(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104885246 B
(45)授权公告日 2019.07.05

(21)申请号 201380062292.5

(22)申请日 2013.11.26

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104885246 A

(43)申请公布日 2015.09.02

(30)优先权数据
1221471.4 2012.11.29 GB

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.05.28

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/GB2013/053123 2013.11.26

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2014/083328 EN 2014.06.05

(73)专利权人 斯玛特蒂姆有限责任公司
地址 英国曼切斯特

(72)发明人 卡尔·克劳利
鲁塞尔·乔恩·格里菲思

(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限责任公司 11240
代理人 张英 宫传芝

(51)Int.Cl.
H01L 51/00(2006.01)

(56)对比文件
WO 2011/147523 A1,2011.12.01,
US 2008/0009625 A1,2008.01.10,

审查员 舒露锋

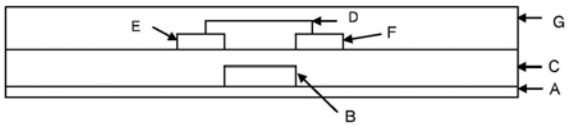
权利要求书2页 说明书23页 附图4页

(54)发明名称

有机半导体配制剂

(57)摘要

本发明涉及一种制备新有机半导体(OSC)配制剂的方法,该新有机半导体(OSC)配制剂包含多晶小分子有机半导体、半导体聚合物粘合剂和多组分溶剂共混物。本发明还涉及通过这种方法获得的新配制剂,涉及它们在有机电子装置、特别是有机薄膜晶体管(OTFT)的制造中作为半导体油墨的用途。



CN 104885246 B

1.一种多溶剂有机半导体配制剂,包含:

(a)多晶小分子有机半导体;

(b)有机半导体粘合剂;

(c)芳族烃溶剂;以及

(d)选自由脂族烃和醇以及它们的混合物组成的组的至少一种另外的溶剂,其中所述另外的溶剂具有≤125℃的沸点。

2.根据权利要求1所述的有机半导体配制剂,其中,所述多晶小分子有机半导体包含多并苯化合物。

3.根据权利要求1或2所述的有机半导体配制剂,其中,所述有机半导体粘合剂包含聚三芳基胺粘合剂。

4.根据权利要求1或2所述的有机半导体配制剂,其中,所述有机半导体粘合剂选自由芳基胺-芴共聚物、芳基胺-茚并芴共聚物和多环芳族烃共聚物半导体粘合剂组成的组。

5.根据权利要求1或2所述的有机半导体配制剂,其中,所述芳族烃溶剂选自由C_6-C_{18}芳族烃和用1个或2个卤素原子取代的C_6-C_{18}芳族烃组成的组。

6.根据权利要求5所述的有机半导体配制剂,其中,所述卤素原子独立地选自氯和溴。

7.根据权利要求1或2所述的有机半导体配制剂,其中,所述芳族烃溶剂选自由C_6-C_{10}芳族烃和用1个卤素原子取代的C_6-C_{10}芳族烃组成的组。

8.根据权利要求1或2所述的有机半导体配制剂,其中,所述芳族烃溶剂选自由萘满、均三甲苯、溴苯、溴均三甲苯和它们的混合物组成的组。

9.根据权利要求1或2所述的有机半导体配制剂,其中,所述芳族烃溶剂具有≥150℃的沸点。

10.根据权利要求1或2所述的有机半导体配制剂,其中,所述芳族烃溶剂具有≥200℃且≤250℃的沸点。

11.根据权利要求1或2所述的有机半导体配制剂,其中,所述脂族烃选自C_4-C_{10}脂族烃。

12.根据权利要求1或2所述的有机半导体配制剂,其中,所述脂族烃选自直链C_6-C_9脂族烃。

13.根据权利要求1或2所述的有机半导体配制剂,其中,所述醇选自C_1-C_6醇。

14.根据权利要求1或2所述的有机半导体配制剂,其中,所述醇选自C_2-C_4醇。

15.根据权利要求1或2所述的有机半导体配制剂,其中,所述醇选自C_3-C_4仲醇。

16.根据权利要求1或2所述的有机半导体配制剂,其中,所述另外的溶剂选自由正己烷、辛烷、异丙醇和它们的混合物组成的组。

17.根据权利要求1或2所述的有机半导体配制剂,其中,所述另外的溶剂具有≤100℃的沸点。

18.根据权利要求1或2所述的有机半导体配制剂,其中,多溶剂体系的溶剂是可混溶的。

19.根据权利要求1或2所述的有机半导体配制剂,其中,所述多溶剂有机半导体配制剂的所述芳族烃溶剂以按体积计大于总溶剂共混物的50%的体积百分比存在。

20.根据权利要求1或2所述的有机半导体配制剂,其中,所述芳族烃溶剂包含萘满。

21.根据权利要求1或2所述的有机半导体配制剂,其中,所述芳族烃溶剂与所述另外的

溶剂的沸点之间的差大于50℃。

22.根据权利要求1或2所述的有机半导体配制剂,其中,所述另外的溶剂具有<30达因/cm的表面张力,

和/或其中,多溶剂共混物的表面张力小于35达因/cm,

和/或其中,所述芳族烃溶剂与所述另外的溶剂的表面张力之间的差大于5达因/cm。

23.根据权利要求22所述的有机半导体配制剂,其中,所述另外的溶剂具有≤25达因/cm的表面张力。

24.根据权利要求22所述的有机半导体配制剂,其中,所述另外的溶剂具有≤24达因/cm的表面张力。

25.根据权利要求22所述的有机半导体配制剂,其中,所述多溶剂共混物的表面张力小于32达因/cm。

26.根据权利要求22所述的有机半导体配制剂,其中,所述芳族烃溶剂与所述另外的溶剂的表面张力之间的差大于10达因/cm。

27.根据权利要求22所述的有机半导体配制剂,其中,所述芳族烃溶剂与所述另外的溶剂的表面张力之间的差大于12达因/cm。

28.一种形成有机半导体层的方法,包括以下步骤:

(i)提供根据权利要求1至27中任一项所述的有机半导体配制剂;

(ii)将所述配制剂沉积在基底上;以及

(iii)可选地除去溶剂以形成有机半导体层。

29.根据权利要求28所述的方法,其中,所述基底选自聚合物膜以及无机基底。

30.根据权利要求29所述的方法,其中,所述聚合物膜选自聚酰胺、聚碳酸酯、聚酰亚胺、聚酮、聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚萘二甲酸乙二醇酯,以及所述无机基底选自二氧化硅、氧化铝、硅片和玻璃。

31.根据权利要求28至30中任一项所述的方法,进一步包括提供选自由四氢呋喃、苯甲醚、吗啉、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、萘烷和/或它们的混合物组成的组的溶剂的步骤。

32.根据权利要求28至30中任一项所述的方法,其中,所述沉积是通过旋涂、刮涂、卷对卷的卷筒涂、浸涂、喷墨印制、丝网印制和/或胶版印制进行。

33.一种通过根据权利要求28至32中任一项所述的方法可获得的半导体层。

34.一种电子装置,包含根据权利要求1至27中任一项所述的有机半导体配制剂或根据权利要求33所述的半导体层。

35.根据权利要求34所述的电子装置,其中,所述装置选自由有机场效应晶体管、集成电路、有机发光二极管、光电探测器、有机光伏电池、传感器、激光器、存储元件和逻辑电路组成的组。

有机半导体配制剂

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于制备包含多晶小分子有机半导体、半导体聚合物粘合剂和多组分溶剂共混物的新有机半导体(OSC)配制剂的方法。本发明还涉及通过这种方法获得的新配制剂、涉及它们在有机电子装置(特别是有机薄膜晶体管(OTFT))的制造中作为半导体油墨的用途。

背景技术

[0002] 根据本发明的主要方面,在OTFT的制造过程中,将共混的有机半导体配制剂沉积在基底上以产生连续半导体膜,其与在类似的沉积条件下由相应的单一溶剂/半导体材料配制剂生产的膜相比具有更好的晶体形态。由多溶剂配制剂导致的改善的晶体管性能甚至在较短的沟道长度(≤10微米)下仍然表现为在顶栅和底栅晶体管中的显著更高的迁移率;跨越阵列的改善的OTFT至OTFT均匀性以及较低的阈值电压值。

[0003] 本发明提出的是新的多溶剂有机半导性配制剂,其在OTFT中具有显著改善的电气性能。本发明的OSC配制剂在柔性电子装置(如显示器)、大面积印制传感器和印制逻辑电路的制造中将是工业有用的。特别地,本发明的多溶剂配制剂在具有较短的沟道长度(<10微米并且甚至<5微米)的OTFT的工业制造中将是有用的,这些OTFT将作为用于高分辨率OLED和超高清晰度液晶显示器的背板驱动器。

发明内容

[0004] 根据本发明的多溶剂OSC配制剂包含:

[0005] (a)多晶小分子有机半导体;

[0006] (b)有机半导体粘合剂;

[0007] (c)芳族烃溶剂;和

[0008] (d)选自从由脂族烃、醇、多元醇、酯、胺、硫醇和/或它们的组合组成的组的至少一种另外的溶剂。

[0009] 多溶剂OSC配制剂提供下列有益特征的一种或多种:

[0010] 1.使得能够制造在所有TFT沟道长度下比相应的单溶剂配制剂具有更高的迁移率的OTFT;这在较短的沟道长度(≤10微米)下是特别有益的。

[0011] 2.提供迁移率非常高的底栅OTFT,在使用多晶小分子OSC-粘合剂配制剂时,其在印制电子领域中迄今是一个问题。Brown等人在专利申请WO2005/055248中先前报道过由小分子/粘合剂共混物制备顶栅OTFT的简易性。但是,正如Kang等人在J.Am.Chem.Soc.2008,130,pp12273-12275中所证实的,WO2005/055248中描述的技术方法在底栅OTFT的制造中是无效的。本发明克服了与由小分子/粘合剂有机半导体配制剂制备高性能底栅OTFT相关的先前问题。

[0012] 3.提供高迁移率的顶栅OTFT(μ≥5$cm^2.V^{-1}s^{-1}$@沟道长度L,≤30微米)

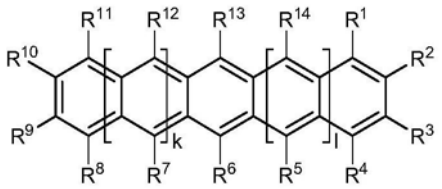
[0013] 4.提供具有改善阈值电压值(Vth≤10V)的OTFT

[0014] 5.提供更好的跨越印制TFT阵列的OTFT均匀性(跨越4x 4英寸的TFT阵列,具有比5%更好的均匀性)。

[0015] 6.提供充分柔性、可折叠、非脆性的半导体薄膜

[0016] 有机半导体分子

[0017] 在本发明中使用的多晶小分子有机半导体优选为式(1)的多并苯化合物:

[0018] 

式(1)

[0019] 其中R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6、R^7、R^8、R^9、R^{10}、R^{11}、R^{12}、R^{13}和R^{14}中的每个可以相同或不同,独立地表示氢;支链的或无支链的、取代的或未取代的C_1-C_{40}烷基基团;支链的或无支链的、取代的或未取代的C_2-C_{40}烯基基团;支链的或无支链的、取代的或未取代的C_2-C_{40}炔基基团;任选取代的C_3-C_{40}环烷基基团;任选取代的C_6-C_{40}芳基基团;任选取代的C_1-C_{40}杂环基基团;任选取代的C_1-C_{40}杂芳基基团;任选取代的C_1-C_{40}烷氧基基团;任选取代的C_6-C_{40}芳氧基基团;任选取代的C_7-C_{40}烷基芳氧基基团;任选取代的C_2-C_{40}烷氧基羰基基团;任选取代的C_7-C_{40}芳氧基羰基基团;氰基基团(-CN);氨基甲酰基基团(-C(=O)$NR^{15}R^{16}$);羰基基团(-C(=O)-R^{17});羧基基团(-CO_2R^{18});氰酸酯基团(-OCN);异氰基基团(-NC);异氰酸酯基团(-NCO);硫代氰酸酯基团(-SCN)或硫代异氰酸基团(-NCS);任选取代的氨基基团;羟基基团;硝基基团;CF_3基团;卤素基团(Cl、Br、F、I);-SR^{19};-SO_3H;-SO_2R^{20};-SF_5;任选取代的硅烷基基团;用SiH_2R^{22}基团取代的C_2-C_{10}炔基基团、用$SiHR^{22}R^{23}$基团取代的C_2-C_{10}炔基、或用$SiR^{22}R^{23}R^{24}$基团取代的C_2-C_{10}炔基;

[0020] 其中R^{15}、R^{16}、R^{18}、R^{19}和R^{20}中的每个独立地表示H或任选取代的、任选包含一个或多个杂原子的C_1-C_{40}碳基或烃基基团;

[0021] 其中R^{17}表示卤素原子、H或任选取代的、任选包含一个或多个杂原子的C_1-C_{40}碳基或C_1-C_{40}烃基基团;

[0022] 其中,独立地,R^2与R^3和/或R^9与R^{10}的每对可以交联桥接以形成C_4-C_{40}饱和或不饱和环,该饱和或不饱和环可以插入有氧原子、硫原子或式-N(R^{21})-所示的基团(其中R^{21}是氢原子或任选取代的C_1-C_{40}烃基)、或者可以任选取代;并且其中多并苯骨架的碳原子中的一个或多个可以任选由选自N、P、As、O、S、Se和Te的杂原子取代;

[0023] 其中,R^{22}、R^{23}和R^{24}独立地选自由氢、可以可选地被(例如卤素原子)取代的C_1-C_{40}烷基基团、可以可选地被(例如卤素原子)取代的C_6-C_{40}芳基基团、可以可选地被(例如卤素原子)取代的C_7-C_{40}芳基烷基基团、可以可选地被(例如卤素原子)取代的C_1-C_{40}烷氧基基团、或可以可选地被(例如卤素原子)取代的C_7-C_{40}芳基烷氧基基团组成的组;

[0024] 其中位于所述多并苯的相邻环位的取代基R^1-R^{14}中的任何两个或多个可以可选地一起构成另外的可选地被O、S或-N(R^{21})(其中R^{21}如上所限定)所中断的C_4-C_{40}饱和或不饱和环、或者稠合到多并苯的芳香环体系;并且

[0025] 其中k和l独立地为0、1或2。

[0026] 优选地，k＝1＝0或1。

[0027] 优选地，k＝1且l＝1。

[0028] 在优选的实施方式中，基团R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6、R^7、R^8、R^9、R^{10}、R^{11}、R^{12}、R^{13}和R^{14}中的至少一个(并且更优选2个)是三C_{1-20}烃基硅烷基C_{1-4}炔基基团(即C_{1-20}烃基-$SiR^{22}R^{23}R^{24}$)，其中R^{22}、R^{23}和R^{24}独立地表示C_1-C_6烷基或C_2-C_6烯基。

[0029] 在优选的实施方式中，基团R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6、R^7、R^8、R^9、R^{10}、R^{11}、R^{12}、R^{13}和R^{14}中的至少一个(并且更优选2个)是三烃基硅烷基乙炔基基团(-C≡C-$SiR^{22}R^{23}R^{24}$)，其中R^{22}、R^{23}和R^{24}独立地表示C_1-C_6烷基或C_2-C_6炔基。在更优选的实施方式中，R^{22}、R^{23}和R^{24}独立地选自由甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、1-丙烯基和2-丙烯基组成的组。

[0030] 在优选的实施方式中，R^6和R^{13}是三烷基硅烷基乙炔基基团(-C≡C-$SiR^{22}R^{23}R^{24}$)，其中R^{22}、R^{23}和R^{24}独立地表示C_1-C_6烷基或C_2-C_6烯基。在更优选的实施方式中，R^{22}、R^{23}和R^{24}独立地选自由甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、1-丙烯基和2-丙烯基组成的组。

[0031] 在又另一个优选的实施方式中，当k＝1＝1时，R^1、R^2、R^3、R^4、R^8、R^9、R^{10}和R^{11}独立地表示H、C_1-C_6烷基或C_1-C_6烷氧基。更优选地，R^1、R^4、R^8和R^{11}相同并且表示H、C_1-C_6烷基或C_1-C_6烷氧基。在甚至更优选的实施方式中，R^1、R^2、R^3、R^4、R^8、R^9、R^{10}和R^{11}相同或不同并且选自由氢、甲基、乙基、丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、甲氧基、乙氧基、丙氧基和丁氧基组成的组。

[0032] 在又另一实施方式中，当k＝1＝0或1时，R^2与R^3和/或R^9与R^{10}的每对独立地交联桥接以形成C_4-C_{10}饱和或不饱和环，该饱和或不饱和环可以插入有氧原子、硫原子或式-N(R^{21})-表示的基团(其中R^{21}是氢原子或环状、直链或支链C_1-C_{10}烷基基团)；并且其中多并苯骨架的碳原子中的一个或多个可以任选的由选自于N、P、As、O、S、Se和Te的杂原子取代。

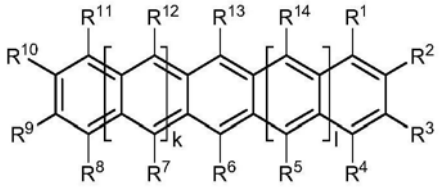
[0033] 优选地，R^5、R^7、R^{12}和R^{14}为氢。

[0034] 优选地，R^{22}、R^{23}和R^{24}独立地选自由氢、可以可选地被(例如卤素原子)取代的C_1-C_{10}烷基基团(优选C_1-C_4烷基且最优选甲基、乙基、正丙基或异丙基)；可以可选地被(例如卤素原子)取代的C_6-C_{12}芳基基团(优选苯基)；可以可选地被(例如卤素原子)取代的C_7-C_{16}芳基烷基基团；可以可选地被(例如卤素原子)取代的C_1-C_{10}烷氧基基团；或可以可选地被(例如卤素原子)取代的C_7-C_{16}芳基烷氧基基团组成的组。

[0035] R^{22}、R^{23}和R^{24}优选独立地选自由任选取代的C_{1-10}烷基基团和任选取代的C_{2-10}烯基组成的组，更优选C_1-C_6烷基或C_2-C_6烯基。在这种情况下，优选的烷基基团是异丙基。

[0036] 硅烷基基团-$SiR^{22}R^{23}R^{24}$的例子包括但不限于三甲基硅烷基、三乙基硅烷基、三丙基硅烷基、二甲基乙基硅烷基、二乙基甲基硅烷基、二甲基丙基硅烷基、二甲基异丙基硅烷基、二丙基甲基硅烷基、二异丙基甲基硅烷基、二丙基乙基硅烷基、二异丙基乙基硅烷基、二乙基异丙基硅烷基、三异丙基硅烷基、三甲氧基硅烷基、三乙氧基硅烷基、三苯基硅烷基、二苯基异丙基硅烷基、二异丙基苯基硅烷基、二苯基乙基硅烷基、二乙基苯基硅烷基、二苯基甲基硅烷基、三苯氧基硅烷基、二甲基甲氧基硅烷基、二甲基苯氧基硅烷基、甲基甲氧基苯基等。对于前述清单中的每个例子，烷基、芳基或烷氧基基团可以任选被取代。

[0037] 在优选的实施方式中，根据本发明的多并苯化合物是式(1a)的化合物：

[0038] 

式(1a)

[0039] 其中，R^5、R^7、R^{12}和R^{14}中的每个为氢；

[0040] R^6和R^{13}为三烷基硅烷基乙炔基基团(-C≡C-Si$R^{22}R^{23}R^{24}$)，其中R^{22}、R^{23}和R^{24}独立地表示C_1-C_4烷基或C_2-C_4烯基；

[0041] R^1、R^2、R^3、R^4、R^8、R^9、R^{10}和R^{11}独立地选自由氢；支链的或无支链的、未取代的C_1-C_4烷基基团；C_1-C_6烷氧基基团和C_6-C_{12}芳氧基基团组成的组；

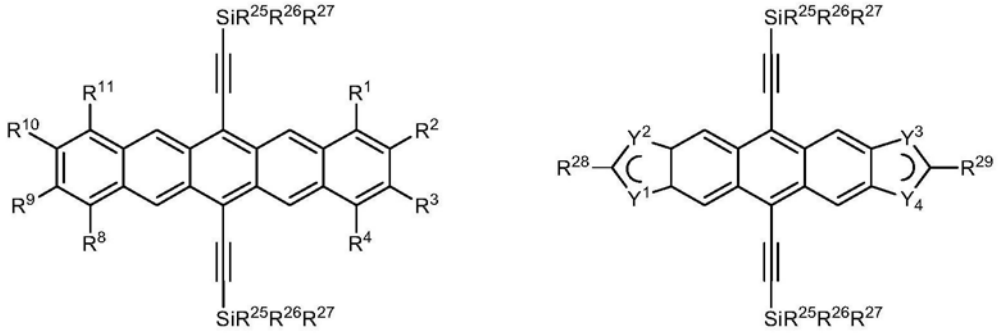
[0042] 或者其中R^2与R^3和/或R^9与R^{10}的每对独立地可以交联桥接以形成C_4-C_{10}饱和或不饱和环，该饱和或不饱和环可以插入有氧原子、硫原子或由式-N(R^{21})-表示的基团(其中R^{21}是氢原子或任选取代的C_1-C_6烷基基团)；

[0043] 其中k和l独立地为0或1，优选k和l均为1。

[0044] 在式(1a)的化合物中，其中k和l均为1；R^6和R^{13}为三烷基硅烷基乙炔基基团(-C≡C-Si$R^{22}R^{23}R^{24}$)，其中R^{22}、R^{23}和R^{24}优选选自乙基、正丙基、异丙基、1-丙烯基或2-丙烯基；R^1、R^2、R^3、R^4、R^8、R^9、R^{10}和R^{11}独立地选自由氢、甲基、乙基和甲氧基组成的组。

[0045] 在式(1a)的化合物中，其中k和l均为0；R^6和R^{13}优选为三烷基硅烷基乙炔基基团(-C≡C-Si$R^{22}R^{23}R^{24}$)，其中R^{22}、R^{23}和R^{24}优选选自乙基、正丙基、异丙基、1-丙烯基或2-丙烯基；R^1、R^4、R^8和R^{11}优选为氢；且R^2和R^3一起且R^9和R^{10}一起优选形成含有1或2个氮原子、1或2个硫原子或者1或2氧原子的5元杂环。

[0046] 在本发明中使用的特别优选的多并苯化合物是式(2)和式(3)的那些化合物：

[0047] 

式(2) 式(3)

[0048] 其中R^1、R^4、R^8和R^{11}独立地选自由H、C_1-C_6烷基和C_1-C_6烷氧基组成的组。优选地，R^1、R^4、R^8和R^{11}相同或不同并且独立地选自由氢、甲基、乙基、丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、甲氧基、乙氧基、丙氧基和丁氧基组成的组，更优选氢、甲基、丙基和甲氧基。

[0049] 在式(2)的化合物中，R^2、R^3、R^9和R^{10}独立地选自由H、C_1-C_6烷基和C_1-C_6烷氧基组成的组，或者R^2与R^3和/或R^9与R^{10}的每对交联桥接以形成C_4-C_{10}饱和或不饱和环，该饱和或不饱和环可以插入有氧原子、硫原子或式-N(R^{21})-表示的基团(其中R^{21}是氢原子或环状、直链或支链C_1-C_{10}烷基基团)；并且其中所述多并苯骨架的碳原子的一个或多个可以由选自N、P、As、O、S、Se和Te的杂原子所取代。在优选的实施方式中，R^2、R^3、R^9和R^{10}相同或不同并且独立

地选自由氢、甲基、乙基、丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、甲氧基、乙氧基、丙氧基和丁氧基组成的组，更优选氢、甲基、乙基、丙基和甲氧基；

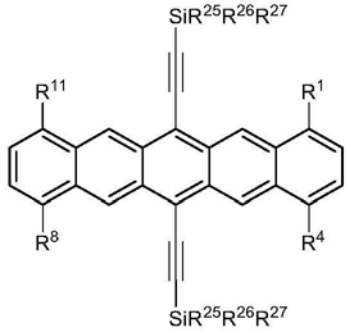
[0050] 在式(2)和(3)的化合物中，R^{25}、R^{26}和R^{27}独立地选自由C_1-C_6烷基和C_2-C_6烯基组成的组，优选地R^{22}、R^{23}和R^{24}独立地选自由甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、1-丙烯基和2-丙烯基组成的组，更优选乙基、正丙基和异丙基。

[0051] 在式(3)的化合物中，R^{28}和R^{29}独立地选自由氢、卤素、-CN、可选地氟化或全氟化的直链或支链C_1-C_{20}烷基、氟化或全氟化的直链或支链C_1-C_{20}烷氧基、氟化或全氟化的C_6-C_{30}芳基和CO_2R^{30}组成的组，其中R^{30}为H、氟化或全氟化的直链或支链C_1-C_{20}烷基、以及氟化或全氟化的C_6-C_{30}芳基。优选地，R^{28}和R^{29}独立地选自由氟化或全氟化的直链或支链C_1-C_8烷基、氟化或全氟化的直链或支链C_1-C_8烷氧基和C_6F_5组成的组。

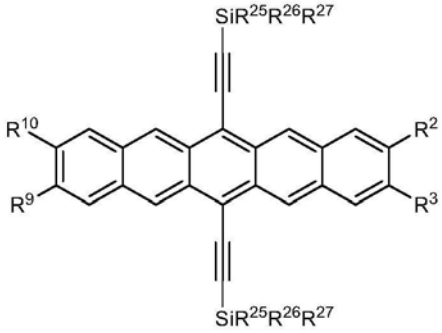
[0052] 在式(3)的化合物中，Y^1、Y^2、Y^3和Y^4优选独立地选自由-CH=、=CH-、O、S、Se或NR^{31}(其中R^{31}是氢原子或环状、直链或支链C_1-C_{10}烷基基团)组成的组。

[0053] 在又另一优选的实施方式中，本发明的多并苯化合物是式(4)和(5)的那些化合物：

[0054]



式(4)



式(5)

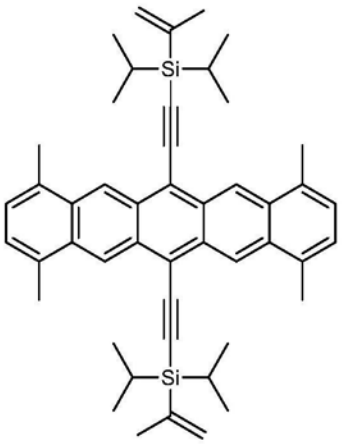
[0055] 其中，R^{25}、R^{26}和R^{27}独立地选自由甲基、乙基和异丙基组成的组；

[0056] 其中，R^1、R^2、R^3、R^4、R^8、R^9、R^{10}和R^{11}独立地选自由C_1-C_6烷基、C_1-C_6烷氧基和C_6-C_{20}芳氧基组成的组。优选地，R^1、R^2、R^3、R^4、R^8、R^9、R^{10}和R^{11}独立地选自由甲基、乙基、丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、甲氧基、乙氧基、丙氧基和丁氧基组成的组。

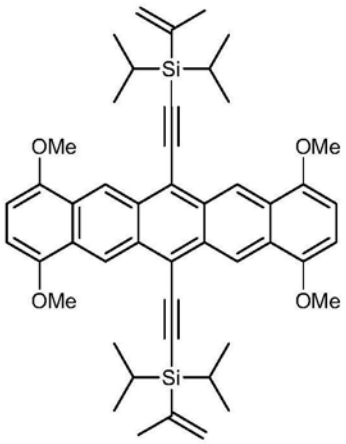
[0057] 在一些优选的实施方式中，在R^1、R^4、R^8和R^{11}相同且为甲基或甲氧基基团时，R^{25}、R^{26}和R^{27}相同且为乙基或异丙基基团。在优选的实施方式中，在R^1、R^4、R^8和R^{11}为甲基基团时，R^{25}、R^{26}和R^{27}为乙基基团。在又另一个优选的实施方式中，在R^1、R^4、R^8和R^{11}为甲基基团时，R^{25}、R^{26}和R^{27}为异丙基基团。在进一步优选的实施方式中，在R^1、R^4、R^8和R^{11}为甲氧基基团时，R^{25}、R^{26}和R^{27}是乙基基团。在又另一个优选的实施方式中，在R^1、R^4、R^8和R^{11}为甲氧基基团时，R^{25}、R^{26}和R^{27}为异丙基基团。

[0058] 在一些优选的实施方式中，在R^2、R^3、R^9和R^{10}相同且为甲基或甲氧基基团时，R^{25}、R^{26}和R^{27}相同且为乙基或异丙基基团。在优选的实施方式中，在R^2、R^3、R^9和R^{10}为甲基基团时，R^{25}、R^{26}和R^{27}为乙基基团。在又另一个优选的实施方式中，在R^2、R^3、R^9和R^{10}为甲基基团时，R^{25}、R^{26}和R^{27}为异丙基基团。在进一步优选的实施方式中，在R^2、R^3、R^9和R^{10}为甲氧基基团时，R^{25}、R^{26}和R^{27}为乙基基团。在又另一个优选的实施方式中，在R^2、R^3、R^9和R^{10}为甲氧基基团时，R^{25}、R^{26}和R^{27}为异丙基基团。

[0059] 在本发明的甚至更优选的实施方式中，多并苯化合物选自于下列化合物(A)～(F)：

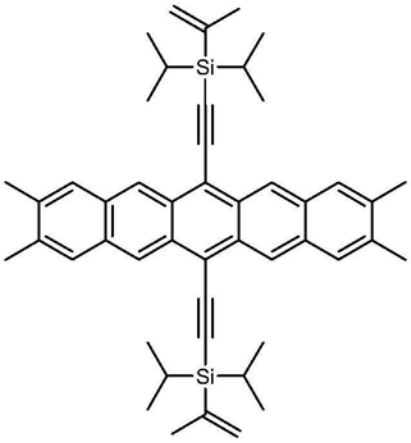


化合物(A)

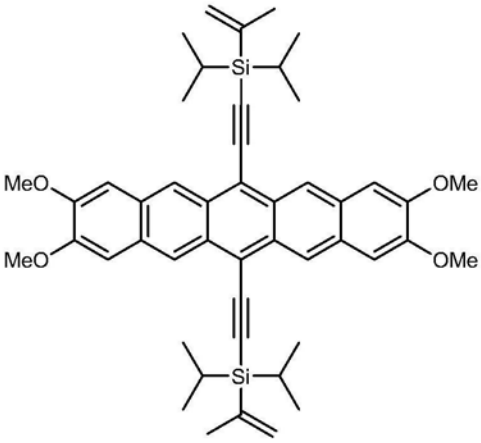


化合物(B)

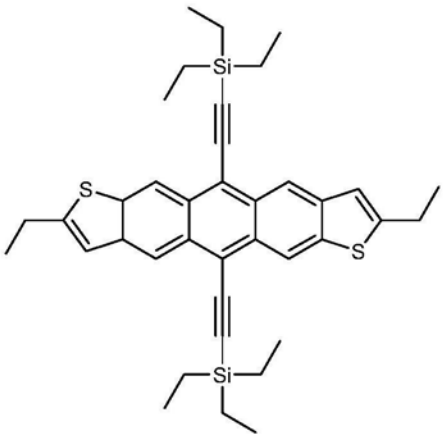
[0060]



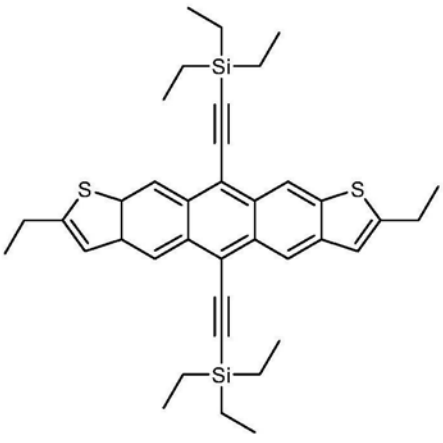
化合物(C)



化合物(D)

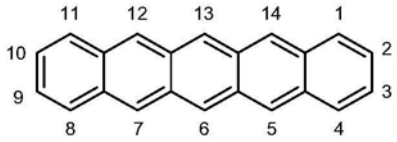


[0061] 化合物(D)



化合物(F)

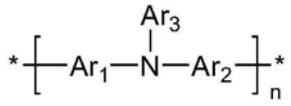
[0062] “R”取代基(即R^1、R^2等)指根据传统命名法在并五苯的位置上的取代基：

[0063] 

[0064] 在本发明中使用的多并苯化合物可以通过本领域技术人员公知常识内的任何方法来合成。在优选的实施方式中，可以采用US 2003/0116755 A、US 3,557,233、US 6,690,029、WO 2007/078993、WO 2008/128618和Organic Letters,2004,卷6,编号10,第1609-1612页中公开的方法来合成根据本发明的多并苯化合物。

[0065] 有机半导体粘合剂

[0066] 在本发明中使用的有机半导体粘合剂可以是包含式(6)单元的聚三芳基胺粘合剂：

[0067] 

式(6)

[0068] 其中Ar_1、Ar_2和Ar_3可以相同或不同，如果在不同的重复单元中，各自独立地表示任选取代的C_{6-40}芳香族基团(单核或多核)，其中Ar_1、Ar_2和Ar_3中的至少一个用至少一个极性基团或多个极化基团取代，并且n＝1至20，优选1至10且更优选1至5。优选地，Ar_1、Ar_2和Ar_3中的至少一个用1、2、3或4，更优选1、2或3，更优选1或2，优选1个极性基团或更多个极化基团取代。

[0069] 在优选的实施方式中，一个或多个极性基团或极化基团独立地选自由硝基基团，腈基基团，用硝基基团、腈基基团、氰酸酯基团、异氰酸酯基团、硫代氰酸酯基团或硫代异氰酸酯基团取代的C_{1-40}烷基基团；可选地用硝基基团、腈基基团、氰酸酯基团、异氰酸酯基团、硫代氰酸酯基团或硫代异氰酸酯基团取代的C_{1-40}烷氧基基团；可选地用硝基基团、腈基基团、氰酸酯基团、异氰酸酯基团、硫代氰酸酯基团或硫代异氰酸酯基团取代的C_{1-40}羧酸基团；可选地用硝基基团、腈基基团、氰酸酯基团、异氰酸酯基团、硫代氰酸酯基团或硫代异氰酸基团取代的C_{2-40}羧酸酯；可选地用硝基基团、腈基基团、氰酸酯基团、异氰酸酯基团、硫代氰酸酯酯基团或硫代异氰酸酯基团取代的磺酸；可选地用硝基基团、腈基团、氰酸酯基团、异氰酸酯基团、硫代氰酸酯基团或硫代异氰酸酯基团取代的磺酸酯；氰酸酯基团，异氰酸酯基团，硫代氰酸酯基团，硫代异氰酸酯基团；和可选地用硝基基团，腈基基团，氰酸酯基团，异氰酸酯基团，硫代氰酸酯基团或硫代异氰酸基团取代的氨基基团；以及它们的组合组成的组。

[0070] 在更优选的实施方式中，一个或多个极性或极化基团独立地选自由硝基，腈基，用腈基、氰酸酯基或异氰酸酯基取代的C_{1-10}烷基基团；C_{1-20}烷氧基基团，C_{1-20}羧酸基团，C_{2-20}羧酸酯；磺酸酯；氰酸酯基团，异氰酸酯基团，硫代氰酸酯基团，硫代异氰酸酯基团，和氨基基团；以及它们的组合组成的组。

[0071] 更优选地，所述极性或极化基团选自由C_{1-4}氰基烷基基团、C_{1-10}烷氧基基团、腈基基团或它们的组合组成的组。

[0072] 更优选地，所述极性或极化基团选自由氰基甲基、氰基乙基、氰基丙基、氰基丁基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、腈、NH_2及其组合组成的组。优选地，Ar_1、Ar_2和Ar_3的至少一个用1或2个极性或更多个极化基团取代，它们可以相同或不同。

[0073] 在Ar_1、Ar_2和Ar_3的上下文中，单核芳香族基团仅具有一个芳香环，例如苯基或亚苯基。多核芳香族基团具有两个或更多个芳香环，它们可以是稠合的(例如萘基或亚萘基)、单独以共价键连接的(例如联二苯)和/或稠合芳香环与单独连接的芳香环的组合。优选地，各个Ar_1、Ar_2和Ar_3在基本上整个基团上是基本上共轭的芳香族基团。

[0074] 优选地，Ar_1、Ar_2和Ar_3独立地选自由C_{6-20}芳基、C_{7-20}芳烷基和C_{7-20}烷芳基组成的组，它们的任何一个可以用1、2或3个独立地选自C_{1-4}烷氧基、C_{1-4}氟基烷基、CN和它们的混合物中的基团取代，并且n＝1至10。

[0075] 优选地，Ar_1、Ar_2和Ar_3独立地选自由C_{6-10}芳基、C_{7-12}芳烷基和C_{7-12}烷芳基组成的组，它们的任何一个可以用1、2或3个独立地选自C_{1-2}烷氧基、C_{1-3}氟基烷基、CN和它们的混合物中的基团取代，并且n＝1至10。

[0076] 优选地，Ar_1、Ar_2和Ar_3独立地选自由苯基、苄基、甲苯基和萘基组成的组，它们的任何一个可以用1、2或3个独立地选自甲氧基、乙氧基、氟基甲基、氟基乙基、CN和它们的混合物中的基团取代，并且n＝1至10。

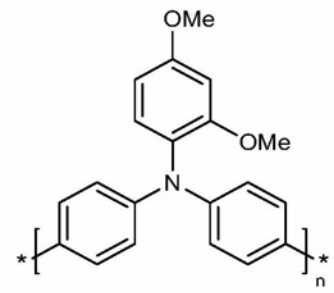
[0077] 优选地，Ar_1、Ar_2和Ar_3均为苯基，该苯基可以独立地用1、2或3个选自甲氧基、乙氧基、氟基甲基、氟基乙基、CN和它们的混合物中的基团取代，并且n＝1至10。

[0078] 优选地，Ar_1、Ar_2和Ar_3均为苯基，该苯基可以独立的用1或2个选自甲氧基、氟基甲基、CN和它们的混合物中的基团取代，并且n＝1至10。

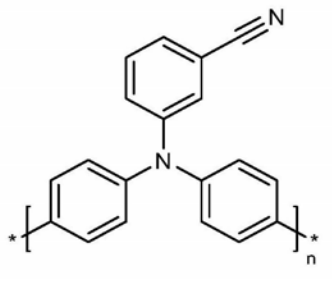
[0079] 在进一步优选的实施方式中，有机粘合剂可以是不同的三芳基胺单体的无规共聚物或嵌段共聚物。在此种情况下，由式(6)定义的任何化合物可以与式(6)的不同化合物组合以提供根据本发明的无规或嵌段共聚物。例如，有机粘合剂可以是硝基取代的三芳基胺与2,4-二甲基取代的三芳基胺的共聚物。聚合物中的单体比率可以改变以便允许调节相对于均聚物的介电常数。另外，优选地，只要配制剂的平均介电常数处于3.4至8.0之间，有机粘合剂(6)就可以与不符合(6)的定义的有机粘合剂混合。

[0080] 在本发明的甚至更优选的实施方式中，有机粘合剂包含至少一种具有结构(G)～(J)的单元：

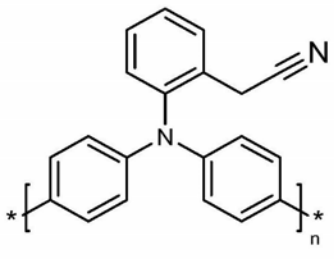
[0081]



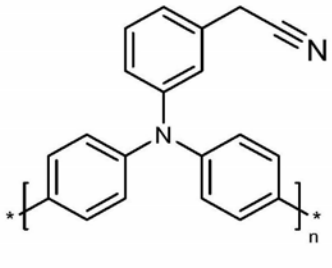
化合物(G)



化合物(H)



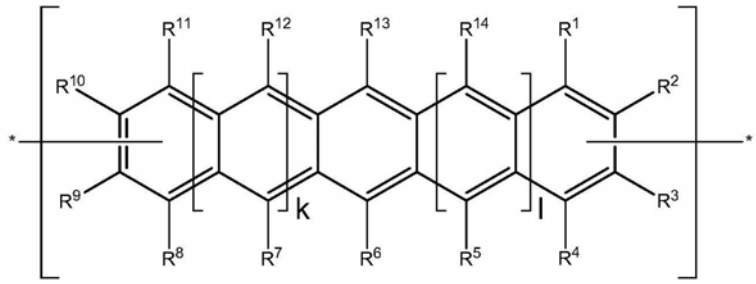
化合物(I)



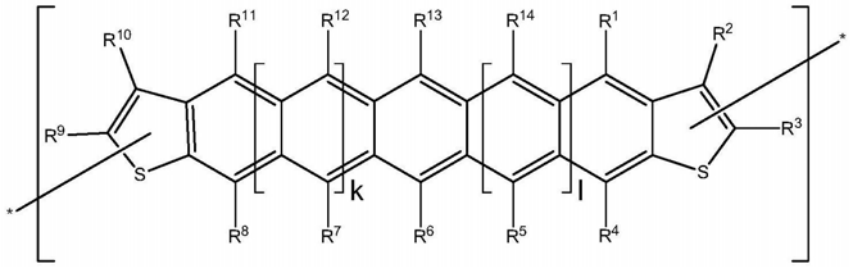
化合物(J)

[0082] 根据本发明的有机粘合剂还可以是芳基胺-芴共聚物或芳基胺-茚并芴共聚物(诸如WO 2007/131582详细描述的那些)或多环芳族烃共聚物半导体粘合剂。

[0083] 在本发明中使用的多环芳族烃共聚物(下文中称为PAHC)包含至少一种具有式(A)、(B)或(C)的多并苯单体单元与至少一种具有式(D)、(E)、(F)、(G)或(H)的单体单元的混合物：

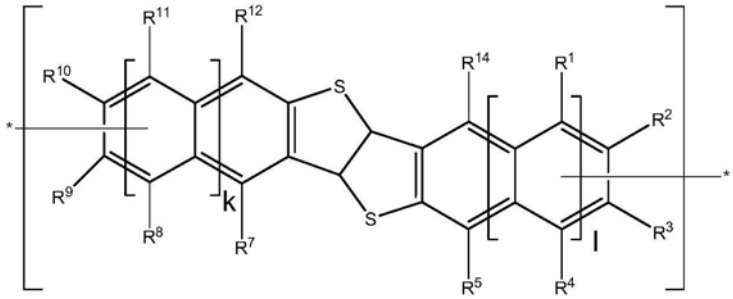


式(A)

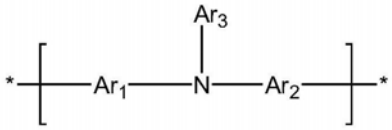


式(B)

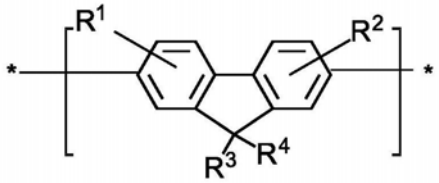
[0084]



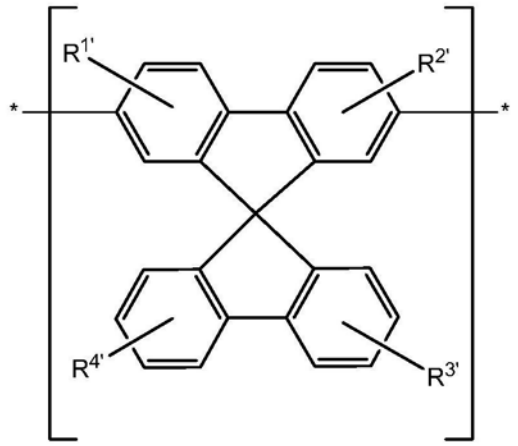
式(C)



式(D)

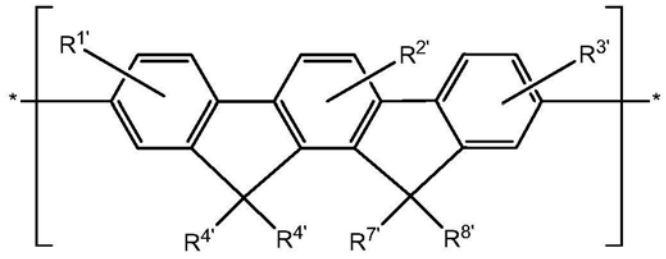


式(E)

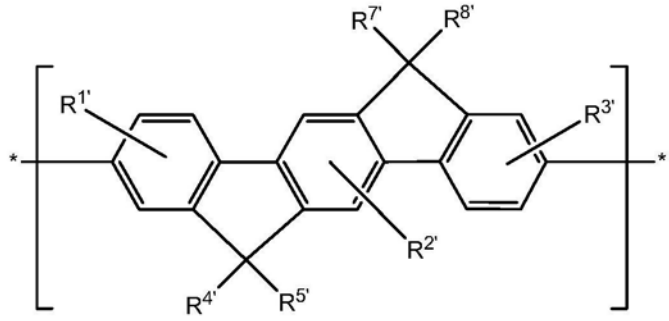


式(F)

[0085]



式(G)



式(H)

[0086] 其中，R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6、R^7、R^8、R^9、R^{10}、R^{11}、R^{12}、R^{13}和R^{14}中的每个可以相同或不同且独立地表示氢；支链的或无支链的、被取代的或未被取代的C_1-C_{40}烷基基团；支链的或无支链的、被取代的或未被取代的C_2-C_{40}烯基基团；支链的或无支链的、被取代的或未被取代的C_2-C_{40}炔基基团；任选被取代的C_3-C_{40}环烷基基团；任选被取代的C_6-C_{40}芳基基团；任选被取代的C_1-C_{40}杂环基基团；任选被取代的C_1-C_{40}杂芳基基团；任选被取代的C_1-C_{40}烷氧基基团；任选被取代的C_6-C_{40}芳氧基基团；任选被取代的C_7-C_{40}烷基芳氧基基团；任选被取代的C_2-C_{40}烷氧基羰基基团；任选被取代的C_7-C_{40}芳氧基羰基基团；氰基基团(-CN)；氨基甲酰基基团(-C(=O)$NR^{15}R^{16}$)；羰基基团(-C(=O)-R^{17})；羧基基团(-CO_2R^{18})；氰酸酯基团(-OCN)；异氰基基团(-NC)；异氰酸酯基团(-NCO)；硫代氰酸酯基团(-SCN)或硫代异氰酸酯基团(-NCS)；任选被取代的氨基基团；羟基基团；硝基基团；CF_3基团；卤素基团(Cl、Br、F、I)；-SR^{19}；-SO_3H；-SO_2R^{20}；-SF_5；任选被取代的硅烷基基团；由SiH_2R^{22}基团取代的C_2-C_{10}炔基基团，用$SiHR^{22}R^{23}$基团取代的C_2-C_{10}炔基，或用-Si(R^{22})$_x$(R^{23})$_y$(R^{24})$_z$基团取代的C_2-C_{10}炔基；

[0087] 其中每个R^{22}基团独立地选自由支链的或无支链的被取代的或未被取代的C_1-C_{10}烷基基团、支链的或无支链的被取代的或未被取代的C_2-C_{10}炔基基团、被取代的或未被取代的C_2-C_{20}环烷基基团、被取代的或未被取代的C_2-C_{10}烯基基团、以及被取代的或未被取代的C_6-C_{20}环烷基烯基基团组成的组；

[0088] 每个R^{23}基团独立地选自由支链或无支链的被取代的或未被取代的C_1-C_{10}烷基基团、支链的或无支链的被取代的或未被取代的C_2-C_{10}炔基基团、被取代的或未被取代的C_2-C_{10}烯基基团、被取代的或未被取代的C_2-C_{20}环烷基基团以及被取代的或未被取代的C_6-C_{20}环烷基亚烷基组成的组；

[0089] R^{24}独立地选自由氢、支链的或无支链的被取代的或未被取代的C_2-C_{10}炔基、被取代的或未被取代的C_2-C_{20}环烷基、被取代的或未被取代的C_6-C_{20}环烷基亚烷基、被取代的C_5-C_{20}芳基、被取代的或未被取代的C_6-C_{20}芳基亚烷基、乙酰基、被取代的或未被取代的在环中包含O、N、S和Se中的至少一个的C_3-C_{20}杂环组成的组；

[0090] 其中x＝1或2；y＝1或2；z＝0或1；且(x+y+z)＝3；

[0091] 其中R^{15}、R^{16}、R^{18}、R^{19}和R^{20}中的每个独立地表示H或任选被取代的、任选包含一个或多个杂原子的C_1-C_{40}碳基或烃基基团；

[0092] 其中R^{17}表示卤素原子、H或任选被取代的、任选包含一个或多个杂原子的C_1-C_{40}碳基或C_1-C_{40}烃基基团；

[0093] 其中，R^2与R^3和/或R^9与R^{10}的每对独立地可以交联桥接以形成C_4-C_{40}饱和或不饱和环，该饱和或不饱和环可以插入有氧原子、硫原子或式-N(R^{21})-所示的基团(其中R^{21}是氢原子或任选被取代的C_1-C_{40}烃基基团)、或者可以可选地被取代；并且其中多并苯骨架的碳原子的一个或多个可以可选地由选自N、P、As、O、S、Se和Te的杂原子所取代；

[0094] 其中位于多并苯的相邻环位上的取代基R^1-R^{14}的任何两个或更多个独立地可以一起可选地构成另外的C_4-C_{40}饱和或不饱和环(该环可选地被O、S或-N(R^{21})中断，其中R^{21}如上所限定)；或稠合到多并苯的芳香环体系；

[0095] 其中k和l独立地为0、1或2；

[0096] 其中R^1、R^2、R^3、R^4、R^8、R^9、R^{10}和R^{11}中的至少两个是由——*表示的至另一个具有式(A)、(B)、(C)、(D)、(E)、(F)、(G)或(H)的单体单元的键；并且，

[0097] 其中Ar_1、Ar_2和Ar_3可以相同或不同，如果在不同的重复单元中各自独立地表示任选被取代的C_{6-40}芳香族基团(单核或多核)，其中优选地Ar_1、Ar_2和Ar_3的至少一个用至少一个极性或极化基团取代；

[0098] 其中，每个$R^{1'}$、$R^{2'}$、$R^{3'}$、$R^{4'}$、$R^{5'}$、$R^{6'}$、$R^{7'}$、$R^{8'}$可以相同或不同，选自与R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6、R^7、R^8相同的组；并且对于单体基团(D)、(E)、(F)、(G)或(H)，——*表示至另一个具有式(A)、(B)、(C)、(D)、(E)、(F)、(G)或(H)的单体单元的键。

[0099] 优选地，k＝1＝0或1。

[0100] 优选地，k＝1且l＝1。

[0101] 优选地，x＝2且y＝1。

[0102] 优选地，在z＝0时，R^{22}和R^{23}一起包含(i)支链的或无支链的被取代的或未被取代的C_1-C_8烷基基团和(ii)支链的或无支链的被取代的或未被取代的C_2-C_8烯基基团的组合。

[0103] 优选地，R^{22}、R^{23}和R^{24}中的任一个可以可选地用卤素原子取代。

[0104] 本发明中使用的共聚物优选地具有300至100000、更优选1600至20000之间、更优选500至10000之间、甚至更优选450至5000之间的数均分子量(Mn)。

[0105] 优选地，本发明中使用的有机半导体配制剂包含小于10重量％，更优选小于5重量％，更优选小于1％的有机粘合剂。

[0106] 根据本发明所述的有机粘合剂优选具有大于$\mu=1x10^{-7}cm^2V^{-1}s^{-1}$、并且更优选$\mu=1x10^{-6}cm^2V^{-1}s^{-1}$且还更优选大于$\mu=1x10^{-3}cm^2V^{-1}s^{-1}$的电荷迁移率值。

[0107] 芳族烃溶剂

[0108] 本发明中使用的芳族烃溶剂优选选自由优选地含有至少一个6元芳香环的C_6-C_{18}芳族烃、和用1或2个卤素原子取代且优选含有至少一个6元芳香环的C_6-C_{18}芳族烃组成的组。优选地，卤素原子独立地选自氯或溴。

[0109] 优选地，本发明中使用的芳族烃溶剂选自由优选地含有至少一个6元芳香环的C_6-C_{10}芳族烃、以及用1个卤素原子取代且优选地含有至少一个6元芳香环的C_6-C_{10}芳族烃组成的组。优选地，所述卤素原子独立地选自氯或溴，最优选为溴。

[0110] 优选地，本发明中使用的芳族烃溶剂是优选地含有至少一个6元芳香环的C_9-C_{10}芳族烃。

[0111] 优选地，本发明中使用的芳族烃溶剂选自由萘满、均三甲苯、溴苯和溴均三甲苯组成的组。

[0112] 优选地，芳族烃具有≥150℃的沸点并且更优选≥200℃且≤250℃的沸点。

[0113] 另外的溶剂

[0114] 根据本发明的配制剂进一步包含至少一种选自由脂族烃;醇、多元醇、脂族酮、酯、胺、硫醇和它们的混合物组成的组的另外的溶剂。更优选地，另外的溶剂选自由脂族烃和醇组成的组。脂族烃优选地选自于C_4-C_{10}脂族烃，更优选直链C_6-C_9脂族烃。醇优选地选自于C_1-C_6醇，更优选C_2-C_4醇，更优选C_3-C_4仲醇。适合的且优选的溶剂包括例如正己烷、正辛烷、异丙醇或甲基乙基酮。

[0115] 优选地，另外的溶剂具有≤150℃且更优选≤100℃的沸点。优选地，脂族烃具有≤125℃且更优选≤90℃的沸点。

[0116] 当在基底上形成OSC层时，多晶小分子更不可溶的另外的溶剂的包含可以用来控制多晶小分子的晶体形态。

[0117] 特别地，另外的溶剂的沸点和/或表面张力可以用来产生均匀分布的结晶域。这具有产生具有高迁移率和电气性能的良好装置均匀性的晶体管的效果。

[0118] 半导体配制剂

[0119] 本发明的多溶剂OSC配制剂在它们沉积之后，惊奇地提供了在晶体管中与使用可比的单一溶剂配制剂产生的OSC层相比具有显著更佳性能的OSC层。合并有本发明的OSC层的晶体管装置与单一溶剂配制剂相比，迁移率的提高了150％至250％。另外，本发明的OTFT具有降低的阈值电压(Vth)。对于现有技术的单一溶剂层，Vth为约15～20V，与此相比，本发明的多溶剂配制剂具有0～10V的更加可取的值。

[0120] OSC在芳族烃和另外的溶剂中的溶解性

[0121] 多溶剂配制剂的芳族烃溶剂能够溶解至少0.5重量％的本发明的多晶小分子，更优选大于1％。

[0122] 另外的(辅助)溶剂优选地更不溶解所述多晶小分子并且典型地溶解小于0.2重量%的小分子OSC,更优选地小于0.1重量%,更优选小于0.05重量%。

[0123] 多溶剂配制剂的另外的溶剂优选溶解不超过0.1重量%的本发明的半导体粘合剂,更优选不大于0.05%。优选地,本发明的半导体粘合剂基本上不溶于另外的溶剂中。

[0124] 多溶剂体系的溶剂优选完全混溶,并且在与小分子OSC和半导体粘合剂混合时,形成稳定的均匀溶液。

[0125] 芳族烃溶剂:另外的溶剂的相对量

[0126] 多溶剂OSC配制剂的芳族烃溶剂优选以大于总溶剂共混物的体积的50%的体积百分比存在,并且更优选按体积计所述主溶剂占所述溶剂共混物的体积的≥60%,并且还更优选地占总溶剂共混物的体积的≥70%。

[0127] 在优选的实施方式,芳族烃溶剂是萘满,并且优选地在溶剂共混物中包含80%的溶剂(按体积计)。在这个实施方式中,另外的溶剂优选为庚烷。在这个实施方式中,庚烷优选地包括溶剂共混物的20体积%。芳族烃溶剂和另外的溶剂的一些例子(并非意在限制本发明)分别包括在表1和表2中。

[0128] 溶剂的相对沸点

[0129] 为了实现改善的涂覆性能以及改善的结晶小分子OSC的晶体形态,本发明的OSC配制剂的芳族烃溶剂优选具有≥150℃,且更优选沸点≥200℃并且≤250℃的沸点。

[0130] 本发明中使用的另外的溶剂优选具的≤125℃且更优选≤100℃的沸点。

[0131] 优选地,芳族烃溶剂与另外的溶剂的沸点的差大于50℃,优选大于70℃,更优选大于80℃,更优选大于100℃。

[0132] 本发明的溶剂的表面张力

[0133] 为了实现本发明的优选的基底(特别是聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚酰亚胺和SU8™(Microchem))的改善的润湿,另外的溶剂优选具有<30达因/cm且还更优选≤25达因/cm,更优选≤24达因/cm的表面张力。

[0134] 优选地,多溶剂共混物的表面张力小于35达因/cm,更优选小于32达因/cm。

[0135] 优选地,芳族烃溶剂与另外的溶剂的表面张力的差大于5达因/cm,更优选大于10达因/cm,更优选大于12达因/cm。

[0136] 在下表1和表2中列出了适合在本发明中使用的溶剂的一些例子。

[0137] 表1:芳族烃溶剂的实例

[0138]

主溶剂	沸点(℃)	表面张力(达因/cm)	1,4,8,11-四甲基,6,13-双-(三乙基硅烷基乙炔基)并五苯的溶解性	4-甲氧基聚三芳基胺均聚物的溶解性
萘满	208	35.5	0.6% w/v	<4% w/v
2-溴均三甲苯	225	33.0	1.4% w/v	<10% w/v
均三甲苯	165	28.8	~1% w/v	~1% w/v
溴苯	156	36.5	3.5% w/v	1% w/v

[0139] 表2:一些‘另外的’溶剂的实例

[0140]

辅助(次)溶剂	沸点	表面张力	1,4,8,11-四甲基,6,13-双-(三乙基硅烷基乙炔基)并五苯的溶解性	4-甲氧基聚三芳基胺均聚物的溶解性
正庚烷	98.4	20.0	< 0.1%	不溶
正辛烷	125	21.6	< 0.1%	不溶
环己烷	81	25.0	< 0.1%	不溶
丙-2-醇	82.5	23.7	不溶	不溶
甲基乙基酮(MEK)	79.0-80.5	24.6	不溶	不溶

[0141] 表3:多溶剂共混物的一些实例

[0142]

溶剂(%体积:体积)	表面张力(总) 达因/cm	表面张力分散性 达因/cm	表面张力极性 达因/cm

[0143]

萘满:正庚烷(80:20)	30.5	23.8	6.7
萘满:丙-2-醇(80:20)	28.3	20.8	7.5
萘满:四氢呋喃(80:20)	33.2	26.1	7.1

[0144] 一些优选的多溶剂配制剂包括:

[0145] (i)2重量%的的1,4,8,11-四甲基,6,13-双-(三乙基硅烷基乙炔基)并五苯和4-甲氧基聚三芳基胺均聚物以50:50的重量比溶解于按体积计为80:20的萘满:正庚烷中。

[0146] (ii)2重量%的1,4,8,11-四甲基,6,13-双-(三乙基硅烷基乙炔基)并五苯和4-甲氧基聚三芳基胺均聚物以50:50的重量比溶解于按体积计为70:30的萘满:正庚烷中。

[0147] (iii)2重量%的1,4,8,11-四甲基,6,13-双-(三乙基硅烷基乙炔基)并五苯和4-甲氧基聚三芳基胺均聚物以50:50的重量比溶解于按体积计为80:20的萘满:丙-2-醇中。

[0148] (iv)2重量%的1,4,8,11-四甲基,6,13-双-(三乙基硅烷基乙炔基)并五苯和4-甲氧基聚三芳基胺均聚物以50:50的重量比溶解于按体积计为70:30的萘满:丙-2-醇中。

[0149] (v)1.7重量%的1,4,8,11-四甲基,6,13-双-(三乙基硅烷基乙炔基)并五苯和4-甲氧基聚三芳基胺均聚物以25:75的重量比溶解于按体积计为70:30的萘满:正庚烷中。

[0150] (vi)1.7重量%的1,4,8,11-四甲基,6,13-双-(三乙基硅烷基乙炔基)并五苯和4-甲氧基聚三芳基胺均聚物以25:75的重量比溶解于按体积计为70:30的萘满:丙-2-醇中。

[0151] 有机半导体层

[0152] 可以将根据本发明的有机半导体配制剂沉积在各种基底上以形成有机半导体层。

[0153] 根据本发明的有机半导体层可以使用包括下列步骤的方法来制备:

[0154] (i)提供根据本发明的有机半导体配制剂;

[0155] (ii)将所述配制剂沉积在基底上;和

[0156] (iii)可选地去除溶剂以形成有机半导体层。

[0157] 有用的基底材料包括但不限于聚合物膜(诸如聚酰胺、聚碳酸酯、聚酰亚胺、聚酮、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN))以及无机基底(诸如二氧化硅、氧化铝、硅片和玻璃)。可以例如通过表面固有的化学官能度与化学试剂(诸如硅烷)的反应或将表面暴露至等离子体中来处理给定基底的表面,从而改变表面特性。

[0158] 在将有机半导体配制剂沉积在基底上之前,可以将配制剂与一种或多种另外的溶剂组合以促进沉积步骤。适合的溶剂包括但不限于苯甲醚、吗啉、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、萘烷和/或它们的混合物。

[0159] 根据本发明,还已经发现,有机半导性层配制剂中的固体含量的水平也是实现电子装置(诸如OFET)的改善的迁移率值的一个因素。

[0160] 配制剂的固体含量优选为0.1～10重量%,更优选0.5～5重量%。

[0161] 适合的传统的沉积方法包括但不限于旋涂、刮涂、卷对卷卷筒涂(卷对卷网涂,roll-to-roll web-coating)、和浸涂、以及印制工艺(如喷墨印制、丝网印制和胶版印制)。在一个理想的实施方式中,所得到的配制剂是可印制的配制剂,甚至更希望为可喷墨印制的配制剂。

[0162] 一旦配制剂沉积在基底的表面,即可以除去溶剂以形成有机半导体层。可以使用任何适合的方法来除去溶剂。例如,可以通过蒸发或干燥来除去溶剂。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。

[0163] 通常可以在任何适合的温度下蒸发溶剂。在一些方法中,在环境温度下蒸发溶剂。在其它方法中,在高于或低于环境温度的温度下来蒸发溶剂。例如,可以将支撑基底的台板(压盘,platen)加热至或冷却至高于或低于环境温度。在另外其它的优选方法中,可以在环境温度下蒸发部分或大部分的溶剂,并且可以在高于环境温度的温度下蒸发任何剩余的溶剂。在高于环境温度的温度下蒸发溶剂的方法中,蒸发可以在惰性气氛诸如氮气气氛下进行。

[0164] 可替换的,可以通过施用低压(即,在小于大气压力的压力下)来除去溶剂,诸如通过使用真空。在施用低压的过程中,可以在任何适合的温度(诸如上文描述的那些温度)下来除去溶剂。

[0165] 溶剂的除去速度能够影响所得到的半导体层。例如,如果除去过程太快,在结晶过程中可能产生半导体分子包装不良。半导体的分子包装不良可能有害于半导体层的电气性能。可以不受控制的方式(即,无时间限制)依靠溶剂自身来完全蒸发溶剂,或者可以控制条件以便控制蒸发速率。为了减少包装不良,可以通过覆盖沉积层来减缓蒸发速率的同时对溶剂进行蒸发。此种条件可以产生具有相对高结晶度的半导体层。

[0166] 在除去所需量的溶剂以形成半导体层之后,可以通过暴露于热或溶剂蒸汽中来对半导体层进行退火,即通过热退火或溶剂退火。

[0167] 电子装置

[0168] 本发明另外提供了包含根据本发明的有机半导体配制剂的电子装置。例如,可以

半导体层或膜的形式来使用该配制剂。此外，本发明优选提供了包含根据本发明的有机半导体层的电子装置。

[0169] 层或膜的厚度可以为0.2至20微米之间，优选0.5至10微米之间、0.5至5微米之间以及0.5至2微米之间。

[0170] 电子装置可以包括但不限于有机场效应晶体管(OFETS)、有机发光二极管(OLED)、光电探测器、有机光伏(OPV)电池、传感器、激光器、存储元件和逻辑电路。

[0171] 本发明的示例性电子装置可以通过在基底上溶液沉积上述有机半导体配制剂来制造。

附图说明

[0172] 优选的有机电子装置是包含下列组件的OTFT：

[0173] -任选的基底(A)；

[0174] -栅电极(B)

[0175] -介电层(C)(该介电层(C)可以可选地被交联)

[0176] -源和漏电极(E和F)

[0177] -OSC层(D)

[0178] -任选的钝化层(G)

[0179] 图1描绘了根据本发明的一种底栅(BG)、底部接触(BC)OTFT装置。

[0180] 图2为顶部接触/底栅OTFT的代表

[0181] 图3为底部接触/底栅OTFT的代表

[0182] 图4为顶部接触/顶栅OTFT的代表

[0183] 图5为底部接触/顶栅OTFT的代表

[0184] 图6为实施例1装置1的多溶剂OSC配制剂的传递特性

[0185] 图7为实施例1装置1的多溶剂OSC配制剂的输出特性

[0186] 图8为混合溶剂配制剂的交叉极化光学显微镜照片，其表明存在跨越源电极和漏电极均匀分布的大结晶域。其具有产生跨越基底的晶体管之间具有高迁移率和良好装置均匀性的电气性能(迁移率值的低标准偏差)的晶体管的效果。

[0187] 图9为单溶剂配制剂(现有技术)的交叉极化光学显微镜照片，其表明在OSC层中存在大得多的、非均匀的结晶域，在结晶域内具有‘裂纹’。这些TFT的特性提供的迁移率约为图8中存在的本发明的工作例的33％，并且跨越基底具有较差的均匀性。

具体实施方式

[0188] 术语和定义

[0189] 在整个本说明书中，词语“包含(comprise)”和“含有(contain)”是指包括但不限于(并且不)排除其它组分。

[0190] 术语“聚合物”包括均聚物和共聚物、交替或嵌段共聚物。

[0191] 除非另有说明或除非测试条件另有指示，如本文中使用的，聚合材料(包括单体和大分子材料)的“分子量”是指数均分子量。

[0192] “聚合物”是指通过聚合和/或交联一种或多种单体、大分子单体和/或低聚物形成

的并且具有两个或更多个重复单元的材料。

[0193] 如本文中使用的术语“烷基”基团是指直链或支链的饱和的单价烃基，其具有所指明的碳原子数。通过非限制性的例子，适合的烷基基团包括甲基、乙基、丙基、正丁基、叔丁基、异丁基和十二烷基。

[0194] 如本文中使用的术语“烷氧基”基团包括但不限于甲氧基、乙氧基、2-甲氧基乙氧基、叔丁氧基等。

[0195] 如本文中使用的术语“氨基”基团包括但不限于二甲基氨基、甲基氨基、甲基苯基氨基、苯基氨基等。

[0196] 术语“碳基(carbyl)”是指包括至少一个碳原子而无其它任何非碳原子(-C≡C)或可选地结合有至少一个非碳原子诸如N、O、S、P、Sl、Se、As、Te或Ge(例如羰基等)的任何单价或多价有机基团部分。

[0197] 术语“烃”基团是指额外地含有一个或多个H原子并且可选地含有一个或多个杂原子的碳基基团。

[0198] 包含3个或更多个碳原子的碳基或烃基基团可以是直链、支链和/或环状的，包括螺环和/或稠环。

[0199] 优选的碳基或烃基基团包括烷基、烷氧基、烷基羰基、烷基羰氧基、烷氧基羰氧基(它们中的每个均可选地被取代且具有1～40、优选1～18个碳原子)，以及任选被取代的具有6～40、优选6～18个碳原子的芳基、芳基衍生物或芳氧基，以及烷基芳氧基、芳基羰基、芳氧基羰基、芳基羰氧基和芳氧基羰氧基(它们中的每个是任选被取代的并且具有7～40、更优选7～25个碳原子)。

[0200] 碳基或烃基基团可以是饱和的或不饱和的无环基团、或者饱和的或不饱和的环基。优选不饱和的无环基或环基，尤其是烯基或炔基基团(特别是乙炔基)。

[0201] 在本发明的多并苯中，在R_1-R_{14}等的所述C_1-C_{40}碳基或烃基上的任选的取代基优选选自：硅烷基、磺基、磺酰基、甲酰基、氨基、亚氨基、次氮基、巯基、氰基、硝基、卤素、C_{1-4}烷基、C_{6-12}芳基、C_{1-4}烷氧基、羟基和/或它们所有化学上可能的组合。这些任选的取代基中，更优选的是硅烷基和C_{6-12}芳基，且最优选的是硅烷基。

[0202] “被取代的烷基基团”是指在其上具有一个或多个取代基的烷基基团，其中一个或多个取代基中的每个包含单价部分，该单价部分含有除了单独的碳和氢以外的一个或多个原子(例如卤素如F)或与碳原子的组合(例如氰基)和/或与氢原子的组合(例如羟基基团或羧酸基团)。

[0203] “烯基基团”是指为烯基基团的单价基团，其是具有至少一个碳-碳双键的烃。烯基可以是直链、支链、环状或它们的组合并且通常含有2至30个碳原子。在一些实施方式中，烯基含有2至20、2至14、2至10、4至10、4至8、2至8、2至6或2至4个碳原子。示例性的烯基基团包括但不限于乙烯基、丙烯基和丁烯基。

[0204] “被取代的烯基基团”是指在其上具有(i)一个或多个C-C双键、和(ii)一个或多个取代基的烯基，其中一个或多个取代基的每个包含单价部分，单价部分含有除了单独的碳和氢以外的一个或多个原子(例如卤素如F)或与碳原子的组合(例如氰基基团)和/或与氢原子的组合(例如羟基基团或羧酸基团)。

[0205] “炔基基团”是指为炔烃基团的单价基团，其具有至少一个碳-碳三键的烃。炔基可

以是直链、支链、环状或它们的组合并且通常含有2至30个碳原子。在一些实施方式中，炔基含有2至20、2至14、2至10、4至10、4至8、2至8、2至6或2至4个碳原子。示例性的炔基基团包括但不限于乙炔基、丙炔基或丁炔基。

[0206] “被取代的炔基基团”是指在其上具有(i)一个或多个C-C三键、和(ii)一个或多个取代基的炔基基团，其中一个或多个取代基中的每个包含单价部分，该单价部分含有除了单独的碳和氢以外的一个或多个原子(例如卤素如F)或与碳原子的组合(例如氰基)和/或与氢原子的组合(例如羟基基团或羧酸基团或硅烷基基团)。

[0207] “环烷基基团”是指在环结构中由3个或多个碳原子组成的环结构基团的单价基团(即在环结构中仅具有碳原子并且该环结构的碳原子之一为根部)。

[0208] “被取代的环烷基基团”是指在其上具有一个或多个取代基的环烷基基团，其中一个或多个取代基中的每个包含单价部分，该单价部分含有一个或多个原子(例如，卤素如F、烷基基团、氰基基团、羟基基团或羧酸基团)。

[0209] “环烷基亚烷基基团”是指在环结构中由3个或更多个碳原子组成的环结构的单价基团即，在环中仅存在碳原子)，其中环结构连接至无环烷基基团(通常，1～3个碳原子，更通常，1个碳原子)并且无环烷基基团的碳原子之一为根部。“被取代的环烷基亚烷基基团”是指在其上具有一个或多个取代基的环烷基亚烷基基团，其中一个或多个取代基中的每个包含含有一个或多个原子(例如，卤素如F、烷基基团、氰基基团、羟基基团或羧酸基团)的单价部分。

[0210] “芳基基团”是指为芳香族碳环化合物的根部的单价基团。芳基可以具有一个芳香环或可以包括多达5个连接至或稠合至芳香环的碳环结构。其它的环结构可以是芳香族的、非芳香族的或它们的组合。优选的芳基基团的实例包括但不限于苯基、2-甲苯基、3-甲苯基、4-甲苯基、联苯基、4-苯氧基苯基、4-氟苯基、3-甲氧羰基苯基、4-甲氧羰基苯基、三联苯基、蒽基、萘基、苊基、蒽醌基、菲基、蒽基、芘基、芴基、和芴基。

[0211] “被取代的芳基基团”是指在环结构上具有一个或多个取代基的芳基基团，其中一个或多个取代基中的每个包含含有一个或多个原子(例如，卤素如F、烷基基团、氰基基团、羟基基团或羧酸基团)的单价部分。

[0212] “芳基亚烷基基团”是指在环结构中由6～10个碳原子组成的芳香环结构(即，在环结构中仅具有碳原子)的单价基团，其中芳香环结构连接至无环烷基基团，该无环烷基基团具有一个或多个碳原子(通常为1至3个碳原子，更通常为1个碳原子)并且无环烷基基团的碳原子之一为根部。

[0213] “被取代的芳基亚烷基基团”是指在其上具有一个或多个取代基的芳基亚烷基基团，其中一个或多个取代基中的每个包含含有一个或多个原子(例如，卤素如F、烷基基团、氰基基团、羟基基团或羧酸基团)的单价部分。

[0214] “乙酰基基团”是指具有式-C(O)CH_3的单价基团。

[0215] “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的、部分饱和的或不饱和的环结构。

[0216] “被取代的杂环”是指具有键合至环结构的一个或多个成员上的一个或多个取代基的杂环，其中一个或多个取代基中的每个包含含有一个或多个原子(例如，卤素如F、烷基基团、氰基基团、羟基基团或羧酸基团)的单价部分。

[0217] “碳环”是指在环结构中仅包含碳的饱和的、部分饱和的或不饱和的环结构。

[0218] “被取代的碳环”是指具有键合至环结构的一个或多个成员的一个或多个取代基的碳环，其中一个或多个取代基中的每个包含含有一个或多个原子(例如，卤素如F、烷基基团、氰基基团、羟基基团或羧酸基团)的单价部分。

[0219] “醚基基团”是指-R_a-O-R_b基团，其中R_a是支链的或无支链的亚烷基、亚芳基、烷基亚芳基或芳基亚烷基烃，并且R_b是支链的或无支链的烷基、芳基、烷基芳基或芳基烷基烃。

[0220] “被取代的醚基基团”是指在其上具有一个或多个取代基的醚基基团，其中一个或多个取代基中的每个均包含单价部分，该单价部分含有除了单独的碳和氢以外的一个或多个原子(例如，卤素如F)或与碳原子的组合(例如，氰基基团)和/或与氢的组合(例如，羟基基团或羧酸基团)。

[0221] 除非另有定义，“取代基”或“任选的取代基”优选选自由卤素(I、Br、Cl、F)、CN、NO_2、NH_2、-COOH和OH组成的组。

[0222] 小分子有机半导体是指离散的单体的、非聚合化合物结晶有机半导体。

[0223] 除非另有说明，固体的百分比是重量百分比，液体的比率的百分比(例如，在溶剂混合物中)是体积百分比。

[0224] 表面张力的值是通过悬滴技术使用电脑控制的测角仪(例如来自Dataphysics Instruments GmbH的OCA-15)来测量的。将一滴OSC配制剂(已知密度的)由针悬浮在空气中，并且由产生的液滴的轮廓，所述软件使用F.K.Hansen et al.,Journal of Colloid and Interface Science,141,(1991),pp1-9中描述的Young-Laplace方程计算表面张力。通过OSC配制剂在不混溶液体(如已知密度和表面张力的全氟烷烃)中的悬滴的附加界面张力测量并且根据D.K.Owens et al.,Journal of Applied Polymer Science,13,(1969),pp1741-1747中描述的Owens-Wendt方法外推两个分量，可以将表面张力分解成极性分量和分散分量这两个分量。

[0225] OSC化合物在配制剂中的总浓度优选为0.1至10重量％，更优选0.5至5重量％且还更优选0.5至3.0重量％。

[0226] 在制备OTFT的过程中，将OSC层沉积在基底上，随后将溶剂与可能存在的任何挥发性添加剂一起除去。优选通过本文中描述的且为本领域技术人员众所周知的涂覆技术由所多溶剂配制剂来沉积OSC层。

[0227] 基底可以是适合用于制备有机电子装置的任何基底，例如玻璃、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)或聚酰亚胺。

[0228] 在制备底栅OTFT的情况下，待使用多溶剂配制剂涂覆的表面是栅极绝缘层材料或有机栅极绝缘层(OGI)。OGI可以是可交联的材料(如由Microchem Corp提供的SU8)或UV可固化的OGI(如本文以及专利WO2010/136385中描述的那些)。

[0229] 溶剂和任何挥发性添加剂的去除优选通过蒸发来实现，例如，通过将沉积层暴露于高温和/或低压下，优选60至150℃。

[0230] OSC层的厚度优选为10nm至5微米，更优选为50nm至2微米，甚至更优选50nm至800nm。

[0231] 配制剂的固体含量通常表示如下：

[0232] $$固体含量(\%)=\frac{a+b}{a+b+c+d}\ x\ 100-\ 方程式\ 1$$

[0233] 其中:a＝多晶小分子OSC的质量,b＝半导体粘合剂的质量,c＝芳族烃溶剂1的质量,d＝另外的溶剂2的质量。

[0234] 对于三组分溶剂配制剂,固体含量可以表示为:

[0235] $$固体含量(\%)=\frac{a+b}{a+b+c+d+e}\ x\ 100-\ 方程式\ 2$$

[0236] 其中:a＝多晶小分子OSC的质量,b＝半导体粘合剂的质量,c＝芳族烃溶剂1的质量,d＝另外的溶剂2的质量且e＝另外的溶剂3的质量。

[0237] 合适的常规沉积方法包括但不限于旋涂、刮刀涂覆、卷对卷卷筒涂、和浸涂、以及印制工艺(如喷墨印制、喷雾喷印、丝网印制和胶版印制)。在一个满意的实施方式中,所产生的配制剂是可印制的配制剂,甚至更希望是可喷墨印制的配制剂。

[0238] 在分别为W≤20000微米和L≤50微米的晶体管尺寸下,根据本发明的有机半导体层优选具有至少2.0$cm^2V^{-1}s^{-1}$的电荷迁移率值、优选为2至5.0$cm^2V^{-1}s^{-1}$之间、更优选为4至10.0$cm^2V^{-1}s^{-1}$的电荷迁移率值。半导体层的电荷迁移率值可以使用本领域技术人员公知的任何标准方法来测量,如J.Appl.Phys.,1994,卷75,第7954页和WO 2005/055248中公开的技术,优选为WO 2005/055248中描述的那些技术。

[0239] OTFT制造方法

[0240] 通过阴影掩模由热蒸发法或者通过光刻法将基底(玻璃或聚合物基底如PEN)图案化有Au源漏电极(在沉积Au之前在基底上沉积Cr或Ti的粘附层)。可以可选地使用O_2等离子体清洗工艺来清洗Au电极。然后通过旋涂施加多溶剂有机半导体配制剂的溶液(使用溶液淹没样品,然后将基底在500rpm下旋转5秒,再在1500rpm下旋转1分钟)。然后在空气中在热台上干燥涂覆的基底。然后通过旋涂将介电材料(例如3wt％溶解于全氟溶剂FC-43™中的Teflon-AF 1600™(Sigma-Aldrich cat#469610))施加在所述基底上(淹没样品,然后在500rpm下旋转5秒,再在1500rpm下旋转30秒)。然后将基底在空气中在热台上干燥。然后,通过阴影掩模经由蒸发在沟道区域上限定栅电极(Au)。

[0241] 通过将配制剂放置在连接至Keithley SCS 4200半导体分析仪的半自动探针台上来表征配制剂的OTFT的迁移率。将源漏电压设定为-2V并且栅极电压从+20V至-40V扫描。测量漏电流并且由跨导来计算迁移率。

[0242] 在线性区,当$|V_G|>|V_{DS}|$时,源-漏电流随V_G线性变化。因此,可以通过方程式3给出的I_{DS}对V_G的梯度(S)来计算场效应迁移率(μ)(其中C_i为每单位面积的电容,W为沟道宽度且L为沟道长度):

[0243] $$S=\frac{\mu W C_i V_{DS}}{L}\qquad 方程式3$$

[0244] 在饱和区,通过查找$I_{DS}^{1/2}$对V_G的斜率并求解迁移率来确定迁移率(方程式4):

[0245] $$I_{DS}\approx\frac{W C_i \mu (V_{GS}-V_T)^2}{2L}\qquad 方程式4$$

[0246] 现在将通过参照下列实施例来更加详细的描述本发明,这些实施例仅意在说明且不限制本发明的范围。

[0247] 根据本发明的多并苯化合物可以通过本领域技术人员公知常识内的任何已知的方法来合成。在优选的实施方式中，可以采用US 2003/0116755A、US 3,557,233、US 6,690,029、WO 2007/078993、WO 2008/128618和Organic Letters,2004,卷6,编号10,第1609-1612页公开的方法来合成根据本发明的多并苯化合物。

[0248] 本发明的实施例

[0249] 本发明的下列实施例仅是示例性的并且不应当被视为限制本发明的范围。

[0250] 实施例1

[0251] 使用在80萘满:20庚烷(按体积计)中包含总固体负荷为2.1wt％的50:50的1,4,8,11-四甲基,6,13-双(三乙基硅烷基乙炔基)并五苯:4-甲氧基聚三芳基胺粘合剂的共混物的配制剂来制备顶栅、底部接触OTFT阵列。

[0252] 配制剂和OTFT的制备

[0253] 根据PCT/GB2012/051213中描述的方法来合成4-甲氧基-PTAA均聚物。所产生的4-甲氧基聚三芳基胺聚合物具有～1315道尔顿的Mn和～5的N_{av}。

[0254] 通过以2.1％的总固体负荷将4-甲氧基聚三芳基胺粘合剂(50mg)和1,4,8,11-四甲基,6,13-双(三乙基硅烷基乙炔基)并五苯(50mg)(50:50重量比)完全溶解于1,2,3,4-四氢萘(萘满,4.0ml)和正庚烷(1.0ml)中来制备实施例1的多溶剂配制剂。将该配制剂旋涂(500rpm进行5s,然后2000rpm进行20s)在图案化有Au源/漏电极的PEN上(使用10mM处于异丙醇的五氟苯硫酚溶液处理过的50nm厚的Au)。在100℃下将所产生的OSC层加热60秒并且随后冷却。将氟聚合物电介质Cytop™(Asahi Chemical Co.)旋涂在所述OSC层的顶部(500rpm进行5s,然后1500rpm进行20s)。最后,通过阴影掩模热蒸发50nm厚的Al栅电极并且对所产生的OTF阵列进行表征,并且将获得的结构汇总于表1中。

[0255] OTFT结果:实施例1

[0256] 表1

[0257]

装置号	沟道宽度 (微米, μm)	沟道长度 (微米, μm)	迁移率 ($cm^2V^{-1}s^{-1}$)	阈值电压, Vth (V)
1	500	10	5.7	6.8
2	1000	15	5.4	7.4
3	1500	30	5.3	7.2

[0258] 比较例A

[0259] 使用在100％萘满中以2wt％固体包含50:50的1,4,8,11-四甲基,6,13-双(三乙基硅烷基乙炔基)并五苯:4-甲氧基聚三芳基胺粘合剂的共混物的配制剂来制备顶栅、底部接触OTFT阵列。

[0260] 根据PCT/GB2012/051213中描述的方法来合成4-甲氧基-PTAA均聚物。所产生的4-甲氧基聚三芳基胺聚合物具有～2400道尔顿的Mn和～9的N_{av}。

[0261] 配制剂A

[0262] 通过以2％总固体将4-甲氧基聚三芳基胺和1,4,8,11-四甲基-6,13-双(三乙基硅烷基乙炔基)并五苯(50:50重量比)溶解于萘满中来制备单溶剂OSC配制剂。将所产生的配制剂旋涂(500rpm进行5s,然后1500rpm进行60s)在图案化的Au源/漏电极上(使用10mM处于

异丙醇中的五氟苯硫酚溶液处理过的50nm厚的Au)。将氟聚合物电介质Cytop™(Asahi Chemical Co.)旋涂在OSC层的顶部(500rpm进行5s,然后1500rpm进行20s)。最后通过阴影掩模蒸发来沉积Au栅电极并且对TFT阵列进行表征,如表A所述。

[0263] OTFT结果:表A

[0264]

装置号	沟道宽度 (微米,μm)	沟道长度 (微米,μm)	迁移率 ($cm^2 \cdot V^{-1}s^{-1}$))
1	15000	10	2.3
2	15000	30	3.0
3	15000	100	2.2

[0265] 实施例2

[0266] 使用在80:20萘满:庚烷(按体积计)以1.7wt%固体含量包含70:30的PAHC无规共聚物、TIPS并五苯:9,9-二辛基芴共聚物:1,4,8,11-四甲基-6,13-双(三乙基硅烷基乙炔基)并五苯的共混物的配制剂来制备顶栅、Corbino OTFT阵列。

[0267] 配制剂和OTFT的制备

[0268] 根据PCT/GB2013/050458中描述的方法来合成TIPS并五苯:9,9-二辛基芴共聚物粘合剂。所产生的TIPS并五苯:9,9-二辛基芴共聚物(75%二辛基芴:25%TIPS并五苯)具有~8190道尔顿的Mn和~18的N_{av}。

[0269] 通过将共聚物和多晶小分子以1.7%总固体含量完全溶解于萘满(4.0ml)和正庚烷(1.0ml)中,以制备包含TIPS并五苯:二辛基芴粘合剂(60.0mg)和1,4,8,11-四甲基-6,13-双(三乙基硅烷基乙炔基)并五苯(25mg)(70:30重量比)的多溶剂配制剂。

[0270] 在CPI可印制电子中心(UK)制造Corbino装置。然后对所产生的OTFT进行表征并且获得了表2中汇总的结果。

[0271] 表2

[0272]

装置号	沟道宽度 (微米,μm)	沟道长度 (微米,μm)	迁移率 ($cm^2 \cdot V^{-1} s^{-1}$)	迁移率的标准偏差 (%)	测试装置的次数	阈值电压, Vth (V)
1	1115	5	2.3	15	20	1.0
2	1100	10	2.8	11	20	1.2
3	1068	20	3.1	20	16	1.4
9	1005	40	4.0	16	20	2.0

[0273] 实施例3

[0274] 在底栅、底部接触OTFT中使用在80:20溴苯:庚烷(按体积计)中以1.05wt%固体含量包含1,4,8,11-四甲基,6,13-双(三乙基硅烷基乙炔基)并五苯:4-甲氧基聚三芳基胺粘合剂的2:1共混物的配制剂。

[0275] 配制剂和OTFT的制备

[0276] 根据PCT/GB2012/051213中描述的方法来合成4-甲氧基-PTAA均聚物。所产生的4-甲氧基聚三芳基胺聚合物具有~1315道尔顿的Mn和~5的Nav。

[0277] 通过以1.05%的总固体含量完全溶解于溴苯(4.0ml)和正庚烷(1.0ml)中来制备

包含4-甲氧基聚三芳基胺粘合剂(17.5mg)和1,4,8,11-四甲基,6,13-双(三乙基硅烷基乙炔基)并五苯(35mg)(1:2重量比)的多溶剂配制剂。将该配制剂旋涂(2000rpm进行60s)在15mm方形图案化的硅片基底(获自于Fraunhofer IPMS)上;栅电极是N-掺杂的硅,具有230nm厚的氧化物作为栅极绝缘层。通过在丙酮中浸泡和漂洗来除去光致抗蚀剂的保护层。将基底在氧等离子体(250W)中放置5分钟。然后使用25mM苯乙基三氯硅烷的甲苯溶液处理该基底,随后使用10mM五氟苯硫酚来处理基底。在旋涂多溶剂配制剂之后,在100℃下在热板上将该基底干燥1分钟。然后通过旋涂(1500rpm进行20s)使用氟聚合物Cytop™(Asahi Chemical Co.)来封装装置,并且在设定为100℃的热板上烘焙60s。然后对产生的OTFT进行表征并且获得了汇总于表3中的结果。

[0278] 表3

[0279]

装置号	沟道宽度 (微米,μm)	沟道长度 (微米,μm)	迁移率 ($cm^2 \cdot V^{-1}s^{-1}$)
2	2000	5	2.0
3	2000	10	1.9

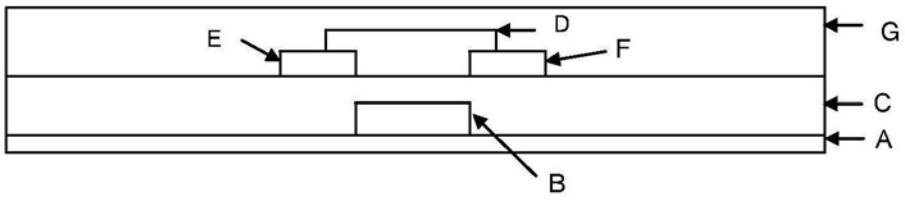


图1

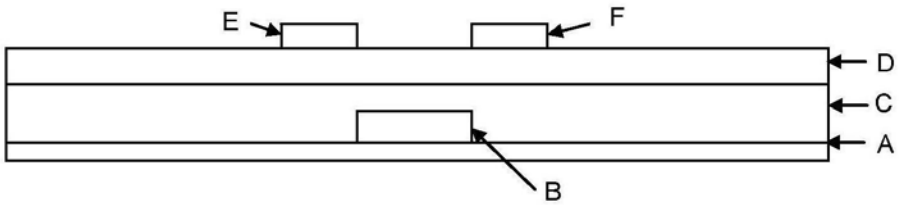


图2

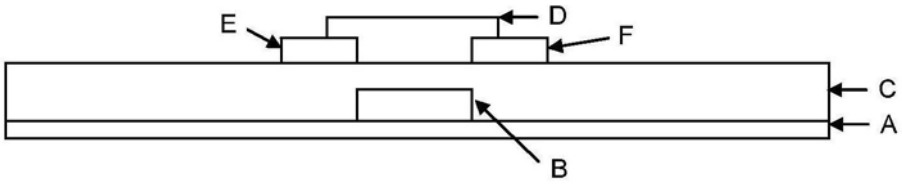


图3

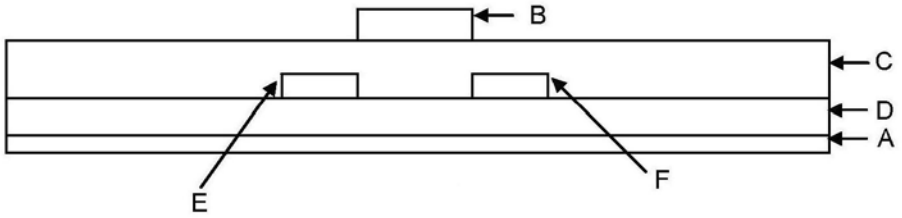


图4

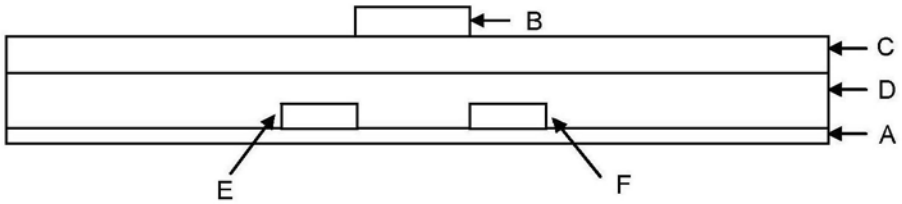


图5

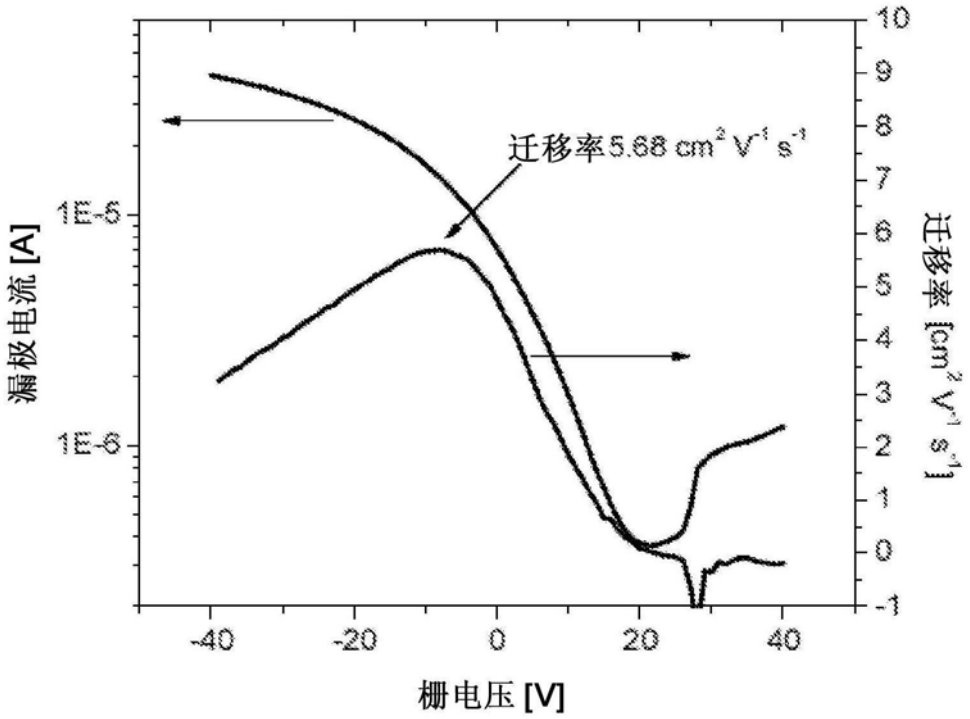

迁移率5.68 cm² V⁻¹ s⁻¹
漏极电流 [A]
1E-6
1E-6
迁移率 [cm² V⁻¹ s⁻¹]
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
-1
-40
-20
0
20
40
栅电压 [V]

图6

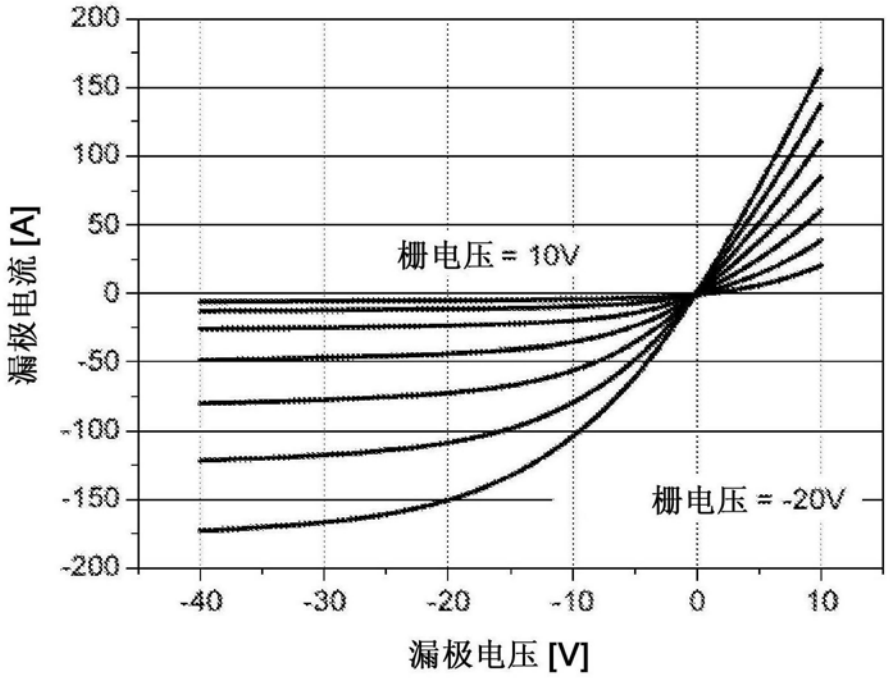
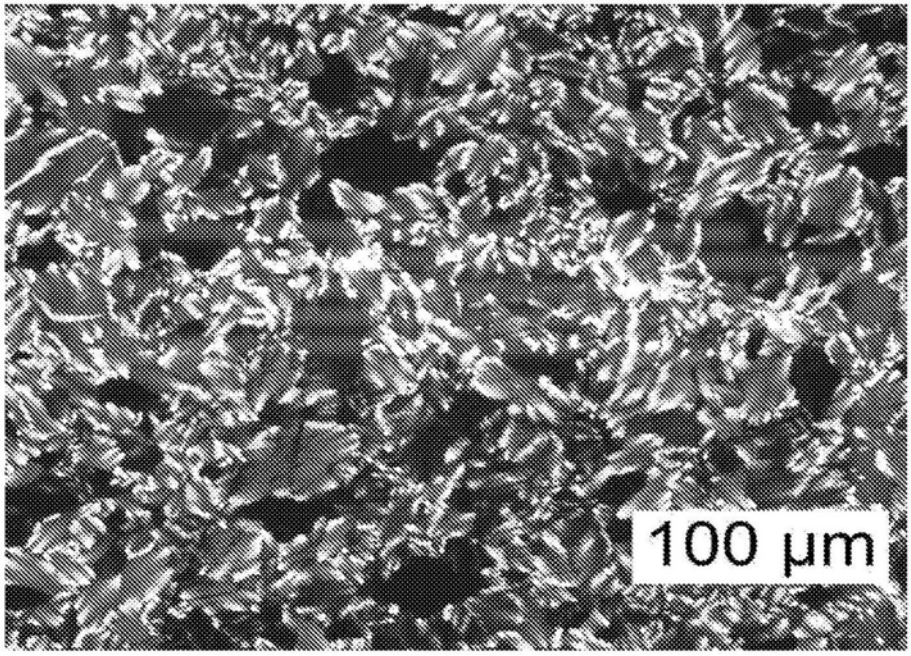
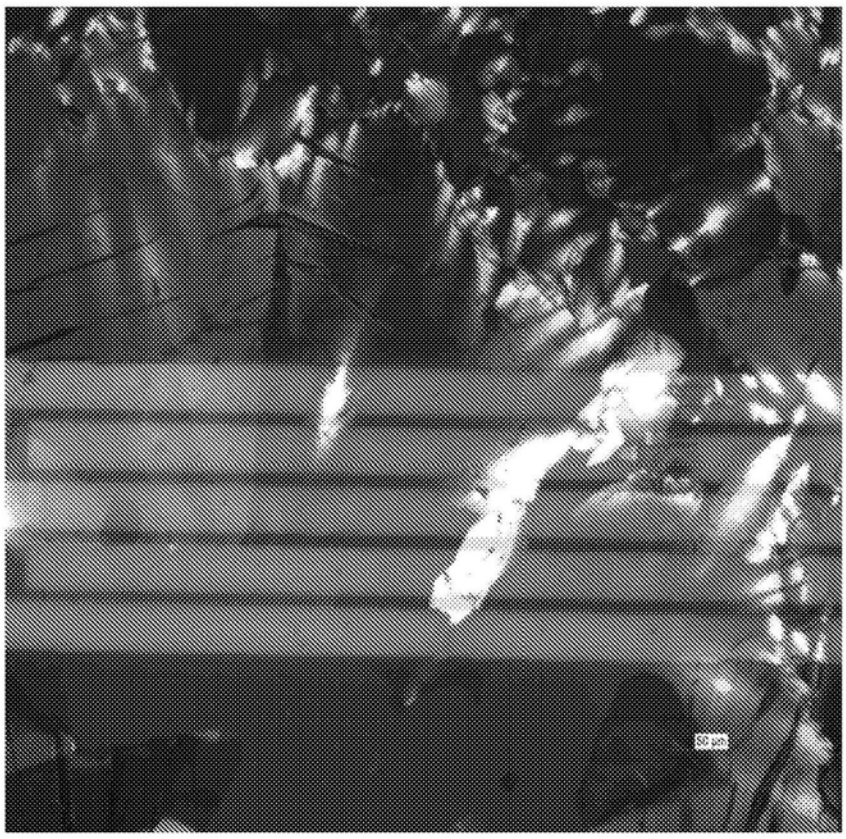

漏极电流 [A]
200
150
100
50
0
-50
-100
-150
-200
栅电压 = 10V
栅电压 = -20V
-40
-30
-20
-10
0
10
漏极电压 [V]

图7



1.05 重量 % 固体 : 溴苯 - 庚烷 (80:20)

图8



1.05 重量 % 固体 :100% 溴苯

图9