



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102482297 B

(45) 授权公告日 2015. 12. 09

(21) 申请号 201080023410. 8

(22) 申请日 2010. 05. 28

(30) 优先权数据

61/182, 561 2009. 05. 29 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 11. 28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/036559 2010. 05. 28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/138807 EN 2010. 12. 02

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

专利权人 奥特雷德科技公司

(72) 发明人 罗伯特·史蒂夫·克拉夫

约翰·E·安东尼 理查德·M·弗林

乔治·G·I·莫尔

马西亚·M·佩恩

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 张珂珂 郭国清

(51) Int. Cl.

C07F 7/08(2006. 01)

H01B 1/12(2006. 01)

H01L 51/00(2006. 01)

(56) 对比文件

US 20080197325 A1, 2008. 08. 21, 全文.

WO 2008128618 A1, 2008. 10. 30, 说明书实施例 1, 第 14 页化学式 IA, 第 15 页第 16-26 行, 第 18 页第 20-24 行, 第 19 页第 26 行至第 20 页第 3 行, 第 20 页第 15-18 行, 第 20 页第 32 行至第 21 页第 20 行, 第 24 页第 9 行至第 19 行.

WO 2009155106 A1, 2009. 12. 23, 说明书实施例 17.

WO 2009158201 A1, 2009. 12. 30, 说明书实施例 3.

Irvinder Kaur 等, .Exploiting Substituent Effects for the Synthesis of a Photooxidatively Resistant Heptacene Derivative.《J. AM. CHEM. SOC.》.2009, 第 131 卷 (第 10 期), 第 3424-3425 页.

Jung Ah Lim 等, .Control of the Morphology and Structural Development of Solution-Processed Functionalized Acenes for High-Performance Organic Transistors.《Advanced Functional Materials》.2008, 第 19 卷 (第 10 期), 第 1515-1525 页.

汤庆鑫等, .小分子场效应晶体管.《化学进展》.2006, 第 18 卷 (第 11 期), 第 1538-1553 页.

审查员 姜平元

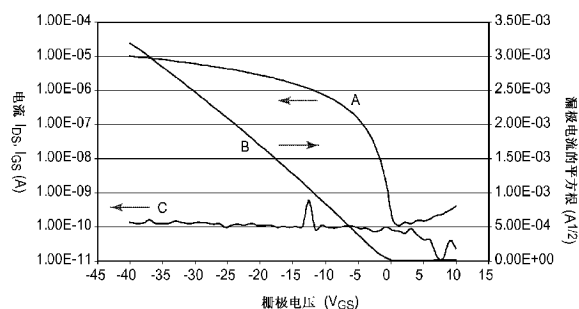
权利要求书3页 说明书40页 附图3页

(54) 发明名称

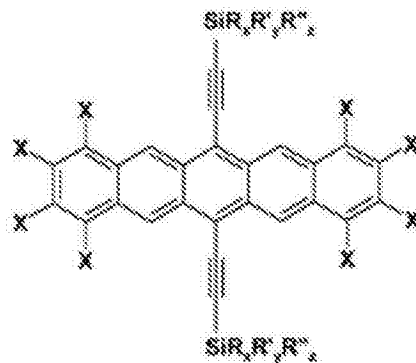
含氟硅基乙炔基并五苯化合物和组合物以及其制造和使用方法

(57) 摘要

本发明公开了含氟硅基乙炔基并五苯和含有含氟硅基乙炔基并五苯的组合物。本发明还公开了含氟硅基乙炔基并五苯和含有含氟硅基乙炔基并五苯的组合物制造和使用方法。



1. 一种具有如下化学结构的并五苯化合物：



其中 R、R' 和 R'' 各自独立地是 (i) 氢, (ii) 支化或非支化的、取代或未取代的烷基, (iii) 支化或非支化的、取代或未取代的烯基, (iv) 取代或未取代的环烷基, (v) 取代或未取代的环烷基亚烷基, (vi) 支化或非支化的、取代或未取代的炔基, (vii) 取代或未取代的芳基, (viii) 取代或未取代的芳基亚烷基, (ix) 乙酰基, (x) 在环中包含 O、N、S 和 Se 中的至少一个的取代或未取代的杂环, (xi) 取代或未取代的醚基或聚醚基, 或 (xii) 取代或未取代的磺酰胺基; R、R' 和 R'' 一起包括两个相同的基团和一个不同的基团; 并且存在 R、R' 和 R'' 中的至少一个, 且其为含氟的单价基团, 所述含氟的单价基团选自支化或非支化的取代的烷基、支化或非支化的取代的烯基、取代的环烷基、取代的环烷基亚烷基、支化或非支化的取代的炔基、取代的芳基、取代的芳基亚烷基、在环中包含 O、N、S 和 Se 中的至少一个的取代的杂环、取代的醚基或聚醚基、和取代的磺酰胺基, 所述含氟的单价基团包含一个或多个氟原子, 其中通过至少三个原子使所述一个或多个氟原子各自与两个硅原子间隔开;

x、y 和 z 各自独立地等于 0、1 或 2;

$(x+y+z) = 3$; 和

X 各自独立地是氢。

2. 根据权利要求 1 所述的并五苯化合物, 其中所述含氟的单价基团是 (i) 支化或非支化的含氟的 C3-C18 烷基, (ii) 支化或非支化的含氟的 C3-C18 烯基, (iii) 含氟的环烷基, (iv) 含氟的环烷基亚烷基, (v) 支化或非支化的含氟的 C3-C18 炔基, (vi) 含氟的芳基, 或 (vii) 含氟的芳基亚烷基。

3. 根据权利要求 1 所述的并五苯化合物, 其中所述含氟的单价基团是 (i) 支化或非支化的含氟的 C3-C18 烷基, (ii) 支化或非支化的含氟的 C3-C18 烯基, (iii) 含氟的环烷基, 或 (iv) 含氟的环烷基亚烷基。

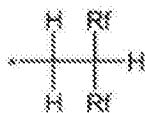
4. 根据权利要求 1 所述的并五苯化合物, 其中所述含氟的单价基团是 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R}_f$, 且 R_f 是部分含氟或全氟的 C1-C16 烷基。

5. 根据权利要求 1 所述的并五苯化合物, 其中所述含氟的单价基团是如下基团:



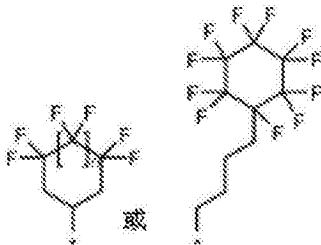
且 R_f 各自独立地是含有最高达四个碳原子的部分含氟或全氟的烷基。

6. 根据权利要求 1 所述的并五苯化合物, 其中所述含氟的单价基团是如下基团:



且 R_f 各自独立地是含有最高达四个碳原子的部分含氟或全氟的烷基。

7. 根据权利要求 1 所述的并五苯化合物, 其中所述含氟的单价基团是如下基团:



其中 $n = 0$ 或 1 或 2 或 3。

8. 根据权利要求 1 所述的并五苯化合物, 其中所述至少三个原子中的至少一个原子是不同于碳的原子。

9. 根据权利要求 1 所述的并五苯化合物, 其中所述至少三个原子中的至少一个原子是氧、氮或硫。

10. 根据权利要求 1 所述的并五苯化合物, 其中所述含氟的单价基团是 (i) 支化或非支化的含氟的醚基或聚醚基, 或 (ii) 支化或非支化的含氟的磺酰胺基。

11. 根据权利要求 1 至 10 中的任一项所述的并五苯化合物, 其中 R 、 R' 和 R'' 一起包括 (1) 至少一个所述含氟的单价基团与 (2) 至少一个 C1-C8 烷基、至少一个 C2-C8 烯基、或至少一个 C3-C8 环烷基的组合。

12. 根据权利要求 1 至 10 中的任一项所述的并五苯化合物, 其中 R 、 R' 和 R'' 一起包括 (1) 一个含氟的单价基团与 (2) 两个 C1 至 C8 烷基、两个 C3-C8 环烷基或两个 C2-C8 烯基的组合。

13. 根据权利要求 1 至 10 中的任一项所述的并五苯化合物, 其中 R 、 R' 和 R'' 一起包括 (1) 一个所述含氟的单价基团与 (2) 两个异丙基或两个异丙烯基的组合。

14. 根据权利要求 1 至 10 中的任一项所述的并五苯化合物, 其中 R 、 R' 和 R'' 一起包括 (1) 一个所述含氟的单价基团与 (2) 两个异丙基的组合。

15. 根据权利要求 1 至 10 中的任一项所述的并五苯化合物, 其中 R 、 R' 和 R'' 一起包括: (1) 一个所述含氟的单价基团, 以及 (2) 两个异丙烯基。

16. 包含权利要求 1 的并五苯化合物的组合物, 其中所述组合物还包含溶剂。

17. 根据权利要求 16 所述的组合物, 其中所述溶剂是含氟的溶剂。

18. 根据权利要求 17 所述的组合物, 其中所述含氟的溶剂是: 六氟苯、八氟甲苯、2, 3, 4, 5, 6-五氟甲苯、(三氟甲基)苯、1, 3-二(三氟甲基)苯、1, 3, 5-三(三氟甲基)苯、(三氟甲氧基)苯、3-(三氟甲基)苯甲醚、2, 3, 4, 5, 6-五氟苯甲醚、2, 3, 5, 6-四氟苯甲醚、五氟苄腈、2, 2, 2-三氟苯乙酮、2', 4', 5'-三氟苯乙酮、2'-(三氟甲基)苯乙酮或 3'-(三氟甲基)苯乙酮。

19. 根据权利要求 17 所述的组合物, 其中所述组合物还包含 (i) 不含氟的有机溶剂, (ii) 另外的含氟液体, (iii) 表面活性剂, 或 (iv) (i) 至 (iii) 的任意组合。

20. 根据权利要求 19 所述的组合物, 其中存在表面活性剂, 所述表面活性剂是含氟表

面活性剂。

21. 根据权利要求 16 至 20 中的任一项所述的组合物, 其还包含一种聚合物。

22. 根据权利要求 16 至 20 中的任一项所述的组合物, 还包括聚合物, 所述聚合物选自: 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-氰基甲基苯乙烯)、聚(4-乙烯基苯酚) 及其组合。

23. 一种具有至少一个可涂覆表面和在所述至少一个可涂覆表面上的涂层的衬底, 其中所述涂层包含权利要求 1 至 10 中任一项所述的并五苯化合物。

24. 一种具有至少一个可涂覆表面和在所述至少一个可涂覆表面上的涂层的衬底, 其中所述涂层包含权利要求 1 至 10 中任一项所述的并五苯化合物, 其中在所述可涂覆表面上的水滴的静止接触角大于 75° 。

25. 一种包括半导体层的电子器件, 其中所述半导体层包含权利要求 1 至 10 中任一项所述的并五苯化合物。

26. 一种包括半导体层的电子器件, 其中所述半导体层包含权利要求 1 至 10 中任一项所述的并五苯化合物, 其中所述器件是晶体管、光电池、发光二极管或传感器。

含氟硅基乙炔基并五苯化合物和组合物以及其制造和使用方法

[0001] 本申请是作为 PCT 国际专利申请提交的,其要求在 2009 年 5 月 29 日提交的题目为“FLUORINATED SILYLETHYNYL PENTACENE COMPOUNDS AND COMPOSITIONS AND METHODS OF MAKING AND USING THE SAME”的美国临时专利申请序列号 61/182,561 的优先权。

技术领域

[0002] 本发明主要涉及含氟硅基乙炔基并五苯和含有含氟硅基乙炔基并五苯的组合物。本发明还主要涉及含氟硅基乙炔基并五苯以及含有含氟硅基乙炔基并五苯的组合物的制造和使用方法。

背景技术

[0003] 与无机相应物相比,通常能够以较低的成本制造并能够以较大范围形式地应用有机基晶体管构成的电子器件。然而,有机基晶体管的性能通常比较低。一般说来,有机基晶体管使用小分子或聚合物作为半导体材料。通常,小分子半导体材料在有机溶剂中具有低的溶解性,并且因此通常需要真空沉积方法以形成薄膜。通常需要掩模或光平版印刷法以图案化多层从而制得有用的器件。真空沉积和平版印刷经常需要比通常不需要真空沉积和平版印刷的工艺(例如,溶液涂覆法)成本高得多的工艺。

[0004] 一种制造廉价的电子器件的有成本效益的方法是通过任何如下示例性的涂覆方法施加有机半导体材料:旋涂、刮涂、连续式网纹涂覆和浸涂,以及印刷方法,例如喷墨印刷、丝网印刷和平版印刷。然而,如以上所讨论的,已知许多有机半导体材料在溶剂中不溶且可溶的那些通常在溶液中不稳定。由于不溶和不稳定的关系,使用如上所述廉价的涂覆步骤以施加许多有机半导体材料从而形成廉价电子器件的能力受到限制。

[0005] 基于具有 6,13-硅基乙炔基取代基的并五苯的一些有机半导体显示了(i)在有机溶剂中可溶,(ii)在溶液中稳定,和(iii)在有机场效应晶体管(OFET)中提供良好的性能。例如,已经显示 6,13-二[(三异丙基硅烷基)乙炔基]并五苯(即,也被称为 6,13-二[(三异丙基硅基)乙炔基]并五苯且此处被称为“TIPS-并五苯”)(i)在有机溶剂中具有一定的溶解性,(ii)在溶液中时具有一定的稳定性,和(iii)在有机场效应晶体管(OFET)中提供良好的性能。然而,即使是 TIPS-并五苯也提供在一些有机溶剂中的有限的溶解性,以及在电子器件中的有限的性能,例如,测量的在电荷载流子迁移率方面的有限的性能。

[0006] 另外,许多已知的并五苯化合物具有一种或多种如下的缺点:(i)有限的使表面湿润的能力,(ii)有限水平的疏水性和/或疏油性,(iii)有限水平的抗氧化性,和(iv)有限的光化学稳定性。

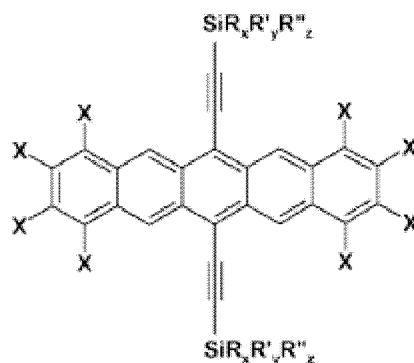
[0007] 发明概述

[0008] 本发明通过发现被称为具有 6,13-硅基乙炔基取代的并五苯化合物的有机化合物从而解决现有技术中的一些问题,其中所述有机化合物具有一种或多种如下性能:(i)

在一种或多种有机溶剂（例如，含氟溶剂）中的提高的溶解性，(ii) 当被合并入给定的有机溶剂（例如，含氟溶剂）时的提高的稳定性，(iii) 提高的使表面润湿的能力，(iv) 提高的疏水性和 / 或疏油性，(v) 提高的抗氧化性，(vi) 当作为半导体层被合并入电子器件中时提高的性能，如测量的电子器件的电荷载流子迁移率的性能，(vii) 当作为半导体层被合并入电子器件中时提高的性能，如测量的电子器件的能量转换效率的性能，和 (viii) 当作为半导体层被合并入电子器件中时提高的性能，如测量的在环境中所述器件的电子性质随时时间的稳定性的性能。在制造电子器件和其它涂覆的衬底时，可将本发明的并五苯化合物用在可涂覆组合物中。

[0009] 本发明涉及具有特定的 6,13- 硅基乙炔基取代的并五苯化合物。在一个示例性实施方式中，本发明涉及具有如下化学结构的并五苯化合物：

[0010]



[0011] （下文中也被称为“结构 A”）

[0012] 其中 R、R' 和 R'' 各自独立地包括 (i) 氢，(ii) 支化或非支化的、取代或未取代的烷基，(iii) 支化或非支化的、取代或未取代的烯基，(iv) 取代或未取代的环烷基，(v) 取代或未取代的环烷基亚烷基，(vi) 支化或非支化的、取代或未取代的炔基，(vii) 取代或未取代的芳基，(viii) 取代或未取代的芳基亚烷基，(ix) 乙酰基，(x) 在环中包含 O、N、S 和 Se 中的至少一个的取代或未取代的杂环，(xi) 取代或未取代的醚基或聚醚基，或 (xii) 取代或未取代的磺酰胺基；并且存在 R、R' 和 R'' 中的至少一个，且其包括含氟的单价基团，所述含氟的单价基团包括支化或非支化的取代的烷基、支化或非支化的取代的烯基、取代的环烷基、取代的环烷基亚烷基、支化或非支化的取代的炔基、取代的芳基、取代的芳基亚烷基、在环中包含 O、N、S 和 Se 中的至少一个的取代的杂环、取代的醚基或聚醚基、或取代的磺酰胺基，其中所述含氟的单价基团包含一个或多个氟原子，其中通过至少三个原子或至少四个共价键使所述一个或多个氟原子与两个硅原子间隔开；

[0013] x、y 和 z 各自独立地等于 0、1、2 或 3；

[0014] $(x+y+z) = 3$ ；和

[0015] X 各自独立地包括 (i) 氢，(ii) 卤素，(iii) 支化或非支化的、取代或未取代的烷基，(iv) 取代或未取代的芳基，(v) 支化或非支化的、取代或未取代的烯基，(vi) 支化或非支化的、取代或未取代的炔基，(vii) 氰基，(viii) 硝基，(ix) 支化或非支化的、取代或未取代的烷氧基，或 (x) 任何两个相邻的 X 基团结合以形成 (a) 取代或未取代的碳环或 (b) 取代或未取代的杂环。

[0016] 本发明还涉及包含 (I) 至少一种具有结构 A 的并五苯化合物，其中 R、R'、R''、x、

y、z 和 X 如上所述；以及 (II) 溶剂的组合物。本发明的组合物可能仅包含至少一种并五苯化合物和溶剂，或包含至少一种并五苯化合物和溶剂并结合有一种或多种另外的组合物组分，例如聚合物添加剂、流变改性剂、表面活性剂或其任意组合。

[0017] 本发明还涉及具有至少一个可涂覆表面且在所述至少一个可涂覆表面上具有涂层的衬底，其中所述涂层包含具有结构 A 的并五苯化合物，其中 R、R'、R''、x、y、z 和 X 如上所述。在一个示例性实施方式中，所述衬底包括电子器件或电子器件组件。

[0018] 本发明还涉及制得具有结构 A 的并五苯化合物的方法，其中 R、R'、R''、x、y、z 和 X 如上所述。

[0019] 本发明还涉及使用一种或多种并五苯化合物以形成组合物（例如，可喷墨印刷的组合物）、涂层、在其上具有涂层的衬底、电子器件组件和电子器件的方法，其中至少一种并五苯化合物具有结构 A，其中 R、R'、R''、x、y、z 和 X 如上所述。

[0020] 在阅读公开的实施方案和所附权利要求的如下详细描述后，本发明的这些和其它特征和优势将变得清楚。

附图说明

[0021] 参考附图进一步描述本发明，其中：

[0022] 图 1 是包括半导体层的示例性薄膜晶体管的剖视图，其中所述半导体层通过溶液沉积包含至少一种本发明的含氟并五苯化合物的组合物而形成；

[0023] 图 2 是包括半导体层的另一示例性薄膜晶体管的剖视图，其中所述半导体层通过溶液沉积包含至少一种本发明的含氟并五苯化合物的组合物而形成；

[0024] 图 3 是包括半导体层的又一示例性薄膜晶体管的剖视图，其中所述半导体层通过溶液沉积包含至少一种本发明的含氟并五苯化合物的组合物而形成；

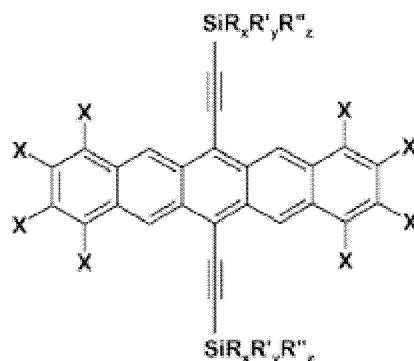
[0025] 图 4 是晶体管输出 (I_{DS} 和 $(I_{DS})^{1/2}$) 作为扫描栅极电压的函数的代表图；和

[0026] 图 5 是与 TIPS- 并五苯相比，对于在溶液中的本发明的多种含氟并五苯化合物，与在约 643 至 645 纳米处的最大吸收相关的标准化吸收 (A_t/A_0) 作为溶液被紫外 (UV) 光照射时间的函数的代表图。

发明内容

[0027] 本发明涉及具有如下化学结构（此处也被称为“结构 A”）的含氟并五苯化合物：

[0028]



[0029] 其中 R、R' 和 R'' 各自独立地包括 (i) 氢，(ii) 支化或非支化的、取代或未取代的烷基，(iii) 支化或非支化的、取代或未取代的烯基，(iv) 取代或未取代的环烷基，(v) 取代

或未取代的环烷基亚烷基, (vi) 支化或非支化的、取代或未取代的炔基, (vii) 取代或未取代的芳基, (viii) 取代或未取代的芳基亚烷基, (ix) 乙酰基, (x) 在环中包含 O、N、S 和 Se 中的至少一个的取代或未取代的杂环, (xi) 取代或未取代的醚基或聚醚基, 或 (xii) 取代或未取代的磺酰胺基; 并且存在 R、R' 和 R" 中的至少一个, 且其包括含氟的单价基团, 所述含氟的单价基团包括支化或非支化的取代的烷基、支化或非支化的取代的烯基、取代的环烷基、取代的环烷基亚烷基、支化或非支化的取代的炔基、取代的芳基、取代的芳基亚烷基、在环中包含 O、N、S 和 Se 中的至少一个的取代的杂环、取代的醚基或聚醚基、或取代的磺酰胺基, 其中所述含氟的单价基团包含一个或多个氟原子, 其中通过至少三个原子或至少四个共价键使所述一个或多个氟原子与两个硅原子间隔开;

[0030] x、y 和 z 各自独立地等于 0、1、2 或 3;

[0031] $(x+y+z) = 3$; 和

[0032] X 各自独立地包括 (i) 氢, (ii) 卤素, (iii) 支化或非支化的、取代或未取代的烷基, (iv) 取代或未取代的芳基, (v) 支化或非支化的、取代或未取代的烯基, (vi) 支化或非支化的、取代或未取代的炔基, (vii) 氰基, (viii) 硝基, (ix) 支化或非支化的、取代或未取代的烷氧基, 或 (x) 任何两个相邻的 X 基团结合以形成 (a) 取代或未取代的碳环或 (b) 取代或未取代的杂环。

[0033] 使用了多个术语以描述本发明的并五苯化合物。如此处所使用的多个术语定义如下:

[0034] “烷基”是指是烷烃基团的单价基团, 其中所述烷烃是饱和碳氢化合物。所述烷基可以是线性的、支化的、环状的或其组合, 且其通常含有 1 至 30 个碳原子。在一些实施方式中, 所述烷基含有 4 至 30 个、1 至 20 个、4 至 20 个、1 至 14 个、1 至 10 个、4 至 10 个、4 至 8 个、1 至 8 个、1 至 6 个或 1 至 4 个碳原子。烷基的例子包括但不限于甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、异丁基、正戊基、正己基、环己基、正辛基、正庚基和乙基己基。

[0035] “取代的烷基”是指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含一个或多个非碳且非氢原子的单价部分, 其中以单独 (例如, 卤素例如 F) 或以与碳 (例如, 氰基) 和 / 或氢原子 (例如, 羟基或羧酸基) 结合的方式包含所述一个或多个非碳且非氢原子。

[0036] “烯基”是指是烯烃基团的单价基团, 其中所述烯烃是具有至少一个碳碳双键的碳氢化合物。所述烯基可以是线性的、支化的、环状的或其组合, 且其通常含有 2 至 30 个碳原子。在一些实施方式中, 所述烯烃含有 2 至 20 个、2 至 14 个、2 至 10 个、4 至 10 个、4 至 8 个、2 至 8 个、2 至 6 个或 2 至 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。

[0037] “取代的烯基”是指具有 (i) 一个或多个 C-C 双键, 和 (ii) 在其上的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含一个或多个非碳且非氢原子的单价部分, 其中以单独 (例如, 卤素例如 F) 或以与碳 (例如, 氰基) 和 / 或氢原子 (例如, 羟基或羧酸基) 结合的方式包含所述一个或多个非碳且非氢原子。

[0038] “炔基”是指是炔烃基团的单价基团, 其中所述炔烃是具有至少一个碳碳三键的碳氢化合物。所述炔基可以是线性的、支化的、环状的或其组合, 且其通常含有 2 至 30 个碳原子。在一些实施方式中, 所述炔烃含有 2 至 20 个、2 至 14 个、2 至 10 个、4 至 10 个、4 至 8

个、2 至 8 个、2 至 6 个或 2 至 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。

[0039] “取代的炔基”是指具有 (i) 一个或多个 C-C 三键, 和 (ii) 在其上的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含一个或多个非碳且非氢原子的单价部分, 其中以单独 (例如, 卤素例如 F) 或以与碳 (例如, 氰基) 和 / 或氢原子 (例如, 羟基或羧酸基) 结合的方式包含所述一个或多个非碳且非氢原子。

[0040] “环烷基”是指是环结构基团的单价基团, 其中所述环结构由在所述环结构中的 3 个或更多个碳原子 (即, 在所述环结构中仅为碳原子且所述环结构的碳原子中的一个所述基团) 组成。

[0041] “取代的环烷基”是指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)。

[0042] “环烷基亚烷基”是指是环结构基团的单价基团, 其中所述环结构由在所述环结构中的 3 个或更多个碳原子 (即, 在所述环中仅为碳原子) 组成, 其中所述环结构连接至非环状的烷基 (通常为 1 至 3 个碳原子, 更通常为 1 个碳原子) 且所述非环状烷基的碳原子中的一个所述基团。

[0043] “取代的环烷基亚烷基”是指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)。

[0044] “芳基”是指是芳族碳环化合物基团的单价基团。所述芳基可以具有一个芳族环或可以包括被连接或稠合至所述芳族环的最高达 5 个碳环结构。所述另外的环结构可以是芳族、非芳族或其组合。芳基的例子包括但不限于苯基、联苯基、三联苯基、蒽基 (anthryl)、萘基、茚基、蒽醌基、菲基、蒽基 (anthracenyl)、芘基、花基和芴基。

[0045] “取代的芳基”是指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)。

[0046] “芳基亚烷基”是指是芳族环结构的单价基团, 其中所述环结构由在所述环结构中的 5 至 10 个碳原子 (即, 在所述环中仅为碳原子) 组成, 其中所述芳族环结构连接至含有一个或多个碳原子的非环状的烷基 (通常为 1 至 3 个碳原子, 更通常为 1 个碳原子) 且所述非环状烷基的碳原子中的一个所述基团。

[0047] “取代的芳基亚烷基”是指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)。

[0048] “乙酰基”是指具有式 $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ 的单价基团。

[0049] “杂环”是指在环结构中包含 O、N、S 和 Se 中的至少一个的饱和、部分饱和或不饱和的环结构。

[0050] “取代的杂环”是指具有一个或多个键合至环结构的一个或多个成员的取代基的杂环, 其中所述一个或多个取代基各自包括含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)。

[0051] “碳环”是指在环结构中仅包含碳的饱和、部分饱和或不饱和的环结构。

[0052] “取代的碳环”是指具有一个或多个键合至环结构的一个或多个成员的取代基的碳环,其中所述一个或多个取代基各自包括含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)。

[0053] “醚基”是指 $-R_a-O-R_b$ 基团,其中 R_a 是支化或非支化的亚烷基、亚芳基、烷基亚芳基或芳基亚烷基碳氢化合物和 R_b 是支化或非支化的烷基、芳基、烷基芳基或芳基烷基碳氢化合物。

[0054] “取代的醚基”是指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含一个或多个非碳且非氢原子的单价部分,其中以单独(例如,卤素例如 F)或以与碳(例如,氰基)和/或氢原子(例如,羟基或羧酸基)结合的方式包含所述一个或多个非碳且非氢原子。

[0055] “聚醚基”是指 $-(R_a-O)_m-R_b$ 基团,其中 R_a 和 R_b 定义如上,且 m 是大于 1 的整数。

[0056] “取代的聚醚基”是指在其上具有一个或多个取代基的聚醚基,其中所述一个或多个取代基各自包括含一个或多个非碳且非氢原子的单价部分,其中以单独(例如,卤素例如 F)或以与碳(例如,氰基)和/或氢原子(例如,羟基或羧酸基)结合的方式包含所述一个或多个非碳且非氢原子。

[0057] “磺酰胺基”是指 $-R_a-N(R_c)S(O)_2-R_b$ 基团,其中 R_a 和 R_b 各自定义如上,且 R_c 各自独立地是氢,或支化或非支化的烷基、芳基、烷基芳基或芳基烷基碳氢化合物。

[0058] “取代的磺酰胺基”是指在其上具有一个或多个取代基的磺酰胺基,其中所述一个或多个取代基各自包括含一个或多个非碳且非氢原子的单价部分,其中以单独(例如,卤素例如 F)或以与碳(例如,氰基)和/或氢原子(例如,羟基或羧酸基)结合的方式包含所述一个或多个非碳且非氢原子。

[0059] “烷氧基”是指式 $-OR$ 的单价基团,其中 R 是烷基。例子包括但不限于甲氧基、乙氧基、丙氧基和丁氧基。

[0060] “取代的烷氧基”是指在其上具有一个或多个取代基的烷氧基,其中所述一个或多个取代基各自包括含一个或多个非碳且非氢原子的单价部分,其中以单独(例如,卤素例如 F)或以与碳(例如,氰基)和/或氢原子(例如,羟基或羧酸基)结合的方式包含所述一个或多个非碳且非氢原子。

[0061] “电荷载流子迁移率”是指每单位施加场 (V/cm) 的电荷载流子漂移速度 (cm/s),如使用任何用于测量电荷载流子漂移速度的测试方法所测得的,得到的测量单位为“ $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ”。

[0062] 已经发现具有如上化学结构的含氟并五苯化合物具有至少一种如下性能:(i) 在一种或多种有机溶剂(例如,含氟溶剂)中的提高的溶解性,(ii) 当被合并入给定的有机溶剂(例如,含氟溶剂)时的提高的稳定性,(iii) 提高的使表面润湿的能力,(iv) 提高的疏水性和/或疏油性,(v) 提高的抗氧化性,(vi) 当作为半导体层被合并入电子器件中时提高的性能,如测量的电子器件的电荷载流子迁移率的性能,(vii) 当作为半导体层被合并入电子器件中时提高的性能,如测量的电子器件的能量转换效率的性能,和(viii) 当作为半导体层被合并入电子器件中时提高的性能,如测量的在环境中所述器件的电子性质随时间的稳定性的性能。通过改变如上化学结构中的 R 基团(即, R 、 R' 和 R'') 和 X 基团,可以调

整所得的并五苯化合物以适应给定的应用（例如，作为电子器件中的半导体层）。

[0063] 例如，当给定的本发明的含氟并五苯化合物用于形成电子器件中的半导体层时，所述含氟并五苯化合物显示二维堆积（即，单个分子的 2-D 堆积）的能力是重要的考虑因素，其显著地影响所得的半导体层的电荷载流子迁移率。可通过研究给定材料的单晶 X 射线结构容易地测量给定堆积构造的维度。显示二维、或“砌砖”堆积的给定材料的特征在于在大致处于碳的范德华半径内（理论上为 3.3-3.6Å）的芳族碳原子之间具有相接触的四个最近的邻居。考虑到简单的并五苯单元，在所述并五苯环的平面以上具有两个芳族近接触邻居、且在所述并五苯环的平面以下具有两个芳族近接触邻居的任何材料通常被分类为具有二维作用或 2-D 堆积。常见的可选情况是一维堆积，其中在所述并五苯环的平面以上和以下只有一个近接触的邻居。通常情况是具有二维 π -堆积的分子产生对于场效应晶体管应用更好的薄膜结构，以及在固态中的改进的电荷传输。类似地，具有一维 π -堆积的材料倾向于在光伏器件中显示较好的性能，不管是用作电子给体组件还是用作受体组件。可以调整本发明的含氟并五苯化合物以显示 1-D 或 2-D 堆积。

[0064] 在一些示例性实施方式中，所述含氟并五苯化合物具有结构 A，其中存在一个或多个含氟的单价基团，所述含氟的单价基团各自独立地包括支化或非支化的取代的烷基、支化或非支化的取代的烯基、取代的环烷基、取代的环烷基亚烷基、支化或非支化的取代的炔基、取代的芳基、取代的芳基亚烷基、在环中包含 O、N、S 和 Se 中的至少一个的取代的杂环、取代的醚基或聚醚基、或取代的磺酰胺基，且含氟的单价基团各自包含一个或多个氟原子，其中通过至少三个原子（或，例如，大于三个且最高达约十八个原子的任何数量的原子）或至少四个共价键（或，例如，大于四个且最高达约十八个共价键的任何数量的共价键）使所述一个或多个氟原子与所述并五苯化合物的两个硅原子（如结构 A 中所示）间隔开。

[0065] 在一些示例性实施方式中，含氟的单价基团各自独立地包括 (i) 支化或非支化的取代的烷基（例如，含氟的 C3-C18 烷基），(ii) 支化或非支化的取代的烯基（例如，含氟的 C3-C18 烯基），(iii) 取代的环烷基，(iv) 取代的环烷基亚烷基，(v) 支化或非支化的取代的炔基（例如，含氟的 C3-C18 炔基），(vi) 取代的芳基，或 (vii) 取代的芳基亚烷基，其中通过至少三个原子或至少四个共价键使给定含氟的单价基团的所述一个或多个氟原子与所述并五苯化合物的两个硅原子（如结构 A 中所示）间隔开。

[0066] 在一些示例性实施方式中，所述含氟的并五苯化合物具有结构 A，其中至少一个含氟的单价基团包括下式：

[0067] $*-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R}_f$

[0068] 其中 R_f 是部分含氟（即，含有一个或多个氢原子）或全氟（即，不含有氢原子）的烷基，通常为 C1-C16 烷基。所述含氟烷基 R_f 是支化的、非支化的、非环状的、环状的或其组合。星号表示与结构 A 中的硅原子的连接位置。

[0069] 在一些示例性实施方式中，所述含氟的并五苯化合物具有结构 A，其中至少一个含氟的单价基团包括下式：

[0070] $*-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OR}_f$

[0071] 其中 R_f 如上所述。星号表示与结构 A 中的硅原子的连接位置。

[0072] 在一些示例性实施方式中，所述含氟的并五苯化合物具有结构 A，其中至少一个含氟的单价基团包括下式：

[0073] $^{*}-(\text{CH}_2)_o\text{OR}_f$

[0074] 其中 R_f 如上所述, 且 o 是大于或等于 1 的整数, 通常范围为 1 至 5。星号表示与结构 A 中的硅原子的连接位置。

[0075] 在一些示例性实施方式中, 所述含氟的并五苯化合物具有结构 A, 其中至少一个含氟的单价基团包括下式:

[0076] $^{*}-(\text{CH}_2)_p\text{N}(\text{Z})\text{S}(\text{O})_2\text{R}_f$

[0077] 其中 R_f 如上所述, p 是大于或等于 2 的整数, 通常范围为 2 至 5, 且 Z 代表 $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 。星号表示与结构 A 中的硅原子的连接位置。

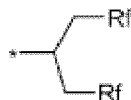
[0078] 在一些示例性实施方式中, 所述含氟的并五苯化合物具有结构 A, 其中至少一个含氟的单价基团包括下式:

[0079] $^{*}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CFR}_f$

[0080] 其中 R_f 如上所述。星号表示与结构 A 中的硅原子的连接位置。

[0081] 在一些示例性实施方式中, 所述含氟的并五苯化合物具有结构 A, 其中至少一个含氟的单价基团包括下式:

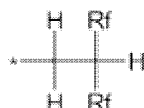
[0082]



[0083] 其中 R_f 各自独立地是部分含氟 (即, 含有一个或多个氢原子) 或全氟 (即, 不含有氢原子) 的烷基, 其含有最高达约十个碳原子 (或最高达约四个碳原子)。星号表示与结构 A 中的硅原子的连接位置。

[0084] 在一些示例性实施方式中, 所述含氟的并五苯化合物具有结构 A, 其中至少一个含氟的单价基团包括下式:

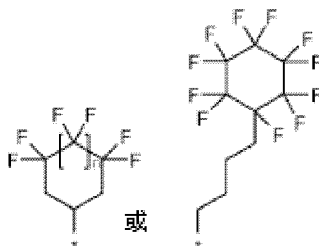
[0085]



[0086] 其中 R_f 各自独立地是部分含氟 (即, 含有一个或多个氢原子) 或全氟 (即, 不含有氢原子) 的烷基, 其含有最高达约十个碳原子 (或最高达约四个碳原子)。星号表示与结构 A 中的硅原子的连接位置。

[0087] 在一些示例性实施方式中, 所述含氟的并五苯化合物具有结构 A, 其中至少一个含氟的单价基团包括下式:

[0088]



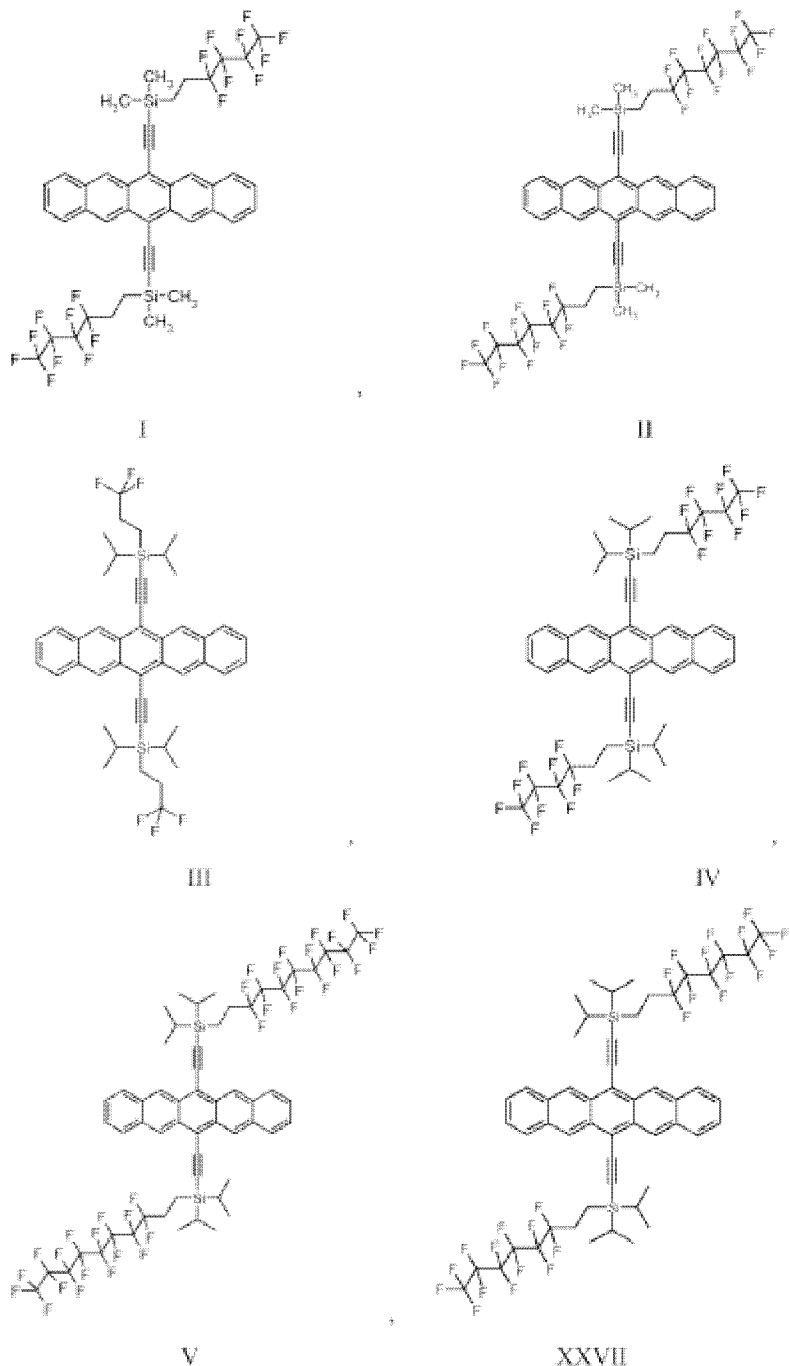
[0089] 其中 $n = 0$ 或 1 或 2 或 3。星号表示与结构 A 中的硅原子的连接位置。

[0090] 在一些实施方式中, 存在 R 、 R' 和 R'' 中的一个, 且其包括此处所述的含氟的单价基

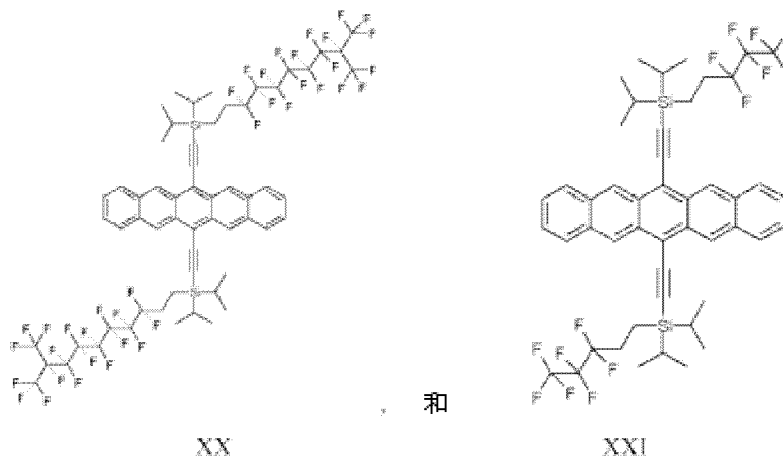
团,且剩余的 R、R' 和 R'' 基团包括相同或不同的部分。虽然剩余的 R、R' 和 R'' 基团中的一个或多个可包括氢,更通常地,剩余的 R、R' 和 R'' 基团各自独立地包括非氢单价基团。例如,在一些实施方式中,存在 R、R' 和 R'' 中的一个,且其包括此处所述的含氟的单价基团,且剩余的 R、R' 和 R'' 基团各自独立地包括相同或不同的支化或非支化的烷基,更通常地,相同的支化或非支化的烷基。

[0091] 一些示例性的具有如上所述结构的含氟并五苯化合物显示如下:

[0092]



[0093]



[0094] 其中：

[0095] I = 6,13-二(3,3,4,4,5,5,6,6,6-九氟己基二甲基硅基乙炔基)并五苯；

[0096] II = 6,13-二(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十三氟辛基二甲基硅基乙炔基)并五苯；

[0097] III = 6,13-二(3,3,3-三氟丙基二异丙基硅基乙炔基)并五苯；

[0098] IV = 6,13-二(3,3,4,4,5,5,6,6,6-九氟己基二异丙基硅基乙炔基)并五苯；

[0099] V = 6,13-二(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-十七氟癸基二异丙基硅基乙炔基)并五苯；

[0100] XXVII = 6,13-二(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十三氟辛基二异丙基硅基乙炔基)并五苯；

[0101] XX = 6,13-二((3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,10,10,10-十六氟-9-三氟甲基癸基)二异丙基硅基乙炔基)并五苯；和

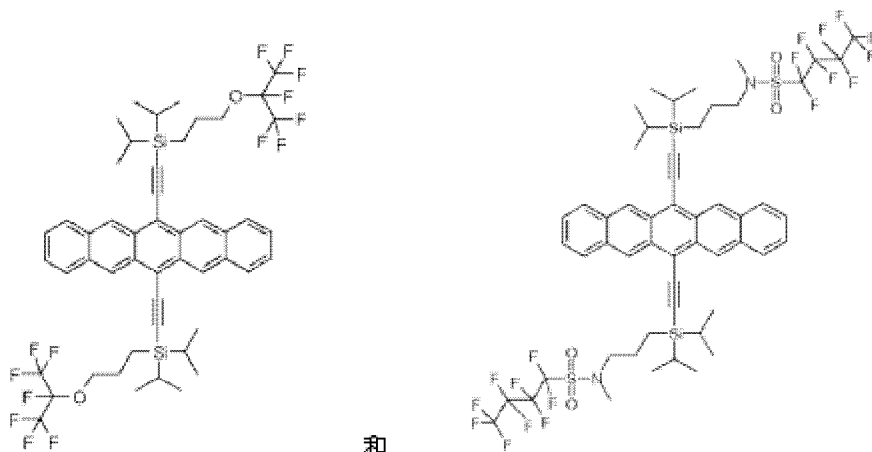
[0102] XXI = 6,13-二(3,3,4,4,5,5,5,7,8,8,8-七氟戊基二异丙基硅基乙炔基)并五苯。

[0103] 在一些实施方式中,存在 R、R' 和 R'' 中的一个,且其包括此处所述的含氟的单价基团,且剩余的 R 基团各自独立地包括相同或不同的支化或非支化的烯基,更通常地,相同的支化或非支化的烯基。例如,在如上所述的各个示例性化合物 III、IV、V、XX、XXI 和 XXVII 中,异丙基可被异丙烯基代替。

[0104] 在另外的示例性实施方式中,所述含氟的并五苯化合物具有结构 A,其中存在一个或多个含氟的单价基团,且至少一个含氟的单价基团 (i) 包含在环中包含 O、N、S 和 Se 中的至少一个的取代的杂环、取代的醚基或聚醚基、或取代的磺酰胺基, (ii) 包含一个或多个氟原子,其中通过至少三个原子或至少四个共价键使所述一个或多个氟原子与所述并五苯化合物的两个硅原子(如结构 A 中所示)间隔开;和 (iii) 所述至少三个原子(即,将任何氟原子与结构 A 中所示的两个硅原子间隔开的至少三个原子)中的至少一个原子包括不同于碳的原子。例如,在一些示例性实施方式中,所述至少三个原子中的至少一个原子包括在磺酰胺基中的氮或硫。例如,在一些示例性实施方式中,所述至少三个原子中的至少一个原子包括氧。

[0105] 如下提供了具有这样结构的示例性含氟并五苯化合物：

[0106]



VII

XXVI

[0107] 其中 VII = 6,13-二((3-七氟异丙基)丙基二异丙基硅基乙炔基)并五苯;和

[0108] XXVI = 6,13-二((N-甲基-九氟丁基磺酰氨基丙基)二异丙基硅基乙炔基)并五苯。

[0109] 在一些示例性实施方式中,所述含氟的并五苯化合物具有结构 A,其中 R、R' 和 R'' 一起包括 (i) 至少一个含氟的单价基团,例如一个或多个此处描述的含氟的单价基团,与 (ii) 至少一个 C1 至 C8 烷基、(iii) 至少一个 C3 至 C8 环烷基、(iv) 至少一个 C2 至 C8 烯基或 (v) C1 至 C8 烷基,与 C3 至 C8 环烷基或 C2 至 C8 烯基的组合。在另外的示例性实施方式中,所述含氟的并五苯化合物具有结构 A,其中 R、R' 和 R'' 一起包括 (i) 一个含氟的单价基团,例如一个或多个此处描述的含氟的单价基团,与 (ii) 两个 C1 至 C8 烷基、(iii) 两个 C3 至 C8 环烷基(例如,两个环丙基或两个环丁基或两个环戊基)或 (iv) 两个 C2 至 C8 烯基的组合。

[0110] 在一些示例性实施方式中,所述含氟的并五苯化合物具有结构 A,其中 R、R' 和 R'' 一起包括 (i) 至少一个含氟的单价基团,例如一个或多个此处描述的含氟的单价基团,与 (ii) 至少一个异丙基、(iii) 至少一个异丙烯基、或 (iv) 一个异丙基和一个异丙烯基的组合。在另外的示例性实施方式中,所述含氟的并五苯化合物具有结构 A,其中 R、R' 和 R'' 一起包括 (i) 至少一个含氟的单价基团,例如一个或多个此处描述的含氟的单价基团,与 (ii) 至少一个异丙基的组合。在另外的示例性实施方式中,所述含氟的并五苯化合物具有结构 A,其中 R、R' 和 R'' 一起包括 (i) 至少一个含氟的单价基团,例如一个或多个此处描述的含氟的单价基团,与 (ii) 至少一个异丙烯基的组合。

[0111] 在一些示例性实施方式中,所述含氟的并五苯化合物具有结构 A,其中 $z = 0$ (即,至少两个连接至硅原子的基团是相同的),且 R、R' 和 R'' 一起包括 (i) 一个含氟的单价基团,例如一个或多个此处描述的含氟的单价基团,与 (ii) 两个异丙基或两个异丙烯基的组合。

[0112] 如上所示,本发明的许多含氟的并五苯化合物包含具有结构 A、其中 $z = 0$ (即,至少两个连接至硅原子的基团是相同的)的含氟并五苯化合物。其中 $z = 0$ (即,至少两个连接至硅原子的基团是相同的)的本发明的其它示例性含氟并五苯化合物提供在如下的表 1 中。

[0113] 表 1:其中 $z = 0$ 的示例性含氟并五苯化合物

[0114]

化合物	x 等于:	y 等于:	R 是	R' 是
VI	2	1	异丙基	3,4,4,5,5,6,6,6-八氟己-2-烯基
VIII	2	1	异丙基	N-甲基-九氟丁基磺酰氨基乙基
IX	1	2	异丙基	3,3,4,4,4-五氟丁基
X	2	1	环丙基	3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十三氟辛基
XI	2	1	苯甲基	3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十三氟辛基
XII	2	1	2,3-二甲基环丙基	3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十三氟辛基
XIII	2	1	异丙烯基	3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十三氟辛基
XIV	2	1	环丁基	3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-十七氟癸基
XV	2	1	烯丙基	3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-十七氟癸基
XVI	2	1	甲基	(五氟苯基)丙基
XVII	2	1	异丙基	(五氟苯基)丙基
XVIII	2	1	乙基	4-(三氟甲基)苯基
XIX	1	2	烯丙基	4-(十一氟环己基)丁基
XXVIII	2	1	异丙烯基	3,3,4,4,5,5,6,6,6-九氟己基
XXIX	2	1	环丙基	3,3,4,4,5,5,6,6,6-九氟己基
XXX	2	1	异丙烯基	3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-十七氟癸基
XXXI	2	1	环丙基	3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-十七氟癸基
XXXII	2	1	甲基	N-甲基-九氟丁基磺酰氨基丙基
XXXIII	2	1	异丙基	3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十二氟辛-2-烯基

[0115] 虽然未显示在表 1 中,应当注意本发明的其它含氟并五苯化合物可能具有结构 A,其中至少一个连接至硅原子的 R 基团包括在环中包含 O、N、S 和 Se 中的至少一个的取代或未取代的杂环,例如取代或未取代的呋喃基、取代或未取代的吡咯基、取代或未取代的噻吩基、或取代或未取代的硒吩基。

[0116] 在任何如上所述的示例性含氟并五苯化合物中,R、R' 和 / 或 R'' 中的一个或多个可被一个或多个取代基取代。对于如上所述的 R、R' 和 / 或 R'' 适合的取代基包括但不限于卤素、羟基、烷基、氰基、氨基、羰基、烷氧基、硫代烷氧基、硝基、羧酸基、羧酸酯基、烯基、炔基、芳基、杂芳基或其组合。对于烷基、烯基、炔基、醚基和磺酰胺基的典型取代基包括但不限于 -F、-OH、-OCH₃、-CN 和 -COOH。对于环烷基、环烷基亚烷基、芳基、芳基亚烷基、乙酰基和在环中包含 O、N、S 和 Se 中的至少一个的杂环(即,芳族和非芳族杂环)的典型取代基包括但不限于烷基、-F、-OH、-OCH₃、-CN 和 -COOH。

[0117] 另外,在任何如上所述的示例性含氟并五苯化合物中,所述并五苯环还可以包含一个或多个如上所述的取代基 X。可以使用一个或多个取代基 X 以进一步调整给定的并五苯化合物以适应给定的应用。例如,可以使用一个或多个取代基 X 以提供一种或多种另外的优点:(1) 进一步提高给定的并五苯化合物显示二维堆积的能力;(2) 提高给定的并五苯在特定溶剂(例如,含氟溶剂)中的溶解性;(3) 降低给定的并五苯在特定溶剂(例如,不

含氟溶剂) 中的溶解性; (4) 提高给定并五苯的耐热性; (5) 提高特定的并五苯在溶液中或在固态中的抗氧化性; 和 (6) 改变给定的并五苯与聚合物或其它半导体的共混物的结构。

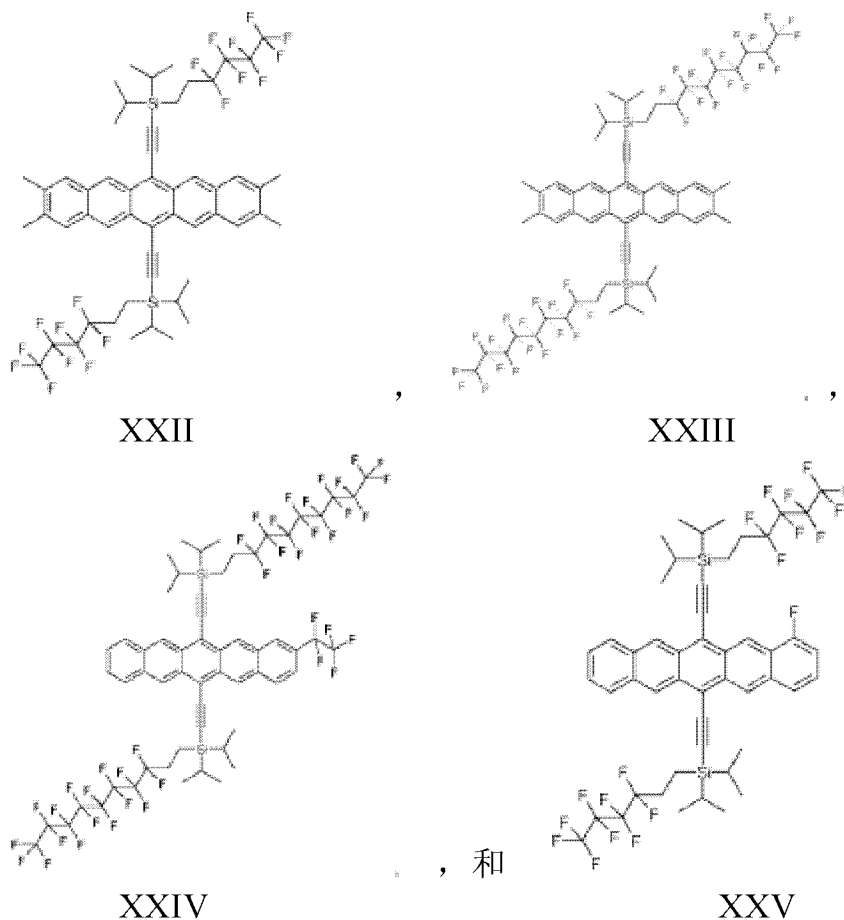
[0118] 在一些示例性的实施方式中, 包括任何如上所述的并五苯化合物的本发明的含氟并五苯化合物还包含一个或多个取代基 X, 其中 X 各自独立地包括 (i) 氢, (ii) 卤素, 或 (iii) 支化或非支化的、取代或未取代的烷基。示例性的取代基 X 包括但不限于 (i) 氟, (ii) 烷基 (例如, 甲基), 或 (iii) 全氟烷基 (例如, 三氟甲基)。

[0119] 在一些示例性的实施方式中, 包括任何如上所述的并五苯化合物的本发明的含氟并五苯化合物还包含一个或多个取代基 X, 其中至少一个 X 包括卤素, 理想地为氟。在一些示例性实施方式中, 包括任何如上所述的并五苯化合物的本发明的含氟并五苯化合物还包含一个或多个取代基 X, 其中至少一个 X 包括支化或非支化的、取代或未取代的烷基, 例如甲基或三氟甲基。

[0120] 在一些示例性实施方式中, 包括任何如上所述的并五苯化合物的本发明的含氟并五苯化合物还包含一个或多个取代基 X, 其中至少两个相邻的 X 基团结合以形成 (a) 取代或未取代的碳环或 (b) 取代或未取代的杂环。在一些实施方式中, 两个相邻的 X 基团结合以形成稠合至所述并五苯核的任一末端环的取代或未取代的非芳族 5 至 7 元环, 其中所述环是碳环或包含 1 或 2 个选自氧、氮、硫或硒的杂原子。

[0121] 其中一个或多个取代基 X 不是 -H (氢) 的一些示例性的含氟并五苯化合物包括但不限于如下的化合物:

[0122]



[0123] 其中:

[0124] XXII = 6,13-二(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-十七氟癸基二异丙基硅基乙炔基)-2,3,9,10-四甲基并五苯;

[0125] XXIII = 6,13-二(3,3,4,4,5,5,6,6,6-九氟己基二异丙基硅基乙炔基)-2,3,9,10-四甲基并五苯;

[0126] XXIV = 6,13-二(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-十七氟癸基二异丙基硅基乙炔基)-2-五氟乙基并五苯;和

[0127] XXV = 6,13-二(3,3,4,4,5,5,6,6,6-九氟己基二异丙基硅基乙炔基)-1-氟并五苯。

[0128] 本发明还涉及包含(I)一种或多种如上所述的含氟并五苯化合物,和(II)溶剂的组合物。适合于形成本发明组合物的典型的溶剂包括但不限于:例如酮、芳族烃、含氟溶剂等的有机溶剂。适合的溶剂包括但不限于甲苯、乙苯、丁苯、氯苯、二氯苯、四氢呋喃、异佛尔酮、苯甲醚、四氢萘、丁基环己烷和环己酮。也可以使用溶液共混物。适合的溶剂共混物包括但不限于苯甲醚与癸烷共混,以及丁苯与癸烷共混。

[0129] 在一个示例性实施方式中,所述组合物包含一种或多种如上所述的含氟并五苯化合物,以及一种含氟溶剂,例如六氟苯、八氟甲苯、(三氟甲基)苯、1,3-二(三氟甲基)苯、1,3,5-三(三氟甲基)苯、(三氟甲氧基)苯、3-(三氟甲基)苯甲醚、2,3,4,5,6-五氟苯甲醚、2,3,5,6-四氟苯甲醚、五氟苄腈、2,3,4,5,6-五氟甲苯、2,2,2-三氟苯乙酮、2',4',5'-三氟苯乙酮、2'-(三氟甲基)苯乙酮和3'-(三氟甲基)苯乙酮。所述组合物可以包括含有含氟溶剂和不含氟有机溶剂的溶剂混合物。

[0130] 一些组合物可以包含如上所述的含氟并五苯化合物,含氟溶剂,任选的不含氟溶剂,以及另一种含氟液体,例如全氟烷烃、全氟环烷烃(全氟萘烷)、全氟杂烷烃(例如,全氟三丁胺和全氟聚醚)、全氟杂环烷烃(例如,全氟(丁基四氢呋喃))、和含氟的醚或聚醚(例如,3-乙氧基-1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6-十二氟-2-三氟甲基-己烷,和2H-全氟-5,8,11-三甲基-3,6,9,12-四氧杂十五烷)。当加入时,这些含氟液体通常降低所述组合物的表面张力,并促进多种衬底表面的润湿。这些含氟液体对于所述含氟并五苯化合物可能不起到良好溶剂的作用。

[0131] 通常,一种或多种如上所述的含氟并五苯化合物在给定的组合物中基于所述组合物的总重量以至少0.1重量%的浓度存在。所述含氟并五苯化合物在所述组合物中的浓度上限通常接近于该化合物在特定溶剂中在将组合物施加至衬底的过程中例如在电子器件的制作中的组合物温度下的溶解度极限。本发明的典型组合物包含一种如上所述的含氟并五苯化合物的浓度范围为约0.1重量%至约5.0重量%、更通常为约0.5重量%至约3.0重量%。

[0132] 在一些实施方式中,本发明的组合物包含至少一种如上所述的含氟并五苯化合物和一种溶剂。在另外的实施方式中,本发明的组合物包含至少一种如上所述的含氟并五苯化合物和一种溶剂并结合有一种或多种另外的组合物组分。当存在时,适合的另外的组合物组分包括但不限于聚合物添加剂、流变改性剂、表面活性剂、是所述含氟并五苯的互补电子转移伙伴(complementary electron transfer partner)的另一种半导体、或其组合。在一些示例性实施方式中,所述组合物包含选自如下物质的聚合物添加剂: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-氰基甲基苯乙烯)、聚(4-乙烯

基苯酚)或公开在美国专利申请 2004/0222412 A1 或美国专利申请 2007/0146426 A1 中的任何其它适合的聚合物,因此通过参考将两篇文献的主题全部引入。在一些希望的实施方式中,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含氟表面活性剂或氟表面活性剂的表面活性剂。

[0133] 当存在时,另外的组合物组分(即,不同于含氟并五苯化合物的组分)各自独立地基于所述组合物的总重量以大于 0 至约 50 重量%的量存在。通常,另外的组合物组分(即,不同于含氟并五苯化合物的组分)各自独立地基于所述组合物的总重量以在约 0.0001 至约 10.0 重量%范围内的量存在。例如,当聚合物添加剂(例如,聚苯乙烯)存在于所述组合物中时,所述聚合物添加剂基于所述组合物的总重量通常以大于 0 至约 5.0 重量%的量、更通常以约 0.5 至约 30 重量%的量存在。例如,当表面活性剂存在于所述组合物中时,所述表面活性剂基于所述组合物的总重量通常以大于 0 至约 1.0 重量%的量、更通常以约 0.001 至约 0.5 重量%的量存在。

[0134] 在一些实施方式中,希望所得的组合物具有使得所述组合物能够通过常规的涂覆方法被涂覆到衬底上的组合物性质(例如:组合物稳定性、粘性等)。适合的常规涂覆方法包括但不限于旋涂、刮涂、连续式网纹涂覆和浸涂,以及印刷方法,例如喷墨印刷、丝网印刷和平版印刷。在一个希望的实施方式中,所得的组合物是可印刷的组合物,更希望的是,可喷墨印刷的组合物。

[0135] 如上所述的组合物可被涂覆到衬底上。所得的衬底具有至少一个可涂覆表面且在所述至少一个可涂覆表面上具有涂层,其中所述涂层包含具有结构 A 的含氟并五苯化合物,其中 R、R'、R''、x、y、z 和 X 如上所述。如以上所讨论的,除至少一种如上所述的含氟并五苯化合物之外,所述涂层可以还包含一种或多种给另外的组合物组分。

[0136] 本发明的组合物可以被涂覆到多种衬底上。适合的衬底包括但不限于:聚合物薄膜,例如聚对苯二甲酸乙二酯(PET)、聚萘二甲酸乙二酯(PEN)和聚酰亚胺,以及无机衬底,例如二氧化硅、氧化铝、硅片和玻璃。可例如通过使表面固有的化学官能与化学试剂例如硅烷反应或将表面暴露于等离子区以处理给定衬底的表面从而改变表面性质。在一个示例性实施方式中,所述衬底包括电子器件或电子器件组件。例如,可将本发明的组合物涂覆到衬底上以形成电子器件的半导体层,所述电子器件例如是薄膜晶体管(TFT)、光伏电池、有机发光二极管(OLED)或传感器。

[0137] 涂覆至衬底表面上后,除去涂层中的溶剂以形成半导体层。可以使用任何适合的方法(即,干法或蒸发)以除去涂层中的溶剂。例如,可通过蒸发除去溶剂。通常,除去至少约 80%的溶剂以形成半导体层。例如,除去至少约 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%的溶剂。

[0138] 通常可在任何适合的温度下蒸发去溶剂。在一些方法中,在环境温度下(即,在室温下或在进行涂覆步骤装置的温度下)蒸发掉溶剂混合物。在另外的方法中,在高于或低于环境温度的温度下除去溶剂。例如,可将支撑衬底的台板加热或冷却至高于或低于环境温度的温度。在又一些方法中,可在环境温度下蒸发掉一些或大部分的溶剂,并在高于环境温度的温度下蒸发掉任何剩余的溶剂。在其中在高于环境温度的温度下蒸发掉溶剂的方法

中,可在惰性气氛中、例如氮气气氛中进行蒸发。

[0139] 或者,可通过施加低压(例如,在低于大气压的压力下)除去溶剂,例如通过使用真空。在施加低压的过程中,可在任何适合的温度例如上述的那些温度下除去溶剂。

[0140] 从涂层中除去溶剂的速率可能影响所得的半导体层。例如,如果除去过程太快,在结晶中倾向于发生半导体分子的差的堆积。半导体分子的差的堆积对于半导体层的电子性质可能是有害的。能够以非控制的方式(即,无时间限制)使溶液完全自发地蒸发,或能够控制条件以控制蒸发速率。为使差的堆积最小化,可通过覆盖涂层以蒸发掉溶剂同时减缓蒸发速率。这样的条件可以导致具有相对高结晶度的半导体层。

[0141] 在除去希望量的溶剂以形成半导体层之后,可通过暴露于热或溶剂蒸气、即通过热退火或溶剂退火以使半导体层退火。

[0142] 可通过将如上所述的含氟并五苯沉积到衬底上制作本发明的示例性电子器件。可通过任何方法完成所述含氟并五苯的沉积,例如通过气相沉积(例如,真空沉积)、施加或涂覆熔体中的并五苯、或通过溶液涂覆和印刷工艺。

[0143] 如图1中所示,本发明的示例性电子器件可以具有顶接触/底栅 TFT 构造。如图1中所示,示例性的电子器件 10 包括衬底 11、栅电极 16、介电层 12、半导体层 13、源极 14 和漏极 15。形成示例性电子器件 10 的衬底 11、栅电极 16、介电层 12、源极 14 和漏极 15 的材料可以包括任何通常用于形成 TFT 电子器件的材料。

[0144] 形成衬底 11 的适合的材料包括但不限于玻璃、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯和聚酰亚胺。形成介电层 12 的适合的材料包括但不限于多种聚合物中的任何聚合物,例如聚(4-乙烯基苯酚)、聚甲基丙烯酸甲酯、和聚(4-氰基甲基苯乙烯),通常将其从溶液中施加,但是也可以通过使包含官能单体和/或低聚体和固化剂的配方固化从而原位形成。介电层 12 可以还包含无机填料,例如但不限于 BaTiO_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 ,其起到提高介电层 12 的介电常数的作用。

[0145] 用于形成半导体层 13 的适合的材料包含如上所述的本发明的组合物。用于形成各个栅电极 16、源极 14 和漏极 15 的适合的材料包括但不限于碳纳米管、掺杂有磺化聚苯乙烯的聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)(PEDOT)、聚苯胺(PANI)、金、银、铝、铜、钛、钪、铂、铬以及其共混物(例如,多种电极材料的共混物、合金、多层复合物)。

[0146] 在一些情况中,衬底 11、栅电极 16 和介电层 12 是具有热氧化物的高掺杂的 n-型硅片(例如可购自 Noel Technologies, Inc. (Campbell, CA) 的那些),其中所述高掺杂的 n-型硅片作为衬底和栅电极,且热氧化物作为介电层。

[0147] 在一些示例性的实施方式中,一种或多种如下层是可印刷的(例如,可喷墨印刷的)层:栅电极 16、介电层 12、半导体层 13、源极 14 和漏极 15。例如,用于形成介电层 12、栅电极 16、源极 14 和漏极 15 的适合的可印刷组合物公开于美国专利申请公开 20070114516 A1、现在的美国专利 7,498,662 中,此处通过参考将其主题全部引入。

[0148] 希望本发明的电子器件包含至少一种如上所述的含氟并五苯化合物。这样的电子器件可能包括,例如图 2 的示例性器件 20 中所示的以下特定的顶接触/底栅 TFT 构造:包含高 n-掺杂的硅片的栅电极层 16,位于其上的是热氧化物(SiO_2)层形式的第一介电层 12a(例如,高 n-掺杂硅片,可购自 Noel Technologies, Inc. (Campbell, CA));第二介电层 12b,其包括含有如下物质的聚合介电组合物:SARTOMER™ SR-368(Sartomer

Company Inc. (Exton, PA)) (约 8.5 重量%), 氧化锆纳米颗粒表面用 γ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷 (购自 OSi Specialties (South Charleston, WV) 的 SILQUEST® A-174 硅烷) 处理, 其如以下文献所公开地形成: 美国专利申请序列号 11/771, 787, 目前以美国专利公开号 2009/0004771 公开, 以及 11/771, 859, 目前以美国专利公开号 2009/0001356 公开) (参考例如在各个申请中的“Preparatory Example 1-Dielectric Ink”), 因此通过参考将其主题全部引入 (约 40.0 重量%), IRGACURE™ 184 光引发剂 (Ciba Corporation (Newport, DE) (约 1.5 重量%), 和异佛尔酮 (Sigma-Aldrich (Milwaukee, WI)) (约 50.0 重量%); 半导体层 13, 其由包含至少一种如上所述的含氟并五苯化合物 (约 2.0 重量%)、聚苯乙烯 (Polymer Source Inc. (Montreal, Canada)) (约 1.0 重量%) 和丁苯 (Sigma-Aldrich (Milwaukee, WI)) 的组合物形成; 包含金的源极 14; 以及包含金的漏极 15。

[0149] 本发明的其它示例性电子器件可能具有如图 3 所示的构造。如图 3 所示, 示例性的电子器件 30 包括栅电极 16、介电层 12、源极 14、漏极 15 和包含至少一种本发明的含氟并五苯化合物的半导体层 13。

[0150] 相信在本发明的组合物中或电子器件中加入至少一种如上所述的含氟并五苯化合物提供一种或多种如下优势:

[0151] (1) 相对于不含一种本发明的含氟并五苯化合物的类似半导体层, 本发明的半导体沿表面横向 (即, 在 x-y 平面内) 而不是往上离开表面或在表面的 x-y 面以外 (即, 在 z 方向) 的更多的沉积和结晶;

[0152] (2) 导致其中半导体位于 (i) 表面和聚合物之间的界面处或 (ii) 在空气和聚合物界面之间的界面处的结构 (在前面的情况中, 如果所述表面是栅介质, 所述结构对于底栅 TFT 是优选的。在后面的情况中, 所述结构对于通过然后在有机半导体上沉积栅介质以构造顶栅 TFT 是有利的);

[0153] (3) 改进溶液润湿表面的能力以使其超过使用不含一种本发明的含氟并五苯化合物的类似半导体所达到的;

[0154] (4) 在含氟溶剂中的增强的溶解性或可分散性, 所述含氟溶剂单独或与氟表面活性剂或其它含氟液体结合时具有非常低的表面张力, 且因此提供较好的表面润湿, 所述表面例如是包括碳氢化合物和碳氟化合物表面的低能量表面;

[0155] (5) 增强的疏水性和 / 或疏油性, 因此保护电子器件不受湿气和有机溶剂的影响;

[0156] (6) 组合物或电子器件的降低的氧化易感性; 和

[0157] (7) 组合物或电子器件的增强的光化学稳定性。

[0158] 可通过包括如下步骤的方法制备如上所述的本发明的含氟并五苯化合物: 形成具有希望的 R、R' 和 R'' 取代基组合的取代的硅基乙炔, 然后使取代的硅基乙炔与 6, 13- 并五苯醌反应。形成具有希望的 R、R' 和 R'' 取代基组合的取代的硅基乙炔的步骤可以包括多个处理步骤, 所述多个处理步骤包括但不限于: 其中三甲基硅基乙炔基取代在二取代的氯硅烷 (例如, 二异丙基氯硅烷) 上的不稳定基团 (通常为卤素) 的第一取代反应, 然后通过任何多个已知转化 (例如, 在例如二氯甲烷的溶剂中用 N- 溴代琥珀酰亚胺处理) 将硅基氢转化为卤素, 然后用第三个取代基 (例如, 含氟的单价基团) 取代该新生成的不稳定基团。可选地, 可用炔 (例如, 三甲基硅基取代的乙炔) 置换氟烷基三氯硅烷的一个不稳定基团, 然后用其它取代基 (例如, 异丙基) 代替剩余的卤素。然后通过微碱性条件下选择性地除

去三甲基硅基生成所希望的端基乙炔。第三个可选方案包括用端基乙炔化物取代市售可得的氟烷基二烷基氯硅烷中的氯取代基,直接产生希望的乙炔。第四个可选的方案包括例如使用过渡金属催化剂在烯丙基溴或烷基溴存在下通过氢-溴交换反应将市售可得的氟烷基二烷基硅烷中的硅基氢转化为卤素,然后用乙炔或三甲基硅基乙炔取代该新生成的不稳定基团(卤素)。在后面的情况中,然后在微碱性条件下选择性地除去三甲基硅基产生所希望的端基乙炔。形成本发明的含氟并五苯化合物的方法可以还包括一个或多个如下的方法步骤:从适合的溶剂、例如丙酮,通过一个、且在一些情况中为两个或三个重结晶步骤纯化,其中将含氟并五苯化合物溶于可以溶解所有固体的量的沸腾丙酮中,然后将其冷却至约 0-4℃同时保护溶液不受光的影响以防止光降解。然后通过过滤收集固体,并将其在真空中干燥以除去残余的丙酮。

[0159] 形成后,可将本发明的含氟并五苯化合物与一种溶剂以及一种或多种另外的组分结合以形成组合物,例如可印刷的组合物。如上所述,可将本发明的含氟并五苯化合物合并入至少一种如上提及的有机溶剂中(例如,3-(三氟甲基)苯甲醚)以形成第一组合物。可将另外的组合物组分例如以上描述的那些(例如,聚苯乙烯)合并入所述第一组合物中以提供最终的组合物。希望所述最终组合物是可通过喷墨印刷设备印刷的。

[0160] 包含至少一种如上所述的本发明含氟并五苯化合物的本发明的组合物可用于形成多种涂层、在其上具有涂层的衬底、电子器件组件和电子器件。希望所得涂层、在其上具有涂层的衬底、电子器件组件或电子器件包含具有结构 A 的含氟并五苯化合物,其中 R、R'、R''、x、y、z 和 X 如上所述。更希望所得涂层、在其上具有涂层的衬底、电子器件组件或电子器件包含具有结构 A 的含氟并五苯化合物,其中 $z = 0$, R 和 R' 一起包括两个相同的基团(例如,两个烷基、两个环烷基或两个烯基)和一个不同的基团(例如,包含一个或多个氟原子、其中通过至少三个原子或四个共价键使所述一个或多个氟原子与任一硅原子间隔开的含氟的单价基团)。在一些希望的实施方式中,所得涂层、在其上具有涂层的衬底、电子器件组件或电子器件包含具有结构 A 的含氟并五苯化合物,其中 $z = 0$, R 包括甲基、异丙基、异丙烯基或环烷基(例如,环丙基、环丁基或环戊基),且 R' 包括任一如上所述的含氟单价基团。

[0161] 如上描述了本发明,且如下通过实施例进一步说明本发明,不能以任何方式将实施例解释为对本发明范围的限制。相反地,应当清楚地理解为,本领域普通技术人员在阅读此说明书之后,在不背离本发明的精神和/或所附权利要求的范围的情况下,他们自己可以采取多种另外的实施方式、修改及其等价替换。

具体实施方式

[0162] 实施例

[0163] 这些实施例仅用于例证性的目的,且不旨在限制所附权利要求的范围。除非另外说明,在实施例中和剩余的说明书中的所有部分、百分比、比例等是按重量计的。除非在单独的实施例中另外具体说明,在实施例中使用的材料是从表 3 中所示的来源得到的。

[0164] 表 3. 实施例中使用的材料

[0165]

材料	简写(如果有)	来源
乙酸 (99.7+%, A.C.S.试剂)		Sigma-Aldrich (Milwaukee, WI)
烯丙基溴		
苯甲醚		
2,2'-偶氮二 (2-甲基丙腈)	AIBN	
苯		
N-溴代琥珀酰亚胺		
正丁基苯		
正丁基锂	<i>n</i> -BuLi	
氯苯		
氯仿 (试剂级, $\geq 99.8\%$, 包含 0.5-1.0%乙醇作为稳定剂)		
碘化铜 (I)		
1,4-环己二酮		

[0166]

癸烷		
二氯乙烷 (≥99%, A.C.S.试剂)		
二异丁基氢化铝		
丁炔二酸二甲酯		
2,3-二甲基-1,3-丁二烯		
二甲基甲酰胺 (>99.8%)		
1,2-二甲基-4-五氟乙基苯		
4,5-二甲基邻苯二甲醛		
乙醇 (绝对, >99.5%)		
乙酸乙酯 (A.C.S.试剂, 99.5+%)		
乙苯		
乙炔基溴化镁		
庚烷 (试剂级, 99%)		
氢溴酸 (A.C.S.试剂, 48%)		
盐酸 (A.C.S.试剂, 37%)		
异丙烯基溴化镁		
异丙基氯化镁		
异丙基锂		
异佛尔酮		
N-甲基吡咯烷酮 (无水)		
氯化钯	PdCl ₂	
6,13-并五苯醌		
2-五氟乙基并五苯-6,13-二酮		
邻苯二甲醛		
甲醇钠在甲醇中的溶液		
五氟丙酸钠盐		
二水氯化亚锡		
硫酸 (95-98%)		
四氢呋喃 (无水) (>99.9%, 不含抑制剂)	THF	
四氢呋喃 (A.C.S.试剂, >99.0%)	THF	
甲苯 (无水, 99.8%)		
三甲基硅基乙炔		GFS Chemical (Columbus, OH)

[0167]

具有热氧化物的 n-掺杂的硅片（高掺杂）		Noel Technologies, Inc. (Campbell, CA)
聚苯乙烯（118K MW）		Polymer Source Inc. (Montreal, Canada)
SARTOMER™ SR-351		Sartomer Company Inc. (Exton, PA)
SARTOMER™ SR-368		
可喷墨印刷的银墨 Cabot AG-IJ-G-100-S1		Cabot Corporation (Albuquerque, NM)
IRGACURE™ 184 光引发剂		Ciba Corporation (Newport, DE)
N-甲基九氟丁烷磺酰胺		3M Company (St. Paul, MN)
铂(0)-1,3-二乙烯-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷络合物（在甲苯中 18%）		
用硅烷 A-174 处理的氧化铅纳米颗粒表面 ¹		
二异丙基氯硅烷		Gelest (Morrisville, PA)
3,3,3-三氟丙基三氯硅烷		
3,3,4,4,5,5,6,6,6-九氟己基二甲基氯硅烷		
3,3,4,4,5,5,6,6,6-九氟己基三氯硅烷		
3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十三氟辛基二甲基氯硅烷		
3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-十七氟癸基三氯硅烷		
（3-七氟异丙氧基）-丙基三氯硅烷		
3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-十七氟癸基二异丙基硅烷		Fluorous Technologies Inc. (Pittsburgh, PA)
（3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,10,10,10-十六氟-9-三氟甲基癸基）二异丙基硅烷		
（3,3,4,4,5,5,5-七氟戊基）二异丙基硅烷		

[0168]	3,3,4,4,5,5,6,6,6-九氟己基二异丙基硅烷		Alfa Aesar (Ward Hill, MA)
	3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十三氟辛基二异丙基硅烷		
	1,4-蒽醌		
	3-氟邻二甲苯		
	4-碘邻二甲苯		
	3-(三氟甲基)苯甲醚		EMD Chemicals Inc. (Gibbstown, NJ)
	碘化钾		
	甲苯 (Omnisolv™ 高纯)		TCI America (Portland, OR)
	4-三氟甲基-1,2-邻苯二甲酸		
	丙酮		
	二氯甲烷	DCM	
	二乙醚		
	己烷		Pharmco-Aaper (Shelbyville, KY)
	甲醇		
	正戊烷		
	氯化铵, 晶体		
	硫酸镁	MgSO ₄	
	氢氧化钠, 粒状		Mallinckrodt Baker Inc. (Phillipsburg, NJ)

[0169] ¹用于本发明中的形成使用硅烷 A-174 处理的氧化锆纳米颗粒表面的方法公开于美国专利申请 11/771,787 和 11/771,859 中,其分别为现在的美国专利申请公开 US2009/0004771 和 US2009/0001356(参考例如在各个申请中的“Preparatory Example 1-Dielectric Ink”),这两个申请被提交以及被受让于 3M Company(St. Paul, MN),此处通过参考将其主题全部引入。

[0170] 测试方法:

[0171] 迁移率测试方法 I:

[0172] 使用两个源量度单元(来自 Keithley Instruments, Inc. (Cleveland, OH) 型号 2400) 在空气中测定饱和场效应迁移率(μ)。将器件置于 S-1160 系列探针台上,且使用 S-725-PRM 操作器(都可以得自 Signatone Corp. (Gilroy, CA)) 连接探针。源漏偏压(V_{DS})保持在 -40V,同时在 +10V 至 -40V 的范围内以 1V 的阶跃增加栅源偏压(或者“栅极电压”?缩写 V_{GS} 与图 4 中的横坐标相同 gate to source bias)(V_{GS})。在恒定的 -40V 的源漏偏压(V_{DS})下,作为从 +10V 至 -40V 的栅源偏压(V_{GS})的函数测量源漏电流(I_{DS})。从 I_{DS} 的平方根相对于 V_{GS} 作图的直线部分的斜率使用如下公式计算饱和场效应迁移率(μ):

$$[0173] \quad I_{DS} = \mu WC(V_{GS} - V_t)^2 \div 2L$$

[0174] 其中 C 是栅介质的比电容, W 是通道宽度, 和 L 是通道长度。

[0175] 使用 I_{DS} 的平方根相对于 V_{GS} 作图的曲线, 将直线拟合的 X 轴外推值作为阈值电压 (V_t)。另外, 将 I_{DS} (使用对数坐标) 作为 V_{GS} 的函数作图得到曲线, 其中沿包含 V_t 的曲线部分引出 (drawn) 直线拟合。该线斜率的倒数是亚阈值斜率 (S)。开 / 关比率被作为 $I_{DS}-V_{GS}$ 曲线的最小和最大源漏电流 (I_{DS}) 值的区别。

[0176] 迁移率测试方法 II:

[0177] 使用两个源量度单元 (来自 Keithley Instruments, Inc. (Cleveland, OH) 型号 2400) 在环境照明下在空气中测定各个样品的平均迁移率。将器件置于 S-1160 系列探针台上, 且使用 S-725-PRM 操作器 (都可以得自 Signatone Corp. (Gilroy, CA)) 连接探针。源漏偏压 (V_{DS}) 保持在 -40V, 同时在 +10V 至 -40V 的范围内以 1V 的阶跃增加栅源偏压 (gate to source bias) (V_{GS})。从各个衬底上的 10 个晶体管的测量值计算平均迁移率。

[0178] 测定各个器件的“有效通道宽度”, 因为浸涂不总是导致衬底的完全覆盖。通过如下步骤测量衬底表面被干燥半导体组合物覆盖的百分率: (i) 在高放大倍率 (100×) 下拍衬底的三张数码照片, 然后 (ii) 使用照片编辑软件 (可从 Adobe Systems Inc. (San Jose, CA) 以交易名称 PHOTOSHOP CS3 得到) 以识别并使得暴露的衬底区域作为在 L, a, b 色隙中的一致黑色 (uniform black) (0,0,0) 着色, 然后 (iii) 使用照片编辑软件的直方图特征以识别发光度 (L) < 15 的照片的百分比, 和然后 (iv) 将三张照片的结果平均以给出衬底的表面覆盖度值。然后使用表面覆盖度值计算 TFT 的有效通道宽度, 使用该有效通道宽度计算电荷载流子迁移率。使用如下公式计算有效通道宽度:

$$[0179] \quad W_{\text{有效}} = (W_{\text{dep}}/100) * C_{\text{ov}}$$

[0180] 其中 $W_{\text{有效}}$ 是有效通道宽度, W_{dep} 是源漏接触的长度 (沉积后), 和 C_{ov} 是表面覆盖度 (以百分比计)。例如, 如果源漏电极为 1000 微米长, 表面覆盖度为 80%, 则有效通道宽度将为 800 微米。

[0181] 图 4 用图形表示了示例性的测量参数。在图 4 中, 标记为“A”的迹线显示了测量的漏极电流 (I_{DS}) 作为 V_{GS} 的函数。标记为“B”的迹线显示了测量的漏极电流 (I_{DS}) 的平方根相对于 V_{GS} , 和标记为“C”的迹线显示了测量的栅极电流 (I_{GS}) 相对于 V_{GS} 。从漏极电流的平方根相对于 V_{GS} 作图 (迹线“B”) 的斜率 (m) 使用如下公式计算饱和场效应迁移率 (μ):

$$[0182] \quad \mu = 2(m^2L/WC)$$

[0183] 其中 C 是栅介质的比电容, W 是有效通道宽度, 和 L 是通道长度。各个样品的迁移率是在测量范围内观察到的最大迁移率。

[0184] 实施例 1- 合成 6,13- 二 (3,3,3- 三氟丙基二异丙基硅基乙炔基) 并五苯

[0185] 合成 (3,3,3- 三氟丙基二异丙基硅基) 乙炔

[0186] 在烘干的 250mL 圆底烧瓶中, 将 4.12g (42.0mmol) 三甲基硅基乙炔溶于 45mL 无水 THF 中。将溶液冷却至 0°C, 然后逐滴加入正丁基锂 (14.8mL, 37mmol, 2.5M 在己烷中)。继续搅拌 1 小时, 然后使该无色溶液暖至室温。在第二个烘干的 500mL 圆底烧瓶中, 将 3,3,3- 三氟丙基 - 三氯硅烷 (8.1g, 35mmol) 溶于无水 THF (35mL) 中。在 1 小时内将第一反应混合物逐滴加入第二溶液中, 然后搅拌 5 小时。将新的反应混合物冷却至 0°C, 然后逐滴加入异丙基锂 (123mL, 86mmol, 0.7M 在己烷中), 使溶液在 12 小时内暖至室温。将全部溶液倒入

150mL 氯化铵的稀溶液中, 并加入己烷 (100mL)。分离有机相, 用己烷 (20mL) 第二次提取水相。将有机相合并, 用水洗涤 (3×20mL), 用硫酸镁干燥, 过滤, 并在真空下浓缩。通过柱色谱法在硅胶上使用己烷作为洗脱液 (在己烷中 $R_f \sim 0.6$) 纯化该三甲基硅基封端的产物, 得到 7.7g 无色液体。通过将该产物溶于 THF (20mL) 中, 并加入甲醇 (20mL) 和 3 滴 15% 的氢氧化钠溶液, 然后搅拌 30 分钟以除去三甲基硅基。分离粗产物, 然后使用己烷冲洗使其通过硅胶薄片, 然后在真空下浓缩以得到 4.9g (21mmol, 从起始的硅烷为 60%) 无色液体。分析该无色产物提供了如下数据: $^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3) $\delta = 2.4$ (s, 1H), 2.2 (m, 2H), 1.1 (m, 14H), 0.8 (m, 2H)。

[0187] 合成 6,13-二(3,3,3-三氟丙基二异丙基硅基乙炔基)并五苯

[0188] 将 (3,3,3-三氟丙基二异丙基硅基) 乙炔 (1.3g, 5.7mmol) 和无水 THF 加入烘干的配有搅拌子的 100mL 圆底烧瓶中。逐滴加入异丙基氯化镁 (2mL, 2M 在 THF 中), 将溶液加热至 60℃ 保持 1 小时。将混合物的加热除去, 加入并五苯醌 (0.47g, 1.5mmol)。重新在 60℃ 加热, 并持续 12 小时。将均质的反应混合物冷却至室温, 然后通过加入 0.5mL 氯化铵饱和溶液使反应猝灭。将二水氯化亚锡 (1.2g, 5.3mmol) 溶于 3mL 10% 盐酸溶液中, 然后将其加入猝灭的反应混合物, 继续搅拌 15 分钟。加入己烷 (50mL) 和水 (20mL), 并分离有机层。将有机层用 10% 盐酸溶液和水重复和交替洗涤, 然后将其用硫酸镁干燥, 在硅胶薄片上漂洗, 并用另外的己烷 (200mL) 冲洗。使用 9:1 的己烷:二氯甲烷洗脱产物。除去溶剂得到 0.50g (0.67mmol, 相对于醌为 45%) 蓝色固体, 将其从丙酮重结晶以得到 0.44g 蓝色针状物。分析该产物提供了如下数据: $^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3) $\delta = 9.2$ (s, 4H), 8.0 (dd, $J = 3.3\text{Hz}, 6.6\text{Hz}, 4\text{H}$), 7.4 (dd, $J = 3.3\text{Hz}, 6.6\text{Hz}, 4\text{H}$), 2.5 (m, 4H), 1.4 (m, 28H), 1.2 (m, 4H)。

[0189] 实施例 2-合成 6,13-二(3,3,4,4,5,5,6,6,6-九氟己基二甲基硅基乙炔基)并五苯

[0190] 合成 (3,3,4,4,5,5,6,6,6-九氟己基二甲基硅基) 乙炔

[0191] 在烘干的 250mL 圆底烧瓶中, 将 3,3,4,4,5,5,6,6,6-九氟己基二甲基氯硅烷 (4.58g, 13.4mmol) 溶于无水 THF (10mL) 中, 并将其在冰浴中冷却。缓慢加入乙炔基溴化镁 (34mL, 17mmol, 0.5M 在 THF 中), 然后将混合物加热至 60℃ 保持 12 小时。将反应用水和稀硫酸 (即, 硫酸 (95-98%) 在水中的 10 重量% 的溶液) 猝灭以使盐溶解, 然后加入己烷, 并分离有机层。将有机层用水洗涤 (5×20mL), 用硫酸镁干燥, 过滤, 并在真空下浓缩以得到粗产物。使用色谱法在硅胶上使用己烷作为洗脱液纯化得到无色液体 (3.52g, 10.6mmol, 80%)。分析该无色产物提供了如下数据: $^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3) $\delta = 2.4$ (s, 1H), 2.1 (m, 2H), 0.8 (m, 2H), 0.2 (s, 6H)。

[0192] 合成 6,13-二(3,3,4,4,5,5,6,6,6-九氟己基二甲基硅基乙炔基)并五苯

[0193] 在烘干的 100mL 圆底烧瓶中, 将 (3,3,4,4,5,5,6,6,6-九氟己基二甲基硅基) 乙炔 (1.25g, 3.78mmol) 溶于无水 THF (5mL) 中。加入异丙基氯化镁 (1.1mL, 2.2mmol, 2M 在 THF 中), 将溶液加热至 60℃ 保持 2 小时。将反应混合物的加热除去, 加入并五苯醌 (0.25g, 0.80mmol), 然后将其加热至 60℃ 保持 12 小时。通过加入 4 滴饱和氯化铵溶液使反应猝灭, 然后加入将二水氯化亚锡 (0.63g, 2.8mmol) 溶于 1mL 10% 盐酸溶液中的溶液, 继续搅拌 5 分钟。通过加入水 (10mL) 使产物沉淀, 过滤收集产物, 然后将其溶于己烷中并用硫酸镁干燥。在硅胶薄片上漂洗该己烷溶液, 并用另外的己烷冲洗以洗脱过量的乙炔, 然后

使用 9 : 1 的己烷 : 二氯甲烷洗脱产物。除去溶剂得到 0.4g 蓝色固体, 将其从丙酮 (~ 12mL) 重结晶以得到 0.23g (0.25mmol, 31%) 蓝色针状物。分析该产物提供了如下数据: $^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3) δ = 9.1 (s, 4H), 8.0 (dd, J = 3.2Hz, 6.6Hz, 4H), 7.6 (dd, J = 3.0Hz, 6.6Hz, 4H), 2.4 (m, 4H), 1.2 (m, 4H), 0.6 (s, 12H)。

[0194] 实施例 3- 合成 6,13- 二 (3,3,4,4,5,5,6,6,6- 九氟己基二异丙基硅基乙炔基) 并五苯

[0195] 合成 (3,3,4,4,5,5,6,6,6- 九氟己基二异丙基硅基) 乙炔

[0196] 在烘干的 250mL 圆底烧瓶中, 加入 3,3,4,4,5,5,6,6,6- 九氟己基三氯硅烷 (4.52g, 11.9mmol) 和无水 THF (20mL)。在 1 小时内逐滴加入异丙基锂 (34mL, 24mmol, 0.7M 在戊烷中), 然后继续搅拌 4 小时。缓慢加入乙炔基溴化镁 (32mL, 16mmol, 0.5M 在 THF 中), 然后将反应混合物加热至 50°C 保持 12 小时。将反应用水和稀硫酸猝灭以使盐溶解, 然后加入己烷, 并分离有机层。将有机层用水洗涤 (5×20mL), 用硫酸镁干燥, 过滤, 并在真空下浓缩以得到粗产物混合物。通过硅胶色谱法使用己烷作为洗脱液 (在己烷中 R_f ~ 0.6) 纯化得到 1.8g (4.6mmol, 31%) 希望的无色液体产物。分析该无色产物提供了如下数据: $^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3) δ = 2.4 (s, 1H), 2.2 (m, 2H), 1.1 (m, 14H), 0.8 (m, 2H)。

[0197] 合成 6,13- 二 (3,3,4,4,5,5,6,6,6- 九氟己基二异丙基硅基乙炔基) 并五苯

[0198] 在烘干的 100mL 圆底烧瓶中, 将 (3,3,4,4,5,5,6,6,6- 九氟己基二异丙基硅基) 乙炔 (1.7g, 4.5mmol) 溶于无水 THF (5mL) 中, 然后将其用冰浴冷却。逐滴加入正丁基锂 (1.4mL, 3.6mmol, 2.5M 在己烷中), 然后持续搅拌 30 分钟。加入并五苯醌 (0.44g, 1.4mmol), 并将反应混合物搅拌 12 小时。通过加入 4 滴饱和氯化铵溶液使反应猝灭, 然后加入将二水氯化亚锡 (1.1g, 5.0mmol) 溶于 1mL 10% 盐酸溶液中的溶液, 将该溶液搅拌 5 分钟。加入己烷, 分离有机层, 将其用硫酸镁干燥, 在真空下浓缩。将粗产物溶于己烷中, 在硅胶薄片上漂洗该溶液, 然后用己烷冲洗以洗脱过量的乙炔。使用 9 : 1 的己烷 : 二氯甲烷洗脱产物。在真空下浓缩得到粗蓝 (thick blue) 色油状物, 将其从丙酮 (~ 2mL) (在室温下 5 天) 重结晶以得到 30mg (0.03mmol, 2%) 深红色拉长的片。分析该产物提供了如下数据: $^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3) δ = 9.2 (s, 4H), 8.0 (dd, J = 3.0Hz, 6.6Hz, 4H), 7.4 (dd, J = 3.2Hz, 7.0Hz, 4H), 2.5 (m, 4H), 1.3 (m, 28H), 0.8 (m, 4H)。

[0199] 实施例 4- 合成 6,13- 二 (3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8- 十三氟辛基二甲基硅基乙炔基) 并五苯

[0200] 合成 (3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8- 十三氟辛基二甲基硅基) 乙炔

[0201] 在烘干的 250mL 圆底烧瓶中, 将 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8- 十三氟辛基二甲基氯硅烷 (9.67g, 21.9mmol) 溶于 20mL 无水 THF 中。加入乙炔基溴化镁 (50mL, 25mmol, 0.5M 在 THF 中), 将混合物加热至 60°C 保持 12 小时。将混合物冷却至室温后, 通过逐滴加入水使反应猝灭, 然后加入稀硫酸以使镁盐溶解。分离有机层, 将其用水 (3×20mL) 和盐水洗涤, 用硫酸镁干燥, 过滤, 并在真空下浓缩。通过色谱法在硅胶上使用己烷作为洗脱液纯化粗产物。除去溶剂得到 9.0g (21mmol, 96%) 无色液体产物。分析该无色产物提供了如下数据: $^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3) δ = 2.4 (s, 1H), 2.1 (m, 2H), 0.8 (m, 2H), 0.2 (s, 6H)。

[0202] 使用第一种方法合成 6,13- 二 (3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8- 十三氟辛基二甲基硅基乙炔基) 并五苯

[0203] 在烘干的 100mL 圆底烧瓶中,将 (3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8- 十三氟辛基二甲硅基) 乙炔 (2.3g, 5.3mmol) 溶于 8mL 无水 THF 中。逐滴加入异丙基氯化镁 (2.4mL, 2M 在 THF 中), 将溶液加热至 60℃ 保持 2 小时。将混合物的加热除去, 加入并五苯醌 (0.63g, 2.0mmol)。重新加热至 60℃ 并保持 12 小时。将均质反应混合物冷却至室温, 然后通过加入 0.5mL 饱和氯化铵溶液使反应猝灭。在具有搅拌子的单独的锥形瓶中, 将二水氯化亚锡 (7.0mmol, 1.6g) 溶于甲醇 (150mL) 中, 然后加入 2mL 10% 盐酸。在将该甲醇溶液冷却 1 小时之后, 将反应混合物用甲醇 (50mL) 稀释, 然后使用另外的 MeOH (20mL) 将反应混合物冲洗入锥形瓶中, 使其在室温下搅拌 15 分钟。将该混合物冷却 1 小时, 然后通过过滤收集固体, 将其用甲醇漂洗, 并在环境气氛中干燥。将该固体溶于最小量的二氯甲烷中, 用己烷稀释 (约 9 : 1 的己烷 : 二氯甲烷), 然后在硅胶的中等厚度的片上漂洗该溶液, 并使用 9 : 1 的己烷 : 二氯甲烷洗脱产物。除去溶剂得到 0.61g 亮蓝色固体, 将其从丙酮 (~ 160mL) 重结晶以得到 0.48g (0.42mmol, 从醌为 21%) 蓝色针状物。分析该产物提供了如下数据: $^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3) δ = 9.1 (s, 4H), 8.0 (dd, J = 3.3Hz, 6.6Hz, 4H), 7.4 (dd, J = 3.3Hz, 6.6Hz, 4H), 2.4 (m, 4H), 1.2 (m, 4H), 0.6 (s, 12H)。

[0204] 实施例 5- 合成 6,13- 二 (3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10- 十七氟癸基二异丙基硅基乙炔基) 并五苯

[0205] 合成 (3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10- 十七氟癸基二异丙基硅基) 乙炔

[0206] 在烘干的 250mL 圆底烧瓶中, 将 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10- 十七氟癸基三氯硅烷 (8.7g, 15mmol) 溶于无水 THF (10mL) 中。在单独的烘干的 100mL 圆底烧瓶中, 将三甲基硅基乙炔 (1.7g, 18mmol) 溶于无水 THF (15mL) 中, 将其用冰浴冷却, 然后逐滴加入正丁基锂 (6.0mL, 15mmol, 2.5M 在己烷中)。将该第二溶液搅拌 1 小时, 然后在 45 分钟的时间内将其逐滴加入第一溶液中。将所得的溶液搅拌 5 小时, 然后将其用冰浴冷却。缓慢加入异丙基锂 (43mL, 30mmol, 0.7M 在戊烷中), 然后继续搅拌 12 小时。将反应混合物倒入 100mL 氯化铵的稀溶液中, 然后用己烷 (40mL) 冲洗。分离有机相, (用 30mL 己烷) 第二次提取水相。将有机相合并, 用水洗涤 (3×20mL), 用硫酸镁干燥, 过滤, 并在真空下浓缩以得到粗产物混合物。使用色谱法在硅胶上使用己烷作为洗脱液 (在己烷中 R_f ~ 0.6) 分离产物, 并将其浓缩以得到无色液体 (3.9g, 6.0mmol)。为除去三甲基硅基封端, 将该产物溶于 THF (~ 15mL) 和甲醇 (~ 5mL) 中, 剧烈地吹洗 15 分钟。在加入 4 滴 15% 的氢氧化钠水溶液之后, 继续吹洗。将反应搅拌并继续吹洗 (不那么剧烈) 45 分钟。加入水将混合物提取至己烷中, 将其用 10% 盐酸溶液 (< 5mL) 和水 (3×20mL) 洗涤, 用硫酸镁干燥, 过滤, 并在真空下干燥以得到无色液体产物 (3.4g, 5.9mmol, 39%)。分析该无色产物提供了如下数据: $^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3) δ = 2.4 (s, 1H), 2.2 (m, 2H), 1.0 (m, 14H), 0.8 (m, 2H)。

[0207] 合成 6,13- 二 (3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10- 十七氟癸基二异丙基硅基乙炔基) 并五苯

[0208] 在烘干的 100mL 圆底烧瓶中, 将 1.8g (3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10- 十七氟癸基二异丙基硅基) 乙炔 (3.1mmol) 溶于无水 THF (5mL) 中。加入异丙基氯化镁 (1.3mL, 2.5mmol, 2M 在 THF 中), 将溶液加热至 60℃ 保持 2 小时。将混合物的加热除去, 加入并五苯醌 (0.34g, 1.1mmol), 将烧瓶重新加热至 60℃ 并保持 12 小时。通过加入 3 滴饱

和氯化铵溶液使反应猝灭。单独地,将二水氯化亚锡 (0.90g, 4.0mmol) 溶于 1.5mL 10% 盐酸水溶液以制得氯化亚锡溶液,然后将该溶液加入猝灭的反应混合物中。继续搅拌 10 分钟,然后加入 50mL 甲醇并借助于冷却 1 小时使产物沉淀。通过过滤收集固体,然后将其溶于己烷中,并在硅胶厚片 (thick plug) 上漂洗。用甲烷冲洗通过厚片 (plug) 以洗脱过量的乙炔,然后使用 8 : 1 的己烷 : 二氯甲烷洗脱产物。除去溶剂得到 0.25g (0.17mmol) 蓝色固体,将其从 ~ 15mL 丙酮重结晶以得到 0.13g (0.9mmol, 从醌为 8%) 结晶蓝片。分析该产物提供了如下数据 : $^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3) δ = 9.2 (s, 4H), 8.0 (dd, J = 3.4Hz, 6.6Hz), 7.4 (dd, J = 3.2Hz, 7.0Hz), 2.5 (m, 4H), 1.4 (m, 28H), 1.2 (m, 4H)。

[0209] 实施例 6- 合成 6,13- 二 ((3- 七氟异丙氧基) 丙基二异丙基硅基乙炔基) 并五苯

[0210] 合成 ((3- 七氟异丙氧基) 丙基二异丙基硅基) 乙炔

[0211] 在干燥的 250mL 圆底烧瓶中,将 (3- 七氟异丙氧基) 丙基三氯硅烷 (4.87g, 13.5mmol) 溶于无水 THF (15mL) 中。将溶液在冰浴中冷却,在 1 小时内逐滴加入异丙基锂 (41mL, 28mmol, 0.7M 在己烷中),然后在 12 小时内暖至室温。加入乙炔基溴化镁 (35mL, 17mmol, 0.5M 在 THF 中),将溶液加热至 60℃ 保持 12 小时。通过缓慢加入水使反应猝灭,然后加入稀硫酸使镁盐溶解。用己烷 (2×50mL) 提取混合物,将其用水洗涤 (5×10mL),用硫酸镁干燥,过滤,并浓缩。使用色谱法在硅胶上使用己烷作为洗脱液 (在己烷中 R_f ~ 0.6) 纯化产物,得到 2.4g (6.5mmol, 48%) 无色液体。分析该无色产物提供了如下数据 : $^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3) δ = 4.0 (t, J = 6.2Hz, 2H), 2.4 (s, 1H), 1.8 (m, 2H), 1.0 (m, 14H), 0.6 (m, 2H)。

[0212] 合成 6,13- 二 ((3- 七氟异丙氧基) 丙基二异丙基硅基乙炔基) 并五苯

[0213] 在烘干的 100mL 圆底烧瓶中,将 ((3- 七氟异丙氧基) 丙基二异丙基硅基) 乙炔 (2.0g, 5.4mmol) 溶于无水 THF (5mL) 中,然后将其在冰浴中冷却。逐滴加入正丁基锂 (1.8mL, 4.5mmol, 2.5M 在己烷中),然后将溶液在冰浴中搅拌 30 分钟。加入并五苯醌 (0.57g, 1.8mmol),将反应搅拌 12 小时。在单独的锥形瓶中,将二水氯化亚锡 (1.4g, 6.4mmol) 溶于甲醇 (100mL) 中,然后加入 1mL 10% 的盐酸溶液,然后将该溶液冷却 1 小时。通过加入 0.5mL 饱和氯化铵溶液,然后用甲醇 (20mL) 稀释以使反应混合物猝灭。将猝灭的反应混合物以缓慢的流倒入搅拌的上述氯化亚锡混合物中,并用另外的甲醇冲洗。继续搅拌 30 分钟,然后将全部混合物冷却 3 小时。通过过滤除去固体,在环境气氛中干燥,然后使用色谱法在硅胶上使用 9 : 1 的己烷 : 二氯甲烷作为洗脱液纯化得到 0.68g 蓝色固体。从丙酮 (~ 30mL) 重结晶得到 0.6g (0.6mmol, 34%) 深红色片的产物。分析该无色产物提供了如下数据 : $^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3) δ = 9.2 (s, 4H), 7.9 (dd, J = 3.4Hz, 7.0Hz, 4H), 7.4 (dd, J = 3.4Hz, 7.0Hz, 4H), 4.1 (t, J = 6.0Hz, 4H), 2.1 (m, 4H), 1.3 (m, 28H), 1.0 (m, 4H)。

[0214] 实施例 7-10- 通过浸涂 6,13- 二 (3,3,3- 三氟丙基二异丙基硅基乙炔基) 并五苯的溶液制备薄膜晶体管

[0215] 通过如下方法制备如表 3 中所描述的四种 6,13- 二 (3,3,3- 三氟丙基二异丙基硅基乙炔基) 并五苯的溶液,其任选地含有聚苯乙烯。将一定量的 6,13- 二 (3,3,3- 三氟丙基二异丙基硅基乙炔基) 并五苯和任选量的聚苯乙烯称量到带有搅拌磁子的琥珀色玻璃小瓶中,然后称量加入一种或多种溶剂 (正丁苯、苯甲醚或癸烷) 以制备包含如下物质的混合物 : 希望浓度的有机半导体 6,13- 二 (3,3,3- 三氟丙基二异丙基硅基乙炔基) 并五苯,和

在组合物中的任选的聚苯乙烯,以及包含多于一种溶剂的对于组合物所希望的重量比率的溶剂。将小瓶盖上,然后将其放置到搅拌器上以搅拌容纳物。用金属罐遮盖小瓶以使组合物避光。将容纳物搅拌最短 12 小时。

[0216] 将各个半导体溶液过滤通过孔径为 0.2 微米和直径为 25 毫米的聚四氟乙烯 (PTFE) 过滤器,其可购自 Pall Life Sciences (East Hills, NY),交易名称为 ACRODISC® CR,然后将其放入浸涂箱(约 50 毫米宽、5 毫米深和 30 毫米高)中。使用约 5mL 的各个溶液。每个溶液/组合物用于浸涂一个具有热氧化物的 n-型硅片的衬底(电阻率<0.005 欧姆-厘米的高掺杂 n+(砷)硅<100>片,前表面上提供有 1000 埃的热氧化物 (SiO₂),涂覆有 100 埃的 TiN,且在后表面上提供有 5000 埃的铝,得自 Noel Technologies, Inc. (Campbell, CA))。在浸涂之前,在等离子体清洁设备(型号 YES-G1000,得自 Yield Engineering Systems, Inc. (Livermore, CA))中使用功率设置为 500 瓦和氧气压力约为 200 毫托处理各个衬底 3 分钟。使用能够以交易名称 NIMA D1L 从 Nima Technology Ltd. (Coventry, United Kingdom) 购得的浸涂装置在约 3 毫米/分钟的抽出速度下浸泡各个衬底样品。使各个样品在室温下干燥。

[0217] 在涂覆之后,长晶体存在于衬底的 SiO₂表面上,且通常定向为与浸泡的轴平行。换句话说,晶体的长维度与浸泡方向在同一方向。使用热蒸镀系统通过掩模气相沉积金源和漏极(约 800-1000 埃厚),从而形成具有底栅、顶接触构造的晶体管。用电极的长维度、通道宽度将源漏电极定向为垂直于浸泡的轴。通道宽度约为 100 微米。通过迁移率测试方法 II 测定各个衬底上的 10 个晶体管的迁移率,平均值在表 4 中给出。

[0218] 表 4:使用迁移率测试方法 II 得到的平均电荷载流子迁移率

	实施例	半导体的重量%	聚苯乙烯的重量%	溶剂	电荷载流子迁移率 (cm ² /V-s)
[0219]	7	2	0	正丁苯	0.0105
	8	2	0	91/9 重量/重量 正丁苯/癸烷	0.0119
	9	2	1	91/9 重量/重量 正丁苯/癸烷	0.0956
	10	2	0	91/9 重量/重量 苯甲醚/癸烷	0.0359

[0220] 实施例 11-通过刮涂 6,13-二(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-十七氟癸基二异丙基硅基乙炔基)并五苯的溶液制备薄膜晶体管

[0221] 将 6,13-二(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-十七氟癸基二异丙基硅基乙炔基)并五苯(0.0234g)加入玻璃小瓶中,然后将 3-(三氟甲基)苯甲醚(1.3016g)加入小瓶中。将小瓶盖上,然后用铝箔包裹以使组合物避光。将小瓶放置几个小时,然后将其置于 IKA LABORTECHNIK HS501 振荡器(IKA Werke GmbH & Co. KG (Staufen, Germany))上,并震荡约 48 小时。将小瓶的容纳物过滤通过孔径为 0.2 微米和直径为 25 毫米的聚四氟乙烯 (PTFE) 过滤器,其可购自 Pall Life Sciences (East Hills, NY),交易名称为 ACRODISC® CR。

[0222] 在刮涂半导体溶液之前,在等离子体清洁设备(型号 YES-G1000,得自 Yield Engineering Systems, Inc. (Livermore, CA))中使用功率设置为 500 瓦和氧气压力约为

200 毫托处理一段具有热氧化物的 n- 型硅片 (电阻率 < 0.005 欧姆 - 厘米的直径 4 英寸的高掺杂 n+(砷) 硅 <100> 片, 前表面上提供有 1000 埃的热氧化物 (SiO₂), 涂覆有 100 埃的 TiN, 且在后表面上提供有 5000 埃的铝, 得自 Noel Technologies, Inc. (Campbell, CA), 将衬底分成约六分之一以得到所述一段) 4 分钟。

[0223] 将刮刀涂布机的刀片置于该段硅片的热氧化物表面以上约 0.005 英寸, 使用一次性玻璃吸管将半导体溶液的一个小水珠放置于刀片和热氧化物表面之间。然后在所述片上用手抽出刮刀涂布机以将所述片涂覆有半导体溶液。在刮涂半导体溶液之后, 紧接着用玻璃培养皿 (约直径 90 毫米 × 深 15 毫米) 覆盖溶液涂覆的片以减缓溶剂 3-(三氟甲基) 苯甲醚的蒸发。将样品在极暗的室内光中放置于室温干燥。

[0224] 样品在约 3 小时之后是干燥的。使用热蒸镀系统通过掩模气相沉积金源和漏极 (约 1000 埃厚) 至半导体层上, 从而形成具有底栅、顶接触构造的晶体管。用电极的长维度、通道宽度将源漏电极定向为垂直于刮涂方向。通道宽度约为 100 微米。通过迁移率测试方法 I 测定 9 个晶体管的迁移率, 平均值为 $1.20 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 。

[0225] 实施例 12- 使用第二种方法合成 6,13- 二 (3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8- 十三氟辛基二甲基硅基乙炔基) 并五苯

[0226] 在烘干的 100mL 圆底烧瓶中, 将 (3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8- 十三氟辛基二甲基硅基) 乙炔 (2.4g, 5.6mmol) (如实施例 4 中合成) 溶于甲苯 (10mL) 中。逐滴加入异丙基氯化镁 (2.4mL, 2M 在 THF 中), 将溶液加热至 60℃ 保持 1 小时。加入无水 THF (6mL), 溶液变为均质的。将混合物的加热除去, 加入并五苯醌 (0.63g, 2.0mmol)。重新在 60℃ 加热, 并持续 12 小时。将均质的反应混合物冷却至室温, 然后通过加入 0.5mL 氯化铵饱和溶液使反应猝灭。在带有搅拌子的单独的锥形瓶中, 将二水氯化亚锡 (7.0mmol, 1.6g) 溶于甲醇 (150mL) 中, 然后加入 2mL 10% 的 HCl。在将甲醇溶液冷却 1 小时之后, 用甲醇 (50mL) 稀释反应混合物, 然后用另外的甲醇 (20mL) 将反应混合物冲洗入锥形瓶中, 在室温下搅拌 15 分钟。将该混合物冷却 1 小时。通过过滤收集固体, 将其用甲醇漂洗, 并在环境气氛中干燥。将该固体溶于最少量的 DCM 中, 用己烷稀释 (约 9 : 1 的己烷 : DCM), 然后在硅胶的中等厚度的片上漂洗, 并使用 9 : 1 的己烷 : DCM 洗脱产物。除去溶剂得到 0.95g 亮蓝色固体, 将其从丙酮重结晶两次以得到 0.80g (0.70mmol, 从醌为 35%) 蓝色针状物。分析该产物提供了如下数据 : ¹H-NMR (200MHz, CDCl₃) δ = 9.1 (s, 4H), 8.0 (dd, J = 3.3Hz, 6.6Hz, 4H), 7.4 (dd, J = 3.3Hz, 6.6Hz, 4H), 2.4 (m, 4H), 1.2 (m, 4H), 0.6 (s, 12H)。

[0227] 实施例 13- 合成 6,13- 二 (3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8- 十三氟辛基二异丙基硅基乙炔基) 并五苯

[0228] 使用第一种方法合成 (3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8- 十三氟辛基二异丙基硅基) 乙炔

[0229] 在烘干的 250mL 圆底烧瓶中, 将 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8- 十三氟辛基三氯硅烷 (9.8g, 21.2mmol) 溶于无水 THF (14mL) 中。在单独的烘干的 100mL 圆底烧瓶中, 将三甲基硅基乙炔 (2.5g, 25mmol) 溶于无水 THF (18mL) 中, 并将其在冰浴中冷却, 然后逐滴加入正丁基锂 (8.4mL, 21mmol, 2.5M 在己烷中)。将该第二溶液搅拌 1 小时, 然后在 45 分钟内将其逐滴加入第一溶液中。将所得溶液搅拌 5 小时, 然后在冰浴中冷却。缓慢加入异丙基锂 (66mL, 46mmol, 0.7M 在戊烷中), 然后继续搅拌 12 小时。将反应混合物倒入 100mL 氯化铵

的稀溶液中,然后用己烷(40mL)冲洗。分离有机相,(用30mL己烷)第二次提取水相。将有机相合并,用水洗涤(3×20mL),用硫酸镁干燥,过滤,并在真空下浓缩以得到浅棕色液体的粗产物混合物。使用色谱法在硅胶上使用己烷作为洗脱液(在己烷中 $R_f \sim 0.6$)分离该产物,浓缩得到无色液体(4.9g,8.8mmol)。通过将产物溶于THF(~ 15 mL)和甲醇(~ 5 mL)中,并用15%的氢氧化钠水溶液(10滴)处理以除去三甲基硅基封端。搅拌1小时之后,加入水使混合物提取至己烷中,将其用10% HCl(5mL)和水(3×20mL)洗涤,用MgSO₄干燥,过滤,并在真空下浓缩以得到无色液体产物(4.2g,8.7mmol,41%)。分析该产物提供了如下数据:¹H-NMR(200MHz, CDCl₃) $\delta = 2.4$ (s, 1H), 2.2(m, 2H), 1.0(m, 14H), 0.8(m, 2H)。

[0230] 使用第二种方法合成(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十三氟辛基二异丙基硅基)乙炔

[0231] 在用N₂冷却下的带有搅拌子的烘干的圆底烧瓶中,将3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十三氟辛基二异丙基硅烷(1.9g,4.1mmol)溶于12mL无水苯(使用前通过煮炼10体积%使苯干燥)中。在该混合物中加入烯丙基溴(0.76g,6.3mmol,1.5当量)和PdCl₂(30mg)。将溶液加热至60℃保持15小时,然后将其冷却并通过旋转蒸发浓缩。将所得悬浮液溶于戊烷中,并过滤以除去残余的催化剂,然后除去溶剂得到淡棕色液体3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十三氟辛基二异丙基溴硅烷(2.0g)。在无水条件下用1.2当量(基于起始的硅烷)的乙炔基溴化镁处理该溴化物,将其加热至40℃保持6小时。用水和稀硫酸将反应猝灭,加入戊烷,分离有机层。将有机层用水洗涤(6×50mL),用MgSO₄干燥,过滤,并通过旋转蒸发浓缩。通过闪式色谱法使用己烷进一步纯化得到无色液体纯的(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十三氟辛基二异丙基硅基)乙炔(1.5g,3.1mmol,77%)。

[0232] 合成6,13-二(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十三氟辛基二异丙基硅基乙炔基)并五苯

[0233] 在烘干的圆底烧瓶中,将(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十三氟辛基二异丙基硅基)乙炔(1.4g,2.9mmol)(从以上的第一或第二种方法制备)溶于己烷(20mL)中,在0℃下用正丁基锂(0.9mL,2.3mmol,2.5M在己烷中)逐滴处理。在1小时内使溶液暖至室温,然后加入并五苯醌(0.22g,0.70mmol)。继续搅拌15小时,然后通过加入氯化铵饱和溶液(10mL)使反应猝灭。加入反应级THF(25mL)、二水氯化亚锡(2g)和10% HCl(6mL),将混合物剧烈搅拌30分钟。加入己烷,分离有机层,然后用10% HCl(2×10mL)和水(2×10mL)洗涤,用MgSO₄干燥,通过硅胶薄片过滤(5:1己烷:DCM)。通过旋转蒸发除去溶剂,将所得的蓝色油状物溶于己烷中,将其冲洗通过硅胶厚片。使用己烷(200mL)洗脱过量的乙炔,然后使用9:1的己烷:DCM洗脱产物。除去溶剂得到0.55g蓝色固体,将其从丙酮(20mL)重结晶得到蓝色针状物(0.35g,0.28mmol,从醌为40%)。分析该产物提供了如下数据:¹H-NMR(400MHz, CDCl₃) $\delta = 9.2$ (s, 4H), 7.9(dd, J = 6.4Hz, 3.2Hz, 4H), 7.4(dd, J = 6.8Hz, 2.8Hz, 4H), 2.5(m, 4H), 1.4(m, 28H), 1.2(m, 4H)。

[0234] 实施例14-合成6,13-二(3,3,4,4,5,5,6,6,6-九氟己基二异丙基硅基乙炔基)并五苯

[0235] 合成(3,3,4,4,5,5,6,6,6-九氟己基二异丙基硅基)乙炔

[0236] 在用N₂冷却下的带有搅拌子的烘干的圆底烧瓶中,将3,3,4,4,5,5,6,6,6-九氟己基二异丙基硅烷(10.1g,27.8mmol)溶于烯丙基溴(20mL)中,加入PdCl₂(50mg)。将溶

液加热至 60℃ 保持 15 小时, 然后将其冷却并通过旋转蒸发浓缩。将所得悬浮液溶于戊烷中, 并过滤以除去残余的催化剂, 然后除去溶剂得到淡棕色液体 3,3,4,4,5,5,6,6,6- 九氟己基二异丙基溴硅烷 (12.1g)。在无水条件下用 1.2 当量 (基于起始的硅烷) 的乙炔基溴化镁处理该溴化物, 将其加热至 40℃ 保持 6 小时。用水和稀硫酸将反应猝灭, 加入戊烷, 分离有机层。将有机层用水洗涤 (6×50mL), 用 MgSO₄ 干燥, 过滤, 并通过旋转蒸发浓缩。通过闪式色谱法使用己烷进一步纯化得到无色液体纯的 (3,3,4,4,5,5,6,6,6- 九氟己基二异丙基硅基) 乙炔 (9.90g, 25.6mmol, 92%)。分析该产物提供了如下数据: ¹H-NMR (200MHz, CDCl₃) δ = 2.4 (s, 1H), 2.2 (m, 2H), 1.1 (m, 14H), 0.8 (m, 2H)。

[0237] 合成 6,13- 二 (3,3,4,4,5,5,6,6,6- 九氟己基二异丙基硅基乙炔基) 并五苯

[0238] 在烘干的 100mL 圆底烧瓶中, 将 (3,3,4,4,5,5,6,6,6- 九氟己基二异丙基硅基) 乙炔 (1.1g, 2.9mmol) 溶于己烷 (15mL) 中, 然后将其在冰浴中冷却。逐滴加入正丁基锂 (0.8mL, 2.0mmol, 2.5M 在己烷中), 然后继续搅拌 1 小时。加入并五苯醌 (0.22g, 0.7mmol), 搅拌反应混合物 12 小时。通过加入氯化铵饱和溶液 (10mL) 使反应猝灭, 然后加入反应级 THF (20mL)、二水氯化亚锡 (1.3g) 和 10% HCl (6mL)。搅拌 30 分钟之后, 加入己烷 (20mL), 分离有机层。将有机层用 10% HCl (2×10mL) 和水 (2×10mL) 洗涤, 用 MgSO₄ 干燥, 使用 5 : 1 己烷 : DCM 作为洗脱液将其冲洗通过硅胶薄片。除去溶剂, 将所得的蓝色油状物溶于己烷中, 将其在硅胶薄片上冲洗。使用己烷洗脱过量的乙炔, 然后使用 9 : 1 的己烷 : DCM 洗脱产物。在真空下浓缩得到 0.52g 蓝色固体, 将其从二氯乙烷 (~8mL) 重结晶得到 0.24g (0.23mmol, 从醌为 33%) 深红色片。分析该产物提供了如下数据: ¹H-NMR (200MHz, CDCl₃) δ = 9.2 (s, 4H), 8.0 (dd, J = 3.0Hz, 6.6Hz, 4H), 7.4 (dd, J = 3.2Hz, 7.0Hz, 4H), 2.5 (m, 4H), 1.3 (m, 28H), 0.8 (m, 4H)。

[0239] 实施例 15- 合成 6,13- 二 (3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10- 十七氟癸基二异丙基硅基乙炔基) 并五苯

[0240] 合成 (3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10- 十七氟癸基二异丙基硅基) 乙炔

[0241] 在用 N₂ 冷却下的带有搅拌子的烘干的圆底烧瓶中, 将 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10- 十七氟癸基二异丙基硅烷 (9.97g, 17.7mmol) 溶于 15mL 无水苯 (使用前通过煮炼 10 体积% 使苯干燥) 中。在该混合物中加入烯丙基溴 (3.22g, 26.6mmol, 1.5 当量) 和 PdCl₂ (35mg, 1 摩尔%)。将溶液加热至 60℃ 保持 15 小时, 然后将其冷却并通过旋转蒸发浓缩。将所得悬浮液溶于戊烷中, 并过滤以除去残余的催化剂, 然后除去溶剂得到淡棕色液体 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10- 十七氟癸基二异丙基溴硅烷 (11.3g)。在无水条件下用 1.2 当量 (基于起始的硅烷) 的乙炔基溴化镁处理该溴化物, 将其加热至 40℃ 保持 6 小时。用水和稀硫酸将反应猝灭, 加入戊烷, 分离有机层。将有机层用水洗涤 (6×50mL), 用 MgSO₄ 干燥, 过滤, 并通过旋转蒸发浓缩。通过闪式色谱法使用己烷进一步纯化得到无色液体纯的 (3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10- 十七氟癸基二异丙基硅基) 乙炔 (9.0g, 15mmol, 87%)。分析该产物提供了如下数据: ¹H-NMR (200MHz, CDCl₃) δ = 2.4 (s, 1H), 2.2 (m, 2H), 1.0 (m, 14H), 0.8 (m, 2H)。

[0242] 合成 6,13- 二 (3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10- 十七氟癸基二异丙基硅基乙炔基) 并五苯

[0243] 除了使用该实施例的上述步骤合成的乙炔之外,以如实施例 5 中所描述的相同的方式进行并五苯的合成。分析该产物提供了如下数据: $^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3) $\delta = 9.2(\text{s}, 4\text{H}), 8.0(\text{dd}, J = 3.4\text{Hz}, 6.6\text{Hz}), 7.4(\text{dd}, J = 3.2\text{Hz}, 7.0\text{Hz}), 2.5(\text{m}, 4\text{H}), 1.4(\text{m}, 28\text{H}), 1.2(\text{m}, 4\text{H})$ 。

[0244] 实施例 16-合成 6,13-二((3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,10,10,10-十六氟-9-三氟甲基癸基)二异丙基硅基乙炔基)并五苯

[0245] 合成((3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,10,10,10-十六氟-9-三氟甲基癸基)二异丙基硅基)乙炔

[0246] 在用 N_2 冷却下的带有搅拌子的烘干的圆底烧瓶中,将 (3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,10,10,10-十六氟-9-三氟甲基癸基)二异丙基硅烷 (4.86g, 7.94mmol) 溶于 10mL 无水苯(使用前通过煮炼 10 体积%使苯干燥)中。在该混合物中加入烯丙基溴 (1.44g, 11.9mmol, 1.5 当量) 和 PdCl_2 (30mg)。将溶液加热至 60°C 保持 15 小时,然后将其冷却并通过旋转蒸发浓缩。将所得悬浮液溶于戊烷中,并过滤以除去残余的催化剂,然后除去溶剂得到淡棕色液体 (3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,10,10,10-十六氟-9-三氟甲基癸基)二异丙基溴硅烷 (11.3g)。在无水条件下用 1.2 当量(基于起始的硅烷)的乙炔基溴化镁处理该溴化物,将其加热至 40°C 保持 6 小时。用水和稀硫酸将反应猝灭,加入戊烷,分离有机层。将有机层用水洗涤 ($6 \times 50\text{mL}$),用 MgSO_4 干燥,过滤,并通过旋转蒸发浓缩。通过闪式色谱法使用己烷进一步纯化得到无色液体纯的 ((3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,10,10,10-十六氟-9-三氟甲基癸基)二异丙基硅基)乙炔 (4.1g, 6.5mmol, 82%)。分析该产物提供了如下数据: $^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3) $\delta = 2.4(\text{s}, 1\text{H}), 2.2(\text{m}, 2\text{H}), 1.0(\text{m}, 14\text{H}), 0.8(\text{m}, 2\text{H})$ 。

[0247] 合成 6,13-二((3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,10,10,10-十六氟-9-三氟甲基癸基)二异丙基硅基乙炔基)并五苯

[0248] 在烘干的圆底烧瓶中,将 ((3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,10,10,10-十六氟-9-三氟甲基癸基)二异丙基硅基)乙炔 (0.64g, 1.0mmol) 溶于己烷 (10mL) 中,并在 0°C 下用正丁基锂 (0.28mL, 0.7mmol, 2.5M 在己烷中) 处理。1 小时之后,加入并五苯醌 (77mg, 0.25mmol),继续搅拌 15 小时。加入无水 THF (10mL),溶液变得均一,继续搅拌 1 小时。通过加入氯化铵饱和溶液 (10mL) 使反应猝灭。加入反应级 THF (10mL)、二水氯化亚锡 (1.0g, 4.4mmol) 和 10% HCl (6mL),继续剧烈搅拌 30 分钟。加入己烷,分离有机层,将有机层用 10% HCl ($2 \times 10\text{mL}$) 和水 ($2 \times 10\text{mL}$) 洗涤,用 MgSO_4 干燥,通过硅胶薄片冲洗 (5 : 1 己烷 : DCM)。除去溶剂,得到粗并五苯,将其溶于己烷 (50mL) 中,在硅胶薄片上冲洗。使用己烷冲洗硅胶以洗脱过量的乙炔,然后使用 9 : 1 的己烷 : DCM 洗脱产物。除去溶剂得到 0.16g 粗产物蓝色固体,将其从二氯乙烷 (10mL) 重结晶得到小的蓝色针状物的纯产物 (0.10g, 0.065mmol, 26%)。分析该产物提供了如下数据: $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) $\delta = 9.2(\text{s}, 4\text{H}), 7.9(\text{dd}, J = 6.4\text{Hz}, 3.2\text{Hz}, 4\text{H}), 7.4(\text{dd}, J = 6.8\text{Hz}, 3.2\text{Hz}, 4\text{H}), 2.5(\text{m}, 4\text{H}), 1.4(\text{m}, 28\text{H}), 1.2(\text{m}, 4\text{H})$ 。

[0249] 实施例 17-合成 6,13-二(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-十七氟癸基二异丙基硅基乙炔基)-2,3,9,10-四甲基并五苯

[0250] 合成 2,3,9,10-四甲基并五苯-6,13-二酮

[0251] 在 1.6g (10mmol) 4,5-二甲基邻苯二甲醛在 20mL 乙醇的溶液中加入

0.56g (5mmol) 1,4-环己二酮。起始材料完全溶解之后,加入2滴15%的NaOH水溶液,醌立即开始沉淀。将悬浮液搅拌另外的2小时,然后用10倍过量的甲醇稀释,通过过滤收集固体。将固体醌用大量甲醇,然后醚洗涤,使其空气干燥过夜。使用所得醌(1.5g,82%)而不需进一步纯化。

[0252] 合成6,13-二(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-十七氟癸基二异丙基硅基乙炔基)-2,3,9,10-四甲基并五苯

[0253] 将得自以上实施例15的(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-十七氟癸基二异丙基硅基)乙炔(1.8g,3.0mmol)加入烘干的圆底烧瓶中,将其溶于己烷(20mL)中。冷却至0℃后,用正丁基锂(1.0mL,2.5mmol,2.5M在己烷中)逐滴处理该溶液,并继续搅拌1小时。加入2,3,9,10-四甲基并五苯-6,13-二酮(0.28g,0.80mmol),10分钟后加入无水THF(3mL)。继续搅拌反应15小时,导致均质的溶液。在该溶液中加入氯化铵饱和溶液(20mL)、反应级THF(30mL)、二水氯化亚锡(3g)和10% HCl(25mL),然后剧烈搅拌30分钟。加入己烷(20mL)之后,分离有机层,将有机层用10% HCl(2×10mL)和水(2×10mL)洗涤,用MgSO₄干燥,通过硅胶薄片冲洗(1:1己烷:DCM)。除去溶剂,得到蓝色油状物,将其溶于己烷中,在硅胶薄片上冲洗。使用另外的己烷冲洗硅胶以洗脱过量的乙炔,然后使用7:1的己烷:DCM洗脱产物。除去溶剂得到蓝色固体,将其从~1:1庚烷:甲苯重结晶得到微小蓝色针状物纤维质(fibrous mass)的产物(0.3g,0.2mmol,从醌为25%)。分析该产物提供了如下数据:¹H-NMR(400MHz,CDCl₃) δ = 9.0(s,4H),7.7(s,4H),2.6(m,4H),2.5(s,12H),1.3(m,28H),1.2(m,4H)。¹³C-NMR(400MHz,CDCl₃) δ = 137,132,131,125,124,118,107,104,在21和18之间很多不可分离的峰,12。

[0254] 实施例18-合成6,13-二(3,3,4,4,5,5,5-七氟戊基二异丙基硅基乙炔基)并五苯

[0255] 合成(3,3,4,4,5,5,5-七氟戊基二异丙基硅基)乙炔

[0256] 在烘干的圆底烧瓶中,将(3,3,4,4,5,5,5-七氟戊基)二异丙基硅烷(10g,32mmol)溶于烯丙基溴(20mL)中,用N₂吹洗该烧瓶。加入PdCl₂(40mg),将溶液加热至60℃保持12小时。在旋转蒸发仪上除去溶剂得到棕色悬浮液,将其溶于戊烷中,并过滤。除去溶剂得到棕色液体溴硅烷(12.1g)。在无水THF(20mL)中用乙炔基溴化镁(70mL,35mmol,0.5M在THF中)处理该溴硅烷3,3,4,4,5,5,5-七氟戊基二异丙基溴硅烷,将其加热至40℃保持4小时。冷却之后,通过缓慢加入足以溶解镁盐的水(20mL)和稀硫酸将反应猝灭。加入戊烷,分离有机层。将水相再一次用戊烷提取,然后将有机相合并,用水(5×10mL)和盐水洗涤,用MgSO₄干燥,并过滤。除去溶剂,将粗产物溶于己烷中,并通过硅胶薄片冲洗。除去溶剂得到无色液体产物(9.7g,29mmol,90%)。分析该产物提供了如下数据:¹H-NMR(400MHz,CDCl₃) δ = 2.4(s,1H),2.2(m,2H),1.0(m,14H),0.8(m,2H)。

[0257] 合成6,13-二(3,3,4,4,5,5,5-七氟戊基二异丙基硅基乙炔基)并五苯

[0258] 在烘干的圆底烧瓶中,将(3,3,4,4,5,5,5-七氟戊基二异丙基硅基)乙炔(1.9g,5.7mmol)溶于己烷中,并在0℃下用正丁基锂(1.9mL,4.2mmol,2.5M在己烷中)逐滴处理。搅拌1小时之后,加入并五苯醌(0.52g,1.7mmol),继续搅拌15小时,然后加入无水THF(15mL),另外搅拌2小时。加入氯化铵饱和溶液(15mL)、二水氯化亚锡(4g)和10% HCl(15mL),将所得溶液剧烈搅拌30分钟。加入己烷(30mL),分离有机层,将有机层用10%

HCl (2×10mL) 和水洗涤,用 MgSO₄干燥,使用 5 : 1 己烷 : DCM 通过硅胶薄片冲洗。除去溶剂,将所得蓝色油状物溶于己烷中,在硅胶厚片上冲洗,然后将其用己烷 (200mL) 冲洗以洗脱过量的乙炔。使用 9 : 1 的己烷 : DCM 洗脱产物,然后除去溶剂得到蓝色固体。将粗产物从丙酮 (25mL) 重结晶得到深红色片纯产物 (0.91g, 0.97mmol, 相对于醌为 57%)。分析该产物提供了如下数据 : ¹H-NMR (400MHz, CDCl₃) δ = 9.2 (s, 4H), 7.9 (dd, J = 6.4Hz, 3.2Hz, 4H), 7.4 (dd, J = 6.4Hz, 3.2Hz, 4H), 2.5 (m, 4H), 1.4 (m, 28H), 1.2 (m, 4H)。

[0259] 实施例 19- 合成 6,13- 二 (3,3,4,4,5,5,6,6,6- 九氟己基二异丙基硅基乙炔基)-1- 氟并五苯

[0260] 合成 1- 氟并五苯 -6,13- 二酮

[0261] 将 3- 氟邻二甲苯 (1.2g, 9.7mmol) 加入带有搅拌子的圆底烧瓶中,并将其溶于 30mL 二氯乙烷中。加入 N- 溴代琥珀酰亚胺 (7.0g, 39mmol) 和一小勺 AIBN, 连接上回流冷凝管,使混合物回流 6 小时,在该点通过 GC-MS 显示主要组分为三溴代的产物。冷却之后,加入水和二氯甲烷,分离有机层,然后将有机层用水和稀盐酸洗涤,用 MgSO₄干燥,并使用二氯甲烷作为洗脱液通过硅胶薄片冲洗。除去溶剂得到 3.4g 产物混合物。在带有冷凝管和搅拌子的 100mL 圆底烧瓶中加入 12mL 二甲基甲酰胺,然后加入 0.54g (2.07mmol) 以上获得的三溴代的产物和 0.43g (2.1mmol) 1,4- 蒽醌。用氮气鼓泡通过溶液 20 分钟,然后加入 2.1g (12mmol) 碘化钾,将反应加热至 110℃ 保持 3 天。使反应冷却,通过过滤收集沉淀,然后将其按水、丙酮和二乙醚的顺序冲洗。使所得的固体空气干燥,得到 0.29g (0.88mmol, 42%) 浅棕色固体 1- 氟并五苯 -6,13- 二酮 (或 1- 氟并五苯醌)。

[0262] 合成 6,13- 二 (3,3,4,4,5,5,6,6,6- 九氟己基二异丙基硅基乙炔基)-1- 氟并五苯

[0263] 在冷却的圆底烧瓶中,将得自实施例 14 的 (3,3,4,4,5,5,6,6,6- 九氟己基二异丙基硅基) 乙炔 (1.1g, 3.0mmol) 溶于己烷 (15mL) 中,并将其用冰浴冷却。逐滴加入正丁基锂 (0.96mL, 2.4mmol, 2.5M 在己烷中),在 1 小时内使溶液暖至室温。加入 1- 氟并五苯 -6,13- 二酮 (0.28g, 0.85mmol),继续搅拌过夜。通过加入氯化铵饱和溶液 (10mL) 使反应猝灭,然后加入反应级 THF (10mL)、二水氯化亚锡 (1.5g) 和 10% HCl,将反应剧烈搅拌 1 小时。加入己烷,分离有机层,将有机层用 10% HCl (2×10mL) 和水 (10mL) 洗涤,用 MgSO₄干燥,通过硅胶薄片冲洗。使用 5 : 1 己烷 : DCM 冲洗粗产物,在旋转蒸发仪上除去溶剂。将所得的蓝色油状物溶于己烷中,在硅胶厚片上冲洗。使用另外的己烷冲洗硅胶以洗脱过量的乙炔,然后使用 9 : 1 的己烷 : DCM 洗脱产物。除去溶剂得到 0.28g 蓝色固体,将其从乙醇 : 氯仿 (15mL : 2mL) 重结晶得到 0.20g (0.20mmol, 从醌为 24%) 深红色片。分析该产物提供了如下数据 : ¹H-NMR (400MHz, CDCl₃) δ = 9.5 (s, 1H), 9.2 (s, 1H), 9.2 (s, 2H), 7.9 (m, 2H), 7.7 (d, J = 8.8Hz, 1H), 7.4 (dd, J = 6.8, 3.2Hz, 1H), 7.2 (m, 1H), 7.0 (m, 1H), 2.5 (m, 4H), 1.4 (m, 28H), 1.2 (m, 4H)。

[0264] 实施例 20- 合成 6,13- 二 (3,3,4,4,5,5,6,6,6- 九氟己基二异丙基硅基乙炔基)-2,3,9,10- 四甲基并五苯

[0265] 在冷却的烘干的烧瓶中,将得自以上实施例 14 的 (3,3,4,4,5,5,6,6,6- 九氟己基二异丙基硅基) 乙炔 (1.5g, 4.2mmol) 溶于己烷 (20mL) 中,并将其在冰浴中冷却。逐滴加入正丁基锂 (1.4mL, 3.4mmol, 2.5M 在己烷中),在 1 小时内使溶液暖至室温。加入得自实施

例 17 的 2,3,9,10-四甲基并五苯-6,13-二酮 (0.44g, 1.2mmol), 继续搅拌 20 分钟, 然后加入无水 THF (3mL)。12 小时后, 加入另外的无水 THF (15mL), 得到淡黄色的悬浮液。通过加入氯化铵饱和溶液 (15mL) 使反应猝灭, 然后加入二水氯化亚锡 (3g) 和 10% HCl (10mL), 剧烈搅拌反应混合物 1 小时。加入己烷, 分离有机层, 将有机层用 10% HCl (2×10mL) 和水 (10mL) 洗涤, 用 MgSO_4 干燥, 通过硅胶薄片冲洗。使用 5 : 1 己烷 : DCM 洗脱粗产物, 在旋转蒸发仪上除去溶剂。将所得的蓝色油状物溶于己烷中, 在硅胶薄片上冲洗。使用另外的己烷冲洗硅胶以洗脱过量的乙炔, 然后使用 5 : 1 的己烷 : DCM 洗脱产物。除去溶剂得到 0.11g 蓝色油状物, 将其从丙酮 (~8mL) 重结晶得到 0.025g (0.024mmol, 相对于酐为 2%) 蓝色片。分析该产物提供了如下数据: $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ = 9.0 (s, 4H), 7.7 (s, 4H), 2.6 (m, 4H), 2.5 (s, 12H), 1.3 (m, 28H), 1.2 (m, 4H)。

[0266] 实施例 21-合成 6,13-二(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-十七氟癸基二异丙基硅基乙炔基)-2-五氟乙基并五苯

[0267] 合成 1,2-二甲基-4-五氟乙基苯

[0268] 在氮气吹洗、火焰干燥的圆底烧瓶中加入 4-碘邻二甲苯 (15.0g, 64.7mmol)、五氟丙酸钠盐 (16.8g, 90.5mmol)、碘化铜 (I) (12.3g, 64.6mmol) 和 100mL 无水 N-甲基吡咯烷酮。将反应混合物加热至 170℃ 保持 16 小时, 然后冷却至室温, 用己烷使其通过硅胶薄片 (plug)。然后在旋转蒸发仪上将收集的黄色液体蒸发至干, 并将油状物在 60℃ (10⁻¹ 托) 蒸馏以收集希望的无色液体产物 (9.14g, 63%)。分析该产物提供了如下数据: $^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3) δ = 2.347 (s, 6H), 7.247 (d, J = 7.8Hz, 1H), 7.357 (s, 1H), 7.401 (s, 1H)。 $^{13}\text{C NMR}$ (50MHz, CDCl_3) δ = 19.810, 19.840, 124.013 (t, J = 6.1Hz), 127.472 (t, J = 6.1Hz), 130.158, 137.563, 141.205。GC-MS :m/z :224 ($\text{C}_{10}\text{H}_9\text{F}_5$)。

[0269] 合成 1,2-二-溴甲基-4-五氟乙基苯、1-溴甲基-2-二溴甲基-4-五氟乙基苯和 1,2-二-二溴甲基-4-五氟乙基苯

[0270] 在氮气吹洗、火焰干燥的二颈圆底烧瓶中加入 9.14g (40.8mmol) 1,2-二甲基-4-五氟乙基苯和 36.3g (204mmol) N-溴代琥珀酰亚胺。加入 1,2-二氯乙烷 (200mL) 和催化量的 AIBN。将反应加热回流 (75℃) 16 小时。然后将反应混合物冷却, 过滤通过硅胶薄片, 同时用 1 : 1 的二氯甲烷 : 己烷冲洗。收集 28.2g 液体产物, 通过 GC/MS 显示其为溴代的 2-五氟乙基邻二甲苯的混合物。将溴代的产物混合物用于下一步骤而不需进一步纯化。分析该溴代产物混合物提供了如下数据: GC-MS :m/z :382 ($\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Br}_2\text{F}_5$), 379 ($\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Br}_3\text{F}_5^+-\text{Br}$), 420 ($\text{C}_{10}\text{H}_5\text{Br}_4\text{F}_5^+-\text{Br}, -2\text{F}$)。

[0271] 合成 2-五氟乙基并五苯-6,13-二酮

[0272] 在氮气吹洗的圆底烧瓶中加入 1,4-蒽醌 (8.50g, 40.9mmol) 和约 40mmol 的溴代的 2-五氟乙基邻二甲苯的混合物。在氮气下在烧瓶中加入吹洗的二甲基甲酰胺 (30mL), 并将反应物加热至 90℃。然后将碘化钾 (45.4g, 274mmol) 缓慢加入反应中, 将温度升至 130℃。将反应混合物搅拌 32 小时, 然后冷却至室温, 将固体过滤并用丙酮洗涤, 然后用大量 THF 和二乙醚洗涤。使不溶的黄色固体空气干燥几个小时得到 5.9g (34%) 产物。分析该产物提供了如下数据: MS (EI 70eV) m/z 426 (100%, M^+)。

[0273] 合成 6,13-二(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-十七氟癸基二异丙基硅基乙炔基)-2-五氟乙基并五苯

[0274] 将得自实施例 15 的 (3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-十七氟癸基二异丙基硅基) 乙炔 (1.5g, 2.6mmol) 加入烘干的圆底烧瓶中, 将其溶于己烷 (18mL) 中。冷却至 0℃ 后, 用正丁基锂 (0.8mL, 2.0mmol, 2.5M 在己烷中) 逐滴处理该溶液, 并继续搅拌 1 小时。加入 2-五氟乙基并五苯-6,13-二酮 (0.26g, 0.61mmol), 继续搅拌 15 小时。加入无水 THF (10mL), 继续反应 1 小时, 然后通过加入氯化铵饱和溶液 (10mL) 将反应猝灭。加入反应级 THF (10mL)、二水氯化亚锡 (2g) 和 10% HCl (10mL), 将溶液剧烈搅拌 30 分钟。加入己烷 (20mL), 分离有机层, 将有机层用 10% HCl (2×10mL) 和水 (2×10mL) 洗涤, 用 MgSO₄ 干燥, 通过硅胶薄片冲洗 (5 : 1 己烷 : DCM)。除去溶剂, 将蓝色油状物溶于己烷中, 在硅胶薄片上冲洗, 并用更多的己烷 (200mL) 冲洗以洗脱过量的乙炔。使用 9 : 1 的己烷 : DCM 洗脱产物, 除去溶剂得到纯产物, 其为能够非常缓慢固化的蓝色液体 (0.16g, 0.10mmol, 从酞为 17%)。分析该产物提供了如下数据: ¹H-NMR (400MHz, CDCl₃) δ = 9.3 (s, 1H), 9.3 (s, 1H), 9.2 (s, 1H), 9.2 (s, 1H), 8.2 (s, 1H), 8.1 (d, J = 9.2Hz, 1H), 7.9 (dd, J = 6.8Hz, 3.2Hz, 2H), 7.5 (s, 1H), 7.5 (s, 1H), 7.4 (dd, J = 6.8Hz, 3.2Hz, 1H), 2.5 (s, 4H), 1.4 (m, 28H), 1.2 (m, 4H)。

[0275] 实施例 22- 通过刮涂 6,13-二 (3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-十七氟癸基二异丙基硅基乙炔基) 并五苯的溶液至固化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯栅介质层制备薄膜晶体管

[0276] 将得自实施例 15 的 6,13-二 (3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-十七氟癸基二异丙基硅基乙炔基) 并五苯 (0.0269g) 加入玻璃小瓶中, 然后将 3-(三氟甲基) 苯甲醚 (1.4713g) 加入小瓶中。将小瓶盖上, 然后用铝箔包裹以使组合物避光。将小瓶放置几个小时, 然后将其置于 IKA LABORTECHNIK HS501 振荡器 (IKA Werke GmbH & Co. KG (Staufen, Germany)) 上, 并震荡约 48 小时。将小瓶的容纳物过滤通过孔径为 0.2 微米和直径为 25 毫米的聚四氟乙烯 (PTFE) 过滤器以得到有机半导体溶液, 所述过滤器可购自 Pall Life Sciences (East Hills, NY), 交易名称为 ACRODISC® CR。

[0277] 将三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (16.9992g, SARTOMER™ SR-351) 和 1-羟基环己基苯基甲酮 (2.9959g, IRGACURE™ 184) 置于带有搅拌磁子的琥珀色玻璃罐中, 将罐盖上, 搅拌容纳物直至 1-羟基环己基苯基甲酮溶解。将 3.9931g 该溶液和 15.9678g 3,5,5-三甲基-2-环己烯-1-酮 (也被称为异佛尔酮, 可得自 Alpha Aesar, Ward Hill, MA USA) 加入带有搅拌磁子的单独的琥珀色玻璃罐中, 将罐盖上, 搅拌容纳物以提供栅介质配方。

[0278] 使用氧等离子体清洁具有热氧化物的 n-型硅片 (直径为 10.16 厘米 (4 英寸)) (电阻率小于 0.005 欧姆-厘米的高掺杂 n+(砷) 硅 <100> 片, 前表面上提供有 1000 埃的热氧化物 (SiO₂), 涂覆有 100 埃的 TiN, 且在后表面上提供有 5000 埃的铝, 得自 Noel Technologies, Inc. (Campbell, CA))。在等离子体清洁设备 (型号 YES-G1000, 得自 Yield Engineering Systems, Inc. (Livermore, CA)) 中使用功率设置为 500 瓦和氧气流为 1 标准立方厘米每分钟 (sccm) 将所述片处理 3 分钟。在等离子体清洁后, 使清洁的片冷却几分钟, 以确保它在室温下, 然后将栅介质配方旋涂到所述片的热氧化物表面上, 在每分钟转数 2000 下旋涂 1 分钟, 输出功率速度 (ramp rate) 为 432 每分钟转数 / 秒 (rpm/s)。将涂覆的衬底置于预热至 100℃ 的加热板上保持 10 分钟。然后, 将衬底移到氮气吹洗的 UV 照射室中 (254nm 杀菌灯), 其中将涂覆的介质照射 10 分钟 (剂量 = 1.2 焦耳 / 平方厘米)。在

UV 照射后,将衬底置于预热至 100℃的加热板上保持 10 分钟。将衬底从加热板上移走,并冷却至室温。固化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯栅介质层的厚度约为 548 埃。该栅介质是固化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯层和 1000 埃厚的热氧化物 (SiO_2) 层的复合物。将衬底分成约六分之一以得到用于涂覆有机半导体溶液的一段。

[0279] 将刮刀涂布机的刀片(即,刮刀涂布机是 Gardco Microm Applicator, Paul N. Gardner Company, Inc., Pompano Beach, FL USA)置于固化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯层以上约 305 微米(0.012 英寸),使用一次性玻璃吸管将半导体溶液的一个小水珠放置于刀片和表面之间。然后在所述片上手抽出刮刀涂布机以将所述片涂覆有半导体溶液。在刮涂半导体溶液之后,紧接着用玻璃培养皿(约直径 90 毫米 × 深 15 毫米)覆盖溶液涂覆的片以减缓溶剂 3-(三氟甲基)苯甲醚的蒸发。将样品在黑暗中放置于室温干燥。

[0280] 样品在约 3 小时之后是干燥的。使用热蒸镀系统通过掩模气相沉积金源和漏极(约 1000 埃厚)至半导体层上,从而形成具有底栅、顶接触构造的晶体管。通道长度约为 100 微米,和通道宽度约为 1000 微米。通过迁移率测试方法 I 测定 10 个晶体管的迁移率,平均值为 $7.74 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$,其中在所述晶体管中,结晶或半结晶的并五苯覆盖了全部或基本全部的通道区域。

[0281] 实施例 23-通过刮涂 6,13-二((3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,10,10,10-十六氟-9-三氟甲基癸基)二异丙基硅基乙炔基)并五苯的溶液至 SiO_2 栅介质层制备薄膜晶体管

[0282] 将得自实施例 16 的 6,13-二((3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,10,10,10-十六氟-9-三氟甲基癸基)二异丙基硅基乙炔基)并五苯(0.0271g)加入玻璃小瓶中,然后将 3-(三氟甲基)苯甲醚(1.4719g)加入小瓶中。将小瓶盖上,然后用铝箔包裹以使组合物避光。将小瓶放置几个小时,然后将其置于 IKA LABORTECHNIK HS501 振荡器(IKA Werke GmbH & Co. KG (Staufen, Germany))上,并震荡约 48 小时。将小瓶的容纳物过滤通过孔径为 0.2 微米和直径为 25 毫米的聚四氟乙烯(PTFE)过滤器,其可购自 Pall Life Sciences (East Hills, NY),交易名称为 ACRODISC®CR。

[0283] 在刮涂半导体溶液之前,在等离子体清洁设备(型号 YES-G1000,得自 Yield Engineering Systems, Inc. (Livermore, CA))中使用功率设置为 500 瓦和氧气压力约为 200 毫托处理一段具有热氧化物的 n-型硅片(即,直径为 10.16 厘米(4 英寸)、电阻率 < 0.005 欧姆-厘米的高掺杂 n+(砷)硅 $<100>$ 片,前表面上提供有 1000 埃的热氧化物 (SiO_2),涂覆有 100 埃的 TiN,且在后表面上提供有 5000 埃的铝,得自 Noel Technologies, Inc. (Campbell, CA),将该衬底分成约六分之一以得到所述一段)4 分钟。

[0284] 将刮刀涂布机的刀片置于该一段硅片的热氧化物表面以上约 305 微米(0.012 英寸),使用一次性玻璃吸管将半导体溶液的一个小水珠放置于刀片和热氧化物表面之间。然后在所述片上手抽出刮刀涂布机以将所述片涂覆有半导体溶液。在刮涂半导体溶液之后,紧接着用玻璃培养皿(约直径 90 毫米 × 深 15 毫米)覆盖溶液涂覆的片以减缓溶剂 3-(三氟甲基)苯甲醚的蒸发。将样品在黑暗中放置于室温干燥。

[0285] 样品在约 3 小时之后是干燥的。使用热蒸镀系统通过掩模气相沉积金源和漏极(约 1000 埃厚)至半导体层上,从而形成具有底栅、顶接触构造的晶体管。通道长度约为 100 微米,和通道宽度约为 1000 微米。通过迁移率测试方法 I 测定 7 个晶体管的迁移率,平

均值为 $1.46 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, 其中在所述晶体管中, 结晶或半结晶的并五苯覆盖了全部或基本全部的通道区域。

[0286] 实施例 24- 并五苯溶液对于紫外 (UV) 光的稳定性

[0287] 将 6,13- 二 (三异丙基硅基乙炔基) 并五苯 (TIPS, 基本如美国专利 6,690,029 Anthony 等人所描述的制备)、6,13- 二 (3,3,3- 三氟丙基二异丙基硅基乙炔基) 并五苯 (CF3)、6,13- 二 (3,3,4,4,5,5,5- 七氟戊基二异丙基硅基乙炔基) 并五苯 (C3F7)、6,13- 二 (3,3,4,4,5,5,6,6,6- 九氟己基二异丙基硅基乙炔基) 并五苯 (C4F9)、6,13- 二 (3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8- 十三氟辛基二异丙基硅基乙炔基) 并五苯 (C6F13)、和 6,13- 二 (3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10- 十七氟癸基二异丙基硅基乙炔基) 并五苯 (C8F17) 称量放入单独的玻璃小瓶中, 将甲苯 (EMD Chemicals, Inc., Gibbstown, NJ USA, 适用于色谱的 OmniSolv 高纯溶剂) 称量放入玻璃小瓶中以得到 $7.61 \times 10^{-5} \text{ M}$ (摩尔每升) 的溶液。将小瓶盖上, 用铝箔包裹, 并置于黑暗中约 16 小时以确保并五苯溶解。所有溶液颜色为蓝色。将约 2.0g 各个并五苯溶液放置于单独的紫外可见分光光度计石英比色皿中。该比色皿 (RF-3010-T 比色皿, 得自 Spectrocell Inc., Orelan, PA USA) 为 10×10 毫米 (光程长度 = 10 毫米), 容积为 3.5mL, 光谱范围或视窗为 170 至 2200 纳米。在 23°C 温度下, 在 Agilent 8453 二极管阵列光谱仪 (Agilent Technologies, Santa Clara, CA USA, 产品号 G11038) 上获得所述并五苯在溶液中的紫外可见光谱。在吸收模式中从 190 至 830 纳米, 以 1nm 的间隔和 5 秒的积分时间获得紫外可见光谱。所有的光谱是非常相似的。

[0288] 然后使用紫外光照射所述溶液, 总照射时间为 90 分钟。通过在灯外壳 (Blak-Ray Lamp, 型号 XX-15L, UVP, Upland, CA USA) 内的两个 15 瓦 (W) 的黑光灯泡 (Sylvania GTE 350 黑光 F15T8/350BL 灯泡) 提供所述紫外光。使与两个黑光灯泡的边缘相切的预想的平面与紫外可见比色皿的最近的面大致平行, 且该平面与最近的比色皿的面之间的距离约为 70 毫米。在比色皿处的紫外照射的强度约为 $5.27 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 。在紫外照射过程中的不同的时间点 (约每 15 分钟) 获得在溶液中的并五苯的紫外可见光谱。溶液的蓝色强度逐渐减小, 并呈现黄色色调, 这是由于所述并五苯的分解。

[0289] 对于所有的并五苯, 在 UV 照射时间下检测在吸收最大值 643 至 645 纳米 (nm) 处的吸收。吸收随时间降低, 这反映了并五苯随 UV 照射分解。如图 5 中所示, 对于各个并五苯将标准化的吸收、 A_t/A_0 作图, A_t/A_0 即为在 UV 照射时间 t 之后的吸收除以在 UV 照射之前的吸收 A_0 或在 $t = 0$ 时的吸收。6,13- 二 (三异丙基硅基乙炔基) 并五苯的标准化吸收随 UV 照射时间降低的速率是最大的, 这显示了具有氟烷基取代的硅基乙炔基的并五苯对于 UV 光的更大的稳定性。

[0290] 实施例 25- 通过刮涂 6,13- 二 (3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10- 十七氟癸基二异丙基硅基乙炔基)-2,3,9,10- 四甲基并五苯的溶液至 SiO_2 栅介质层制备薄膜晶体管

[0291] 将得自实施例 17 的 6,13- 二 (3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10- 十七氟癸基二异丙基硅基乙炔基)-2,3,9,10- 四甲基并五苯 (0.0178g) 加入玻璃小瓶中, 然后将 3- (三氟甲基) 苯甲醚 (0.9868g) 加入小瓶中。将小瓶盖上, 然后用铝箔包裹以使组合物避光。将小瓶放置 22 个小时, 然后将其置于 IKA LABORTECHNIK HS501 振荡器 (IKA Werke GmbH & Co. KG (Staufen, Germany)) 上, 并震荡约 48 小时。不是加入小瓶中的所有并五苯都

会溶解。将小瓶的容纳物过滤通过孔径为 0.2 微米和直径为 25 毫米的聚四氟乙烯 (PTFE) 过滤器,其可购自 Pall Life Sciences(East Hills, NY),交易名称为 ACRODISC®CR。

[0292] 除了使用 6,13-二(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-十七氟癸基二异丙基硅基乙炔基)-2,3,9,10-四甲基并五苯在 3-(三氟甲基)苯甲醚中的溶液,以如实施例 23 中所描述的相同的方式制造和测试薄膜晶体管。12 个晶体管的迁移率平均值为 $8.45 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 。

[0293] 实施例 26-通过刮涂 6,13-二(3,3,4,4,5,5,6,6,6-九氟己基二异丙基硅基乙炔基)-2,3,9,10-四甲基并五苯的溶液至 SiO₂栅介质层制备薄膜晶体管

[0294] 将得自实施例 20 的 6,13-二(3,3,4,4,5,5,6,6,6-九氟己基二异丙基硅基乙炔基)-2,3,9,10-四甲基并五苯 (0.0115g) 加入玻璃小瓶中,然后将 3-(三氟甲基)苯甲醚 (0.6293g) 加入小瓶中。将小瓶盖上,然后用铝箔包裹以使组合物避光。将小瓶放置 22 个小时,然后将其置于 IKA LABORTECHNIK HS501 振荡器 (IKA Werke GmbH & Co. KG (Staufen, Germany)) 上,并震荡约 48 小时。不是加入小瓶中的所有并五苯都会溶解。将小瓶的容纳物过滤通过孔径为 0.2 微米和直径为 25 毫米的聚四氟乙烯 (PTFE) 过滤器,其可购自 Pall Life Sciences(East Hills, NY),交易名称为 ACRODISC®CR。

[0295] 除了使用 6,13-二(3,3,4,4,5,5,6,6,6-九氟己基二异丙基硅基乙炔基)-2,3,9,10-四甲基并五苯在 3-(三氟甲基)苯甲醚中的溶液,以如实施例 23 中所描述的相同的方式制造和测试薄膜晶体管。9 个晶体管的迁移率平均值为 $1.20 \times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 。

[0296] 实施例 27-合成 6,13-二((N-甲基-九氟丁基磺酰氨基丙基)二异丙基硅基乙炔基)并五苯

[0297] 合成 N-烯丙基-N-甲基九氟丁烷磺酰胺

[0298] 将 313g(1mol) N-甲基九氟丁烷磺酰胺 (3M Co., 美国专利 6,664,354, Savu)、216g(1mol) 25% 的甲醇钠在甲醇中的溶液 (Aldrich) 和 100mL THF (EMD) 在 50℃ 搅拌 1 小时,然后脱去溶剂。将残余物用 600mL THF 稀释,并用 100mL (1.15mol) 烯丙基溴 (Aldrich) 处理。将混合物在 40℃ 搅拌 8 小时,然后用水稀释。用二氯甲烷提取并蒸馏得到 321.7g 无色液体,沸点 75-80℃ /1.1mm Hg。

[0299] 合成 3-(N-甲基-九氟丁烷磺酰氨基)丙基)二异丙基氯硅烷

[0300] 将 N-烯丙基-N-甲基九氟丁烷磺酰胺 (3.53g, 0.01mol)、1.51g (0.01mol) 二异丙基氯硅烷 (此处也被称为二异丙基氯代硅烷, Alfa Aesar) 和 0.4g 铂 (0)-1,3-二乙烯-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷络合物 (在甲苯中 18%, 3M 提供,但是相同的化合物在二甲苯中可得自 Sigma-Aldrich) 混合,并加热至约 60℃ 保持 1.5 小时。短程蒸馏提供了 105℃ /0.1mm Hg 下的主要馏分,通过 GC/MS 证明其主要为希望的产物 (质量 503),然后是一些质量为 780 的,对应于 Cl 被 NMeSO₂C₄F₉ 代替的物质。加大量到 35.3g (0.1mol) N-烯丙基-N-甲基九氟丁烷磺酰胺、15.1g (0.1mol) 二异丙基氯硅烷和 4.0g 铂 (0)-1,3-二乙烯-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷络合物并在 24 小时后单层 (one-plate) 蒸馏所得的 49.7g 给出 23.4g 沸点为 130-185/1mm Hg 通过 GLC 证明约等量的两种组分。

[0301] 合成 3-(N-甲基-九氟丁烷磺酰氨基)丙基)二异丙基硅基乙炔

[0302] 在具有氮气气氛的烘干的 500mL 圆底烧瓶中,加入己烷 (100mL)、四氢呋喃 (20mL) 和三甲基硅基乙炔 (4.8g, 48.9mmol),并将其用冰浴冷却。逐滴加入正丁基锂 (2.5M 在己

烷中, 19.4mL), 将反应混合物暖至室温。缓慢加入得自上述步骤“合成 3-(N-甲基-九氟丁烷磺酰氨基)丙基)二异丙基氯硅烷”的反应产物(20.0g), 并将容纳物搅拌十六小时。缓慢加入水(100mL), 并剧烈搅拌该混合物。分离有机层, 用 100mL 己烷提取水层。将有机相合并, 在低压下浓缩至棕色油状物。使用色谱法在硅胶上使用己烷作为洗脱液纯化该油状物, 得到 23.9g 清澈的油状物三甲基硅基保护的乙炔。将该油状物(23.9g, 42.2mmol) 放入烘干的 500mL 圆底烧瓶中。在烧瓶中加入甲醇(50mL)、四氢呋喃(50mL) 和 5% 的 NaOH 水溶液(1mL), 然后搅拌一小时。然后加入水(100mL), 并剧烈搅拌。分离有机层, 用己烷(2×100mL) 提取水层两次。将有机层合并, 在低压下浓缩, 得到清澈的油状物 3-(N-甲基-九氟丁烷磺酰氨基)丙基)二异丙基硅基乙炔(11.2g, 54%)。

[0303] 合成 6,13-二((N-甲基-九氟丁基磺酰氨基丙基)二异丙基硅基乙炔基)并五苯

[0304] 在具有氮气气氛的烘干的 500mL 圆底烧瓶中, 加入 3-(N-甲基-九氟丁烷磺酰氨基)丙基)二异丙基硅基乙炔(11.2g, 22.7mmol) 和己烷(100mL)。将其用冰浴冷却, 逐滴加入正丁基锂(2.5M 在己烷中, 7.6mL)。使反应混合物暖至室温。将 6,13-并五苯醌(2.1g, 6.8mmol) 加入该反应混合物中, 并将其搅拌十六小时。加入四氢呋喃(80mL), 并将混合物搅拌六天。加入氯化铵饱和溶液(60mL), 然后加入二水氯化亚锡(16g, 70.9mmol) 和 10% HCl 水溶液(60mL)。用铝箔遮盖该圆底烧瓶以避光。将反应混合物剧烈搅拌一小时, 然后分离有机层, 将有机层用 10% HCl 水溶液(2×60mL) 洗涤, 然后用 60mL 水洗涤。然后将有机层用 MgSO_4 干燥, 过滤, 然后在低压下浓缩为棕色油状物。通过色谱法在硅胶上使用二氯甲烷在己烷中的溶液作为洗脱液纯化该油状物, 得到 6,13-二((N-甲基-九氟丁基磺酰氨基丙基)二异丙基硅基乙炔基)并五苯深蓝色固体(473mg, 2%)。在氘代氯仿中掺加少量的 1,4-二-三氟甲基苯作为参照标准分析该产物提供了如下数据: $^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3) δ : 9.23-9.31 (m, 4H), 7.95-8.02 (m, 4H), 7.41-7.47 (m, 4H), 3.70-3.87 (m, 2H), 3.22-3.39 (m, 2H), 3.01-3.05 (m, 6H), 2.02-2.15 (m, 4H), 1.31-1.41 (m, 24H), 1.01-1.10 (m, 4H), 0.94-1.01 (m, 4H); $^{19}\text{F NMR}$ (470MHz, CDCl_3) δ ppm-126.99--126.11 (m, 2F), -121.96 (dd, $J = 9.34\text{Hz}, 4.00\text{Hz}, 2\text{F}$), -112.48 (宽 s, 2F), -82.00--80.80 (m, 3F)。

[0305] 虽然考虑到具体实施方式详细地描述了本发明, 但是应当认识到本领域普通技术人员在理解前述内容之后, 可以容易地设想到这些实施方式的变更、修改和等价替换。因此, 应当认为本发明的范围是所附权利要求以及其任何等价替换。

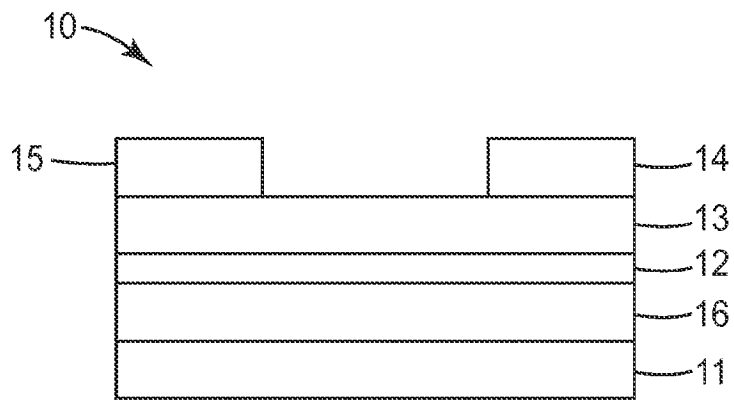


图 1

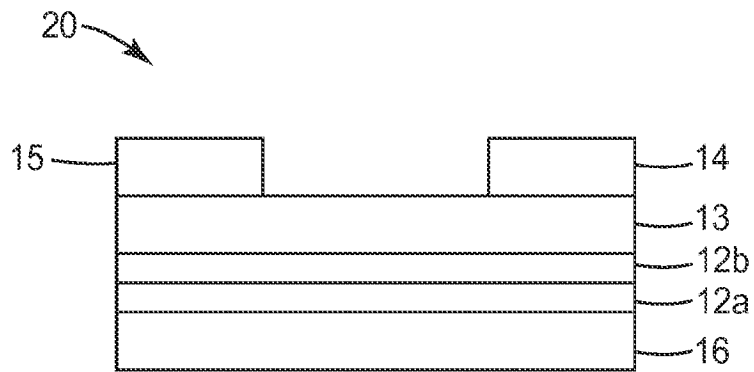


图 2

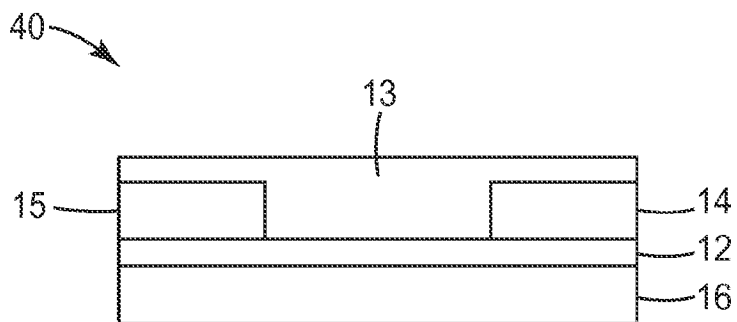


图 3

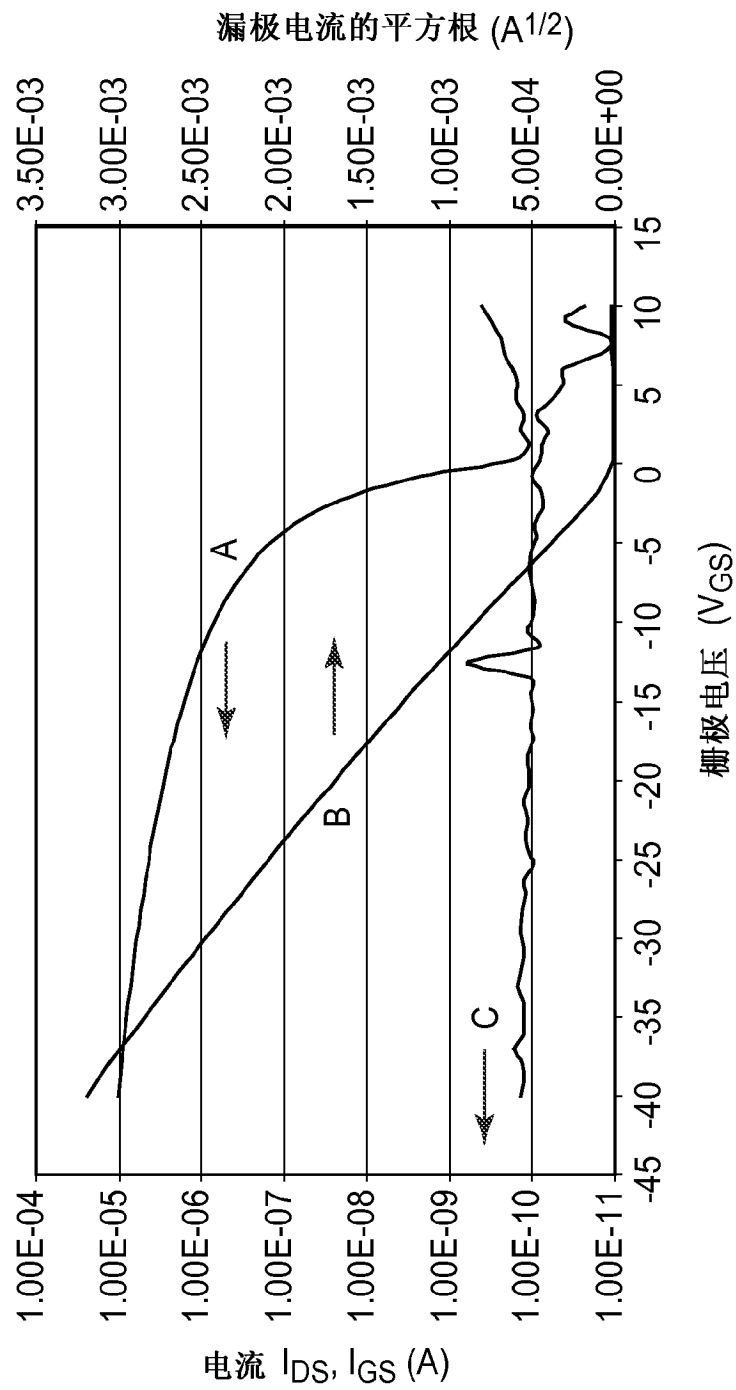


图 4

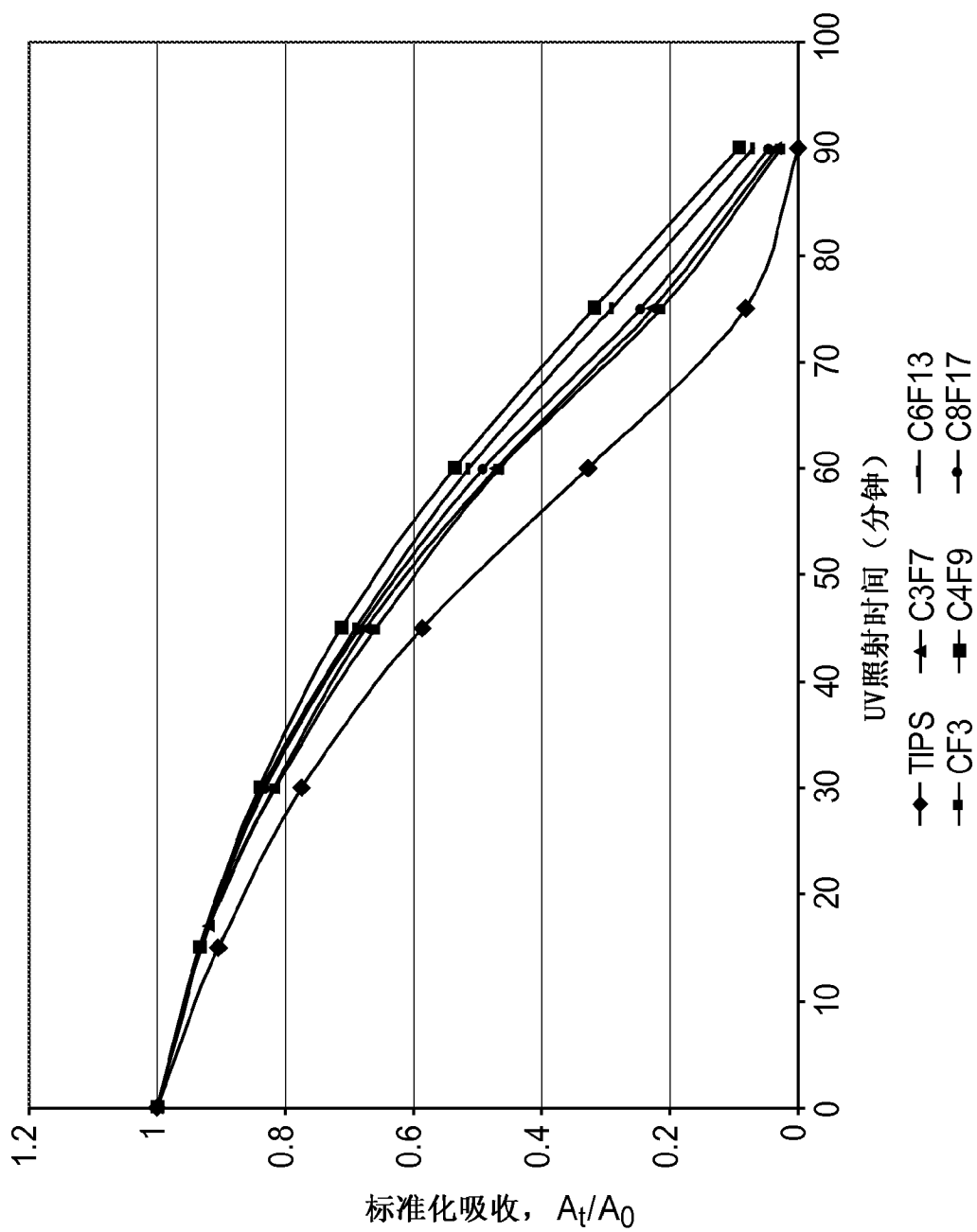


图 5