



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103415517 B

(45) 授权公告日 2016. 05. 25

(21) 申请号 201280012349. 6

(22) 申请日 2012. 01. 10

(30) 优先权数据

61/431, 067 2011. 01. 10 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 09. 09

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2012/050121 2012. 01. 10

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/095790 EN 2012. 07. 19

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 T·格斯纳 H·赖歇尔特

N·兰格尔 A·施温德

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 刘金辉

(51) Int. Cl.

C07D 471/06(2006. 01)

H01L 51/30(2006. 01)

H01L 51/54(2006. 01)

审查员 张建宏

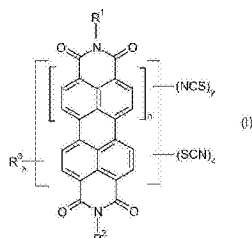
权利要求书2页 说明书24页 附图3页

(54) 发明名称

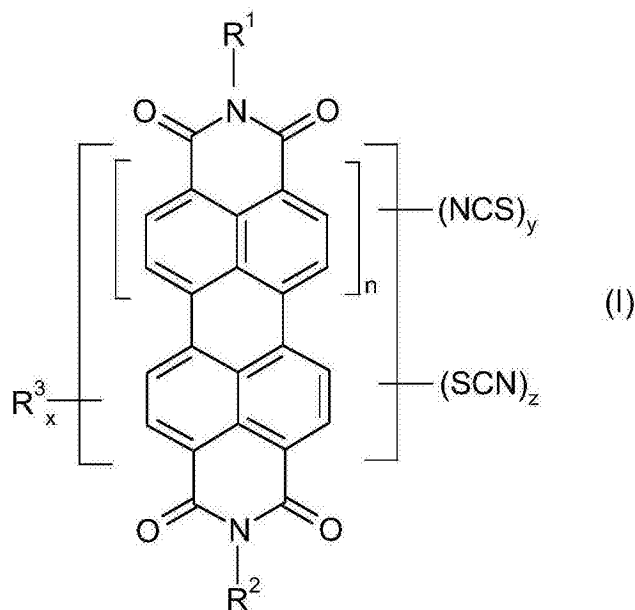
氰硫基或异氰硫基取代的萘二酰亚胺和萘嵌苯二酰亚胺化合物及其作为 N- 型半导体的用途

(57) 摘要

本发明涉及式(I) 的氰硫基或异氰硫基取代的萘二酰亚胺和萘嵌苯二酰亚胺化合物, 这些化合物作为 n- 型半导体的用途, 制备这些化合物的方法, 以及引入这些化合物的各种组合物、复合材料和装置。



1. 式I的化合物：



其中

R^1 和 R^2 在每种情况下独立地选自 C_{1-30} 卤代烷基；

R^3 独立地选自卤素、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-C(O)O(C_{1-14} \text{烷基})$ 、 $-C(O)O(C_{6-14} \text{芳基})$ 、 $-CHO$ 、 C_{1-14} 烷基磺酰、 C_{6-14} 芳基磺酰、磺酰 C_{1-14} 烷基酯基或磺酰 C_{6-14} 芳基酯基、 $-CONH_2$ 、 $-CONH(C_{1-14} \text{烷基})$ 、 $-CONH(C_{6-14} \text{芳基})$ 、 $-CON(C_{1-14} \text{烷基})_2$ 、 $-CON(C_{1-14} \text{烷基})(C_{6-14} \text{芳基})$ 、 $-CON(C_{6-14} \text{芳基})_2$ 、 $-C(O)H$ 、 C_{1-14} 烷氧基、 C_{1-14} 烷硫基、 C_{6-14} 芳氧基、 C_{6-14} 芳硫基、 C_{1-14} 烷基、3-14元的环杂烷基、 C_{6-20} 芳基以及5-20元的杂芳基；和

n 是0；

x 是0、1、2、3或4；

如果 z 是0，则 y 是1、2、3或4，且如果 $z > 0$ ，则 y 是0、1、2、3或4；

如果 y 是0，则 z 是1、2、3或4，且如果 $y > 0$ ，则 z 是0、1、2、3或4。

2. 权利要求1的化合物，其中 R^1 和 R^2 在每种情况下是选自 C_{1-12} 卤代烷基。

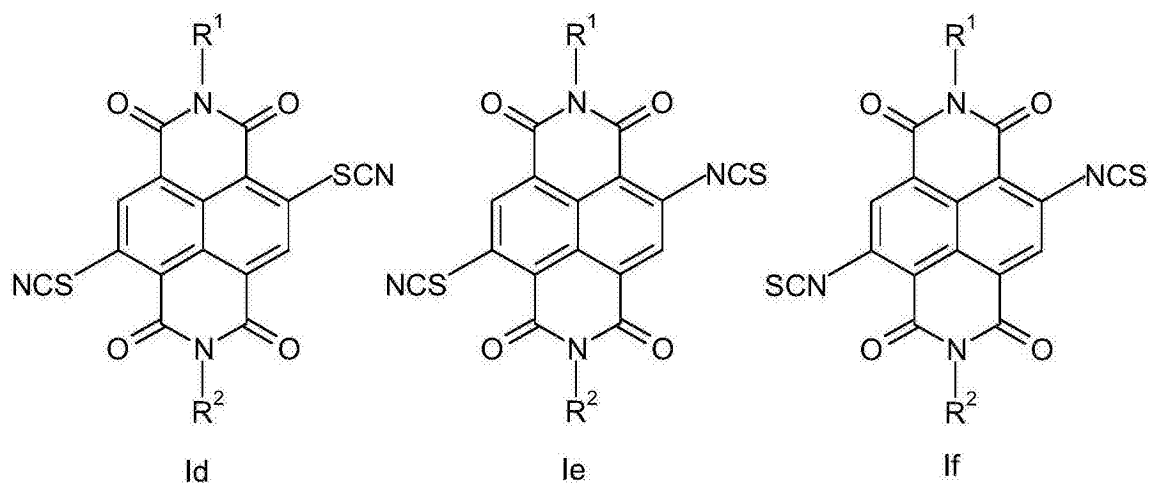
3. 权利要求1的化合物，其中 R^1 和 R^2 是选自 C_{1-12} 氟烷基。

4. 权利要求1的化合物，其中 $x=0$ ， $y=0$ ，并且 $z=2$ 。

5. 权利要求1的化合物，其中 $x=0$ ， $y=1$ ，并且 $z=1$ 。

6. 权利要求1的化合物，其中 $x=0$ ， $y=2$ ，并且 $z=0$ 。

7. 权利要求1的化合物，其中化合物具有下式：



其中 R^1 和 R^2 如权利要求1中所定义。

8. 一种薄膜半导体,其含有如权利要求1-7中任一项所述的一种或多种化合物。
9. 一种场效应晶体管装置,其含有如权利要求8所述的薄膜半导体。
10. 一种光电池装置,其含有如权利要求8所述的薄膜半导体。
11. 一种有机发光二极管装置,其含有如权利要求8所述的薄膜半导体。
12. 一种单极性或互补的电路装置,其含有如权利要求8所述的薄膜半导体。

氰硫基或异氰硫基取代的萘二酰亚胺和萘嵌苯二酰亚胺化合物及其作为N-型半导体的用途

[0001] 背景

[0002] 在有机基发光二极管(OLED)、光电池(OPV)和场效应晶体管(OFET)方面的近期发展已经开启了在有机电子产品领域中的许多机会。在此领域中的一个挑战是开发薄膜设备,其含有环境稳定性的具备高迁移率的电子传递(n-型)有机半导体。有机n-型材料的性能和稳定性已经显著落后于它们的p-型对应物。对于改进有机n-型材料技术的一些挑战包括它们对环境条件(例如空气)的不稳定性和溶液加工性。例如,希望这些材料能溶于常规溶剂中,从而它们可以配制成用于便宜印刷工艺的油墨。

[0003] 最常规的对空气稳定的n-型有机半导体包括全氟化铜酞菁(CuF_{16}Pc), 氟酰基低聚噻吩(例如DFCO-4TCO), N,N'-氟碳取代的萘二酰亚胺(例如NDI-F, NDI-XF), 氰基取代的萘二酰亚胺(例如PDI-FCN₂), 以及氰基取代的萘二酰亚胺(例如NDI-8CN₂)。参见例如Bao等(1998), J. Am. Chem. Soc., 120:207-208; de Oteyza等(2005), Appl. Phys. Lett., 87:183504; **Schön**等(2000), Adv Mater. 12:1539-1542; Ye等(2005), Appl. Phys. Lett., 86:253505; Yoon等(2006), J. Am. Chem. Soc., 128:12851-12869; Tong等(2006), J. Phys. Chem. B., 110:17406-17413; Yuan等(2004), 薄固体膜(Thin Solid Films), 450:316-319; Yoon等(2005), J. Am. Chem. Soc., 127:1348-1349; Katz等(2000), J. Am. Chem. Soc., 122:7787-7792; Katz等(2000), 自然(Nature)(伦敦), 404:478-481; Katz等(2001), Chem. Phys. Chem., 3:167-172; Jung等(2006), Appl. Phys. Lett., 88:183102; Yoo等(2006), IEEE Electron Device Lett., 27:737-739; Jones等(2004), Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 43:6363-6366; 和Jones等(2007), J. Am. Chem. Soc., 129:15259-15278。萘嵌苯二酰亚胺是特别引人关注的, 这是因为它们的强性能、灵活的分子轨道性能和优异的电荷传输性能。但是, 高迁移率的萘嵌苯化合物, 包括PDI-FCN₂和NDI-F, 具有差的溶解性。另一方面, 可溶性的萘嵌苯化合物通常具有差的电荷传输性能。

[0004] 因此, 在可以通过高产量的卷到卷工艺生产便宜和大面积的有机电子器件方面的潜在应用中, 本领域需要新的有机n-型半导体化合物, 尤其是具有所需性能的那些, 例如空气稳定性、高的电荷传递效率以及在常规溶剂中的优良溶解性。

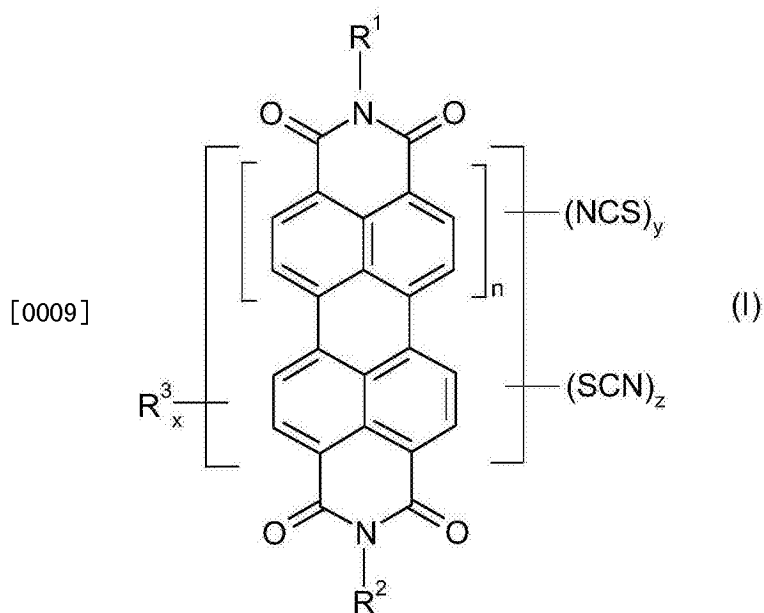
[0005] 概述

[0006] 考虑到上述方面, 本发明的目的是提供能用作有机半导体的化合物和相关的材料、组合物、复合材料和/或装置, 其能解决现有技术的各种缺陷和缺点, 包括上述那些缺点。

[0007] 更具体地说, 本发明提供氰硫基取代的萘二酰亚胺和萘嵌苯二酰亚胺化合物以及它们的具有半导体活性的衍生物。从这些化合物制备的材料已经证明具有出人意料的性能和效果。例如, 发现当与相关的代表性化合物相比时, 本发明的化合物可以具有在场效应装置(例如薄膜晶体管)中的高的载体迁移性和/或较好的电流调制特性。另外, 发现与相关的代表性化合物相比, 本发明的化合物可以具有特定的加工优点, 例如更好的溶解性以允许溶液加工性和/或在环境条件下的良好稳定性, 例如空气稳定性。另外, 这些化合物可以用

其它应用于各种半导体基装置的组份包埋。

[0008] 此问题是通过式I的化合物解决的：



[0010] 其中

[0011] R^1 和 R^2 在每种情况下独立地选自H、 C_{1-30} 烷基、 C_{2-30} 链烯基、 C_{2-30} 炔基、 C_{1-30} 卤代烷基和3-22元的环状结构部分，它们各自任选地被1-4个独立地选自以下的基团取代：卤素、-CN、-NO₂、-C(O)H、-C(O)OH、-CONH₂、-OH、-NH₂、-CO(C_{1-10} 烷基)、-C(O)OC₁₋₁₄烷基、-CONHC(C_{1-14} 烷基)、-CON(C_{1-14} 烷基)₂、-S- C_{1-14} 烷基、-O-(CH₂CH₂O)_n(C_{1-14} 烷基)、-NH(C_{1-14} 烷基)、-N(C_{1-14} 烷基)₂、 C_{1-14} 烷基、 C_{2-14} 链烯基、 C_{2-14} 炔基、 C_{1-14} 卤代烷基、 C_{1-14} 烷氧基、 C_{6-14} 芳基、 C_{3-14} 环烷基、3-14元的环杂烷基以及5-14元的杂芳基；

[0012] R^3 独立地选自卤素、-CN、-NO₂、-C(O)O(C_{1-14} 烷基)、-C(O)O(C_{6-14} 芳基)、-CHO、 C_{1-14} 烷基磺酰、 C_{6-14} 芳基磺酰、磺酸 C_{1-14} 烷基酯基或磺酸 C_{6-14} 芳基酯基、-CONH₂、-CONH(C_{1-14} 烷基)、-CONH(C_{6-14} 芳基)、-CON(C_{1-14} 烷基)₂、-CON(C_{1-14} 烷基)(C_{6-14} 芳基)、-CON(C_{6-14} 芳基)₂、-C(O)H、 C_{1-14} 烷氧基、 C_{1-14} 烷硫基、 C_{6-14} 芳氧基、 C_{6-14} 芳硫基、 C_{1-14} 烷基、3-14元的环杂烷基、 C_{6-20} 芳基以及5-20元的杂芳基；和

[0013] n 是0、1、2或3；

[0014] 如果 $n > 0$ ，则 x 是0、1、2、3或4；

[0015] 如果 z 是0，则 y 是1、2、3或4，且如果 $z > 0$ ，则 y 是0、1、2、3或4；

[0016] 如果 y 是0，则 z 是1、2、3或4，且如果 $y > 0$ ，则 z 是0、1、2、3或4。

[0017] 本发明还提供制备这些化合物和半导体材料的方法，以及引入这些化合物和半导体材料的各种组合物、复合材料和装置。

[0018] 本发明的上述以及其它特征和优点将在以下附图、描述和权利要求的基础上更全面地理解。

[0019] 附图简述

[0020] 图1显示场效应晶体管的不同构造。

[0021] 发明详述

[0022] 在说明书中，组合物被描述为具有、包括或包含特定的组分，或方法被描述为具

有、包括或包含特定的工艺步骤,应当理解的是本发明的组合物也基本上由所述组分组成,或由所述组分组成,以及本发明的方法也基本上由所述工艺步骤组成,或由所述工艺步骤组成。

[0023] 在应用中,当元件或组分被描述为包括在一系列中和/或选自一系列所述元件或组分时,应当理解的是元件或组分可以是任何所述元件或组分之一,并且可以选自两种或更多种的所述元件或组分。另外,应当理解的是,在这里描述的组合物、装置或方法的元素和/或特征可以按照任何方式组合,且不偏离本发明的精神和范围,不论是具体公开或暗示。

[0024] 术语“包括(include)”、“包括(includes)”、“包括(including)”、“具有(have)”、“具有(has)”或“具有(having)”应当一般理解为开放式的和非限定性的,除非另有明确说明。

[0025] 在这里使用的单数包括复数(和相反),除非另有明确说明。

[0026] 在这里使用的“卤代”或“卤素”表示氟、氯、溴和碘。

[0027] 在这里使用的“烷氧基”表示-O-烷基。烷氧基的例子包括、但不限于甲氧基、乙氧基、丙氧基(例如正丙氧基和异丙氧基)、叔丁氧基等。在-O-烷基中的烷基可以如本文所述被取代。

[0028] 在这里使用的“烷硫基”表示-S-烷基。烷硫基的例子包括、但不限于甲硫基、乙硫基、丙硫基(例如正丙硫基和异丙硫基)、叔丁硫基等。在-S-烷基中的烷基可以如本文所述被取代。

[0029] 在这里使用的“氧代”表示双键连接的氧(即,=O)。

[0030] R^1 、 R^2 可以是 C_{1-30} 烷基。在这里的“烷基”表示直链或支化的饱和烃基。烷基的例子包括甲基(Me),乙基(Et),丙基(例如正丙基和异丙基),丁基(例如正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基),戊基(例如正戊基、异戊基、新戊基)等。烷基可以具有1-30个碳原子,例如1-20个碳原子(即 C_{1-20} 烷基)。低级烷基通常具有至多4个碳原子。低级烷基的例子包括甲基、乙基、丙基(例如正丙基和异丙基)和丁基(例如正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基)。在一些实施方案中,烷基可以如本文所述被取代。

[0031] R^1 、 R^2 可以是 C_{1-30} 卤代烷基。在这里的“卤代烷基”表示具有一个或多个卤素取代基的烷基。卤代烷基可以具有1-30个碳原子,例如1-10个碳原子(即 C_{1-10} 卤代烷基)。卤代烷基的例子包括 CF_3 , C_2F_5 , CHF_2 , CH_2F , CCl_3 , $CHCl_2$, CH_2Cl , C_2Cl_5 等。全卤代烷基,即其中全部氢原子被卤原子代替的烷基(例如 CF_3 和 C_2F_5)也在“卤代烷基”定义的范围。例如, C_{1-20} 卤代烷基可以具有式 $-C_aH_{2a+1-b}X_b$,其中X各自独立地是F、Cl、Br或I,a是1-20的整数,b是1-41的整数,前提是b不大于 $2a+1$ 。

[0032] R^1 、 R^2 可以是 C_{2-30} 链烯基。在这里的“链烯基”表示直链或支化的具有一个或多个碳-碳双键的烷基。在各种实施方案中,链烯基可以具有2-30个碳原子,例如2-10个碳原子(即, C_{2-10} 链烯基)。链烯基的例子包括、但不限于乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、丁二烯基、戊二烯基、己二烯基等。一个或多个碳-碳双键可以是内部的(例如在2-丁烯中)或端部的(例如在1-丁烯中)。在一些实施方案中,链烯基可以如本文所述被取代。

[0033] R^1 、 R^2 可以是 C_{2-30} 炔基。在这里的“炔基”表示直链或支化的具有一个或多个碳-碳三键的烷基。炔基的例子包括乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基等。一个或多个碳-碳三键可

以是内部的(例如在2-丁炔中)或端部的(例如在1-丁炔中)。在各种实施方案中,炔基可以具有2-30个碳原子,例如2-10个碳原子(即,C₂₋₁₀炔基)。在一些实施方案中,炔基可以如本文所述被取代。

[0034] R¹、R²可以是3-22元的环状结构部分。在这里的“环状结构部分”可以包括一个或多个(例如1-6个)碳环或杂环。环状结构部分可以是环烷基、杂环烷基、芳基或杂芳基(即,可以包括仅仅饱和键,或可以包括一个或多个不饱和键且与芳基程度无关),各自包括例如3-22个环原子,并且可以任选地如本文所述被取代。在其中环状结构部分是单环结构部分的一些实施方案中,单环结构部分可以包括3-14元的芳族或非芳族的、碳环或杂环的环。单环结构部分可以包括例如苯基或5或6元的杂芳基,各自可以任选地如本文所述被取代。在其中环状结构部分是多环结构部分的一些实施方案中,多环结构部分可以包括两个或更多个彼此稠和的环,或彼此经由单键或螺原子、或一个或多个桥原子连接的两个或更多个环。多环结构部分可以包括8-22元的芳族或非芳族的碳环或杂环的环,例如C₈₋₂₂芳基或8-22元的杂芳基,各自可以任选地如本文所述被取代。

[0035] R¹、R²可以是具有3-22个碳原子的环烷基。在这里的“环烷基”表示非芳族的碳环基团,其包括环状的烷基、链烯基和炔基。环烷基可以具有3-22个碳原子,例如3-14个碳原子(即,C₃₋₁₄环烷基)。环烷基可以是单环的(例如环己基)或多环的(例如含有稠和、桥接和/或螺环的环体系),其中碳原子位于环体系的内部或外部。环烷基的例子包括、但不限于环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环戊烯基、环己烯基、环己二烯基、环庚三烯基、降冰片基、降蒎基(norpinyl)、降莰基(norcaryl)、金刚烷基和螺[4.5]癸烷基,以及它们的同系物、异构体等。在一些实施方案中,环烷基可以如本文所述被取代。

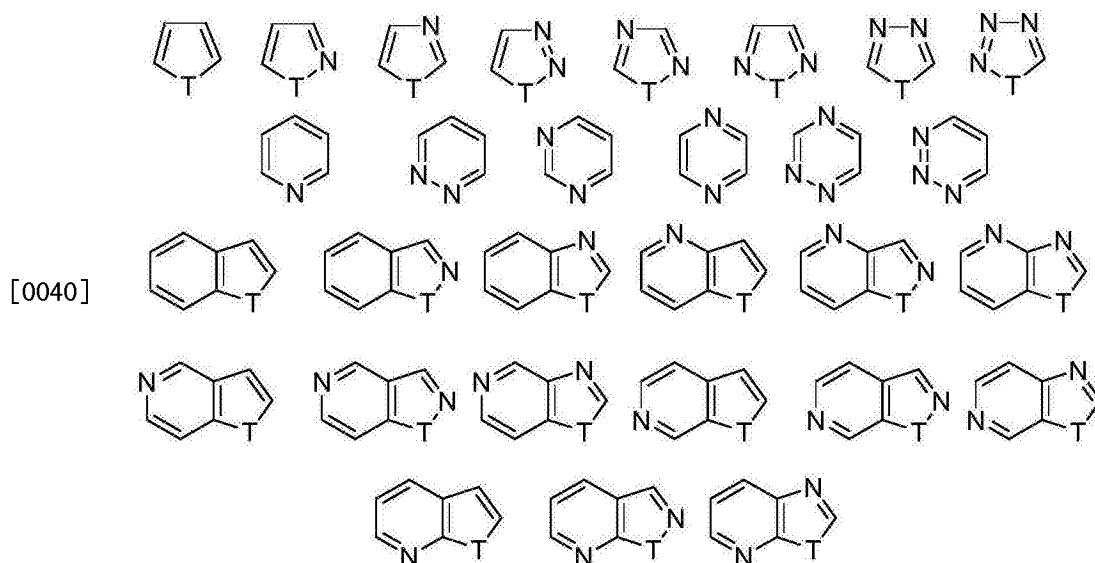
[0036] 在这里使用的“杂原子”表示除碳或氢之外的任何元素的原子,包括例如氮、氧、硅、硫、磷和硒。

[0037] R¹、R²可以是具有3-22个碳原子的环杂烷基。在这里的“环杂烷基”表示非芳族的环烷基,其含有至少一个选自O、S、Se、N、P和Si的环杂原子(例如O、S和N),和任选地含有一个或多个双键或三键。环杂烷基可以具有3-22个环原子,例如3-14个环原子(即,3-14元的环杂烷基)。在环杂烷基环中的一个或多个N、P、S或Se原子(例如N或S)可以被氧化(例如吗啉N-氧化物,硫代吗啉S-氧化物,硫代吗啉S,S-二氧化物)。在一些实施方案中,环杂烷基的氮或磷原子可以带有取代基,例如氢原子、烷基或这里所描述的其它取代基。环杂烷基也可以含有一个或多个氧代基团,例如氧代哌啶基、氧代咪唑基、二氧代-(1H,3H)-咪唑基、氧代-2(1H)-吡啶基等。环杂烷基的例子包括吗啉基、硫代吗啉基、吡喃基、咪唑烷基、咪唑啉基、噁唑烷基、吡唑烷基、吡唑啉基、吡咯烷基、吡咯啉基、四氢呋喃基、四氢噻吩基、哌啶烷基、哌嗪基等。在一些实施方案中,环杂烷基可以如本文所述被取代。

[0038] R¹、R²可以是具有6-22个环原子的芳基。这里使用的“芳基”表示芳族的单环烃环体系或多环体系,其中在多环体系中,两个或更多个芳族烃环一起稠合(即具有共同的键连),或至少一个芳族单环烃环与一个或多个环烷基和/或环杂烷基环稠合。芳基可以在其环体系中具有6-22个环原子,例如6-14个环原子(即C₆₋₁₄芳基),其可以包括多个稠和的环。在一些实施方案中,多环芳基可以具有8-22个碳原子。芳基的任何合适的环位置可以与限定的化学结构共价连接。仅仅具有一个或多个芳族碳环的芳基的例子包括、但不限于苯基、1-萘

基(双环的)、2-萘基(双环的)、蒽基(三环的)、菲基(三环的)等基团。其中至少一个芳族碳环与一个或多个环烷基或环杂烷基环稠合的多环体系的例子包括环戊烷的苯并衍生物(即,2,3-二氢化茚基,其是5,6-双环的环烷基/芳族环体系),环己烷(即,四氢萘基,其是6,6-双环的环烷基/芳族环体系),咪唑啉(即,苯并咪唑啉基,其是5,6-双环的环杂烷基/芳族环体系),以及吡喃(即,色烯基,其是6,6-双环的环杂烷基/芳族环体系)。芳基的其它例子包括、但不限于苯并二噁烷基、苯并间二氧杂环戊烯基(benzodioxolyl)、苯并二氢吡喃基、二氢吲哚基等。在一些实施方案中,芳基可以如本文所述被取代。在一些实施方案中,芳基可以具有一个或多个卤素取代基,并且可以称为“卤代芳基”。全卤代芳基,即其中所有氢原子被卤素原子代替的芳基(例如-C₆F₅),包括在“杂芳基”的定义中。在特定实施方案中,芳基被另一个芳基取代,并且可以称为联芳基。联芳基中的每个芳基可以如本文所述被取代。

[0039] R¹、R²可以是具有5-22个环原子的杂芳基。这里使用的“杂芳基”表示含有至少一个选自O、N、S、Si和Se的环杂原子的芳族单环的环体系,或其中在环体系中的至少一个环是芳族的并且含有至少一个环杂原子的多环的环体系。多环的杂芳基包括一起稠和的两个或更多个杂芳基环,以及与一个或多个芳族碳环、非芳族碳环稠和的单环的杂芳基环,和/或非芳族的环杂烷基环。杂芳基作为一个整体可以具有5-22个环原子(例如5-14元的杂芳基)和含有1-5个环杂原子。杂芳基可以在任何杂原子或碳原子处与所限定的化学结构连接,这导致稳定的结构。一般,杂芳基环不含O-O、S-S或S-O键。但是,在杂芳基中的一个或多个N或S原子可以被氧化(例如吡啶N-氧化物、噻吩S-氧化物、噻吩S,S-二氧化物)。杂芳基的例子包括例如如下所示的5或6元单环体系和5-6元双环体系:



[0041] 其中T是O,S,NH,N-烷基,N-芳基,N-(芳基烷基)(例如N-苄基),SiH₂,SiH-(烷基),Si(烷基)₂,SiH-(芳基烷基),Si-(芳基烷基)₂,或Si(烷基)(芳基烷基)。杂芳基的例子包括吡咯基、呋喃基、噻吩基、吡啶基、嘧啶基、哒嗪基、吡嗪基、三唑基、四唑基、吡唑基、咪唑基、异噻唑基、噻唑基、噻二唑基、异噁唑基、噁唑基、噁二唑基、吲哚基、异吲哚基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、喹啉基、2-甲基喹啉基、异喹啉基、喹喔啉基、喹唑啉基、苯并三唑基、苯并咪唑基、苯并噻唑基、苯并异噻唑基、苯并异噁唑基、苯并噁二唑基、苯并噁唑基、噌啉基、1H-吲唑基、2H-吲唑基、中氮茚基(indoliziny1),异苯并呋喃基、1,5-二氮杂萘基

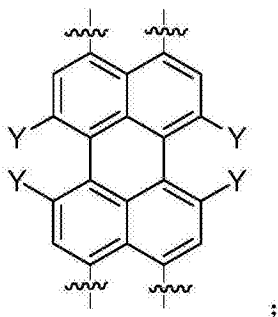
(naphthyridinyl)、2,3-二氮杂萘基、蝶啶基、嘌呤基、~~噻~~唑并吡啶基、噻唑并吡啶基、咪唑并吡啶基、呋喃并吡啶基、噻吩并吡啶基、吡啶并嘧啶基、吡啶并吡嗪基、吡啶并哒嗪基、噻吩并噻唑基、噻吩并~~噻~~唑基、噻吩并咪唑基等。杂芳基的其它例子包括、但不限于4,5,6,7-四氢吲哚基、四氢喹啉基、苯并噻吩并吡啶基、苯并呋喃并吡啶基等。在一些实施方案中个,杂芳基可以如本文所述被取代。

[0042] 本发明的化合物可以包括“二价基团”,这里定义为能与两个其它结构部分形成共价键的连接基团。例如,本发明的化合物可以包含二价的C₁₋₂₀烷基,例如亚甲基。

[0043] 在本发明说明书的各个位置,化合物的取代基是在组或范围中公开的。特别说明的是,本发明包括这些组和范围的成员的各个和每个子组合。例如,术语“C₁₋₆烷基”特别表示分别公开了C₁烷基,C₂烷基,C₃烷基,C₄烷基,C₅烷基,C₆烷基,C₁₋₆烷基,C₁₋₅烷基,C₁₋₄烷基,C₁₋₃烷基,C₁₋₂烷基,C₂₋₆烷基,C₂₋₅烷基,C₂₋₄烷基,C₂₋₃烷基,C₃₋₆烷基,C₃₋₅烷基,C₃₋₄烷基,C₄₋₆烷基,C₄₋₅烷基,和C₅₋₆烷基。作为其它例子,在0-40范围内的整数表示分别公开了0,1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17,18,19,20,21,22,23,24,25,26,27,28,29,30,31,32,33,34,35,36,37,38,39和40,并且在1-20范围内的整数表示分别公开了1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17,18,19和20。额外的例子包括表述“任选地被1-5个取代基取代”表示分别公开了可以包含0个、1个、2个、3个、4个、5个、0-5个、0-4个、0-3个、0-2个、0-1个、1-5个、1-4个、1-3个、1-2个、2-5个、2-4个、2-3个、3-5个、3-4个和4-5个取代基的化学基团。

[0044] 这里描述的化合物可以含有不对称的原子(也称为手性中心),一些化合物可以含有两个或更多个不对称的原子或中心,其可以因此导致旋光异构体(对映异构体)和非对映异构体(几何异构体)。本发明包括这些旋光异构体和非对映异构体,包括它们相应的解析的对映异构或非对映异构的纯异构体(例如(+)或(-)立体异构体)和它们的外消旋混合物,以及对映异构体和非对映异构体的其它混合物。在一些实施方案中,旋光异构体可以以对映异构富集的形式或纯形式通过本领域技术人员公知的标准工序获得,这包括例如手性分离、非对映异构的盐或酯形成、动力学解析、酶催解析和非对称合成。本发明也包括含有链烯基结构部分的化合物的顺式和反式异构体(例如链烯和亚胺)。也应当理解的是,本发明包括所有可能的纯形式的区域异构体以及它们的混合物,其可以通过本领域技术人员公知的标准分离工序获得,例如柱色谱法、薄层色谱法、模拟移动床色谱法和高效液相色谱法。例如,本发明的茈化合物包括纯形式的茈衍生物或它们的混合物,其中茈衍生物可以被1、2、3、4、5、6、7或8个取代基取代。本发明的萘化合物包括纯形式的萘衍生物或它们的混合物,其中萘衍生物可以被1、2、3或4个取代基取代。具体而言,茈衍生物可以包括具有以下结构部分的化合物:

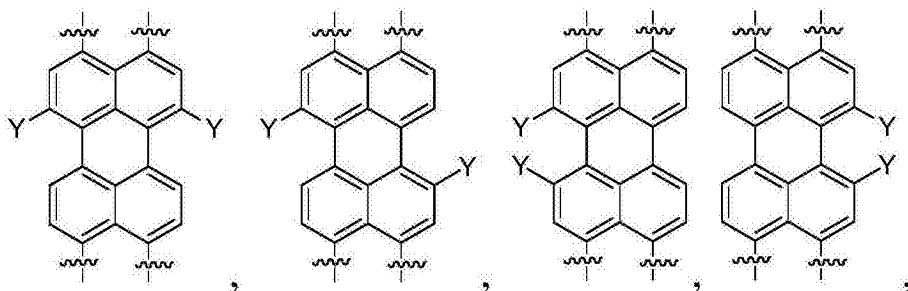
[0045]



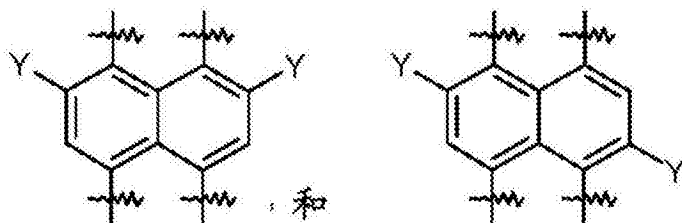
;

[0046] 其中Y在每种情况下可以是H、氰硫基或异氰硫基。

[0047] 在各种实施方案中,Y基团中的两个是H,另外两个Y基团独立地是氰硫基或异氰硫基。因此,在其中两个Y基团是H且另外两个Y基团独立地是氰硫基或异氰硫基的实施方案中,本发明的化合物可以具有下式的区域异构体:

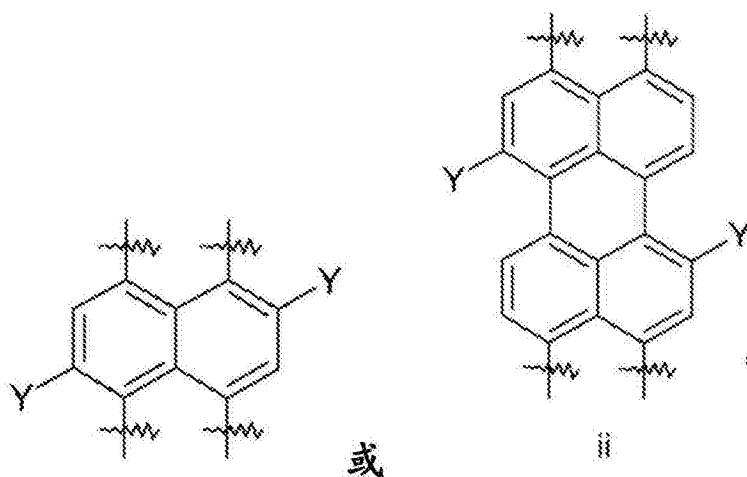


[0048]



。

[0049] 在一些实施方案中,本发明的化合物可以包括具有式i或ii的化合物:



,

[0050] 或它们的混合物,其中Y独立地是氰硫基或异氰硫基。

[0051] 在这里使用的“p-型半导体材料”或“p-型半导体”表示具有空穴作为主要电流载体的半导体材料。在一些实施方案中,当p-型半导体材料沉积在基材上时,其可以提供超过

约 $10^{-5}\text{cm}^2/\text{Vs}$ 的空穴迁移率。在场效应装置的情况下，p-型半导体也可以显示大于约10的电流开/关比率。

[0052] 在这里使用的“n-型半导体材料”或“n-型半导体”表示具有电子作为主要电流载体的半导体材料。在一些实施方案中，当n-型半导体材料沉积在基材上时，其可以提供超过约 $10^{-5}\text{cm}^2/\text{Vs}$ 的电子迁移率。在场效应装置的情况下，n-型半导体也可以显示大于约10的电流开/关比率。

[0053] 在这里使用的“场效应迁移率”表示电荷载体在电场影响下移动通过材料的速率的衡量手段，电荷载体例如在p-型半导体材料的情况下是空穴(或正电荷单位)和在n-型半导体材料的情况下是电子。

[0054] 在本文中，当化合物的载体迁移率或还原电势在化合物暴露于环境条件时随着时间保持大约其初始水平时，化合物可以被认为是“环境稳定的”或“在环境条件下是稳定的”，环境条件例如是空气、环境温度和湿度。例如，如果在化合物暴露于环境条件、即湿度和温度下达到3天、5天或10天的时间之后，化合物的载体迁移率或还原电势的变化不大于其初始值的20%或不大于其初始值的10%，则此化合物可以认为是环境稳定的。

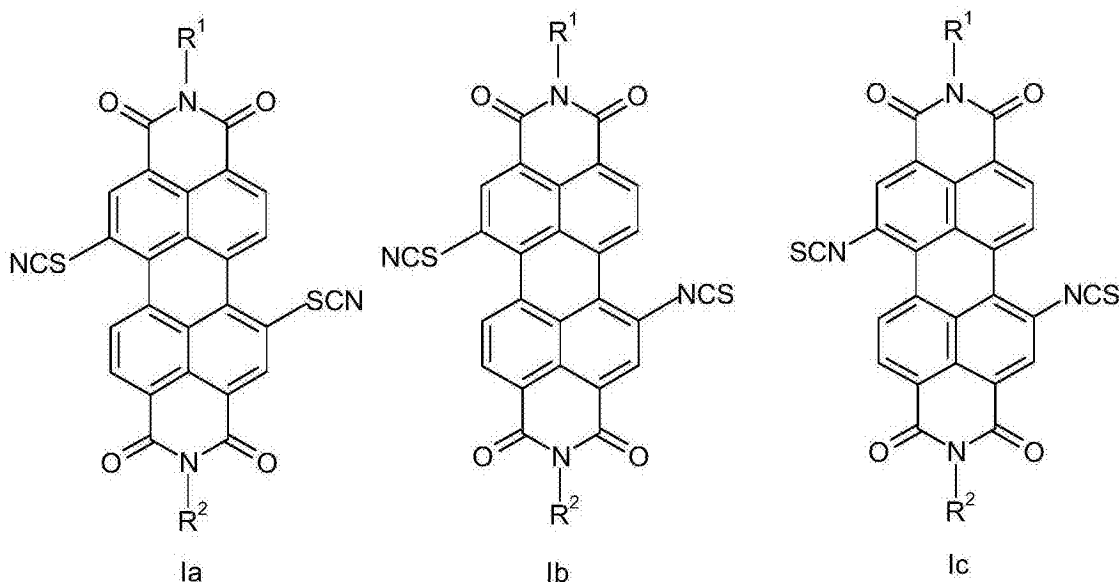
[0055] 在本文中，“可溶液加工的”表示化合物、材料或组合物可以用于各种溶液相工艺中，包括旋涂、印刷(例如喷墨印刷、丝网印刷、移印、照相凹版印刷、苯胺印刷、胶版印刷、微接触印刷和石印)，喷涂、电雾化涂覆、液滴流延、区域流延、浸涂和刮刀涂覆。

[0056] 在本文中的各种位置，温度作为范围公开。应当特别说明的是，此描述包括在这些范围内的更窄的温度范围，以及包括封闭这些温度范围的最大和最小温度。

[0057] 在本文中，结构可以用化学名称或不用化学名称表示。当名称遇到任何问题时，结构是优先的。

[0058] 在一个方面，本发明提供具有式Ia、Ib或Ic的化合物：

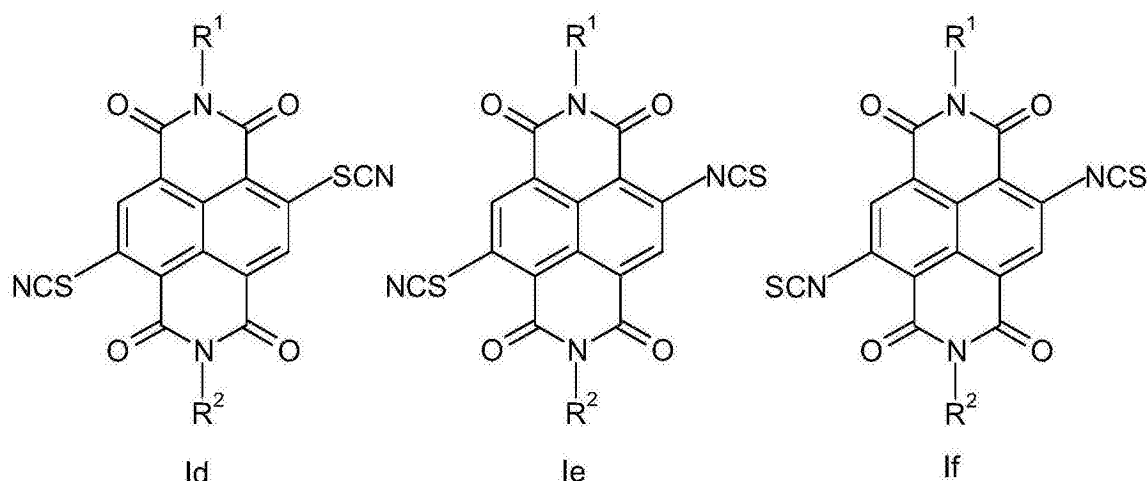
[0059]



[0060] 其中： R^1 和 R^2 如上所定义。

[0061] 在另一个方面，本发明提供具有式Id、Ie或If的化合物：

[0062]



[0063] 其中： R^1 和 R^2 如上所定义。

[0064] R^1 和 R^2 在每种情况下独立地选自H、 C_{1-30} 烷基、 C_{2-30} 链烯基、 C_{2-30} 炔基、 C_{1-30} 卤代烷基和3-22元的环状结构部分，它们各自任选地被1-4个独立地选自以下的基团取代：卤素、-CN、-NO₂、-C(O)H、-C(O)OH、-CONH₂、-OH、-NH₂、-CO(C_{1-14} 烷基)、-C(O)OC $_{1-14}$ 烷基、-CONHC(C_{1-14} 烷基)、-CON(C_{1-14} 烷基)₂、-S- C_{1-14} 烷基、-O-(CH₂CH₂O)_n(C_{1-14} 烷基)、-NH(C_{1-14} 烷基)、-N(C_{1-14} 烷基)₂、 C_{1-14} 烷基、 C_{2-14} 链烯基、 C_{2-14} 炔基、 C_{1-14} 卤代烷基、 C_{1-14} 烷氧基、 C_{6-14} 芳基、 C_{3-14} 环烷基、3-14元的环杂烷基以及5-14元的杂芳基；n如本文所定义。3-22元的环状结构部分可以选自 C_{6-22} 芳基、5-22元的杂芳基、 C_{3-22} 环烷基和3-22元的环杂烷基，它们各自可以任选地如本文所述被取代。

[0065] 在优选的实施方案中， R^1 和 R^2 在每种情况下独立地选自 C_{1-12} 烷基、 C_{1-12} 卤代烷基和5-14元的单环结构部分，它们各自任选地被1-4个独立地选自以下的基团取代：卤素、-CN、-NO₂、-C(O)H、-C(O)OH、-CONH₂、-OH、-NH₂、-CO(C_{1-14} 烷基)、-C(O)OC $_{1-14}$ 烷基、-CONHC(C_{1-14} 烷基)、-CON(C_{1-14} 烷基)₂、-S- C_{1-14} 烷基、-O-(CH₂CH₂O)_n(C_{1-14} 烷基)、-NH(C_{1-14} 烷基)、-N(C_{1-14} 烷基)₂、 C_{1-14} 烷基、 C_{2-14} 链烯基、 C_{2-14} 炔基、 C_{1-14} 卤代烷基、 C_{1-14} 烷氧基、 C_{6-14} 芳基、 C_{3-14} 环烷基、3-14元的环杂烷基以及5-14元的杂芳基，并且其中n是1、2或3。

[0066] 在特别优选的实施方案中， R^1 和 R^2 在每种情况下独立地选自 C_{1-12} 烷基、 C_{1-12} 卤代烷基、 C_{7-20} 芳基烷基和苯基，其中苯基任选地被1-4个独立地选自以下的基团取代：卤素、 C_{1-6} 烷基和 C_{1-6} 卤代烷基。例如， R^1 和 R^2 在每种情况下独立地选自-CH₃、-C₂H₅、-C₃H₇、-C₄H₉、-C₅H₁₁、-C₆H₁₃、-C₈H₁₇（尤其是2-乙基己基）、-C₁₂H₂₅、-C₁₃H₂₇，任选被1-5个卤代基团或 C_{1-6} 烷基取代的苯基， C_{7-12} 苯基烷基，其中苯基任选地被1-5个卤代基团、尤其F原子、或被 C_{1-6} 烷基和 C_{1-6} 卤代烷基取代。

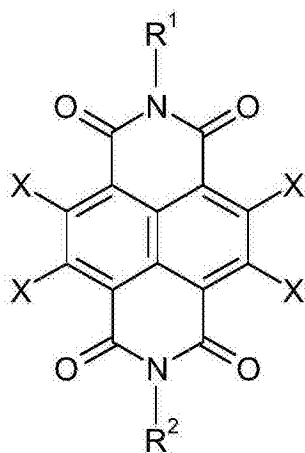
[0067] 特别优选的卤代基团的例子是-CF₃、-C₂F₅、-C₃F₇和-CH₂C₃F₇。特别优选的芳基烷基的例子是苄基、苯基乙基和苯基丙基。

[0068] 在各种实施方案中， R^3 是独立地选自以下的吸电子基团：卤素、-CN、-NO₂、-CF₃、-OCF₃、-CO₂(C_{1-10} 烷基)、-CHO、 C_{1-14} 烷基磺酰基、 C_{6-14} 芳基磺酰基、磺酸 C_{1-14} 烷基酯基或磺酸 C_{6-14} 芳基酯基、-CONH(C_{1-10} 烷基)、-CON(C_{1-10} 烷基)₂。例如， R^3 可以是卤素、-CN、-NO₂、-CF₃或-OCF₃。

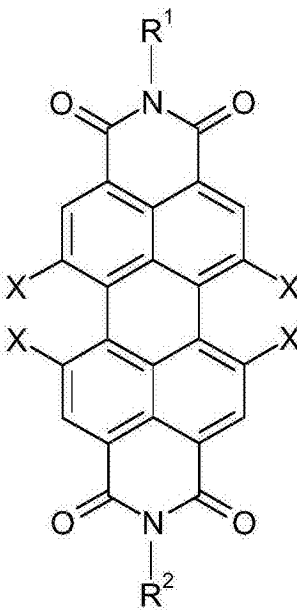
[0069] 在一些实施方案中， R^3 是F、Cl、Br、I或-CN。

[0070] 在另一方面，本发明提供制备上述化合物的方法。在各种实施方案中，此方法可以包括使式IIa和IIb的化合物分别于硫氰酸盐反应：

[0071]



IIa



IIb

[0072] 其中 R^1 和 R^2 如上所定义,X在每种情况下是H或离去基团,合适的离去基团是F、Cl、Br、I、 $-\text{OSO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ 、 $-\text{OSO}_2-\text{CH}_3$ 。

[0073] 在各种实施方案中,X在每种情况下可以是H或卤素。例如,X在每种情况下可以是H、F、Cl、Br或I。在一些实施方案中,X在每种情况下可以是H或Br。

[0074] 在一些实施方案中,硫氰酸盐是LiSCN、NaSCN、KSCN、 NH_4SCN 、 NR_4SCN 、 PR_4SCN ,其中R各自独立地是 C_{1-18} 烷基、CuSCN或AgSCN。优选,硫氰酸盐是NaSCN或KSCN。

[0075] 在一些实施方案中,此反应可以在室温下进行,例如20–30°C。在一些实施方案中,反应可以在与室温不同的温度下进行。例如,温度可以是比室温更低或更高的温度。在某些实施方案中,反应可以在升高的温度下进行,即在比室温更高的温度下进行。例如,高温可以是50–300°C。在特别的实施方案中,高温可以是50–180°C,例如70–150°C(例如70°C或150°C)。

[0076] 形成氰硫基化合物或形成异氰硫基化合物可以取决于溶剂的性质。

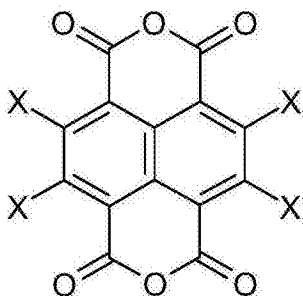
[0077] 在其中主要或几乎完全形成氰硫基化合物的溶剂包括DMSO,DMSO与芳族溶剂的混合物,芳族溶剂例如是甲苯、二甲苯、1,3,5-三甲基苯、四氢化萘、氯苯、二氯苯、氯萘或硝基苯,或者DMSO与醚例如1,4-二噁烷或四氢呋喃的混合物。

[0078] 在其中主要或几乎完全形成异氰硫基化合物的溶剂包括甲基乙基酮和异丁基甲基酮。在相转移催化剂、例如季铵盐存在下的反应有利于形成异氰硫基化合物。

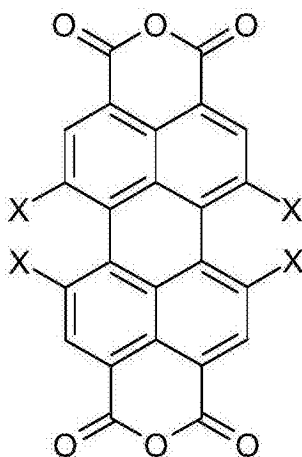
[0079] 在任何情况下,当形成氰硫基化合物、异氰硫基化合物和混合的氰硫基-异氰硫基-化合物的混合物时,纯化合物可以通过标准方法分离,例如色谱法。

[0080] 在各种实施方案中,式IIa和IIb的化合物各自可以通过式IIIa和IIIb的化合物各自与伯胺 $R^1-\text{NH}_2$ 或 $R^2-\text{NH}_2$ 在非质子溶剂中反应制备:

[0081]



IIIa

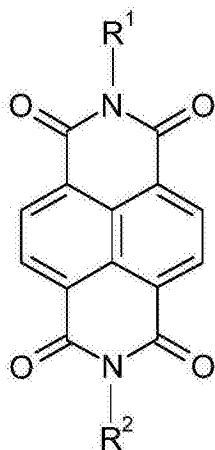


IIIb

[0082] 其中X、R¹和R²如本文所定义。这优选用于制备化合物IIb。

[0083] 但是,在制备化合物IIa的情况下,更优选各自使用氯化剂和溴化剂将式Va的萘二酰亚胺化合物氯化或溴化:

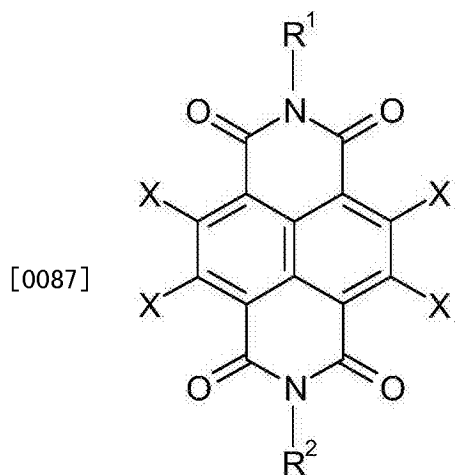
[0084]



Va

[0085] 这可以导致与萘四羧酸二酐IVa的溴化和随后用R¹-NH₂和/或R²-NH₂将化合物IIIa酰亚胺化的情况相比,化合物IIa的产率更高。

[0086] 本发明还涉及一种制备具有式IIa的溴取代的萘二酰亚胺化合物的方法:

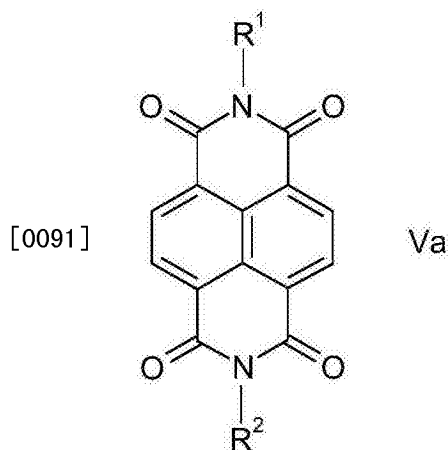


IIa

[0088] 其中X独立地是H、Cl或Br,前提是至少一个X是Cl或Br,

[0089] R^1 、 R^2 如权利要求1中所定义,

[0090] 此方法包括各自使用氯化剂和溴化剂将式Va的萘二酰亚胺化合物氯化或溴化:



[0092] 优选的氯化剂和溴化剂分别是N,N'-二氯异氰脲酸和N,N'-二溴异氰脲酸。

[0093] 氯化优选在作为反应介质的浓硫酸中进行(例如95-98重量%的硫酸)。FeCl₃和FeBr₃分别作为催化剂加入。

[0094] 式IIa的萘二酰亚胺化合物优选通过萘四羧酸二酐与伯胺 R^1-NH_2 、 R^2-NH_2 或它们的混合物反应获得,其中 R^1 、 R^2 如本文所定义。

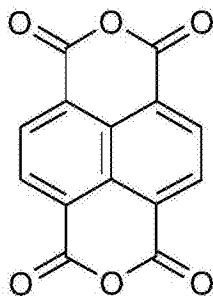
[0095] 在各种实施方案中,非质子溶剂可以包括醚。在一些实施方案中,非质子溶剂可以包括(C₁₋₆烷基)O(CH₂CH₂O)_m(C₁₋₆烷基),其中m可以是1、2、3、4、5或6。在特别的实施方案中,非质子溶剂可以是包括三甘醇二甲醚的溶剂或溶剂混合物。例如,非质子溶剂可以是三甘醇二甲醚。

[0096] 在各种实施方案中,此反应可以在室温下进行。在各种实施方案中,反应可以在与室温不同的温度下进行。例如,温度可以是比室温更低或更高的温度。在某些实施方案中,反应可以在升高的温度下进行,即在比室温更高的温度下进行。例如,高温可以是50-300℃。在特别的实施方案中,高温可以是50-180℃,例如70-180℃(例如165℃)。

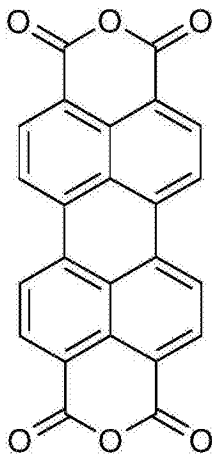
[0097] 式IIIa和IIIb的化合物各自可以通过使用公知的溴化剂将式IVa和IVb的化合物

各自溴化来制备：

[0098]



IVa



IVb

[0099] 溴化剂例如是溴、N,N'-二溴异氰脲酸或N-溴琥珀酰亚胺。

[0100] 化合物IVb的溴化反应参见DE 195 47 209和F.Würthner, Chem. Commun. 2004, 1564-1579。茚二酰亚胺的溴化反应参见J. Org. Chem. 2007, 72, 5973-5979。

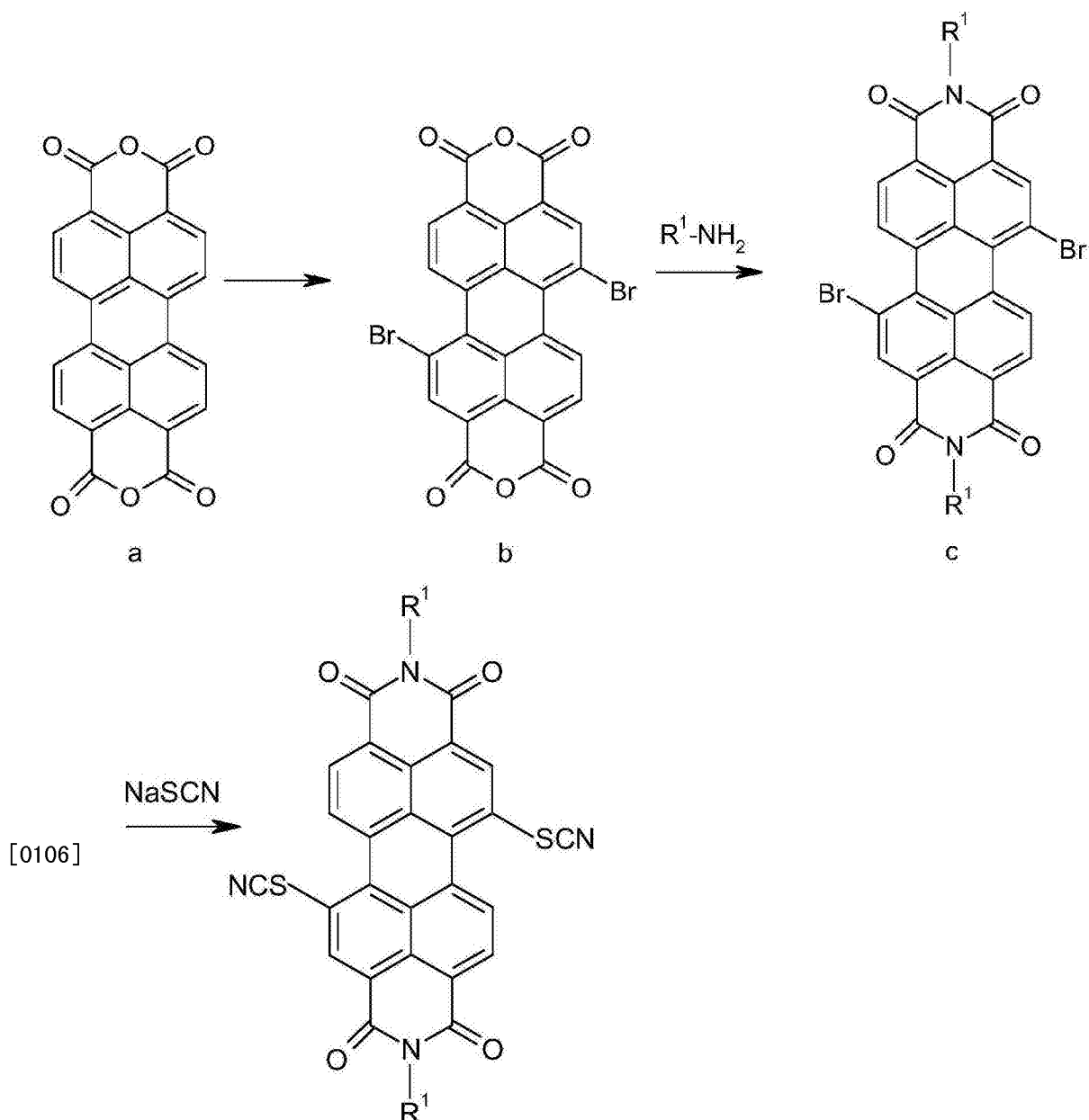
[0101] 本发明的化合物可以根据下面路线1所示的工序制备,从可商购的原料、在文献中已知的化合物或已经制备的中间体,通过使用本领域技术人员公知的标准合成方法和工序进行。用于制备有机分子以及用于官能团的转变和控制的标准合成方法和工序可以从相关的科学文献或从本领域的标准教科书获得。应当理解的是,其中在给定的典型或优选的工艺条件(即,反应温度、时间、反应物摩尔比、溶剂、压力等)下,也可以使用其它工艺条件,除非另有说明。优化的反应条件可以根据所用的具体反应物或溶剂变化,但是这些条件可以通过本领域技术人员根据常规优化工序确定。有机合成领域的技术人员将认识到合成步骤的性质和顺序可以为了优化形成本文所述化合物的目的而变化。

[0102] 本文描述的方法可以根据本领域公知的任何合适的方法监控。例如,产物的形成可以通过光谱手段监控,例如核磁共振光谱(NMR,例如¹H或¹³C)、红外光谱(IR)、分光光度检测法(例如UV可见光谱)、质谱(MS),或通过色谱法,例如高压液相色谱(HPLC)、气相色谱(GC)、凝胶渗透色谱(GPC),或薄层色谱(TLC)。

[0103] 这些描述的反应或工艺可以在合适的溶剂中进行,其能由有机合成领域的技术人员选择。合适的溶剂通常是基本上不能与反应物、中间体和/或产物在进行反应的温度下反应,即温度可以从溶剂的冷冻温度到溶剂的沸点之间。给定的反应可以在一种溶剂中或在多于一种溶剂的混合物中进行。根据具体的反应步骤,可以选择合适的用于具体反应步骤的溶剂。

[0104] 路线1:

[0105]

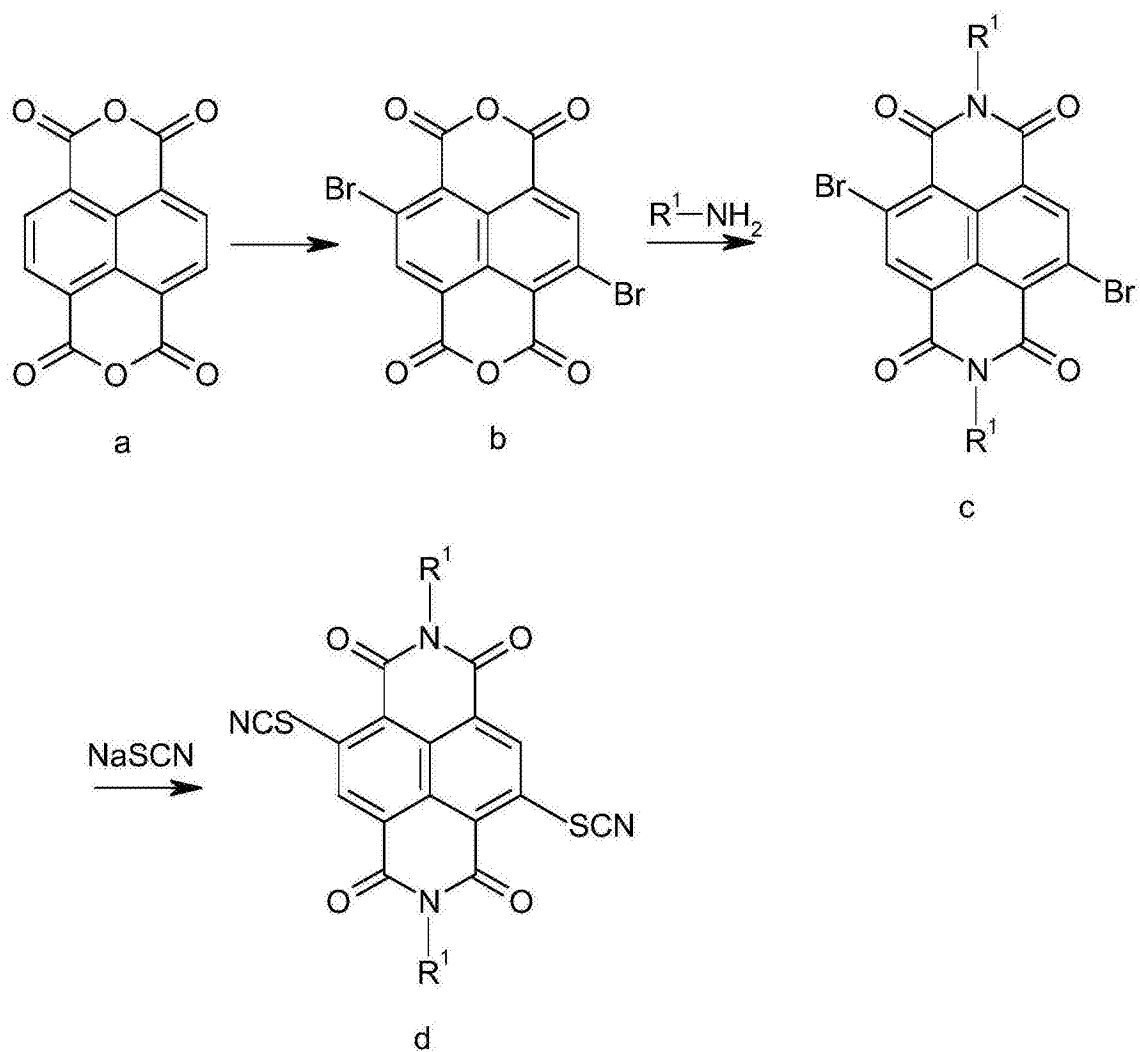


[0107] 如路线1所示, 茱-3,4:9,10-四羧酸二酐(PDA), 即a, 可以在1,7-位被溴化以提供PDA-Br₂, 即b, 后者在与伯胺反应时可以提供二(二碳酰亚胺), 即c。在c中的溴基团被氰硫基取代的反应可以产生二氰硫基取代的二(二碳酰亚胺), 即d。尽管在路线1中没有显示, 但是a的溴化反应也可以产生b的区域异构体, 例如1,6-二溴-茱-3,4:9,10-四羧酸二酐, 随后获得d的区域异构体, 例如1,6-二氰硫基二(二碳酰亚胺)。代替PDA, 从a的胺化反应获得的二(二碳酰亚胺)也可以被溴化成化合物c。

[0108] 按照类似的方式, 可以从茱-3,4:7,8-四羧酸二酐根据路线2制备茱二氰硫基二(二碳酰亚胺):

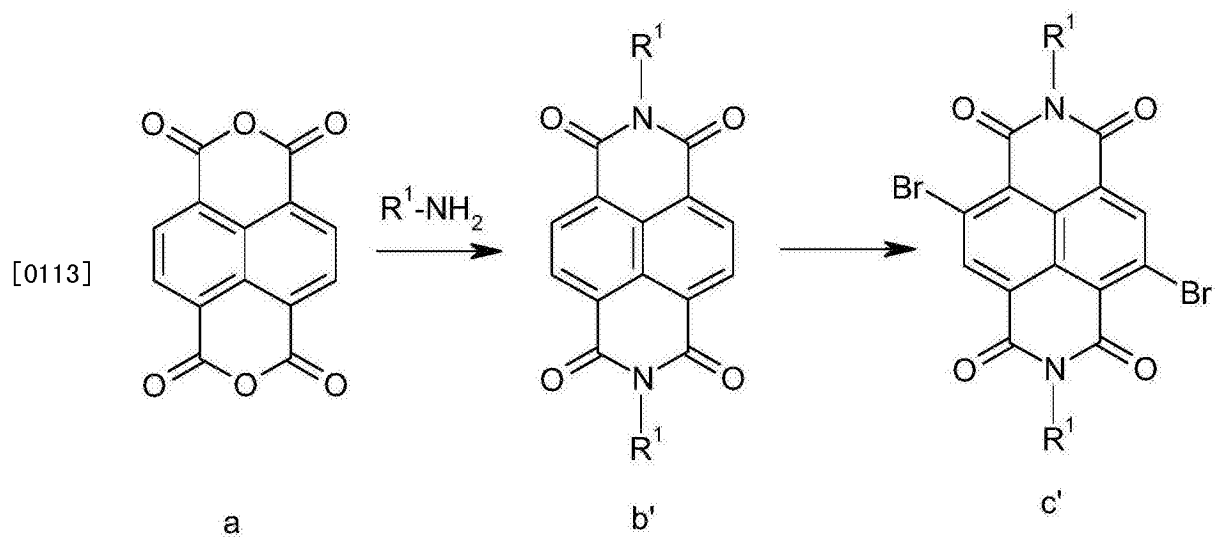
[0109] 路线2

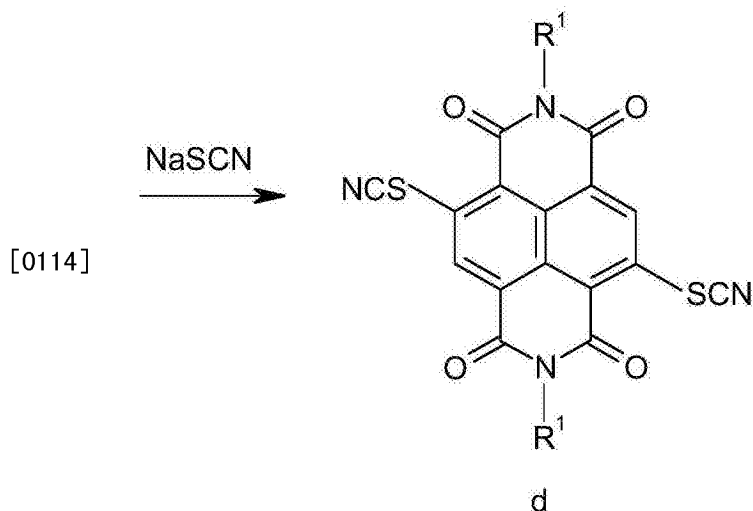
[0110]



[0111] 但是,优选根据路线3制备萘二氰硫基二(二碳酰亚胺)化合物:

[0112] 路线3:





[0115] 式I化合物可以用于制备半导体材料(例如组合物和复合材料),其进而可以用于制造各种制品、结构和装置。引入一种或多种本发明化合物的半导体材料可以显示n-型半导体活性。

[0116] 因为这里公开的化合物能溶于常规溶剂中,所以本发明能提供在生产电子器件中的加工优点,例如薄膜半导体、场效应装置、有机发光二极管(OLED)、有机光电池、光检测器、电容器和传感器。在这里使用的化合物可溶于溶剂中,其中至少1mg的所述化合物能溶于1ml的溶剂中。常规有机溶剂的例子包括石油醚;乙腈;芳烃,例如苯、甲苯、二甲苯和1,3,5-三甲基苯;酮,例如丙酮和甲基乙基酮;醚,例如四氢呋喃、二噁烷、二(2-甲氧基乙基)醚、乙醚、二异丙基醚和叔丁基甲基醚;醇,例如甲醇、乙醇、丁醇和异丙醇;脂族烃,例如己烷;乙酸酯,例如乙酸甲酯、乙酸乙酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、乙酸异丙基酯和乙酸丁酯;酰胺,例如二甲基甲酰胺和二甲基乙酰胺;亚砷,例如二甲基亚砷;卤代的脂族和芳族烃,例如二氯甲烷、氯仿、二氯乙烷、氯苯、二氯苯和三氯苯;以及环状溶剂,例如环戊酮、环己酮和2-甲基吡咯烷酮;常规无机溶剂的例子包括水和离子液体。

[0117] 因此,本发明还提供组合物,其含有溶解或分散在液体介质中的一种或多种上述化合物,液体介质例如是有机溶剂、无机溶剂或者它们的混合物(例如有机溶剂的混合物,无机溶剂的混合物,或者有机溶剂和无机溶剂的混合物)。在一些实施方案中,组合物可以另外包含一种或多种添加剂,其独立地选自洗涤剂、分散剂、粘合剂、增容剂、固化剂、引发剂、湿润剂、消泡剂、润湿剂、pH改性剂、杀微生物剂和抗菌剂。例如,表面活性剂和/或其它聚合物(例如聚苯乙烯、聚乙烯、聚 α -甲基苯乙烯、聚异丁烯、聚丙烯、聚甲基丙烯酸甲酯等)可以作为分散剂、粘合剂、增容剂和/或消泡剂包含在内。在一些实施方案中,这些组合物可以包含一种或多种本发明公开的化合物,例如两种或更多种的不同的本发明化合物可以溶解在有机溶剂中以制备用于沉积的组合物。在某些实施方案中,组合物可以包含两种或更多种的区域异构体。另外,应当理解的是,在这里描述的装置也可以含有一种或多种本发明化合物,例如两种或更多种的上述的区域异构体。

[0118] 各种沉积技术、包括各种溶液加工技术已经用于生产有机电子器件。例如,大多数印刷电子器件技术致力于印刷油墨,这主要是因为此技术提供了对特征位置和多层合模的更大控制。喷墨印刷是一种非接触性的工艺,这提供了不需要预制母料的优点(与接触印刷技术相比),以及能数字控制油墨的喷射,从而提供按需滴液的印刷。微型分配是另一种非

接触性的印刷方法。但是,接触印刷技术具有的关键优点是非常适合用于非常快速的辊到辊加工。示例性的接触印刷技术包括、但不限于丝网印刷、照相凹版印刷、胶版印刷、苯胺印刷、石印、移印以及微接触印刷等。在这里使用的“印刷”包括非接触性方法,例如喷墨印刷、微型分配等;以及接触方法,例如丝网印刷、照相凹版印刷、胶版印刷、苯胺印刷、石印、移印、微接触印刷等。其它溶液加工技术包括例如旋转涂覆、滴液流延、区域流延、浸涂、刮刀涂覆或喷涂。另外,沉积步骤可以通过真空汽相沉积进行。

[0119] 所以,本发明还提供制备半导体材料的方法。所述方法可以包括制备组合物,所述组合物包含溶解或分散在液体介质中的一种或多种本发明化合物,液体介质例如是溶剂或溶剂混合物,并将所述组合物沉积到基材上以提供包含一种或多种本发明化合物的半导体材料(例如薄膜半导体)。在各种实施方案中,液体介质可以是有机溶剂,无机溶剂例如水,或它们的组合物。在一些实施方案中,组合物可另外包含一种或多种添加剂,独立地选自粘度调节剂、洗涤剂、分散剂、粘合剂、增容剂、固化剂、引发剂、湿润剂、消泡剂、润湿剂、pH改性剂、杀微生物剂和抗菌剂。例如,表面活性剂和/或聚合物(例如聚苯乙烯、聚乙烯、聚 α -甲基苯乙烯、聚异丁烯、聚丙烯、聚甲基丙烯酸甲酯等)可以作为分散剂、粘合剂、增容剂和/或消泡剂。在一些实施方案中,沉积步骤可以通过印刷进行,包括喷墨印刷,和各种接触性印刷技术(例如丝网印刷、照相凹版印刷、胶版印刷、移印、石印、苯胺印刷、微接触印刷)。在其它实施方案中,沉积步骤可以通过旋转涂覆、滴液流延、区域流延、浸涂、刮刀涂覆或喷涂进行。

[0120] 各种生产制品以及它们的生产方法也在本发明的范围内,包括电子装置、光学装置和光电装置,例如场效应晶体管(例如薄膜晶体管)、光电池、有机发光二极管(OLED)、互补金属氧化物半导体(CMOS)、互补变换器、D触发器、整流器以及环振荡器,其中使用本发明的化合物和半导体材料。

[0121] 因此,本发明提供生产制品,例如上述的各种装置,其包含复合材料,所述复合材料具有本发明的半导体材料、基材组分和/或介电组分。基材组分可以选自以下的材料:掺杂的硅,氧化铟锡(ITO),ITO涂覆的玻璃,ITO涂覆的聚酰亚胺或其它塑料,铝或其它金属本身或涂覆在聚合物或其它基材上,掺杂的聚噻吩或其它聚合物等。介电组分可以从无机介电材料制备,例如各种氧化物(例如 SiO_2 、 Al_2O_3 、 HfO_2),有机介电材料例如各种聚合物材料(例如聚碳酸酯、聚酯、聚苯乙烯、聚卤代乙烯、聚丙烯酸酯),自组装超级晶格/自组装纳米介电(SAS/SAND)材料(例如参见Yoon,M-H.等,PNAS,102(13):4678-4682(2005),将其全部内容引入本文供参考),以及混杂的有机/无机介电材料(例如参见美国专利申请No.11/642,504,将其全部内容引入本文供参考)。在一些实施方案中,介电组分可以包括交联的聚合物共混物,参见美国专利申请No.11/315,076、60/816,952和60/861,308,将其全部内容引入本文供参考。复合材料也可以包含一种或多种电触点。合适的用于源、漏和栅电极的材料包括金属(例如Au,Al,Ni,Cu),透明导电氧化物(例如ITO,IZO,ZITO,GZO,GIO,GITO),以及导电聚合物(例如聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩)聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT:PSS),聚苯胺(PANI),聚吡咯(PPy))。一种或多种这里描述的复合材料可以引入各种有机电子、光学和光电装置中,例如有机薄膜晶体管(OTFT),尤其是有机场效应晶体管(OFET),以及传感器、电容器、单极性电路、互补电路(例如变换器电路)等。

[0122] 所以,本发明的一个方面涉及生产有机场效应晶体管的方法,其中引入本发明的

半导体材料。本发明的半导体材料可以用于生产各种类型的有机场效应晶体管,包括顶栅顶接触电容器结构,顶栅底接触电容器结构,底栅顶接触电容器结构,以及底栅底接触电容器结构。图1显示了四种常规类型的OFET结构:顶接触底栅结构(上部左侧),底接触底栅结构(上部右侧),底接触顶栅结构(下部左侧),以及顶接触顶栅结构(下部右侧)。如图1所示,OFET可以包括介电层(例如显示为8、8'、8''和8''')、半导体层(例如显示为6、6'、6''和6''')、栅接触(例如显示为10、10',10''和10''')、基材(例如显示为12、12',12''和12'''),以及源和漏接触(例如显示为2,2',2'',2''',4,4',4''和4''')。

[0123] 在特定实施方案中,OTFT装置可以用本发明化合物在掺杂的硅基材上生产,使用SiO₂作为介电材料,是顶接触的几何构造。在特别的实施方案中,引入至少本发明化合物的活性半导体层可以通过真空汽相沉积在室温或高温下沉积。在其它实施方案中,引入至少本发明化合物的活性半导体层可以通过溶剂基方法施用,例如旋涂或喷墨印刷。对于顶接触装置,金属触点可以使用掩模布置在膜的顶部。

[0124] 在一些实施方案中,OTFT装置可以用本发明化合物在塑料箔上制成,使用聚合物作为介电材料,是顶栅底接触的几何构造。在特别的实施方案中,引入至少本发明化合物的活性半导体层可以在室温或高温下沉积。在其它实施方案中,引入至少本发明化合物的活性半导体层可以通过旋涂或这里描述的印刷方法施用。栅和源/漏触点可以由Au、其它金属或导电聚合物制成,并通过汽相沉积和/或印刷来沉积。

[0125] 其它使用本发明化合物的生产制品是光电池或太阳能电池。本发明化合物可以显示宽的光学吸收和/或非常正向移动的还原电势,使得它们能用于这些应用。因此,这里描述的化合物能在光电池设计中用作n-型半导体,这包括邻近的p-型半导体材料,其形成p-n连接。这些化合物可以是薄膜半导体的形式,其可以是薄膜半导体沉积在基材上的复合材料。在这些装置中使用本发明化合物是在本领域技术人员知识范围内。

[0126] 因此,本发明的另一个方面涉及生产有机发光晶体管、有机发光二极管(OLED)或有机光电装置的方法,其中引入一种或多种本发明的半导体材料。

[0127] 以下实施例用于进一步说明本发明和促进理解本发明,但是不以任何方式限制本发明。

[0128] 除非另有说明,所有试剂是从商业来源购买,且在没有进一步提纯的情况下使用。一些试剂是根据公知工序合成的。无水四氢呋喃(THF)是从钠/二苯酮蒸馏的。这些反应在氮气下进行,除非另有说明。在Cary Model 1UV-vis光谱仪上记录UV-Vis光谱。在Varian Unity Plus 500光谱仪和400MHz光谱仪(¹H,400MHz和500MHz;¹³C,125MHz)上记录NMR光谱。在Thermo Finnegan型号LCQ Advantage质谱仪上记录电雾化质谱。

实施例

[0129] 图1显示了四种常规类型的OFET结构:顶接触底栅结构(上左),底接触底栅结构(上右),底接触顶栅结构(下左),以及顶接触顶栅结构(下右)。

[0130] 图2a显示对于实施例1a的化合物,在不同的栅-源电压下,单位为μA的漏电流相对于单位为V的漏-源电压的变化。

[0131] 图2b显示对于实施例1b的化合物,在漏-源电压为1.5V的情况下,单位为A的漏电流相对于单位为V的栅-源电压的变化。

[0132] 图2c显示对于实施例1b的化合物,在漏-源电压为1.5V的情况下,单位为 cm^2/Vs 的电子迁移率相对于栅-源电压的变化。

[0133] 图2d显示对于实施例4b的化合物,在漏-源电压为50V的情况下,单位为A的漏电流相对于单位为V的栅-源电压的变化。

[0134] 图2e显示对于实施例4b的化合物,在漏-源电压为50V的情况下,单位为 cm^2/Vs 的电子迁移率相对于栅-源电压的变化。

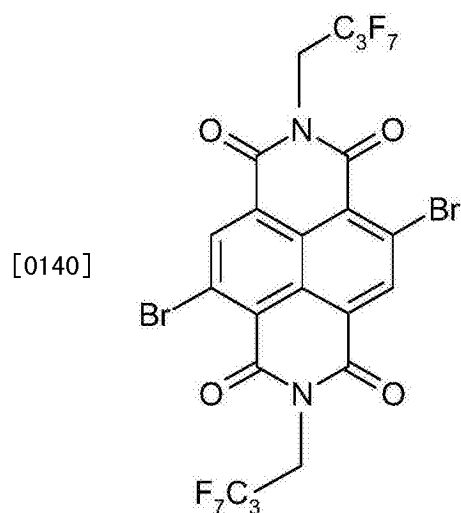
[0135] 图3a显示对于实施例3的化合物,在不同的栅-源电压下,单位为A的漏电流相对于单位为V的漏-源电压的变化。

[0136] 图3b显示对于实施例3的化合物,单位为A的漏-源电流相对于单位为V的栅-源电压的变化(上方曲线),以及单位为 $\text{A}^{1/2}$ 的漏-源电流平方根相对于单位为V的栅-源电压的变化(下方曲线)。

[0137] 实施例1

[0138] 实施例1a

[0139] 制备2,6-二溴-N,N'-二(1H,1H-全氟丁基)-萘[1,8:4,5]-二(二碳酸亚胺)



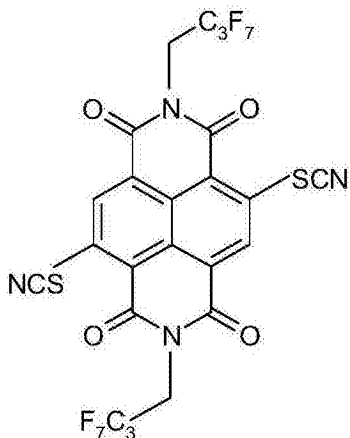
[0141] 在室温下向2.00g(3.17mmol)N,N'-二(1H,1H-全氟丁基)-萘[1,8:4,5]-二(二碳酸亚胺)[参见H.E.Katz等,Materials Research Society Symposium Proceedings (2002),665(Electronics,Optical and Optoelectronic Polymers and Oligomers), 271-280]在240ml的95-97%浓度的硫酸中的溶液中加入1.17g(3.96mmol)的97%浓度的N,N'-二溴异氰脲酸。反应烧瓶用铝箔遮黑。将此溶液在室温下搅拌28小时。然后,将溶液倒在1.5kg冰上,并用NaOH中和。水相用750ml二氯甲烷萃取两次。合并的有机萃取物用硫酸镁干燥,过滤,并且浓缩至干。将残余物悬浮在正庚烷中并过滤。所获得的滤饼进行干燥,得到2.29g的黄色固体。从80ml异丁醇中重结晶得到2.06g(理论量的83%)的黄色固体,显示在薄层色谱中仅仅有一个点。

[0142] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, $\text{D}_8\text{-THF}$): $\delta=9.00(\text{s},2\text{H}),5.08(\text{t},4\text{H})\text{ppm}$ 。

[0143] 实施例1b

[0144] 制备N,N'-二(1H,1H-全氟丁基)-2,6-二氰硫基-萘[1,8:4,5]-二(二碳酸亚胺)

[0145]



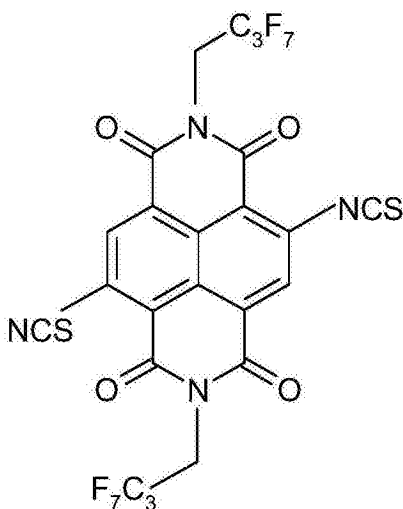
[0146] 向0.50g(0.63mmol)N,N'-二(1H,1H-全氟丁基)-2,6-二溴-萘[1,8:4,5]二(二碳酸亚胺)在50ml二甲基亚砷中的溶液在95℃下在连续搅拌的同时在2小时内加入0.128g(1.59mmol)硫氰酸钠。将溶液在95℃下再搅拌1小时并冷却到室温。然后,向反应溶液加入150ml的水,从而形成沉淀物。沉淀物进行过滤,用水洗涤并干燥。将粗产物悬浮在200ml的甲基环己烷中,在回流下加热1小时,并趁热过滤。滤饼用石油醚洗涤,并干燥。这得到0.207g的黄棕色固体,其用色谱法在硅胶上提纯。

[0147] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CD_2Cl_2): δ = 9.32(s, 2H), 5.05(t, 4H)ppm。

[0148] 实施例2

[0149] 制备N,N'-二(1H,1H-全氟丁基)-2-异氰硫基-6-氰硫基-萘[1,8:4,5]-二(二碳酸亚胺)

[0150]

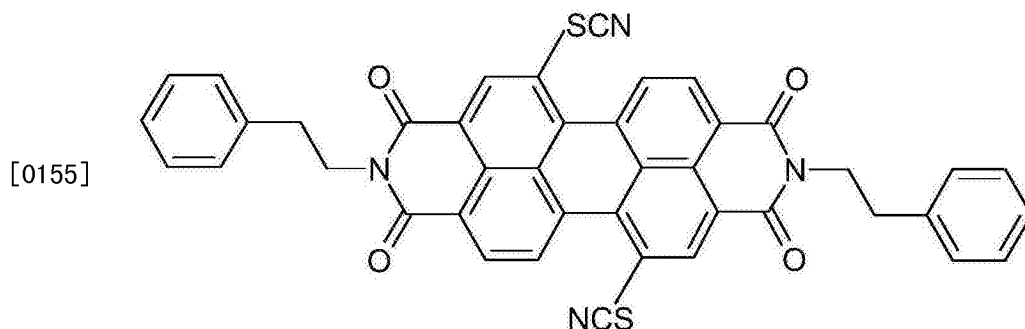


[0151] 在95℃下在3小时内向0.50g(0.64mmol)2,6-二溴-N,N'-二(1H,1H-全氟丁基)-萘[1,8:4,5]二(二碳酸亚胺)和0.0056g(0.013mmol) Aliquat[®] 134(相转移催化剂)在50ml异丁基甲基酮中的溶液中加入0.13g(1.6mmol)硫氰酸钠在异丁基甲基酮中的溶液。将溶液在95℃下再搅拌2小时,并冷却到室温。在加入3g硅胶之后,将溶液浓缩至干。粗产物通过色谱法用硅胶提纯,其中用二氯甲烷作为洗脱剂。这得到0.075g(理论量的15%)的赭色固体。

[0152] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CD_2Cl_2): δ = 9.28(s, 1H), 8.70(s, 1H), 5.06(t, 2H), 5.00(t, 2H) ppm。

[0153] 实施例3

[0154] 制备N,N'-二(苄乙基)-1,7(6)-二氰硫基芘[3,4:9,10]-二(二碳酸亚胺)



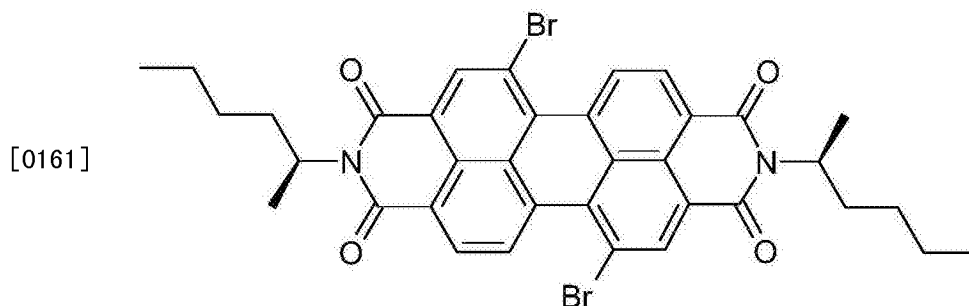
[0156] 将0.50g(0.65mmol)2,6-二溴-N,N'-二(苄乙基)-芘-[3,4:9,10]二(二碳酸亚胺)(参见US 2007/0259475)在12ml二甲基亚砜和12ml氯苯中的溶液加热到95℃。然后,在1小时内缓慢加入0.13g(1.6mmol)硫氰酸钠在15ml二甲基亚砜中的溶液。将反应溶液在此温度下保持5小时。在将反应溶液冷却到室温之后,通过蒸发除去氯苯。加入50ml的水,从而形成沉淀物。沉淀物进行过滤,用水和甲醇洗涤,随后干燥。深红色的粗产物通过色谱法用硅胶提纯两次,其中使用甲苯/乙酸乙酯(20:1)作为洗脱剂。这得到0.11g(理论量的24%)的深红色固体。

[0157] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CD_2Cl_2): δ =9.09(s, 2H), 8.80(d, 2H), 8.47(d, 2H), 7.10-7.42(m, 10H), 4.45(t, 4H), 3.08(t, 4H)ppm。

[0158] 实施例4

[0159] 实施例4a

[0160] 制备N,N'-二(1-甲基戊基)-1,7(6)-二溴-芘[3,4:9,10]-二(二碳酸亚胺)

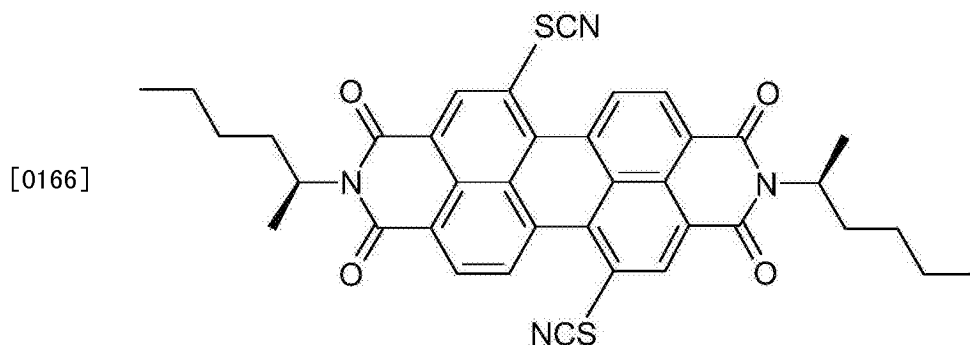


[0162] 在Roth反应器中将8.03g(14.6mmol)1,7(6)-二溴-芘[3,4:9,10]四碳酸二酐(1,7-和1,6-二溴异构体的混合物)[参见DE 19547209]和3.12g(30.8mmol)(S)-(+)-2-氨基己烷在120ml无水1,4-二噁烷中的悬浮液加热到160℃,并在连续搅拌的同时在此温度下保持1小时。将反应溶液冷却到室温之后,加入450ml甲醇。将混合物搅拌5小时。沉淀物进行过滤,用甲醇洗涤,并随后干燥。深红色的粗产物通过色谱法在硅胶上提纯,其中使用二氯甲烷作为洗脱剂。这得到5.24g(理论量的50%)深红色固体。

[0163] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3): δ =9.48(d, 2H), 8.90(s, 2H), 8.69(d, 2H), 5.28(m, 2H), 2.24(m, 2H), 1.92(m, 2H), 1.60(m, 6H), 1.35(m, 6H), 1.25(m, 2H), 0.87(t, 6H)ppm。

[0164] 实施例4b

[0165] 制备N,N'-二(1-甲基戊基)-1,7(6)-二氰硫基-芘[3,4:9,10]-二(二碳酸亚胺)



[0167] 在95℃下在连续搅拌的同时向0.50g(0.70mmol)N,N'-二(1-甲基戊基)-1,7(6)-二溴-萘[3,4:9,10]二(二碳酸亚胺)在25ml二甲基亚砷中的溶液中加入0.12g(1.5mmol)硫氰酸钠在10ml二甲基亚砷中的溶液。将此溶液在95℃下再搅拌另外21小时,并冷却到室温。然后,向此溶液加入150ml水,从而形成沉淀物。沉淀物进行过滤,用水和甲醇洗涤,并随后干燥。深红色的粗产物通过色谱法在硅胶上提纯,其中使用二氯甲烷作为洗脱剂。这得到0.30g(理论量的64%)的深红色固体。根据¹H NMR光谱检测,1,6-二氰硫基异构体的比例是11%。

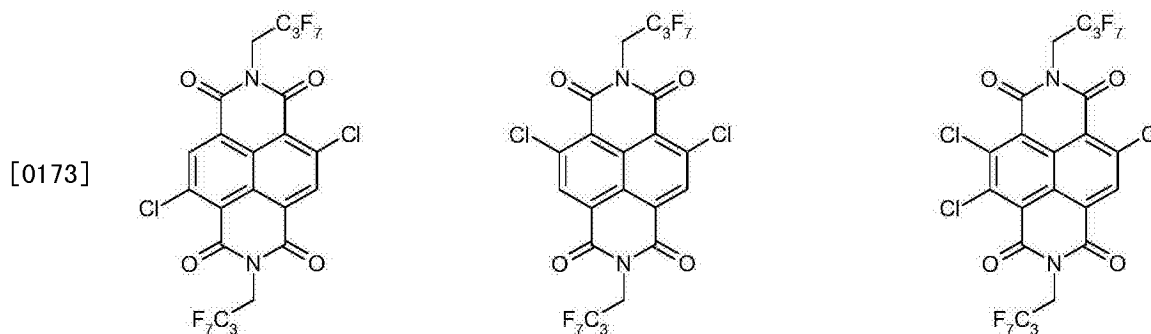
[0168] 1,7-二氰硫基异构体的¹H NMR(500MHz,CDCl₃): δ =9.10(s,2H),8.80(d,2H),8.47(d,2H),5.29(m,2H),2.23(m,2H),1.94(m,2H),1.61(m,6H),1.35(m,6H),1.25(m,2H),0.88(t,6H)ppm。

[0169] 1,6-二氰硫基异构体的¹H NMR(500MHz,CDCl₃): δ =9.12(s,2H),8.81(d,2H),8.40(d,2H)ppm;仅仅在芳族区域中的信号能认定。

[0170] 熔点为229-230℃的纯1,7-二氰硫基异构体(从225℃分解)能通过从异丙醇重结晶而获得。

[0171] 实施例5

[0172] 制备2,6(7)-二氯-和2,6,7-三氯-N,N'-二(1H,1H-全氟丁基)-萘[1,8:4,5]-二(二碳酸亚胺)的混合物



[0174] 向0.50g(0.79mmol)N,N'-二(1H,1H-全氟丁基)-萘[1,8:4,5]-二(二碳酸亚胺)(参见H.E.Katz等,Materials Research Society Symposium Proceedings(2002),665(Electronics,Optical and Optoelectronic Polymers and Oligomers),271-280)在60ml的95-97重量%硫酸中的溶液中加入1.06g(5.4mmol)的N,N'-二氯异氰脲酸。在室温下搅拌30分钟之后,将溶液加热到85℃,并在此温度下保持24小时。将反应溶液冷却到室温并用1L冰水稀释,从而沉淀出黄色固体。将悬浮液搅拌1小时,然后用稀NaOH中和。固体通过玻璃料分离,并用热水洗涤。向干燥的固体加入二氯甲烷。黄色溶液进行过滤并蒸发至干。残

余物进行干燥,并通过色谱法使用硅胶提纯,其中使用二氯甲烷/环己烷(65:35)作为流动相。获得两个主要级分,并且各自蒸发和浓缩以得到黄色固体。0.18g的一个级分(理论量的33%)含有50重量%的三氯化合物和50重量%的两种异构的二氯化合物,根据¹H-NMR数据测得。0.070g的另一个级分(理论量的13%)含有66重量%的三氯化合物和34重量%的两种异构的二氯化合物,根据¹H-NMR数据测得。

[0175] 实施例6

[0176] 生产汽相沉积的OFET

[0177] a)用于生产具有顶接触构造的汽相沉积的OFET的一般工序

[0178] 高度掺杂的p-型硅(100)片($0.01\text{--}0.02\ \Omega\cdot\text{cm}$)用作基材A。高度掺杂的p-型硅(100)片($0.005\text{--}0.02\ \Omega\cdot\text{cm}$)用作基材B,其具有100nm厚的热生长SiO₂层(电容为 $34\text{nF}/\text{cm}^2$)。

[0179] 在基材A上,通过在Leybold UNIVEX 300真空蒸发器中从钨电线进行热蒸发而沉积30nm厚的铝层,这在 2×10^{-6} 毫巴的压力和1nm/s的蒸发速率下进行。铝层的表面通过在Oxford反应性离子蚀刻器中简短地暴露于氧等离子体(RIE,氧气流速:30sccm,压力:10mTorr,等离子功率:200W,等离子体时间30秒)被氧化,然后将基材浸入磷酸的2-丙醇溶液中($\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{PO}(\text{OH})_2$ [TDPA]的1mMol溶液或 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{PO}(\text{OH})_2$ [FODPA]的1mMol溶液),并在此溶液中放置1小时,这导致形成磷酸分子在氧化铝表面上的自组装单层(SAM)。从溶液取出基材,并用纯2-丙醇清洗,在氮气流中干燥,并在热板上在100℃下放置10分钟。在基材A上的AlO_x/SAM栅介电材料的总电容在 $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{PO}(\text{OH})_2$ 的情况下是 $810\text{nF}/\text{cm}^2$,在 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{PO}(\text{OH})_2$ 的情况下是 $710\text{nF}/\text{cm}^2$ 。

[0180] 在基材B上,通过在Cambridge NanoTech Savannah(80个循环,基材温度为250℃)中的原子层沉积方法来沉积约8nm厚的Al₂O₃层。氧化铝层的表面通过在Oxford反应性离子蚀刻器中简短地暴露于氧等离子体(RIE,氧气流速:30sccm,压力:10mTorr,等离子功率:200W,等离子体时间30秒)被活化,然后将基材浸入磷酸的2-丙醇溶液中($\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{PO}(\text{OH})_2$ [TDPA]的1mMol溶液或 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{PO}(\text{OH})_2$ [FODPA]的1mMol溶液),并在此溶液中放置1小时,这导致形成磷酸分子在氧化铝表面上的自组装单层(SAM)。从溶液取出基材,并用纯2-丙醇清洗,在氮气流中干燥,并在热板上在100℃下放置10分钟。在基材B上的SiO₂/AlO_x/SAM栅介电材料的总电容是 $32\text{nF}/\text{cm}^2$ (与磷酸的选择无关)。

[0181] 在经过TDPA处理的基材上的水接触角是108°,在经过FODPA处理的基材上的水接触角是118°。

[0182] 有机半导体的30nm厚的膜是通过在Leybold UNIVEX 300真空蒸发器中从钼舟热升华而沉积的,这在 2×10^{-6} 毫巴的压力和0.3nm/s的蒸发速率下进行。

[0183] 对于源和漏触点,在Leybold UNIVEX 300真空蒸发器中从钼舟通过掩模蒸发30nm的金,这在 2×10^{-6} 毫巴的压力和0.3nm/s的蒸发速率下进行。此晶体管具有通道长度(L)为10-100μm,通道宽度(W)为50-1000μm。

[0184] 为了能接触硅片的背面,将硅片(其也用作晶体管的栅电极)在背面上刮擦,并用银色油墨涂覆。

[0185] 晶体管的电特性是在Micromanipulator 6200探针台上用Agilent4156C半导体参数分析仪检测的。所有检测在空气中在室温下进行。探针与晶体管的源和漏触点通过小心

地将它们放在金触点的顶部来接触。栅电极通过金属基材夹具接触,在所述夹具上在检测期间放置硅片。

[0186] 为了获得迁移曲线,漏-源电压(V_{DS})保持为3V(在基材A的情况下)或40V(在基材B的情况下)。栅-源电压 V_{GS} 按照中等速度从0到3V以0.03V的步长(基材A)或从0到40V以0.4V的步长(基材B)扫描和返回。电荷载体迁移率是在饱和区域中从 $(I_D)^{1/2}$ 相对于 V_{GS} 的斜率提取的。

[0187] 为了获得输出特性,漏-源电压(V_{DS})按照中等速度从0到3V以0.03V的步长(基材A)或从0到40V以0.4V的步长(基材B)扫描,同时栅-源电压 V_{GS} 保持为至多8个不同的电压(例如在基材A的情况下是0、0.5、1、1.5、2、2.5、3V,或在基材B的情况下是0、10、20、30、40V)。在图2a-2c中对于实施例1b的化合物给出示例性绘图,并在图2d-2e中对于实施例4b的化合物给出示例性绘图。

[0188] b)表1给出了对于实施例1b和4b的化合物,在特定的基材温度(T_{sub})下在环境空气中检测的场效应迁移率(μ)和开/关比率($I_{开}/I_{关}$),使用薄(基材A)和厚(基材B)的栅介质,使用 $C_{14}H_{29}PO(OH)_2$ (TDPA)对于SAM进行。

[0189] 表1

[0190]

实施例 化合物	基材	基材温度 T_{sub} [°C]	电子迁移率 μ [cm^2/Vs]	开/关比率 $I_{开}/I_{关}$
1b	A	110	0.051	10^5
4b	B	70	$1.9 \cdot 10^{-6}$	n.d.

[0191] 实施例7

[0192] 对于溶液加工的OFET用实施例3化合物在标准基材上在底栅底接触构造中进行的工序

[0193] 将加热到50°C的实施例3化合物在氯仿中的0.5%溶液按照5000rpm旋转涂覆(旋转涂覆器:Primus STT15)到未处理的标准硅基材上。标准硅基材由具有230nm厚的二氧化硅层的硅片组成($\epsilon_r=3.9$),并且D/S与金接触(30nm),ITO用做粘合剂。

[0194] 晶体管的电特性是用Agilent 4155C半导体参数分析仪检测的。晶体管具有10mm的通道长度(W)和10 μm 的通道宽度(L)。所有检测在空气中在室温下进行。

[0195] 为了获得迁移曲线,漏-源电压(U_{DS})保持为40V。栅-源电压 U_{GS} 按照中等速度从-20V到40V以2V的步长扫描和返回。电荷载体迁移率是在饱和区域中从 $(I_D)^{1/2}$ 相对于 V_{GS} 的斜率提取的。相应的绘图显示在图3b中。

[0196] 为了获得输出特性,漏-源电压(V_{DS})按照中等速度从0到40V以2V的步长扫描,同时栅-源电压 V_{GS} 保持为至多4个不同的电压(10、20、30、40V)。相应的绘图显示在图3a中。

[0197] 获得电子迁移率 $\mu=1.7 \times 10^{-6} cm^2/Vs$,并且开/关比率为 2.4×10^3 。

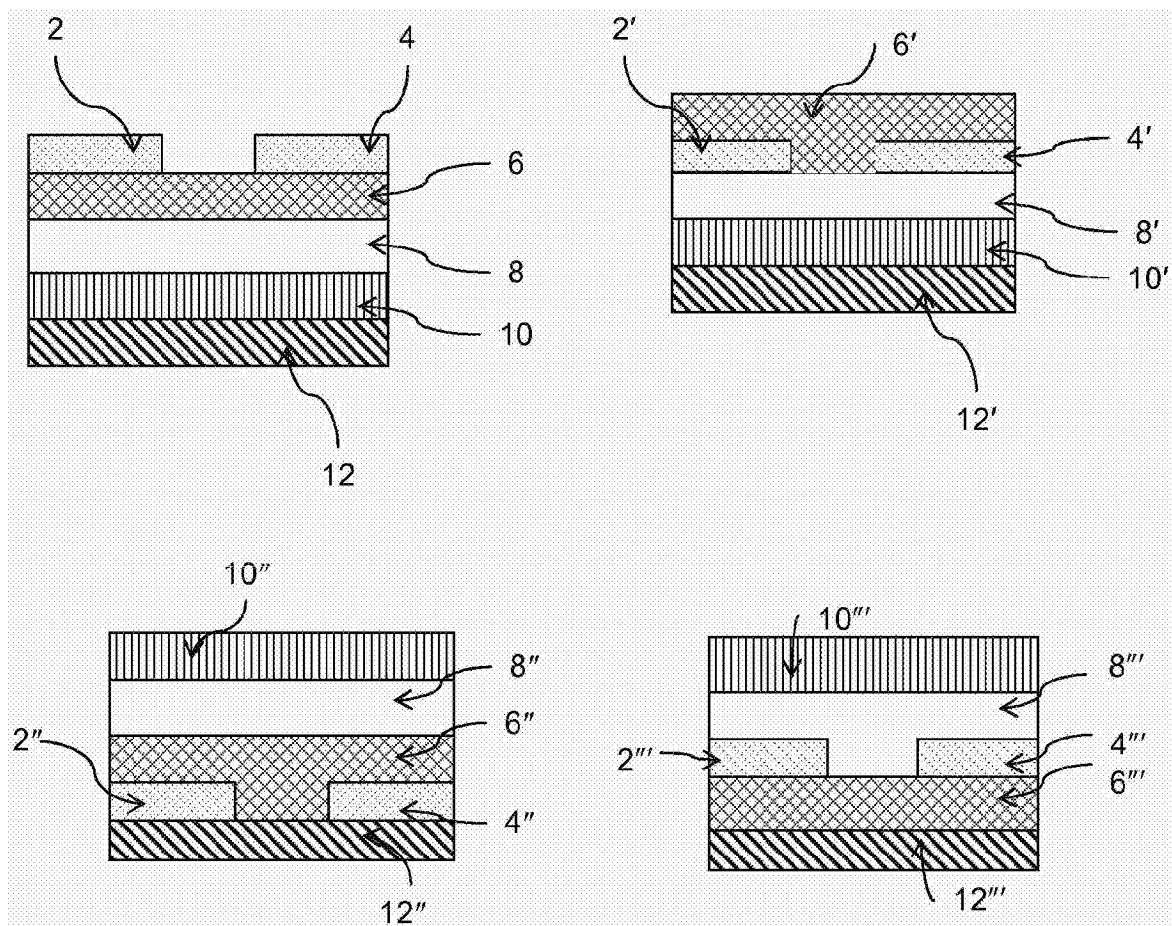


图1

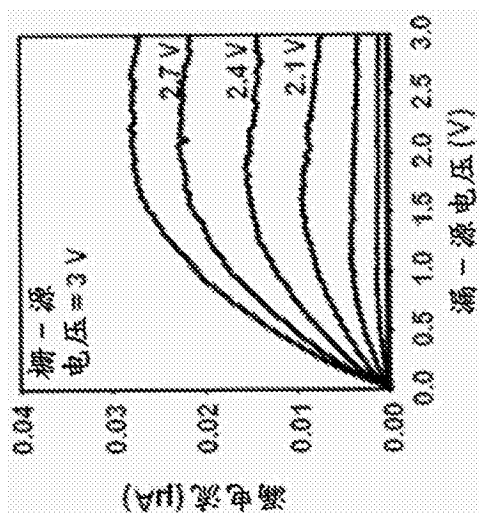


图2a

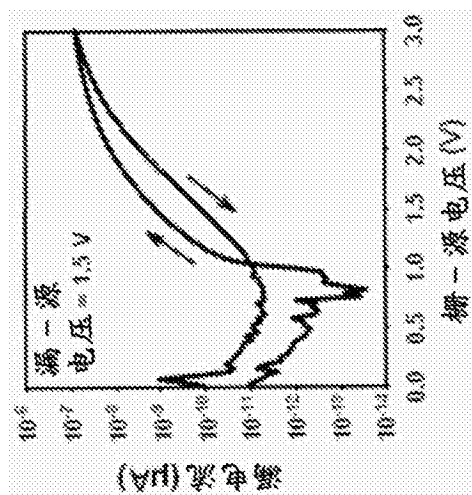


图2b

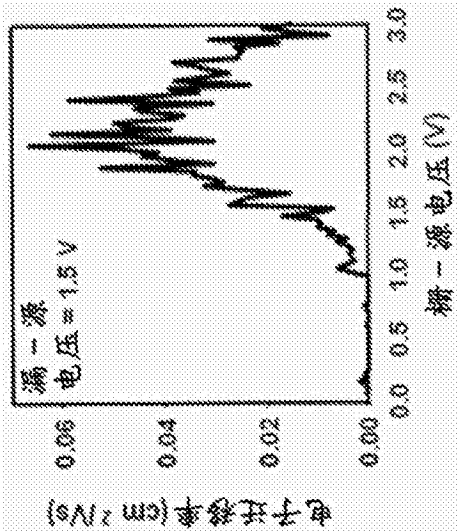


图2c

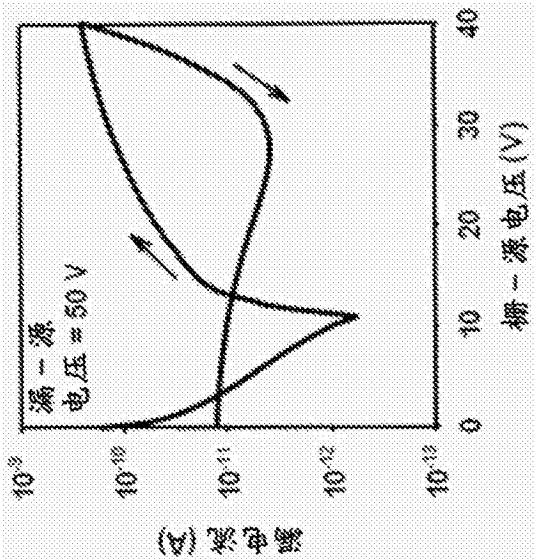


图2d

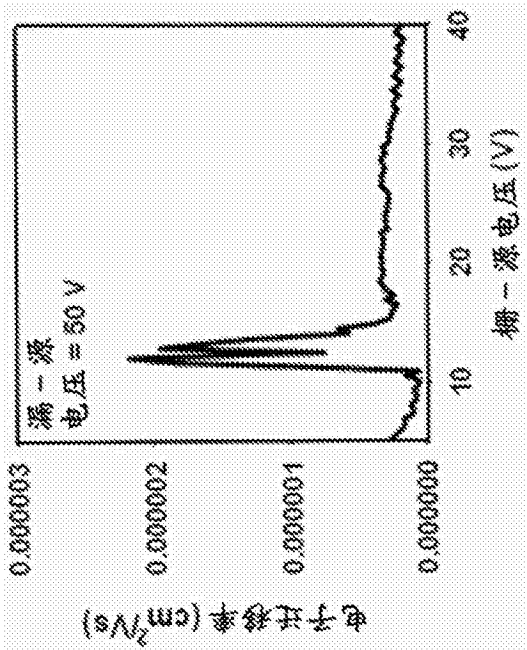


图2e

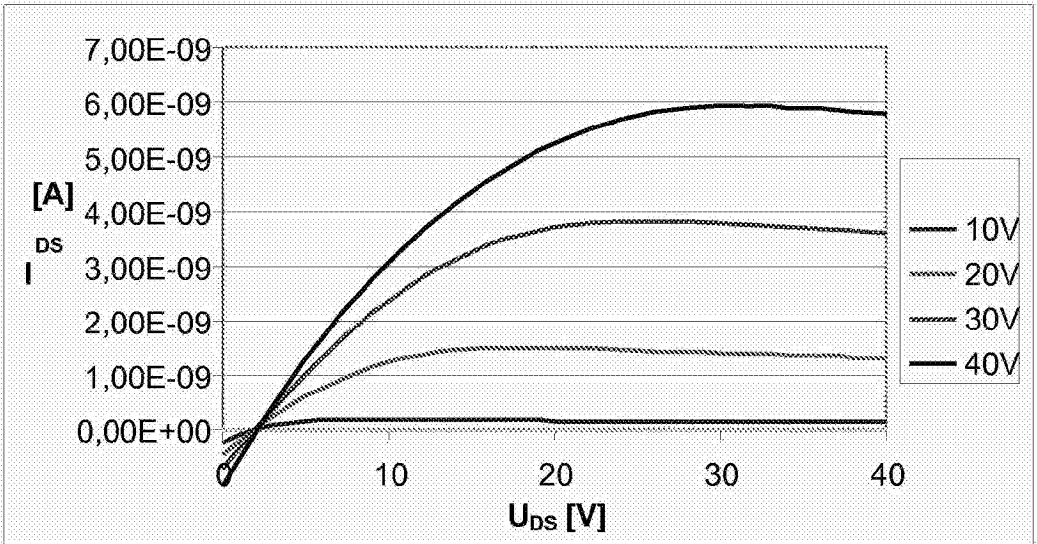


图3a

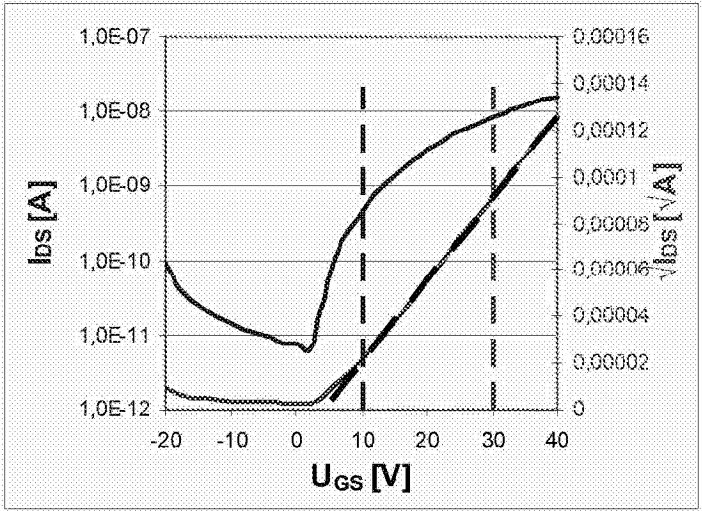


图3b