此独立地具有式 3 中的 R^a 和 R^b 的含义之一。

[0183] 在如本文中所述的聚合物结构式，如式 1 至 8 的情况下，可以通过任何端基（即任何封端或离去基团，包括 H）封端该聚合物。

[0184] 在嵌段共聚物的情况下，各单体 A、B、... Z 可以是包含许多，例如 2 至 50 个式 3-8 的单元的共轭低聚物或聚合物。半导体粘结剂优选包括：芳基胺、茛、噻吩、螺二茛和 / 或任选被取代的芳基（例如亚苯基），更优选芳基胺，最优选三芳基胺基。上述基团可通过另外的共轭基团，例如亚乙烯基连接。

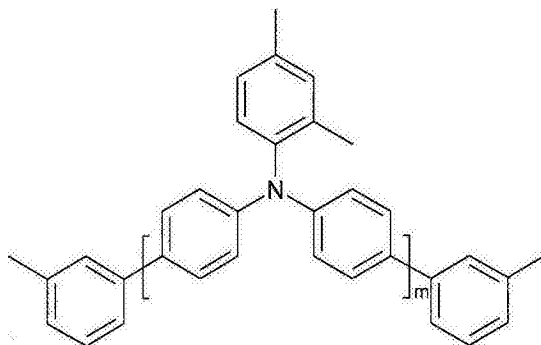
[0185] 此外，半导体粘结剂优选包含含有一种或多种上述芳基胺、茛、噻吩和 / 或任选被

取代的芳基的聚合物（均聚物或共聚物，包括嵌段共聚物）。优选的半导体粘结剂包含含有芳基胺（优选三芳基胺）和 / 或茚单元的均聚物或共聚物（包括嵌段共聚物）。另一优选半导体粘结剂包含含有茚和 / 或噻吩单元的均聚物或共聚物（包括嵌段共聚物）。

[0186] 半导体粘结剂还可含有咪唑或均二苯代乙烯重复单元。例如，可以使用聚乙烯基咪唑、聚均二苯代乙烯或它们的共聚物。半导体粘结剂可任选含有 DBBDT 链段（例如如上式 1 所述的重复单元）以改进与该式的可溶化合物的相容性。

[0187] 用在本发明的有机半导体制剂中的非常优选的半导体粘结剂是聚（9- 乙烯基咪唑）和 PTAA1，下式的聚三芳基胺

[0188]



[0189] 其中 m 如式 1 中所定义。

[0190] 对于半导体层在 p- 通道 FETs 中的应用，理想的是半导体粘结剂应具有比式 I 的半导体化合物高的电离电位，否则粘结剂可能形成空穴陷阱。在 n- 通道材料中，半导体粘结剂应具有比 n- 型半导体低的电子亲合力以避免电子俘获。

[0191] 本发明的制剂可通过包括如下步骤的方法制备：

[0192] (i) 首先混合式 I 的化合物和有机粘结剂或其前体。优选地，混合包括在溶剂或溶剂混合物中将这两种组分混合在一起，

[0193] (ii) 将含有式 I 的化合物和有机粘结剂的溶剂施加到基底上；和任选蒸发溶剂以形成本发明的固体有机半导体层，

[0194] (iii) 和任选从基底上移除固体层或从固体层上移除基底。

[0195] 在步骤 (i) 中，溶剂可以是单一溶剂，或可以将式 I 的化合物和有机粘结剂各自溶解在单独的溶剂中，接着混合这两种所得溶液以混合所述化合物。

[0196] 可以如下原位形成粘结剂：在粘结剂的前体，例如液体单体、低聚物或可交联聚合物中任选在溶剂存在下混合或溶解式 I 的化合物，并将该混合物或溶液例如通过浸渍、喷涂、涂抹或印刷沉积在基底上以形成液体层，然后例如通过暴露在辐射、热或电子束下来固化该液体单体、低聚物或可交联聚合物，以产生固体层。如果使用预形成的粘结剂，其可以与式 I 的化合物一起溶解在合适的溶剂中，并将溶液例如通过浸渍、喷涂、涂抹或印刷沉积在基底上以形成液体层，然后除去溶剂以留下固体层。要认识到，选择既能溶解粘结剂又能溶解式 I 的化合物并在从溶液共混物中蒸发后产生内聚的无缺陷层的溶剂。

[0197] 可以通过在该混合物将使用时的浓度下如 ASTM Method D3132 中所述制备该材料的轮廓图来确定适合该粘结剂或式 I 的化合物的溶剂。如 ASTM 方法中所述将该材料添加到各种溶剂中。

[0198] 还要认识到，根据本发明，所述制剂还可包含两种或更多种式 I 的化合物和 / 或两

种或更多种粘结剂或粘结剂前体,且该制备制剂的方法适用于这类制剂。

[0199] 合适和优选的有机溶剂的实例包括,但不限于,二氯甲烷、三氯甲烷、单氯苯、邻二氯苯、四氢呋喃、苯甲醚、吗啉、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、1,4-二噁烷、丙酮、甲乙酮、1,2-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、乙酸乙酯、乙酸正丁酯、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲亚砜、四氢化萘、十氢化萘、1,2-二氢化茚和/或其混合物。

[0200] 在适当混合和老化后,将溶液评定为下列类别之一:完全溶液、临界溶液或不可溶。绘制轮廓线以画出划分可溶和不可溶的溶解性参数-氢键合界限。落在可溶区内的“完全”溶剂可选自如“Crowley, J. D., Teague, G. S. Jr. 和 Lowe, J. W. Jr., Journal of Paint Technology, 38, No. 496, 296 (1966)”中公开的文献值。也可以使用溶剂共混物并可如“Solvents, W. H. Ellis, Federation of Societies for Coatings Technology, 第9-10页, 1986”中所述确定。这种程序可能产生既溶解粘结剂,又溶解式 I 的化合物的“非”溶剂的共混物,但理想的是在共混物中存在至少一种真溶剂。

[0201] 与绝缘或半导体粘结剂及其混合物一起用在本发明的制剂中的尤其优选的溶剂是二甲苯、甲苯、四氢化萘和邻二氯苯。

[0202] 本发明的制剂或层中粘结剂与式 I 的化合物的比例通常为按重量计 20 : 1 至 1 : 20, 优选 10 : 1 至 1 : 10, 更优选 5 : 1 至 1 : 5, 再更优选 3 : 1 至 1 : 3, 再更优选 2 : 1 至 1 : 2, 尤其是 1 : 1。令人惊讶地和有益地, 已发现, 与从现有技术中预期的不同, 式 I 的化合物在粘结剂中的稀释对电荷迁移率几乎或完全没有有害作用。

[0203] 根据本发明, 还已经发现, 有机半导体层制剂中的固含量水平也是实现电子器件如 OFETs 的改进的迁移率值的因素。制剂的固含量通常如下表示:

[0204]

$$\text{固含量 (\%)} = \frac{a+b}{a+b+c} \times 100$$

[0205] 其中 a = 式 I 的化合物的质量, b = 粘结剂的质量且 c = 溶剂的质量。

[0206] 所述制剂的固含量优选为 0.1 至 10 重量%, 更优选 0.5 至 5 重量%。

[0207] 令人惊讶地和有益地, 已发现, 与从现有技术中预期的不同, 式 I 的化合物在粘结剂中的稀释对电荷迁移率几乎或完全没有有害作用。

[0208] 本发明的化合物也可以例如与具有电荷传输、半导体、导电、光导和/或光发射半导体性质的其它化合物一起以混合物或共混物使用。因此, 本发明的另一方面涉及包含一种或多种式 I 的化合物和一种或多种具有一种或多种上述性质的其它化合物的混合物或共混物。这些混合物可通过现有技术中描述和技术人员已知的常规方法制备。通常将化合物相互混合或溶解在合适的溶剂中并合并溶液。

[0209] 本发明的制剂可另外包含一种或多种其它组分, 例如表面活性化合物、润滑剂、润湿剂、分散剂、疏水剂、粘合剂、流动改进剂、消泡剂、除气剂、可能是反应性或非反应性的稀释剂、辅助剂、着色剂、染料或颜料、敏化剂、稳定剂、纳米粒子或抑制剂。

[0210] 在现代微电子学中希望制造小结构以降低成本(更多的器件/单位面积)和能耗。可以通过光刻或电子束平版印刷进行本发明的层的图案化。

[0211] 有机电子器件, 如场效应晶体管的液体涂布比真空沉积技术更合意。本发明的制剂能够使用许多液体涂布技术。可以通过例如但不限于, 浸涂、旋涂、喷墨印刷、活版

印刷、丝网印刷、刮刀涂布、滚筒印刷、反向滚筒印刷、平版胶印、柔版印刷、网纹印刷 (web printing)、喷涂、刷涂、移印 (pad printing) 或喷嘴印刷将有机半导体层并入最终器件结构中。本发明特别适用于将有机半导体层旋涂到最终器件结构中。

[0212] 本发明的所选制剂可通过喷墨印刷或微分配施加到预制器件基底上。优选可以使用工业压电印刷头,例如但不限于 Aprion、Hitachi-Koki、InkJet Technology、On Target Technology、Picojet、Spectra、Trident、Xaar 供应的那些将有机半导体层施加到基底上。另外,可以使用半工业头,如 Brother、Epson、Konica、Seiko Instruments Toshiba TEC 制造的那些或单喷嘴微分配器,如 Microdrop 和 Microfab 生产的那些。

[0213] 为了通过喷墨印刷或微分配施加,应首先将式 I 的化合物和粘结剂的混合物溶解在合适的溶剂中。溶剂必须符合上述要求并且绝不能对所选印刷头具有任何有害作用。

[0214] 另外,溶剂应具有 $> 100^{\circ}\text{C}$, 优选 $> 140^{\circ}\text{C}$, 更优选 $> 150^{\circ}\text{C}$ 的沸点以防止由溶液在印刷头内变干造成的操作性问题。合适的溶剂包括取代和未取代的二甲苯衍生物、二 -C_{1-2} - 烷基甲酰胺、取代和未取代的苯甲醚和其它酚-醚衍生物、取代的杂环,如取代的吡啶、吡嗪、嘧啶、吡咯烷酮、取代和未取代的 N, N- 二 -C_{1-2} - 烷基苯胺和其它氟化或氯化芳族化合物。

[0215] 用于通过喷墨印刷沉积本发明的制剂的优选溶剂包括具有被一个或多个取代基取代的苯环的苯衍生物,其中所述一个或多个取代基中的碳原子总数为至少 3。例如,苯衍生物可以被丙基或三个甲基取代,在任一情况下存在总共至少三个碳原子。这样的溶剂能够形成包含溶剂以及粘结剂和式 I 的化合物的喷墨液,这降低或防止射流堵塞和喷涂过程中的组分分离。溶剂可包括选自下列实例名单的那些:十二烷基苯、1- 甲基-4- 叔丁基苯、萘品醇、苧烯、异杜烯、萘品油烯、繖花烃、二乙基苯。溶剂可以是溶剂混合物,即两种或更多种溶剂的组合,各溶剂优选具有 $> 100^{\circ}\text{C}$, 更优选 $> 140^{\circ}\text{C}$ 的沸点。这样的溶剂还增强沉积层中的成膜和减少该层中的缺陷。

[0216] 喷墨液(即溶剂、粘结剂和半导体化合物的混合物)优选具有 1 至 $100\text{mPa}\cdot\text{s}$, 更优选 1 至 $50\text{mPa}\cdot\text{s}$, 最优选 1 至 $30\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的在 20°C 下的粘度。

[0217] 粘结剂在本发明中的使用能够调节涂布溶液的粘度,以符合特定印刷头的要求。

[0218] 本发明的半导体层通常为最多 1 微米 ($= 1\mu\text{m}$) 厚,尽管如果需要,其可以更厚。该层的确切厚度取决于例如使用该层的电子器件的要求。为了用在 OFET 或 OLED 中,层厚度通常可为 500 纳米或更小。

[0219] 在本发明的半导体层中,可以使用两种或更多种不同的式 I 的化合物。另外或者,在该半导体层中,可以使用两种或更多种本发明的有机粘结剂。

[0220] 如上提到,本发明还提供制备有机半导体层的方法,其包括 (i) 在基底上沉积包含一种或多种式 I 的化合物、一种或多种有机粘结剂或其前体和任选的一种或多种溶剂的制剂的液体层,和 (ii) 由该液体层形成固体层,其是有机半导体层。

[0221] 在该方法中,可以通过蒸发溶剂和/或通过使粘结剂树脂前体(如果存在)反应原位形成粘结剂树脂来形成固体层。该基底可包括任何下方器件层、电极或单独基底,例如硅片或聚合物基底。

[0222] 在本发明的一个具体实施方案中,该粘结剂可以是可定向的 (alignable),例如能够形成液晶相。在这种情况下,粘结剂有助于式 I 的化合物的定向,例如使得它们的芳香核

优先沿电荷传输方向定向。使粘结剂定向的合适方法包括用于使聚合物有机半导体定向的方法并描述在现有技术,例如 US2004/0248338A1 中。

[0223] 本发明的制剂可另外包含一种或多种其它组分,例如表面活性化合物、润滑剂、润湿剂、分散剂、疏水剂、粘合剂、流动改进剂、消泡剂、除气剂、稀释剂、反应性或非反应性稀释剂、辅助剂、着色剂、染料或颜料,此外,尤其在使用可交联粘结剂的情况下,还有催化剂、敏化剂、稳定剂、抑制剂、链转移剂或共反应单体。

[0224] 本发明还提供了半导体化合物、制剂或层在电子器件中的用途。所述制剂可用作各种器件和装置中的高迁移率半导体材料。制剂可以例如以半导体层或膜的形式使用。因此,在另一方面,本发明提供了用在电子器件中的半导体层,所述层包含本发明的制剂。该层或膜可小于大约 30 微米。对各种电子器件用途而言,该厚度可小于大约 1 微米。可以通过任何上述溶液涂布或印刷技术例如在电子器件的一部分上沉积该层。

[0225] 本发明的化合物和制剂可用作光学、电光、电子、电致发光或光致发光部件或器件中的电荷传输、半导体、导电、光导或发光材料。尤其优选的器件是 OFETs、TFTs、ICs、逻辑电路、电容器、RFID 标签、OLEDs、OLETs、OPEDs、OPVs、太阳能电池、激光二极管、光电导体、光检测器、电子照相装置、电子照相记录装置、有机存储器件、传感器件、电荷注入层、肖特基二极管、平面化层、抗静电膜、导电衬底和导电图案。在这些器件中,本发明的化合物通常以薄层或薄膜的形式施加。

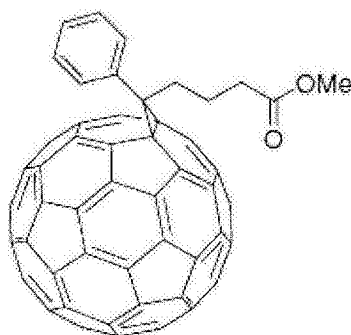
[0226] 例如,所述化合物或制剂可以以层或膜的形式用在场效应晶体管 (FET) 中,例如作为半导体通道,用在有机发光二极管 (OLED) 中,例如作为空穴或电子注入或传输层或电致发光层,用在光检测器、化学检测器、光电池 (PVs)、电容传感器、逻辑电路、显示器、存储器件等中。所述化合物或制剂还可用在电子照相 (EP) 装置中。

[0227] 所述化合物或制剂优选溶液涂布以形成上述器件或装置中的层或膜以提供制造成本和通用性的优点。本发明的化合物或制剂的改进的电荷载流子迁移率能使这样的器件或装置更快和 / 或更有效地运行。

[0228] 尤其优选的电子器件是 OFETs、OLEDs 和 OPV 器件,特别是散装异质结 (bulk heterojunction (BHJ)) OPV 器件。在 OFET 中,例如,漏极与源极之间的活性半导体通道可包含本发明的层。作为另一实例,在 OLED 器件中,电荷 (空穴或电子) 注入或传输层可包含本发明的层。

[0229] 对于在 OPV 器件中的应用,本发明的聚合物优选用在包含或含有,更优选基本由,非常优选完全由 p- 型 (给电子体) 半导体和 n- 型 (电子受体) 半导体构成的制剂中。p- 型半导体由本发明的化合物构成。n- 型半导体可以是无机材料,如氧化锌或硒化镉,或有机材料,如富勒烯衍生物,例如 (6,6)- 苯基 - 丁酸甲酯衍生的亚甲基 C₆₀ 富勒烯,也称作“PCBM”或“C₆₀PCBM”,如例如在 G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, Science 1995, 第 270 卷, 第 1789 页及以下各页中所公开并具有如下所示结构,或含有例如 C₇₀ 富勒烯基团的结构类似化合物 (C₇₀PCBM) 或聚合物 (参见例如 Coakley, K. M. 和 McGehee, M. D. Chem. Mater. 2004, 16, 4533)。

[0230]

**C₆₀PCBM**

[0231] 这种类型的优选材料是本发明的并苯化合物与 C₆₀或 C₇₀富勒烯或改性富勒烯如 PCBM 的共混物或混合物。并苯：富勒烯比率优选为按重量计 2：1 至 1：2，更优选按重量计 1.2：1 至 1：1.2，最优选按重量计 1：1。对共混混合物而言，任选的退火步骤对于优化共混物形态和因此优化 OPV 器件性能可能是必需。

[0232] 该 OPV 器件可以是例如从文献中获知的任何类型 [参见例如 Waldauf 等人, Appl. Phys. Lett. 89, 233517 (2006)]。

[0233] 根据本发明的第一优选的 OPV 器件包括：

[0234] - 低功函电极（例如金属，如铝），和高功函电极（例如 ITO），其中之一是透明的，

[0235] - 位于电极之间的包含空穴传输材料和电子传输材料（优选选自 OSC 材料）的层（也称作“活性层”）；该活性层可例如作为 p-型和 n-型半导体的双层或两个独立层或共混物或混合物存在，以形成散装异质结 (BHJ)（参见例如 Coakley, K. M. 和 McGehee, M. D. Chem. Mater. 2004, 16, 4533），

[0236] - 位于活性层和高功函电极之间的任选导电聚合物层，其例如包含 PEDOT:PSS（聚（3,4-亚乙二氧基噻吩）：聚（苯乙烯-磺酸酯））的共混物，以改变该高功函电极的功函以向空穴提供欧姆接触，

[0237] - 在面向活性层的低功函电极侧上的任选涂层（例如 LiF），以向电子提供欧姆接触。

[0238] 本发明的第二优选的 OPV 器件是倒装 OPV 器件并包括：

[0239] - 低功函电极（例如金属，如金）和高功函电极（例如 ITO），其中之一是透明的，

[0240] - 位于电极之间的包含空穴传输材料和电子传输材料（优选选自 OSC 材料）的层（也称作“活性层”）；该活性层可例如作为 p-型和 n-型半导体的双层或两个独立层或共混物或混合物存在，形成 BHJ，

[0241] - 位于活性层和低功函电极之间的任选导电聚合物层，其例如包含 PEDOT:PSS 的共混物，以向电子提供欧姆接触，

[0242] - 在面向活性层的高功函电极侧上的任选涂层（例如 TiO_x），以向空穴提供欧姆接触。

[0243] 在本发明的 OPV 器件中，p-型和 n-型半导体材料优选选自如上所述的材料，如 p-型化合物 / 富勒烯体系。如果该双层是共混物，则任选的退火步骤对于优化器件性能可能是必需的。

[0244] 本发明的化合物、制剂和层也适合作为半导体通道用在 OFET 中。因此，本发明还

提供包含栅电极、绝缘（或栅极绝缘体）层、源电极、漏电极和连接源电极和漏电极的有机半导体通道的 OFET，其中所述有机半导体通道包含本发明的化合物、制剂或有机半导体层。该 OFET 的其它特征是本领域技术人员公知的。

[0245] 其中 OSC 材料作为栅极电介质与漏电极和源电极之间的薄膜布置的 OFETs 是公知的并描述在例如 US5, 892, 244、US5, 998, 804、US6, 723, 394 和背景部分中引用的文献中。由于这些优点，如利用本发明的化合物的溶解性性质的低生产成本和因此大面积的加工性，这些 FETs 的优选用途是如集成电路、TFT 显示器和安全用途。

[0246] OFET 器件中的栅电极、源电极和漏电极和绝缘层和半导体层可以以任何次序排列，只要源电极和漏电极通过绝缘层与栅电极隔开，栅电极和半导体层都接触绝缘层，且源电极和漏电极都接触半导体层。

[0247] 根据本发明的 OFET 器件优选包括：

[0248] - 源电极，

[0249] - 漏电极，

[0250] - 栅电极，

[0251] - 半导体层，

[0252] - 一个或多个栅极绝缘层，

[0253] - 任选基底，

[0254] 其中半导体层优选包含如上下文中所述的化合物或制剂。

[0255] 所述 OFET 器件可以是顶栅器件或底栅器件。OFET 器件的合适的结构和制造方法是本领域技术人员已知的并描述在文献，例如 US2007/0102696A1 中。

[0256] 栅极绝缘层优选包含含氟聚合物，例如市售 Cytop **809M®** 或 Cytop **107M®**（来自 Asahi Glass）。栅极绝缘层优选例如通过旋涂、刮刀涂布、绕线棒涂布、喷涂或浸涂或其它已知方法由包含绝缘体材料和一种或多种具有一个或多个氟原子的溶剂（含氟溶剂），优选全氟溶剂的制剂沉积。合适的全氟溶剂是例如 **FC75®**（可获自 Acros，目录号 12380）。其它合适的含氟聚合物和含氟溶剂是现有技术中已知的，例如全氟聚合物 **Teflon AF®** 1600 或 2400（来自 DuPont）或 **Fluoropel®**（来自 Cytonix）或全氟溶剂 **FC 43®**（Acros，No. 12377）。尤其优选的是如例如 US2007/0102696A1 或 US7, 095, 044 中公开的具有 1.0 至 5.0，非常优选 1.8 至 4.0 的低介电常数（或介电常数）的有机介电材料（“低 k 材料”）。

[0257] 在安全用途中，具有本发明的半导体材料的 OFETs 和其它器件，例如晶体管或二极管，可用于 RFID 标签或安全标记以认证和防止伪造有价值的文件，例如纸币、信用卡或身份证、国家身份文件、许可证或具有货币价值的任何产品，例如邮票、票、股票、支票等等。

[0258] 或者，本发明的材料可用在 OLEDs 中，例如作为平板显示器用途中的有源显示材料或作为平板显示器，例如液晶显示器的背光。普通 OLEDs 使用多层结构获得。发光层通常夹在一层或多层电子传输层和 / 或空穴传输层之间。通过施加电压，作为电荷载流子的电子和空穴移向发光层，在此它们的重组引起发光层中所含的发光体单元的激发并因此引起发光。本发明的化合物、材料和薄膜可根据它们的电学和 / 或光学性质用在一个或多个电荷传输层中和 / 或用在发光层中。此外，如果本发明的化合物、材料和薄膜本身表现出电致发光性质或包含电致发光基团或化合物，则它们在发光层中的使用尤其有利。适用在 OLEDs

中的单体型、低聚型和聚合型化合物或材料的选择、表征以及加工是本领域技术人员公知的,参见,例如, Meerholz, Synthetic Materials, 111-112, 2000, 31-34, Alcalá, J. Appl. Phys., 88, 2000, 7124-7128 和其中引用的文献。

[0259] 根据另一用途,本发明的材料,尤其是表现出光致发光性质的那些,可以如 EP0889350A1 或 C. Weder 等人, Science, 279, 1998, 835-837 中所述用作例如显示器中的光源的材料。

[0260] 本发明的另一方面涉及本发明的化合物的氧化和还原形式。电子的损失或增加导致形成高度离域的离子形式,其具有高电导率。这可以在与常见掺杂剂接触时发生。合适的掺杂剂和掺杂方法是本领域技术人员已知的,例如从 EP0528662、US5,198,153 或 W096/21659 中获知。

[0261] 掺杂方法通常意味着用氧化剂或还原剂在氧化还原反应中处理半导体材料以在该材料中形成离域的离子中心,其相应的抗衡离子衍生自所施加的掺杂剂。合适的掺杂方法包括,例如,在大气压中或在减压下暴露在掺杂蒸气中,在含掺杂剂的溶液中电化学掺杂,使掺杂剂与要被热扩散的半导体材料接触,和将掺杂剂离子植入半导体材料中。

[0262] 当用电子作载流子时,合适的掺杂剂是例如卤素(例如 I_2 、 Cl_2 、 Br_2 、 ICl 、 ICl_3 、 IBr 和 IF)、路易斯酸(例如 PF_5 、 AsF_5 、 SbF_5 、 BF_3 、 BCl_3 、 $SbCl_5$ 、 BBr_3 和 SO_3)、质子酸、有机酸或氨基酸(例如 HF 、 HCl 、 HNO_3 、 H_2SO_4 、 $HClO_4$ 、 FSO_3H 和 $ClSO_3H$)、过渡金属化合物(例如 $FeCl_3$ 、 $FeOCl$ 、 $Fe(ClO_4)_3$ 、 $Fe(4-CH_3C_6H_4SO_3)_3$ 、 $TiCl_4$ 、 $ZrCl_4$ 、 $HfCl_4$ 、 NbF_5 、 $NbCl_5$ 、 $TaCl_5$ 、 MoF_5 、 $MoCl_5$ 、 WF_5 、 WCl_6 、 UF_6 和 $LnCl_3$ (其中 Ln 是镧系元素))、阴离子(例如 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 I_3^- 、 HSO_4^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 $FeCl_4^-$ 、 $Fe(CN)_6^{3-}$ 、以及各种磺酸的阴离子,如芳基- SO_3^-)。当用空穴作载流子时,掺杂剂的实例是阳离子(例如 H^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 和 Cs^+)、碱金属(例如 Li 、 Na 、 K 、 Rb 和 Cs)、碱土金属(例如 Ca 、 Sr 和 Ba)、 O_2 、 $XeOF_4$ 、 $(NO_2^+)(SbF_6^-)$ 、 $(NO_2^+)(SbCl_6^-)$ 、 $(NO_2^+)(BF_4^-)$ 、 $AgClO_4$ 、 H_2IrCl_6 、 $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、 FSO_2OOSO_2F 、 Eu 、乙酰胆碱、 R_4N^+ (R 是烷基)、 R_4P^+ (R 是烷基)、 R_6As^+ (R 是烷基) 和 R_3S^+ (R 是烷基)。

[0263] 本发明的化合物的导电形式可作为有机“金属”用于下列用途,包括,如但不限于, OLED 用途中的电荷注入层和 ITO 平面化层,平板显示器和触摸屏用的薄膜,抗静电膜、印刷导电基板、电子应用如印刷电路板和电容器中的图案或轨道 (tracts)。

[0264] 本发明的化合物和制剂还适合如例如 Koller 等人, Nature Photonics 2008 (2008 年 9 月 28 日在线公布) 中所述用在有机等离子体发光二极管 (OPEDs) 中。

[0265] 根据另一用途,本发明的材料可以独自或与其它材料一起用于或用作 LCD 或 OLED 器件中的定向层,如例如 US2003/0021913 中所述。本发明的电荷传输化合物的使用可以提高定向层的电导率。当用在 LCD 中时,这种提高的电导率可以降低可切换 LCD 液晶盒中不利的残留直流电效应并抑制图像滞留,或例如在铁电 LCDs 中,降低由铁电 LCs 的自发极化电荷的切换产生的残留电荷。当用在包含位于定向层上的发光材料的 OLED 器件中时,这种提高的电导率可增强发光材料的电致发光。本发明的具有介晶或液晶性质的化合物或材料可形成如上所述的取向各向异性膜,其尤其可用作定向层以诱发或增强位于所述各向异性膜上的液晶介质的定向。本发明的材料也可以与可光致异构化的化合物和/或发色团结合用于或用作光致定向层,如 US2003/0021913 中所述。

[0266] 根据另一用途,本发明的材料,尤其是它们的水溶性衍生物(例如具有极性或

离子侧基)或离子掺杂形式可用作化学传感器或检测和识别 DNA 序列的材料。例如在 L. Chen, D. W. McBranch, H. Wang, R. Helgeson, F. Wudl 和 D. G. Whitten, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 1999, 96, 12287 ;D. Wang, X. Gong, P. S. Heeger, F. Rininsland, G. C. Bazan 和 A. J. Heeger, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 2002, 99, 49 ;N. DiCesare, M. R. Pinot, K. S. Schanze 和 J. R. Lakowicz, Langmuir 2002, 18, 7785 ;D. T. McQuade, A. E. Pullen, T. M. Swager, Chem. Rev. 2000, 100, 2537 中描述了这类用途。

[0267] 除非文中明确另外指明,如本文所用,本文中的术语的复数形式应被解释为包括单数形式,反之亦然。

[0268] 在本申请的说明书和权利要求书通篇中,词语“包含”和“含有”和这些词语的变体,是指“包括但不限于”并且无意(且不)排除其它组分。

[0269] 要认识到,可以对本发明的上述实施方案做出仍落在本发明范围内的变动。除非另行规定,本说明书中公开的各特征可以被起到相同、等效或类似用途的替代性特征替代。因此,除非另行规定,所公开的各特征是概括的等效或类似特征系列的仅一个实例。

[0270] 本说明书中公开的所有特征可以任意组合,不包括其中这些特征和/或步骤中的至少一些互相排斥的组合。特别地,本发明的优选特征适用于本发明的所有方面并可以任意组合使用。同样的,非必要的组合中所述的特征可以单独使用(不以组合的形式)

[0271] 要认识到,上述许多特征,特别是优选实施方案的特征,本身是创造性的,而非仅作为本发明的实施方案的一部分。除了本文要求保护的任何发明外或代替本文要求保护的任何发明,可能寻求对这些特征的独立保护。

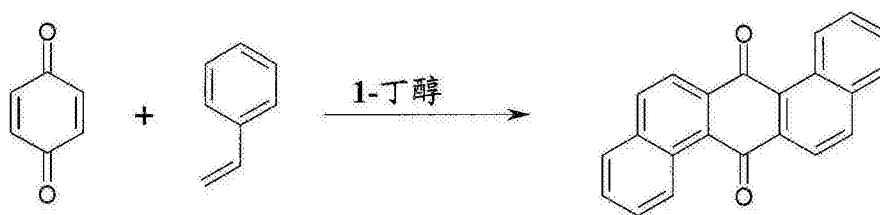
[0272] 现在参照下列实施例更详细描述本发明,它们仅用于举例说明而非限制本发明的范围。

实施例

[0273] 实施例 1

[0274] 1.1. 二苯并[a,h]蒽-7,14-二酮:

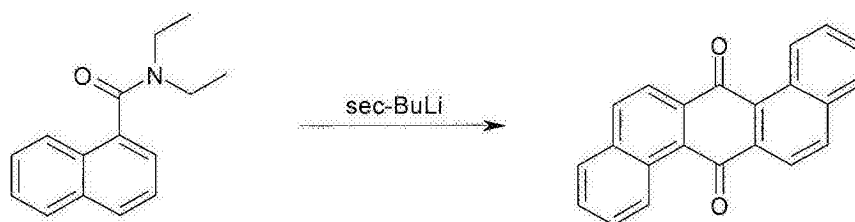
[0275]



[0276] 向 1,4-苯醌(110 克,1020 毫摩尔)和乙烯基-苯(233cm³,2040 毫摩尔)中加入 1-丁醇(300cm³)并将该混合物在回流下加热 17 小时。使该混合物冷却并在真空中除去溶剂。残留物通过二氧化硅塞提纯(二氯甲烷),然后从乙腈中重结晶两次获得橙色固体状的二苯并[a,h]蒽-7,14-二酮(5.0 克,1.6%)。¹H NMR(300MHz, CDCl₃) 7.61-7.70(2H, m, ArH), 7.71-7.80(2H, m, ArH), 7.91(2H, d, ArH, J8.1), 8.20(2H, d, ArH, J8.6), 8.37(2H, d, ArH, J8.6), 9.62(2H, d, ArH, J8.8); ¹³C NMR(300MHz, CDCl₃) 122.7, 127.9, 128.5, 128.6, 128.7, 130.0, 135.2, 135.6, 136.3, 186.9。

[0277] 1.2. 二苯并[a,h]蒽-7,14-二酮:

[0278]



[0279] 在 -78°C 下经 30 分钟向萘-1-羧酸二乙酰胺 (1.15 克, 5.0 毫摩尔) 在无水四氢呋喃 (20cm^3) 的溶液中逐滴加入仲丁基锂 (11.5cm^3 , 15 毫摩尔)。然后将该溶液在 -78°C 下搅拌 30 分钟, 然后在 23°C 下搅拌 19 小时。将反应混合物倒入剧烈搅拌的冰/水混合物 (100cm^3) 中并研磨 1 小时。通过过滤收集形成的悬浮液并用水洗涤。该固体在沸腾甲醇中研磨并过滤获得橙色固体状的二苯并 [a, h] 蒽-7,14-二酮 (100 毫克, 6.5%)。

[0280] 1.3. 二苯并 [a, j] 蒽-7,14-二酮:

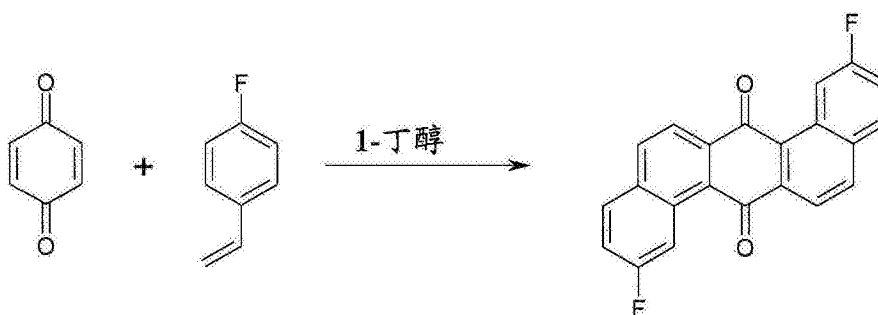
[0281]



[0282] 向 1,4-苯醌 (100 克, 930 毫摩尔) 和乙烯基-苯 (212cm^3 , 1850 毫摩尔) 中加入 1-丁醇 (300cm^3) 并将该混合物在回流下加热 24 小时。使该混合物冷却并在真空中除去溶剂。残留物通过二氧化硅塞 (二氯甲烷)、接着柱层析 (40-60 汽油: 二氯甲烷; 1:1 至 0:1) 和进一步柱层析 (甲苯) 提纯获得橙色固体状的二苯并 [a, j] 蒽-7,14-二酮 (0.50 克, 0.2%)。 ^1H NMR (300MHz , CDCl_3) 7.58-7.65 (2H, m, ArH), 7.67-7.74 (2H, m, ArH), 7.85-7.90 (2H, m, ArH), 8.10 (2H, d, ArH, J 8.5), 8.25 (2H, d, ArH, J 8.5), 9.25-9.30 (2H, m, ArH); ^{13}C NMR (300MHz , CDCl_3) 121.8, 128.4, 128.8, 129.4, 129.8, 132.0, 132.9, 134.3, 136.8, 184.6, 189.9。

[0283] 1.4.2,9-二氟-二苯并 [a, h] 蒽-7,14-二酮:

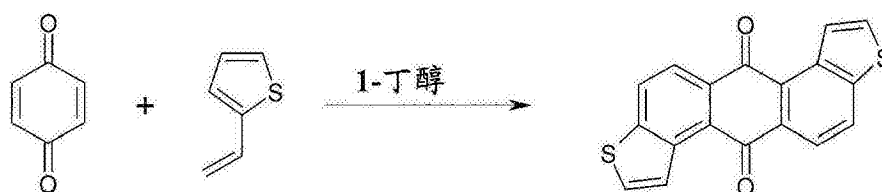
[0284]



[0285] 向 1,4-苯醌 (88.5 克, 820 毫摩尔) 和 1-氟-4-乙烯基-苯 (200 克, 1600 毫摩尔) 中加入 1-丁醇 (300cm^3) 并将该混合物在回流下加热 24 小时。使该混合物冷却并在真空中除去溶剂。残留物通过二氧化硅塞提纯 (二氯甲烷), 接着用热乙腈研磨两次获得橙色固体状的 2,9-二氟-二苯并 [a, h] 蒽-7,14-二酮 (1.1 克, 0.4%)。

[0286] 1.5.3,9-二硫杂-二环戊 [a, h] 蒽-6,12-二酮

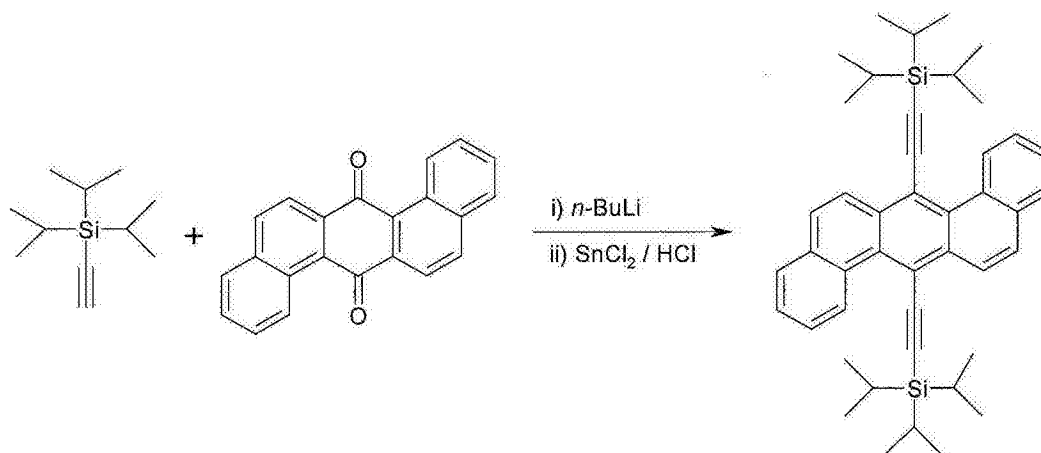
[0287]



[0288] 向 1,4-苯醌 (81 克, 750 毫摩尔) 和 2-乙烯基噻吩 (165 克, 1500 毫摩尔) 中加入 1-丁醇 (250 cm³) 并将该混合物在回流下加热 65 小时。使该混合物冷却并在真空中除去溶剂。残留物通过二氧化硅塞 (二氯甲烷)、接着柱层析 (40-60 汽油: 二氯甲烷; 1:1 至 0:1) 提纯。通过在热乙腈中研磨和从二氯甲烷中重结晶进一步提纯获得黄色固体状的 3,9-二硫杂-二环戊 [a, h] 蒽-6,12-二酮 (0.25 克, 0.1%)。¹H NMR (300 MHz, DMSO, 120°C) 8.17 (2H, d, ArH, J5.5), 8.23 (2H, d, ArH, J8.4), 8.50 (2H, d, ArH, J8.4), 8.76 (2H, d, ArH, J5.5)。

[0289] 实施例 2: 7,14-双-[(三异丙基甲硅烷基)-乙炔基]-二苯并 [a, h] 蒽

[0290]

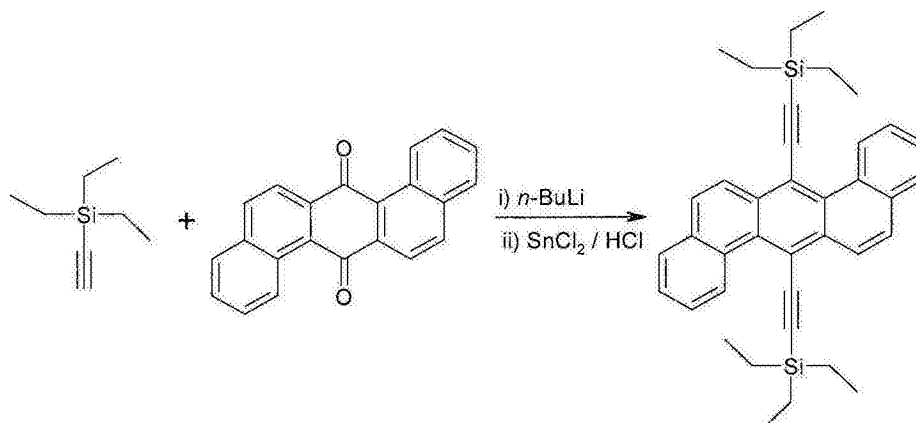


[0291] 在 0°C 下向 (三异丙基甲硅烷基) 乙炔 (2.7 cm³, 12 毫摩尔) 在无水四氢呋喃 (50 cm³) 中的溶液中逐滴加入正丁基锂 (4.4 cm³, 11 毫摩尔, 2.5 M 在己烷中)。在添加后, 该混合物在 0°C 下搅拌 10 分钟, 然后在 23°C 下搅拌 1 小时。然后加入二苯并 [a, h] 蒽-7,14-二酮 (0.75 克, 2.4 毫摩尔) 并将反应混合物在 23°C 下搅拌 17 小时。添加氯化锡 (II) 在 10% 盐酸水溶液中的饱和溶液 (20 cm³) 并将反应混合物在 50°C 下搅拌 1 小时。使该混合物冷却并倒入水 (300 cm³) 中并通过过滤收集沉淀物。滤液用二氯甲烷 (2x200 cm³) 萃取, 合并的有机萃取物经无水硫酸镁干燥, 过滤并在真空中除去溶剂。残留物在甲醇 (100 cm³) 中搅拌, 收集沉淀物并与之前的沉淀物合并。粗产物通过柱层析提纯 (40-60 汽油), 然后从四氢呋喃 / 甲醇中重结晶获得黄色晶体状的 7,14-双-[(三异丙基甲硅烷基)-乙炔基]-二苯并 [a, h] 蒽 (740 毫克, 48%)。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) 1.21-1.41 (42H, m, CH₃ 和 CH), 7.57-7.70 (4H, m, ArH), 7.87 (2H, d, ArH, J9.2), 7.89-7.94 (2H, m, ArH), 8.89 (2H, d, ArH, J9.3), 10.49-10.54 (2H, m, ArH); ¹³C NMR (300 MHz, CDCl₃) 11.6, 18.9, 106.5, 107.4, 117.5, 125.7, 125.8, 127.6, 127.9, 128.3, 129.0, 129.8, 130.3, 132.9, 134.0。

[0292] 在 10°C /min 下测得的 7,14-双-[(三异丙基甲硅烷基)-乙炔基]-二苯并 [a, h] 蒽的 DSC 曲线 (第一周期) 得出熔点 T_m (开始) = 144°C。

[0293] 实施例 3: 7,14-双-三乙基甲硅烷基乙炔基-二苯并 [a, h] 蒽

[0294]

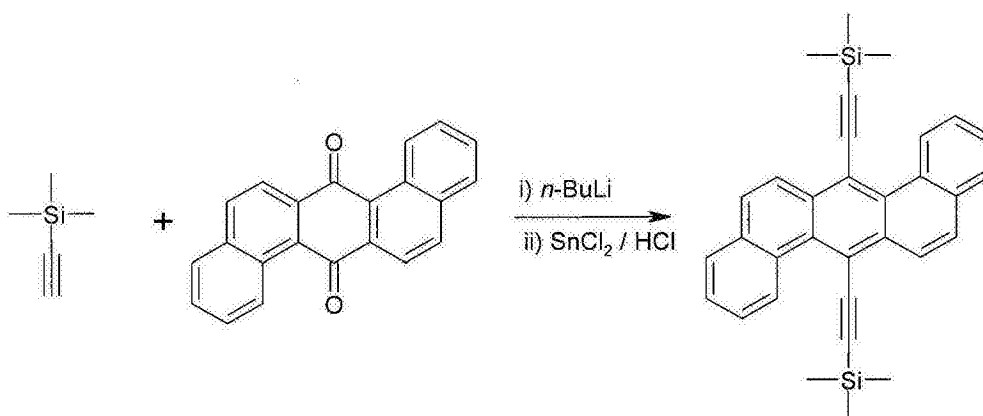


[0295] 在 0℃ 下向 (三乙基甲硅烷基) 乙炔 (1.7 克, 12 毫摩尔) 在无水四氢呋喃 (50cm³) 中的溶液中逐滴加入正丁基锂 (4.4cm³, 11 毫摩尔, 2.5M 在己烷中)。在添加后, 该混合物在 0℃ 下搅拌 10 分钟, 然后在 23℃ 下搅拌 1 小时。然后加入二苯并 [a, h] 蒽 -7, 14- 二酮 (见实施例 1) (0.75 克, 2.4 毫摩尔) 并将反应混合物在 23℃ 下搅拌 17 小时。添加氯化锡 (II) 在 10% 盐酸水溶液中的饱和溶液 (20cm³) 并将反应混合物在 40℃ 下搅拌 30 分钟。加入水 (100cm³), 产物用二氯甲烷 (3x200cm³) 萃取, 合并的有机萃取物经无水硫酸镁干燥, 过滤并在真空中除去溶剂。粗产物通过柱层析提纯 (含 10% 二氯甲烷的 40-60 汽油), 然后从四氢呋喃 / 甲醇中重结晶获得黄色晶体状的 7, 14- 双 - 三乙基甲硅烷基乙炔基 - 二苯并 [a, h] 蒽 (660 毫克, 49%)。¹H NMR (300MHz, CDCl₃) 0.82-0.93 (12H, m, CH₂), 1.15-1.23 (18H, m, CH₃), 7.57-7.71 (4H, m, ArH), 7.86 (2H, d, ArH, J_{9,1}), 7.89-7.94 (2H, m, ArH), 8.82 (2H, d, ArH, J_{9,3}), 10.43-10.49 (2H, m, ArH); ¹³C NMR (300MHz, CDCl₃) 4.5, 7.8, 106.7, 107.4, 117.4, 125.5, 125.6, 127.6, 128.0, 128.2, 129.1, 129.8, 130.3, 132.9, 133.7。

[0296] 在 10℃ /min 下测得的 7, 14- 双 - 三乙基甲硅烷基乙炔基 - 二苯并 [a, h] 蒽的 DSC 曲线 (第二周期) 得出熔点 T_m (开始) = 90℃。

[0297] 实施例 4 : 7, 14- 双 - 三甲基甲硅烷基乙炔基 - 二苯并 [a, h] 蒽

[0298]



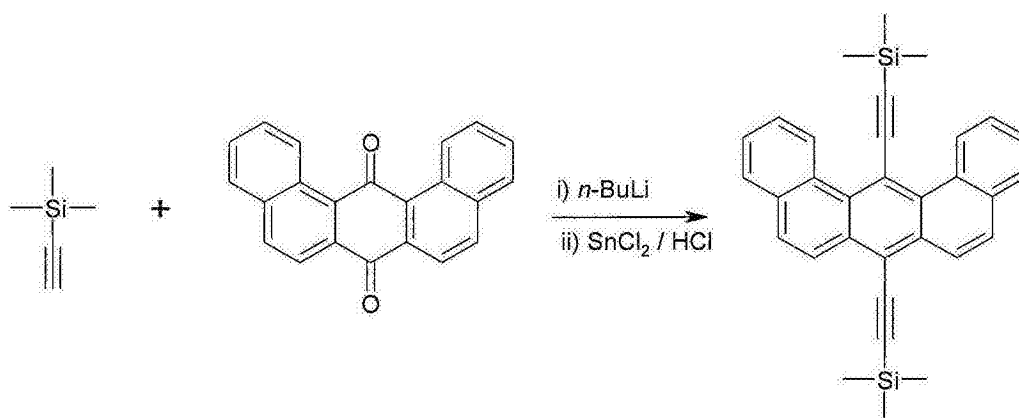
[0299] 在 0℃ 下向 (三甲基甲硅烷基) 乙炔 (1.2 克, 12 毫摩尔) 在无水四氢呋喃 (50cm³) 中的溶液中逐滴加入正丁基锂 (4.4cm³, 11 毫摩尔, 2.5M 在己烷中)。在添加后, 该混合物在 0℃ 下搅拌 10 分钟, 然后在 23℃ 下搅拌 1 小时。然后加入二苯并 [a, h] 蒽 -7, 14- 二酮 (见实施例 1) (0.75 克, 2.4 毫摩尔) 并将反应混合物在 23℃ 下搅拌 17 小时。添加氯化锡 (II)

在 10% 盐酸水溶液中的饱和溶液 (20cm³) 并将反应混合物在 60℃ 下搅拌 1 小时。加入水 (100cm³)，产物用二氯甲烷 (2x200cm³) 萃取，合并的有机萃取物经无水硫酸镁干燥，过滤并在真空中除去溶剂。粗产物通过柱层析提纯 (含 10% 二氯甲烷的 40-60 汽油)，然后从四氢呋喃 / 甲醇中重结晶获得黄色晶体状的 7,14- 双 - 三甲基甲硅烷基乙炔基 - 二苯并 [a, h] 蒽 (290 毫克, 25%)。¹H NMR (300MHz, CDCl₃) 0.44 (18H, s, CH₃), 7.60-7.71 (4H, m, ArH), 7.87 (2H, d, ArH, J9.1), 7.90-7.95 (2H, m, ArH), 8.75 (2H, d, ArH, J9.2), 10.32-10.38 (2H, m, ArH); ¹³C NMR (300MHz, CDCl₃) -0.2, 105.7, 109.0, 117.2, 125.4, 125.5, 127.7, 128.0, 128.1, 129.1, 129.9, 130.2, 133.0, 133.5。

[0300] 在 10℃ /min 下测得的 7,14- 双 - 三甲基甲硅烷基乙炔基 - 二苯并 [a, h] 蒽的 DSC 曲线 (第二周期) 得出熔点 T_m (开始) = 243℃。

[0301] 实施例 5 : 7,14- 双 - 三甲基甲硅烷基乙炔基 - 二苯并 [a, j] 蒽

[0302]

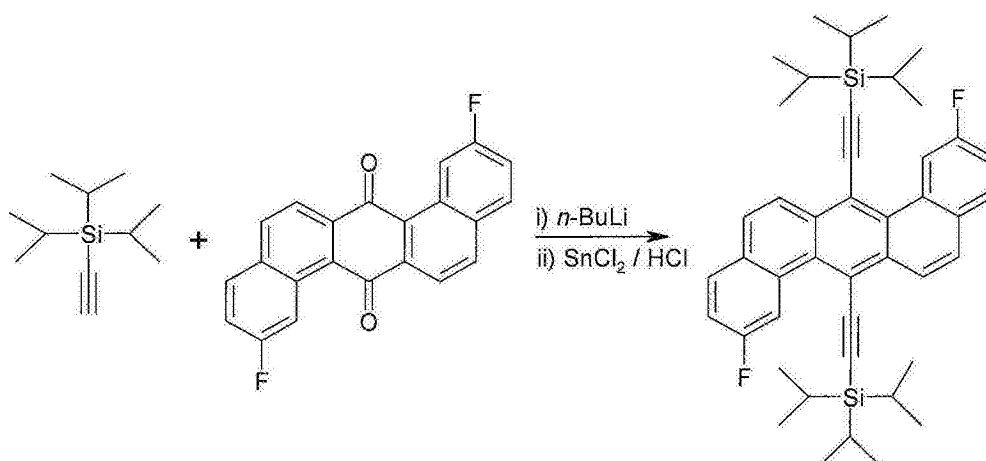


[0303] 在 0℃ 下向 (三甲基甲硅烷基) 乙炔 (0.64 克, 6.5 毫摩尔) 在无水四氢呋喃 (25cm³) 中的溶液中逐滴加入正丁基锂 (2.3cm³, 5.8 毫摩尔, 2.5M 在己烷中)。在添加后, 该混合物在 0℃ 下搅拌 10 分钟, 然后在 23℃ 下搅拌 1 小时。然后加入二苯并 [a, j] 蒽 - 7, 14- 二酮 (0.40 克, 1.3 毫摩尔) 并将反应混合物在 23℃ 下搅拌 17 小时。添加氯化锡 (II) 在 10% 盐酸水溶液中的饱和溶液 (10cm³) 并将反应混合物在 50℃ 下搅拌 1 小时。使该混合物冷却并倒入水 (100cm³) 中并通过过滤收集沉淀物。用甲醇 (50cm³) 洗涤该固体。粗产物通过柱层析提纯 (含 10% 二氯甲烷的 40-60 汽油), 然后从四氢呋喃 / 甲醇中重结晶获得黄色晶体状的 7,14- 双 - 三甲基甲硅烷基乙炔基 - 二苯并 [a, j] 蒽 (300 毫克, 49%)。¹H NMR (300MHz, CDCl₃) 0.20 (9H, s, CH₃), 0.32 (9H, s, CH₃), 7.47-7.58 (4H, m, ArH), 7.71 (2H, d, ArH, J9.0), 7.76-7.81 (2H, m, ArH), 8.37 (2H, d, ArH, J9.0), 10.19-10.25 (2H, m, ArH)。

[0304] 在 10℃ /min 下测得的 7,14- 双 - 三甲基甲硅烷基乙炔基 - 二苯并 [a, j] 蒽的 DSC 曲线 (第二周期) 得出熔点 T_m (开始) = 244℃。

[0305] 实施例 6 : 2,9- 二氟 - 7,14- 双 - [(三异丙基甲硅烷基) - 乙炔基] - 二苯并 [a, h] 蒽

[0306]

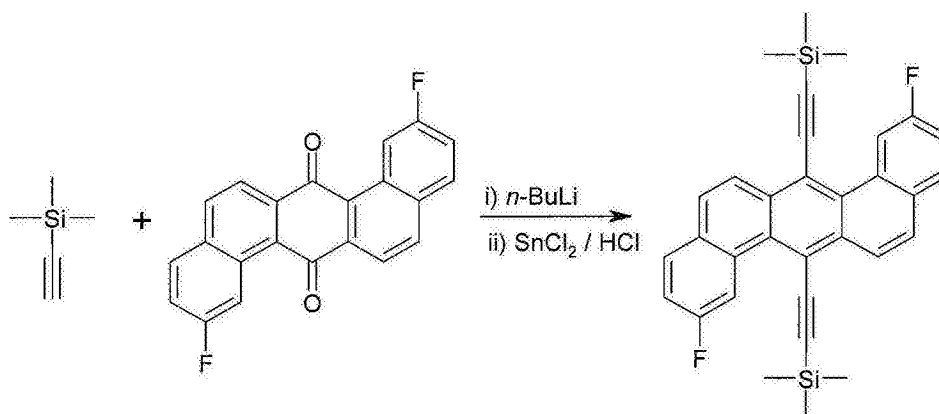


[0307] 在 0°C 下向 (三异丙基甲硅烷基) 乙炔 (1.6cm^3 , 7 毫摩尔) 在无水四氢呋喃 (50cm^3) 中的溶液中逐滴加入正丁基锂 (2.6cm^3 , 6.5 毫摩尔, 2.5M 在己烷中)。在添加后, 该混合物在 0°C 下搅拌 10 分钟, 然后在 23°C 下搅拌 1 小时。然后加入 2,9-二氟-二苯并 [a, h] 蒽-7,14-二酮 (见实施例 1) (0.50g , 1.5 毫摩尔) 并将反应混合物在 23°C 下搅拌 17 小时。添加氯化锡 (II) 在 10% 盐酸水溶液中的饱和溶液 (20cm^3) 并将反应混合物在 50°C 下搅拌 1 小时。加入水 (100cm^3), 产物用二氯甲烷 ($2 \times 200\text{cm}^3$) 萃取, 合并的有机萃取物经无水硫酸镁干燥, 过滤并在真空中除去溶剂。粗产物通过柱层析提纯 (含 10% 二氯甲烷的 40-60 汽油), 然后从四氢呋喃 / 甲醇中重结晶获得黄色晶体状的 2,9-二氟-7,14-双-[(三异丙基甲硅烷基)-乙炔基]-二苯并 [a, h] 蒽 (460 毫克, 47%)。 ^1H NMR (300MHz , CDCl_3) 1.16-1.45 (42H, m, CH_3 和 CH), 7.37-7.46 (2H, m, ArH), 7.80-7.93 (4H, m, ArH), 8.83 (2H, d, ArH, J9.3), 10.23-10.31 (2H, m, ArH); ^{13}C NMR (300MHz , CDCl_3) 11.5, 18.9, 106.7, 108.1, 113.5, 113.8, 116.3, 116.6, 117.8, 125.0, 128.4, 129.2, 129.7, 129.8, 131.7, 131.8, 134.0, 159.0, 162.2。

[0308] 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 下测得的 2,9-二氟-7,14-双-[(三异丙基甲硅烷基)-乙炔基]-二苯并 [a, h] 蒽的 DSC 曲线 (第一周期) 得出熔点 T_m (开始) = 115°C 。

[0309] 实施例 7: 2,9-二氟-7,14-双-三甲基甲硅烷基乙炔基-二苯并 [a, h] 蒽

[0310]



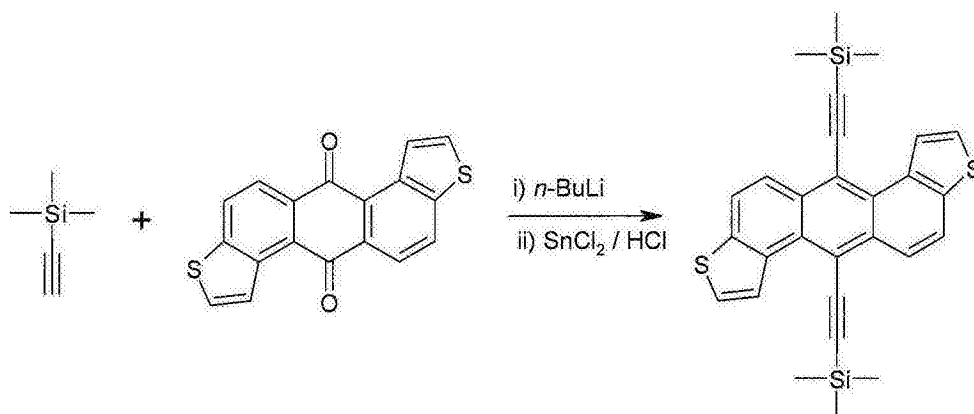
[0311] 在 0°C 下向 (三甲基甲硅烷基) 乙炔 (0.71g , 7.3 毫摩尔) 在无水四氢呋喃 (50cm^3) 中的溶液中逐滴加入正丁基锂 (2.6cm^3 , 6.5 毫摩尔, 2.5M 在己烷中)。在添加后, 该混合物在 0°C 下搅拌 10 分钟, 然后在 23°C 下搅拌 1 小时。然后加入 2,9-二氟-二苯并 [a, h] 蒽-7,14-二酮 (见实施例 1) (0.50g , 1.5 毫摩尔) 并将反应混合物在 23°C 下搅拌 17

小时。添加氯化锡(II)在10%盐酸水溶液中的饱和溶液(20cm³)并将反应混合物在50℃下搅拌1小时。加入水(100cm³),产物用二氯甲烷(2x200cm³)萃取,合并的有机萃取物经无水硫酸镁干燥,过滤并在真空中除去溶剂。通过从二氯甲烷沉淀到甲醇中,提纯粗产物,然后从四氢呋喃/甲醇中重结晶获得橙色晶体状的2,9-二氟-7,14-双-三甲基甲硅烷基乙炔基-二苯并[a,h]蒽(280毫克,38%)。¹H NMR(300MHz, CDCl₃) 0.46(18H, s, CH₃), 7.39-7.47(2H, m, ArH), 7.82-7.93(4H, m, ArH), 8.70(2H, d, ArH, J_{9.3}), 10.19-10.26(2H, m, ArH)。

[0312] 在10℃/min下测得的2,9-二氟-7,14-双-三甲基甲硅烷基乙炔基-二苯并[a,h]蒽的DSC曲线(第三周期)得出熔点T_m(开始)=282℃。

[0313] 实施例8:6,12-双-三甲基甲硅烷基乙炔基-3,9-二硫杂-二环戊[a,h]蒽

[0314]



[0315] 在0℃下向(三甲基甲硅烷基)乙炔(0.38克,3.9毫摩尔)在无水四氢呋喃(20cm³)中的溶液中逐滴加入正丁基锂(1.4cm³,3.5毫摩尔,2.5M在己烷中)。在添加后,该混合物在0℃下搅拌10分钟,然后在23℃下搅拌1小时。然后加入3,9-二硫杂-二环戊[a,h]蒽-6,12-二酮(0.2克,0.8毫摩尔)并将反应混合物在23℃下搅拌17小时。添加氯化锡(II)在10%盐酸水溶液中的饱和溶液(10cm³)并将反应混合物在50℃下搅拌1小时。加入水(100cm³),产物用二氯甲烷(2x100cm³)萃取,合并的有机萃取物经无水硫酸镁干燥,过滤并在真空中除去溶剂。粗产物通过柱层析提纯(含15%二氯甲烷的40-60汽油),然后从四氢呋喃/甲醇中重结晶获得黄色晶体状的6,12-双-三甲基甲硅烷基乙炔基-3,9-二硫杂-二环戊[a,h]蒽(80毫克,21%)。¹H NMR(300MHz, CDCl₃) 0.45(9H, s, CH₃), 0.47(9H, s, CH₃), 7.60(2H, d, ArH, J_{5.6}), 8.02(2H, d, ArH, J_{9.1}), 8.60(2H, d, ArH, J_{9.1}), 9.68(2H, d, ArH, J_{5.6})。

[0316] 在10℃/min下测得的6,12-双-三甲基甲硅烷基乙炔基-3,9-二硫杂-二环戊[a,h]蒽的DSC曲线(第一周期)得出熔点T_m(开始)=227℃。

[0317] 实施例9:晶体管制造和测量

[0318] 在具有光刻划定的Au源-漏电极的玻璃基底上制造顶栅薄膜有机场效应晶体管(OFETs)。在顶部旋涂有机半导体在均三甲苯中的2重量%溶液,接着旋涂含氟聚合物介电材料(来自Merck, Germany的Lisicon® D139)。最后沉积光刻划定的Au栅电极。在环境空气气氛中使用计算机控制的Agilent4155C半导体参数分析仪进行晶体管器件的电学表征。计算该化合物在饱和状态下的电荷载流子迁移率(μ_{sat}),结果总结在表4中。使用公

式 (1) 计算饱和状态下的场效应迁移率 ($V_d > (V_g - V_0)$) :

$$[0319] \quad \left(\frac{dI_d^{sat}}{dV_g} \right)_{V_d} = \frac{WC_i}{L} \mu^{sat} (V_g - V_0) \quad (1)$$

[0320] 其中 W 是通道宽度, L 是通道长度, C_i 是绝缘层电容, V_g 是栅极电压, V_0 是接通电压, μ_{sat} 是饱和状态下的电荷载流子迁移率。在源 - 漏电流开始时测定接通电压 (V_0)。

[0321] 表 4. 顶栅 OFETs 中的化合物实施例的迁移率 (μ_{sat})

[0322]

实施例	$\mu_{sat} (\text{cm}^2/\text{Vs})$
(4)	1.7
(5)	0.25
(7)	0.20
(8)	0.04

[0323] 图 1 显示如上所述制成的顶栅 OFET 的转移特性和电荷载流子迁移率, 其中使用 7, 14- 双 - 三甲基甲硅烷基乙炔基 - 二苯并 [a, h] 蒽 (见实施例 4) 作为有机半导体。

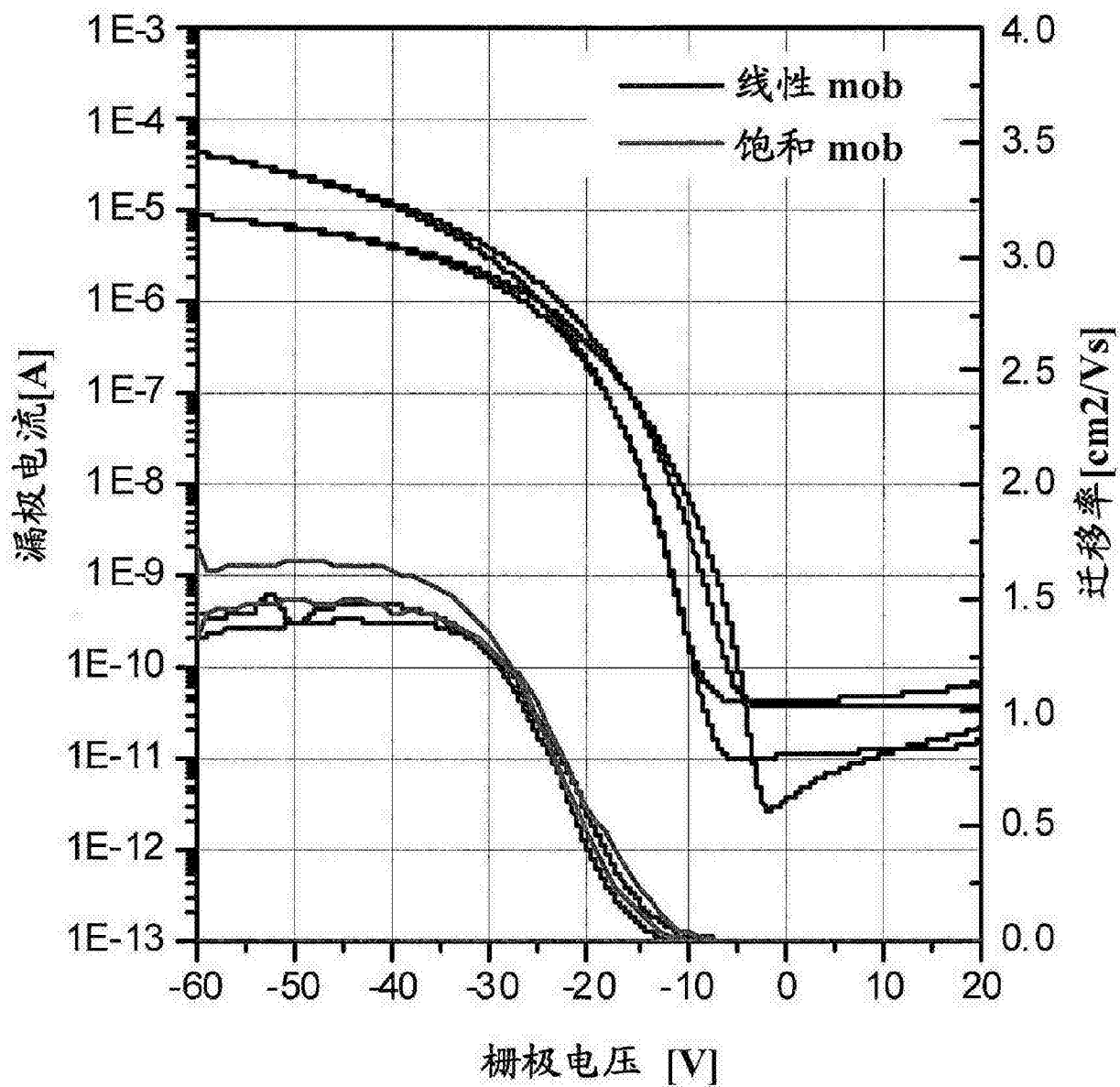


图 1