



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104685649 A

(43) 申请公布日 2015. 06. 03

(21) 申请号 201380048734. 0

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 09. 05

H01L 51/00(2006. 01)

(30) 优先权数据

C07C 13/42(2006. 01)

61/704, 112 2012. 09. 21 US

C07C 13/43(2006. 01)

C08G 61/08(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 03. 19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2013/002671 2013. 09. 05

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/044359 EN 2014. 03. 27

(71) 申请人 默克专利股份有限公司

地址 德国达姆施塔特

申请人 普罗米鲁斯有限责任公司

(72) 发明人 P·维日霍维克 P·米希凯维奇

陈莉惠 R·宾塔德

P·C·布鲁克斯 L·F·罗兹

H·A·伯贡

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 陈晰

权利要求书6页 说明书21页 附图3页

(54) 发明名称

有机半导体配制剂

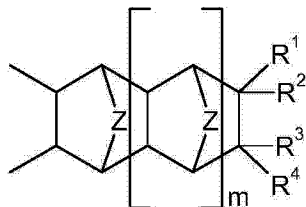
(57) 摘要

根据本发明的实施方案一般涉及用于有机电子器件的并且更具体地是在有机场效应晶体管中的有机半导体层的配制剂, 涉及由这样的配制剂制备的有机半导体层, 以及涉及包含这样的有机半导体层的有机电子器件和有机场效应晶体管。

1. 配制剂,其包含有机半导体 (OSC) 和包含一个或多个侧基反应性基团的多环烯烃聚合物。

2. 根据权利要求 1 的配制剂,其中反应性基团包含羟基部分或烯烃部分。

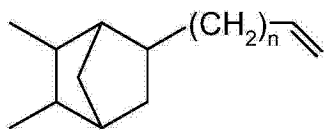
3. 根据权利要求 1 或 2 的配制剂,其中多环烯烃聚合物是具有一种或多种不同类型的式 I 的重复单元的降冰片烯类型聚合物



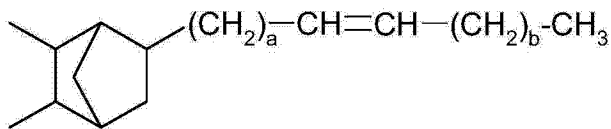
(I)

其中 Z 选自 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{O}-$, m 为 0-5 的整数, R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 的每个独立地选自 H, C_1 至 C_{25} 的烷基, C_1 至 C_{25} 的卤代烷基或 C_1 至 C_{25} 的全卤代烷基, 和其中在至少一种重复单元中, R^{1-4} 的一个或多个表示或包含反应性基团。

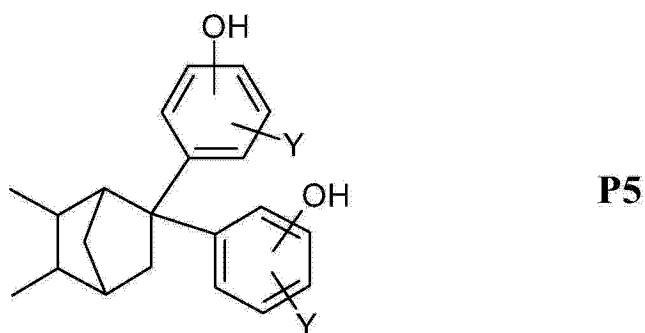
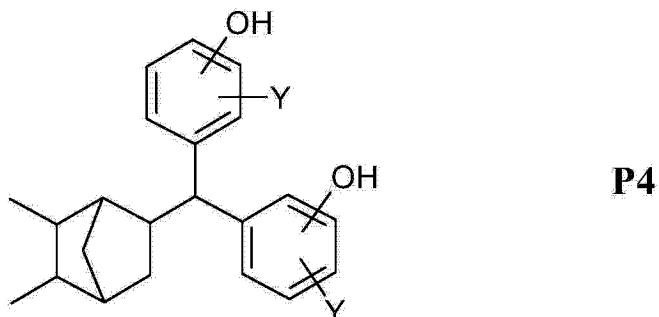
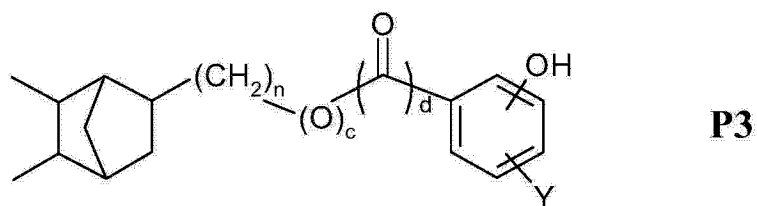
4. 根据权利要求 1-3 的一项或多项的配制剂,其中多环烯烃聚合物包含一种或多种选自下式的重复单元



P1

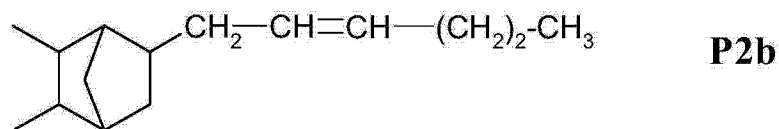
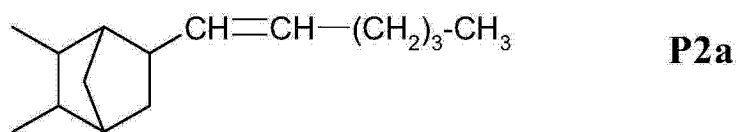
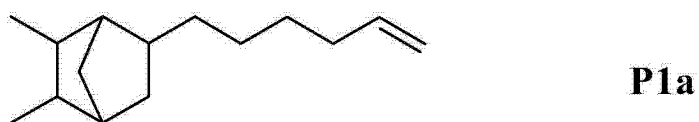


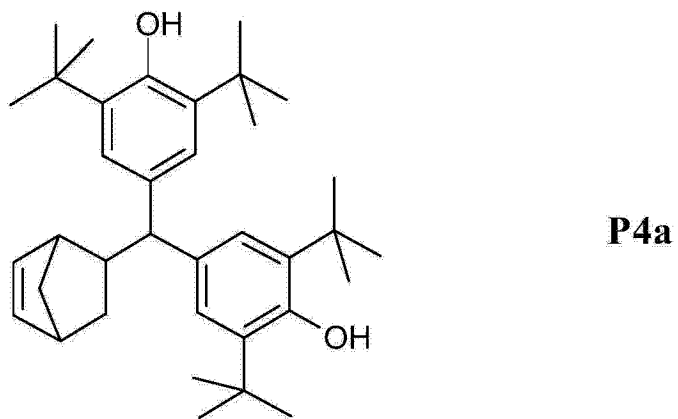
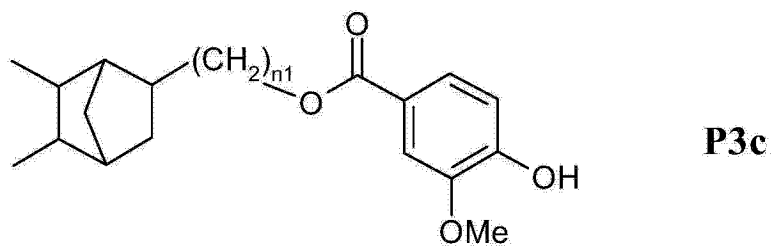
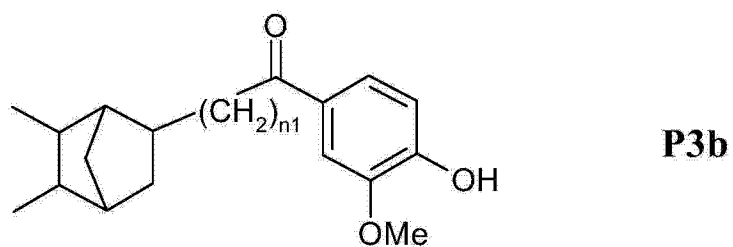
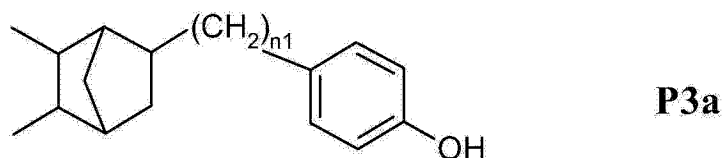
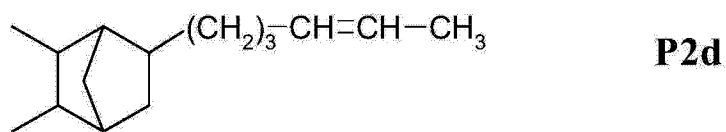
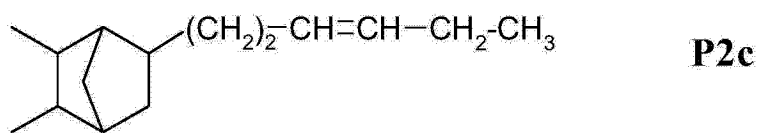
P2



其中 Y 是具有 1-20 个 C 原子的烷基或烷氧基, 或具有 2-20 个 C 原子的烷基羰基, n 是 0-8 的整数, a 和 b 彼此独立地为 0-7 的整数, 其中 $a+b \leq 7$, 以及 c 和 d 彼此独立地为 0 或 1。

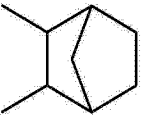
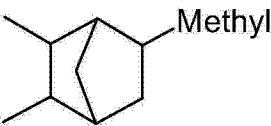
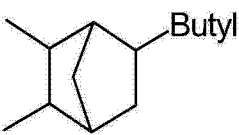
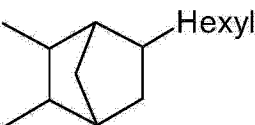
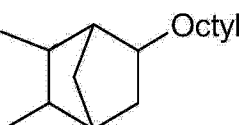
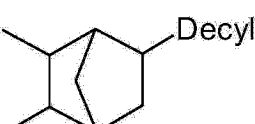
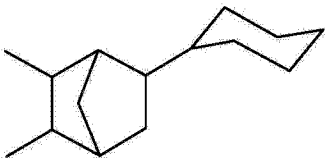
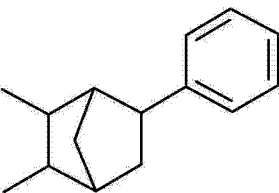
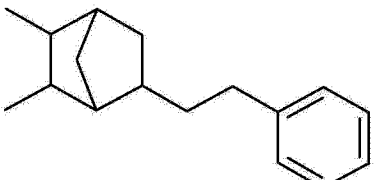
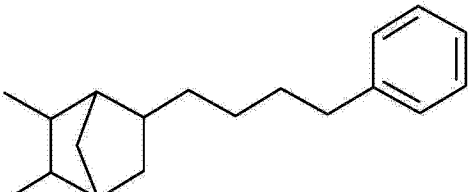
5. 根据权利要求 4 的配制剂, 其中多环烯烃聚合物包含一种或多种选自下式的重复单元





其中 n_1 为 0、1、2、3、4 或 5， a 和 b 彼此独立地为 0-7 的整数，和其中 $a+b \leq 7$ 。

6. 根据权利要求 3-5 的一项或多项的配制剂，其中多环烯烃聚合物包含一种或多种选自下式的重复单元

	NB	1
	MeNB	2
	BuNB	3
	HexNB	4
	OctNB	5
	DecNB	6
	CNB	7
	PNB	8
	PENB	9
	PBNB	10

7. 根据权利要求 4、5 或 6 的配制剂,其中多环烯烃聚合物包含一种或多种选自权利要求 4 和 5 所定义的式 P1 至 P5 或式 P1a 至 P4a 的第一不同类型的重复单元,和一种或多种选自权利要求 6 所定义的式 1-10 的式 I 的第二不同类型的重复单元。

8. 根据权利要求 1-7 的一项或多项的配制剂,其中 OSC 包含小分子。

9. 根据权利要求 8 的配制剂,其中 OSC 包含任选被两个或更多个烷基甲硅烷基乙炔基取代的低聚并苯。

10. 根据权利要求 1-9 的一项或多项的配制剂,进一步包含一种或多种有机溶剂。

11. 根据权利要求 10 的配制剂,其中有机溶剂选自环己烯、均三甲苯、二甲苯、二乙基苯、茚满和四氢化萘。

12. 通过使用根据权利要求 1-11 的一项或多项的配制剂获得的 OSC 层。

13. 制备 OSC 层的方法,包括将根据权利要求 1-11 的一项或多项的配制剂沉积在基板上,和在配制剂包含溶剂的情况下移除溶剂。

14. 包含 OSC 层的有机电子 (OE) 器件,所述 OSC 层是通过使用根据权利要求 1-11 的一项或多项的配制剂获得,所述 OE 器件进一步包含通过对二甲苯气相沉积在所述 OSC 层上获得的电介质层或钝化层。

15. 制造根据权利要求 14 的 OE 器件的方法,包括通过使用根据权利要求 1-11 的一项或多项的配制剂提供 OSC 层,和提供通过对二甲苯气相沉积在所述 OSC 层获得的电介质层或钝化层。

16. 制造根据权利要求 14 的 OE 器件的方法,包括:

- a) 将根据权利要求 1-11 的一项或多项的配制剂沉积在基板上以形成 OSC 层,
- b) 在配制剂包含溶剂的情况下移除溶剂,
- c) 任选地将 OSC 层退火,
- d) 通过气相沉积将对二甲苯的层沉积在 OSC 层上。

17. 根据权利要求 14 的有机电子器件,其是有机场效应晶体管 (OFET)、有机薄膜晶体管 (OTFT)、有机发光二极管 (OLED)、或有机光伏 (OPV) 器件,或有机光电探测器 (OPD)。

18. 根据权利要求 17 的有机电子器件,其是顶栅 OFET 或底栅 OFET。

19. 根据权利要求 18 的顶栅 OFET,其包含基板 (1),源电极和漏电极 (2a, 2b),通过使用根据权利要求 1-10 的一项或多项的配制剂获得的 OSC 层 (3),包含聚(对二甲苯)并且作为栅绝缘体的电介质层 (4),和栅电极 (5)。

20. 制造根据权利要求 19 的 OFET 的方法,其包括:

- A) 在基板 (1) 上形成源电极和漏电极 (2a, 2b),
- B) 在源电极和漏电极 (2a, 2b) 上由根据权利要求 1-11 的一项或多项的配制剂形成 OSC 层 (3),
- C) 通过对二甲苯气相沉积在 OSC 层 (3) 上形成电介质层 (4),
- D) 在电介质层 (4) 上形成栅电极 (5)。

21. 根据权利要求 18 的底栅 OFET,其包含基板 (1),栅电极 (5),充当栅绝缘体的电介质层 (4),源电极和漏电极 (2a, 2b),通过使用根据权利要求 1-10 的一项或多项的配制剂获得的 OSC 层 (3),和包含聚(对二甲苯)的钝化层 (6)。

22. 制造根据权利要求 21 的 OFET 的方法,其包括:

- A) 在基板 (1) 上形成栅电极 (5),
- B) 在基板 (1) 和栅电极 (5) 上形成电介质层 (4),
- C) 在电介质层 (4) 上形成源电极和漏电极 (2a, 2b),
- D) 在源电极和漏电极 (2a, 2b) 和电介质层 (4) 上由根据权利要求 1-11 的一项或多项

的配制剂形成 OSC 层 (3),

E) 通过将对二甲苯气相沉积在 OSC 层 (3) 上形成钝化层 (6)。

23. 包含根据权利要求 14、17、18、19 和 21 的一项或多项的 OE 器件的产品或组件, 其是集成电路 (IC), 射频识别 (RFID) 标签, 含有 RFID 标签的安全标记或安全器件, 平板显示器 (FPD), FPD 的背板, FPD 的背光, 电子照相器件, 电子照相记录器件, 有机存储器件, 压力传感器, 光学传感器, 化学传感器, 生物传感器或生物芯片。

有机半导体配制剂

技术领域

[0001] 根据本发明的实施方案一般涉及用于有机电子器件的并且更具体地是在有机场效应晶体管中的有机半导体层的配制剂,涉及由这样的配制剂制备的有机半导体层,以及涉及包含这样的有机半导体层的有机电子器件和有机场效应晶体管。

[0002] 背景

[0003] 近年来存在着对有机电子 (OE) 器件,例如用于显示器件或逻辑功能 (capable) 电路的背板的有机场效应晶体管 (OFET),和有机光伏 (OPV) 器件增长的兴趣。常规的 OFET 具有栅电极,由电介质材料 (也被称为“电介质”或“栅极电介质”) 制成的栅极绝缘体层,源和漏电极,由有机半导体 (OSC) 材料制成的半导体层,以及经常是在上述层之上以保护它们免受环境影响和 / 或来自随后器件制造步骤的损坏的钝化层。

[0004] 对于 OE 器件,可溶液加工的 OSC 层是特别需要的。OSC 材料应是基于溶液的,并应适合于基于溶液的沉积方法,如旋涂、缝模涂布和刮刀涂布,或者更宽的区域印刷方法,如柔性版印刷、凹版印刷和丝网印刷。在这种溶液加工的层中使用的 OSC 材料的关键要求是 OSC 溶剂对下器件层的正交性,和 OSC 对 OSC 以上和以下提供的器件层例如栅极电介质层或钝化层良好的粘合性。

[0005] 帕利灵 (聚 (对二甲苯)) 是在 OE 器件例如 OFET 的电介质或钝化层中通常使用的电介质材料。帕利灵是可商购的电介质,当被沉积在基板上时其由蒸气化的对二甲苯单体聚合。帕利灵的优点是其相对简单的加工,导致得到高度纯和均匀的薄膜,其是优异的化学阻隔层,即热稳定又 UV 稳定。

[0006] 然而,帕利灵对于通常使用的可溶液加工的 OSC 组合物的粘合性通常非常低。

[0007] 因此,希望提供用于制备 OE 器件中的 OSC 层的溶液可加工 OSC 配制剂,其对于在这种器件的电介质层或钝化层中使用的帕利灵层显示了改进的粘合性。

[0008] 概述

[0009] 根据本发明的实施方案涉及包含有机半导体 (OSC) 和具有一种或多种反应性侧基的多环烯烃聚合物的配制剂,所述配制剂任选包含溶剂。

[0010] 根据本发明的一些实施方案涉及通过使用前述配制剂获得的 OSC 层。

[0011] 根据本发明的一些实施方案涉及由前述配制剂制备 OSC 层的方法。

[0012] 根据本发明的一些实施方案涉及包含通过使用包含溶剂、OSC 和具有一种或多种反应性侧基的多环烯烃聚合物的配制剂获得的 OSC 层的有机电子 (OE) 器件,所述 OE 器件进一步包含通过将二甲苯气相沉积至所述 OSC 层上获得的电介质层或钝化层。

[0013] 根据本发明的一些实施方案还涉及制造 OE 器件的方法,包括通过使用前述 OSC 配制剂提供 OSC 层以及提供通过将二甲苯气相沉积到所述 OSC 层上获得的电介质层或钝化层。

[0014] 前述 OE 器件例如为有机场效应晶体管 (OFET),包括有机薄膜晶体管 (OTFT),有机发光二极管 (OLED),有机光电探测器 (OPD) 或有机光伏 (OPV) 器件。对于 OFET,这种器件包括顶栅 OFET 或底栅 OFET 二者。

[0015] 本发明的实施方案还涉及含有上下文所述的 OE 器件的产品或组件。这样的产品或组件为集成电路 (IC), 射频识别 (RFID) 标签, 含有 RFID 标签的安全标记或安全器件, 平板显示器 (FPD), FPD 的背板, FPD 的背光, 电子照相器件, 电子照相记录器件, 有机存储器件, 压力传感器, 光学传感器, 化学传感器, 生物传感器或生物芯片。

[0016] 附图的简要说明

[0017] 以下参照下列附图描述本发明的实施方案。

[0018] 图 1 是根据本发明顶栅 OFET 器件实施方案的图示;

[0019] 图 2 是根据本发明底栅 OFET 器件实施方案的图示;

[0020] 图 3a 是实施例 1 的顶栅 OFET 器件的传输曲线;

[0021] 图 3b 描述了在电应力前后实施例 1 的顶栅 OFET 器件的传输特性;

[0022] 图 4a 是实施例 2 的顶栅 OFET 器件的传输曲线;

[0023] 图 4b 描述了在电应力前后实施例 2 的顶栅 OFET 器件的传输特性。

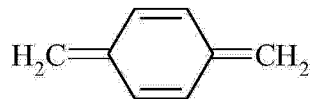
[0024] 发明详述

[0025] 如本文所用的, 术语“有机场效应晶体管 (OFET)”将理解为包括已知称为“有机薄膜晶体管 (OTFT)”的这样的器件的子类。

[0026] 此外, 将理解的是, 术语“电介质”和“绝缘”在本文可互换使用。因而提及绝缘材料或层是包括电介质材料或层。此外, 如本文所用的, 术语“有机电子器件”将理解为包括术语“有机半导体器件”和这种器件的几个具体实施方案例如如上所定义的 OFET。

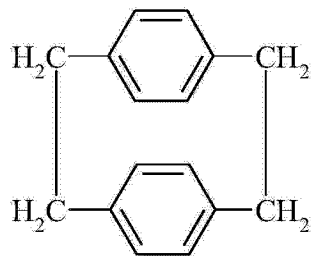
[0027] 应当理解术语“帕利灵”和“聚(对二甲苯)”在本文可互换使用。因此提及帕利灵是包括聚(对二甲苯), 反之亦然。帕利灵是一系列化学气相沉积的聚(对二甲苯)的总称商品名。帕利灵通常由如下结构的对二甲苯中间体的化学气相沉积制备

[0028]



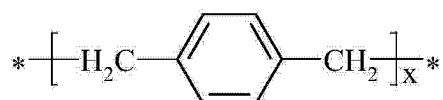
[0029] 其任选地按照如下所述被取代。对二甲苯中间体可以从以下结构的 [2.2] 对环芳烷 (paracyclophane) 衍生

[0030]



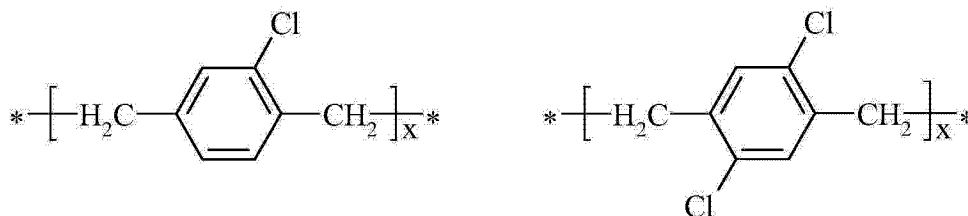
[0031] 所述对二甲苯的亚苯基环和/或亚甲基也可以被取代。所述聚合物还可以包含两种或更多种不同类型的未取代和/或取代的对二甲苯重复单元。例如, 帕利灵 N 表示以下结构的未取代的聚(对二甲苯)

[0032]



[0033] 而帕利灵 C 和帕利灵 D 分别表示以下结构的单氯代或二氯代的聚（对二甲苯）

[0034]



[0035] 另外的帕利灵类型包括例如其中所述亚苯基或亚甲基被氟代的那些，如帕利灵 AF-4、帕利灵 SF 或帕利灵 HT，它们都包含二氟代的亚甲基，或包含氟代亚苯基的帕利灵 VT。另外的帕利灵类型包括包含未取代的对二甲苯单元（如在帕利灵 N 中），和其中所述亚苯基环被反应性基团取代，例如被胺（帕利灵 A）、甲胺（帕利灵 AM）或乙炔基（帕利灵 X）取代的对二甲苯单元的反应性共聚物。

[0036] 除非另有说明，如下文中使用的术语“帕利灵”和“聚（对二甲苯）”将理解为包括未取代的和取代的帕利灵类型，例如包括但不限于帕利灵 N、C、D、AF-4、SF、HT、VT、A、AM 和 X。

[0037] 如本文所使用的，术语“正交”和“正交性”将理解为表示化学正交性。例如，正交溶剂是指，当用于将溶于其中的材料的层沉积到先前沉积的层上时，不溶解所述先前沉积的层的溶剂。

[0038] 如本文所用的，术语“聚合物”将理解为是指包括一种或多种不同类型的重复单元（分子的最小结构单元）的骨架的分子，且包括公知的术语“低聚物”、“共聚物”、“均聚物”等。此外，将会理解的是，除了聚合物本身之外，术语聚合物还包括少量来自引发剂的残余物、催化剂和与该聚合物的合成相关的其它成分，其中该残余物被理解为不共价键合到其上。此外，尽管这样的残余物和其它成分在聚合后纯化过程中通常被除去，但可以发现少量这些材料与所述聚合物混合或混杂的，使得当其在容器之间或者在溶剂或分散介质之间转移时它们一般保持与聚合物在一起。

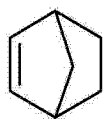
[0039] 如本文所用的，术语“小分子”将理解为是指单体化合物，其通常不含通过其可以反应形成聚合物的反应性基团，并且其被指定以单体形式使用。与此相反，除非另有说明，术语“单体”将理解为是指带有一种或多种反应性官能团的单体化合物，单体化合物通过其可反应形成低聚物或聚合物。

[0040] 如本文所用的，术语“有机半导体（OSC）配制剂”，也简称为“配制剂”，是指至少一种有机半导体（OSC）化合物和一种或多种加入到所述至少一种 OSC 化合物中以提供或改性 OSC 配制剂和 / 或其中的所述至少一种 OSC 化合物的特定性能的其他材料。应该理解的是，OSC 配制剂也是用于将 OSC 携带到基板以使得能够在其上形成层或结构的媒介物。示例性的材料包括但不限于溶剂、挥发性表面活性剂和粘合促进剂。

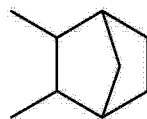
[0041] 如本文所定义的，术语“多环烯烃”、“多环状烯烃”和“降冰片烯类型”可互换使用并且是指加成可聚合的单体或得到的重复单元，包含至少一种降冰片烯基团，例如通过以下结构 A1 或 A2 所示。最简单的降冰片烯类型或多环烯烃单体双环 [2.2.1] 庚-2-烯 (A1)

通常称作降冰片烯。

[0042]



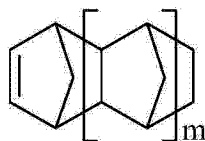
(A1)



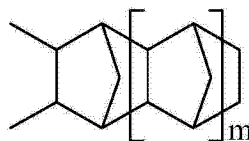
(A2)

[0043] 然而,如本文所使用的术语“降冰片烯类型重复单元”或“降冰片烯类型单体”被理解为不仅是指降冰片烯本身,而且还指任何取代的降冰片烯,或取代的和未取代的高级环状衍生物,例如以下分别所示的结构 B1 或 B2,其中 m 是 0 或更大的整数。

[0044]



(B1)



(B2)

[0045] 如将以下讨论的,使用取代的降冰片烯类型的单体形成本发明聚合物的实施方案使得这些实施方案的性能被改变以满足各个应用的需要。已经开发以聚合具有多种官能取代基,例如以下描述的那些的降冰片烯类型单体的工艺和方法显示了卓越的灵活性以及对于多种单体的部分和基团的包容性。除了具有特定侧基的单体的聚合之外,具有多种不同官能的单体还可以无规聚合以形成最终的材料,其中所使用的单体的类型和比率指示了所获得的聚合物的整体性质。

[0046] 如本文所使用的,“烃基”是指包含碳骨架的基或基团,其中每一个碳被一个或多个氢原子合适地取代。术语“卤代烃基”是指其中一个或多个氢原子(不是全部)已经被卤素(F、Cl、Br 或 I)替代的烃基。全卤代烃基是指其中每一个氢均已经被卤素代替的烃基。烃基非限制性的实例包括但不限于 C_1 - C_{25} 烷基、 C_2 - C_{24} 烯基、 C_2 - C_{24} 炔基、 C_5 - C_{25} 环烷基、 C_6 - C_{24} 芳基或 C_7 - C_{24} 芳烷基。代表性的烷基包括但不限于甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、新戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基和十二烷基。代表性的烯基包括,但不限于,乙烯基、丙烯基、丁烯基和己烯基。代表性的炔基包括但不限于乙炔基、1-丙炔基、2-丙炔基、1-丁炔基和 2-丁炔基。代表性的环烷基包括但不限于环戊基、环己基和环辛基取代基。代表性的芳基包括但不限于苯基、二联苯基、萘基和蒽基。代表性的芳烷基包括但不限于苄基、苯乙基和苯丁基。

[0047] 如本文所使用的术语“卤代烃基”包括上述烃基基团,但存在一定程度的卤化度,其可以是由至少一个氢原子被卤原子代替(例如氟甲基)至其中所有在烃基上的氢原子已经被卤原子代替(例如三氟甲基或全氟甲基),也被称为全卤代的范围。例如,可以用于本发明的实施方案的卤代烷基可以部分或全部卤代的式 C_eX_{2e+1} 的烷基,其中 X 独立地为卤素或氢,和 e 选自 1-25 的整数。在一些实施方案中,每一个 X 独立地选自氢、氯、氟、溴和 / 或碘。在其他实施方案中,每一个 X 独立地为氢或氟。因此,代表性的卤代烃基和全卤代烃基通过其中合适数量的氢原子各自被卤原子代替的上述示例性烃基举例说明。

[0048] 此外,术语“烃基”、“卤代烃基”和“全卤代烃基”的定义包括其中一个或多个碳原子被独立地选自 O、N、P 或 Si 的杂原子替代的基团。这种包含杂原子的基团可以被例如称为“杂原子-烃基”或“杂烃基”,除其他以外包括醚、环氧化物、缩水甘油醚、醇、羧酸、酯、马来酰亚胺、胺、亚胺、酰胺、酚、酰胺酚、硅烷、硅氧烷、膦、膦氧化物、次磷酸酯、次膦酸酯(phosphonite)、亚膦酸酯,亚磷酸酯、膦酸酯、次膦酸酯(phosphinate)和磷酸酯。

[0049] 另外包含杂原子的示例性烃基、卤代烃基和全卤代烃基包括但不限于 $-(\text{CH}_2)_n-\text{Ar}-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{OH}$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-\text{Ar}-(\text{CH}_2)_n-\text{OCH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{OH}$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{OH}$ 、 $-(\text{CH}_2)_i-\text{O}-\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{OH}$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)-\text{OH}$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(\text{O})\text{NHR}^*$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(\text{O})\text{Cl}$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(\text{O})\text{OR}^*$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-\text{OR}^*$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-\text{OC}(\text{O})\text{R}^*$ 和 $-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(\text{O})\text{R}^*$, 其中 n 独立地表示 0-12 的整数, i 为 2、3 或 4, k 为 1、2 或 3, Ar 为芳基,例如苯基和 R^* 独立地表示氢 C_1-C_{11} 烷基、 C_1-C_{11} 卤代或全卤代烷基、 C_2-C_{10} 烯基、 C_2-C_{10} 炔基、 C_5-C_{12} 环烷基、 C_6-C_{14} 芳基、 C_6-C_{14} 卤代或全卤代芳基、 C_7-C_{14} 芳烷基或卤代或全卤代 C_7-C_{14} 芳烷基。

[0050] 示例性的全卤代烷基包括但不限于三氟甲基、三氯甲基、 $-\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $-\text{C}_3\text{F}_7$ 、 $-\text{C}_4\text{F}_9$ 、 C_6F_{13} 、 $-\text{C}_7\text{F}_{15}$ 和 $-\text{C}_{11}\text{F}_{23}$ 。示例性的卤代或全卤代芳基和芳烷基包括但不限于具有式 $-(\text{CH}_2)_o-\text{C}_6\text{F}_p\text{H}_{5-o}$ 和 $-(\text{CH}_2)_o-\text{C}_6\text{F}_p\text{H}_{4-p}-\text{pC}_q\text{F}_r\text{H}_{2q+1-r}$ 的基团, 其中 o 、 p 、 r 和 q 分别独立地选自 0-5、0-5、0-9 和 1-4 的整数。具体地,这种示例性的卤代或全卤代芳基包括但不限于五氯苯基、五氟苯基、五氟苄基、4-三氟甲基苄基、五氟苄乙基、五氟苄丙基和五氟苄丁基。

[0051] 本发明的一些优选的实施方案包括含有 OSC 和聚合添加剂的 OSC 配制剂,其中所述 OSC 配制剂可以用于制备 OE 器件中的 OSC 层。OSC 配制剂尤其适用于其中在 OSC 层的顶部提供电介质层或钝化层的 OE 器件,所述电介质层或钝化层包含聚(对二甲苯),也被称为帕利灵,其通过气相沉积对二甲苯来形成。聚合添加剂包括具有一个或多个反应性侧基的多环烯烃聚合物。并且可以用作粘合促进剂以改进 OSC 层与帕利灵层的粘合性,而无需负面影响 OSC 层的性能。

[0052] 不希望被具体理论束缚,认为包含在 OSC 层中的聚合添加剂的一个或多个反应性基团将与用于形成电介质层或钝化层的对二甲苯的不饱和基团在气相沉积对二甲苯期间在 OSC 层与电介质层或钝化层之间的界面处反应。进一步认为这导致了 OSC 层的聚合添加剂和电介质层或钝化层的聚(对二甲苯)之间在这两个层的界面处的化学键合,从而增加了两个层之间的粘合性。

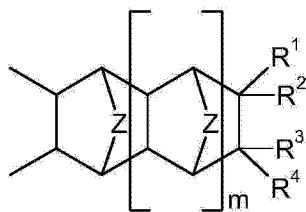
[0053] 除了充当粘合促进剂,聚合添加剂还可以用作 OSC 的粘合剂。因此聚合添加剂可以代替常规聚合粘合剂例如聚苯乙烯、聚(4-甲基苯乙烯)、聚(α -甲基苯乙烯)、聚(4-乙烯基二联苯)或聚(三芳基胺),例如其通常与小分子 OSC 结合使用以改进它们的可加工性和器件中 OSC 层的结构完整性。

[0054] 用作在本发明 OSC 配制剂中的聚合物添加剂的多环烯烃聚合物例如选自降冰片烯类型的聚合物。

[0055] 在根据本发明一些优选的聚合物实施方案中,降冰片烯类型的聚合物并入两种或更多种不同类型的重复单元。

[0056] 根据本发明其它优选的聚合物实施方案包括具有一种或多种不同类型的式 I 的重复单元的降冰片烯类型聚合物。

[0057]



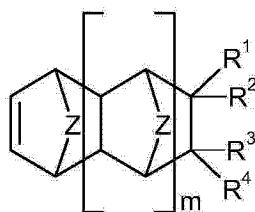
[0058]

(I)

[0059] 其中 Z 选自 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{O}-$ ，m 是 0-5 的整数， R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 的每个独立地选自 H、 C_1-C_{25} 烷基、 C_1-C_{25} 卤代烷基或 C_1-C_{25} 全卤代烷基，和其中在至少一个重复单元中， R^{1-4} 的一个或多个表示或包含反应性基团。

[0060] 式 I 的重复单元由相应的式 Ia 的降冰片烯类型单体形成，其中 Z、m 和 R^{1-4} 如上所定义：

[0061]



(Ia)

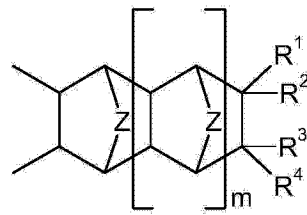
[0062] 对于根据本发明一些优选的聚合物实施方案，就式 I 和 Ia 的重复单元和单体而言，Z 是 $-\text{CH}_2-$ 和 m 是 0、1 或 2。对于其它这种实施方案，Z 是 $-\text{CH}_2-$ 和 m 是 0 或 1，和对于其它实施方案 Z 是 $-\text{CH}_2-$ 和 m 是 0。

[0063] 本发明其它优选的聚合物实施方案包括式 I 的聚合物，其包含重复单元，其中 R^{1-4} 的一个或多个不同于 H，更具体地 R^{1-4} 的仅一个，例如 R^1 不同于 H 和 R^{1-4} 的其它是 H。

[0064] 根据本发明的聚合物实施方案包含单一的降冰片烯类型聚合物或两种或更多种不同的降冰片烯类型聚合物的共混物。其中这些聚合物实施方案包含单一的降冰片烯类型聚合物，这种聚合物可以是均聚物，即聚合物仅包含一种类型的重复单元，或共聚物，即聚合物包含两种或更多种不同类型的重复单元。当这种聚合物实施方案包含不同聚合物的共混物时，“不同”被理解为是指共混的聚合物的每一个包含至少一种类型的重复单元，或重复单元的组合，所述重复单元不同于其他共混聚合物。

[0065] 根据本发明其它优选的聚合物实施方案包含两种或更多种不同降冰片烯类型聚合物的共混物，其中各个聚合物包含一种或多种不同类型的式 I 的重复单元

[0066]



(I)

[0067] 其中 Z 选自 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{O}-$ ，m 是 0-5 的整数， R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 的每个独立地选自 H、 C_1-C_{25} 烷基、 C_1-C_{25} 卤代烷基或 C_1-C_{25} 全卤代烷基，和其中在至少一种聚合物的至少一个重复单元中， R^{1-4} 的一个或多个表示或包含反应性基团。

[0068] 本发明的聚合物实施方案可以有利地被改性以提供不同种类的性能用于许多具体应用的每一个。即具有许多不同类型的侧基的降冰片烯类型单体的不同组合可以被聚合以提供具有多种性能的降冰片烯类型聚合物，提供这样的性能用于获得对于以下性能的控制，所述性能例如柔性、粘合性、介电常数和有机溶剂中的溶解性等。例如，变化烷基侧基的长度可以允许控制聚合物的模量和玻璃化转变温度 (T_g)。此外，选自马来酰亚胺、肉桂酸酯、香豆素、醚、醇、酯和环氧官能团的侧基可以用于促进交联和改变溶解性特性。极性官能团、环氧基和三乙氧基甲硅烷基可以用于在相邻器件层中提供对于金属、硅和氧化物的粘合性。例如氟代基团可以用于有效地改性表面能、介电常数和影响溶液相对于其它材料的正交性。

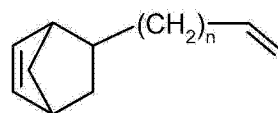
[0069] 在根据本发明的一些优选的聚合物实施方案中，降冰片烯类型聚合物掺入一种或多种不同类型的重复单元，其中至少一种这种类型的重复单元包含一个或多个反应性侧基。优选的反应性基团包括含有羟基部分的基团或含有烯烃部分的基团。

[0070] 在根据本发明的其它优选的聚合物实施方案中，特别是对于其中 R^{1-4} 的一个或多个不同于 H，更具体地其中 R^{1-4} 的仅一个不同于 H 的这种实施方案， R^{1-4} 的一个或多个表示反应性基团。这种类型优选的反应性基团包含连接部分 L 和官能部分 F。优选 L 表示或包含选自 C_1-C_{12} 烷基、芳烷基、芳基或杂原子类似物的基团。进一步优选地，F 表示或包括羟基基团或乙烯基基团的一个或多个。

[0071] 如本文所使用的，术语“反应性”，当用于描述某些侧基时，将理解为是指能够进入到与电介质层或钝化层的与对二甲苯进行聚合或交联反应的基团。

[0072] 包含具有烯烃部分的反应性侧基并且代表式 I 的优选的示例性的重复单元在聚合期间由降冰片烯类型单体形成，其包括但不限于选自式 M1 的那些。

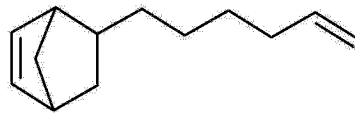
[0073]



M1

[0074] 其中 n 是 0-8 的整数。式 M1 的降冰片烯类型单体的实例是子式 M1a 的单体 (“己烯基 NB”)。

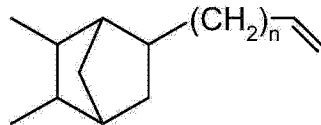
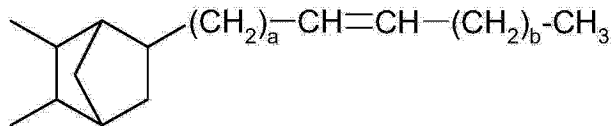
[0075]

**M1a**

[0076] 在降冰片烯类型单体的聚合期间, 烯基部分的至少一部分可以经受异构化, 结果 C=C 双键可以由末端位置位移至烯基链的非末端位置。因此, 降冰片烯类型聚合物可以包含具有异构的烯基的重复单元和具有非异构化烯基的重复单元二者。

[0077] 包含具有烯基部分的反应性侧基并且代表式 I 的优选的示例性的重复单元是式 P1 (异构化之前或之后) 和式 P2 (异构化之后) 的那些。

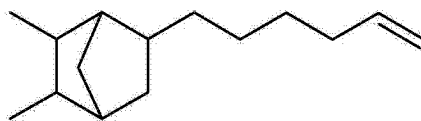
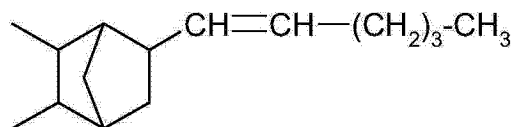
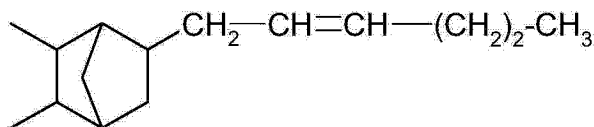
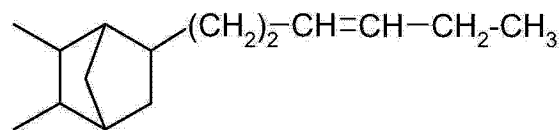
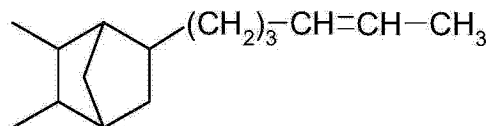
[0078]

**P1****P2**

[0079] 其中 n 是 0-8 的整数, a 和 b 彼此独立地为 0-7 的整数, 和其中 $a+b \leq 7$ 。

[0080] 式 P1 和 P2 降冰片烯类型重复单元的优选的实例选自以下子式:

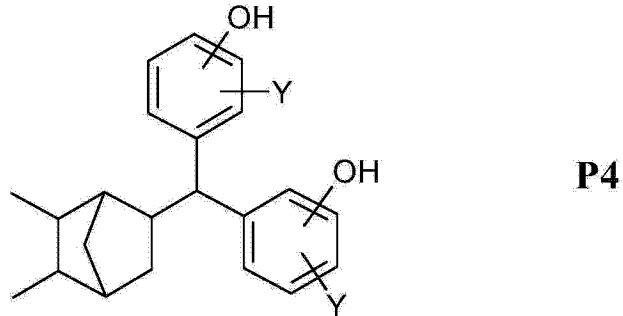
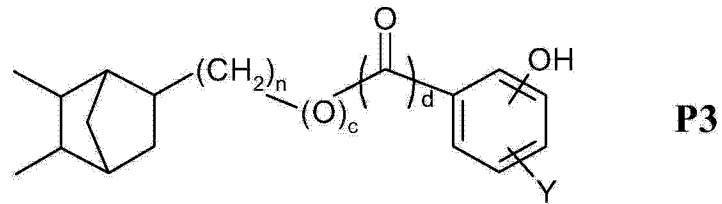
[0081]

**P1a****P2a****P2b****P2c****P2d**

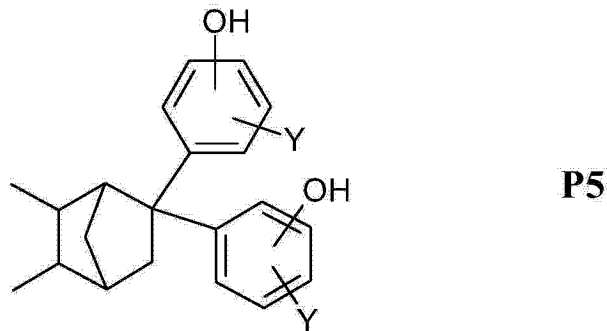
[0082] 所述降冰片烯类型聚合物可以包含式 P1 或其子式的重复单元, 和式 P2 或其子式的重复单元。

[0083] 包含具有羟基部分的反应性侧基并且代表式 I 的优选的示例性的重复单元为选自以下子式的那些:

[0084]



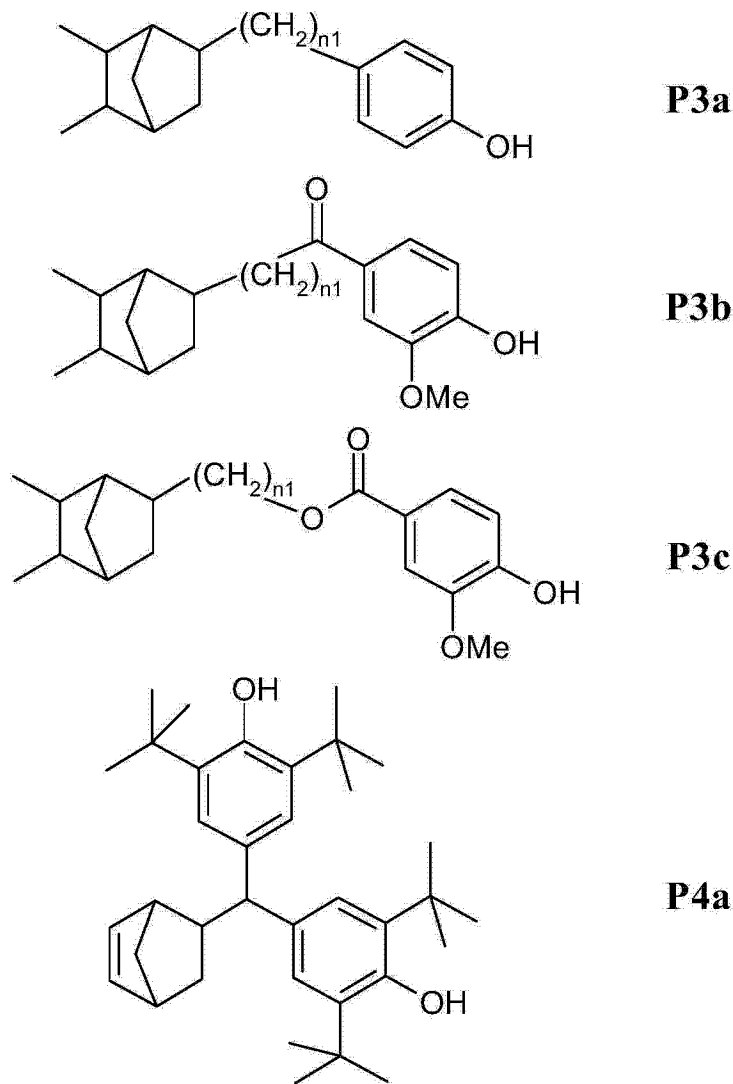
[0085]



[0086] 其中 Y 是具有 1-20 个 C 原子的烷基或烷氧基或具有 2-20 个 C 原子的烷基羰基，n 是 0-8 的整数，和 c 和 d 彼此独立地为 0 或 1。

[0087] 优选的式 P3-P5 的降冰片烯类型重复单元的实例是以下子式的重复单元

[0088]

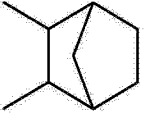
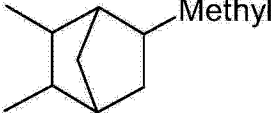
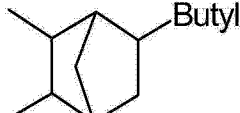
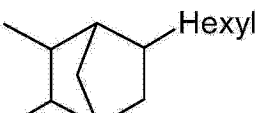
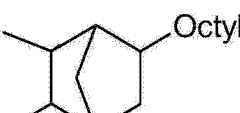
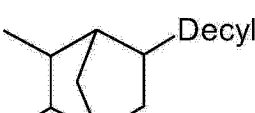
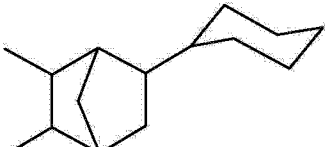
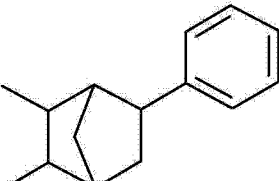
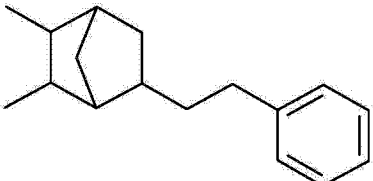
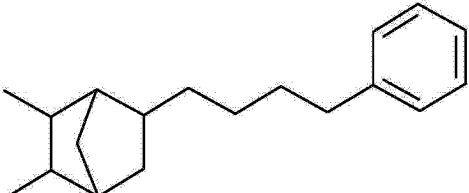


[0089] 其中 n_1 为 0、1、2、3、4 或 5。

[0090] 在根据本发明其它优选的聚合物实施方案中,尤其是其中聚合物包含式 I 的重复单元,在式 I 中 R^{1-4} 的一个或多个不同于 H 或 R^{1-4} 的仅一个不同于 H, R^{1-4} 的一个或多个表示烃基。在这些聚合物实施方案中, R^{1-4} 的一个或多个例如表示烃基,其为 C_1 - C_{25} 烷基、 C_2 - C_{24} 烯基、 C_2 - C_{24} 炔基、 C_5 - C_{25} 环烷基、 C_6 - C_{24} 芳基或 C_7 - C_{24} 芳烷基。在其它聚合物实施方案中,烷基包括但不限于甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、新戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基和十二烷基。在仍然其它聚合物实施方案中,烯基包括但不限于乙烯基、丙烯基、丁烯基和己烯基。在仍然其它聚合物实施方案中,炔基包括但不限于乙炔基、1-丙炔基、2-丙炔基、1-丁炔基和 2-丁炔基。在仍然其它聚合物实施方案中,环烷基包括但不限于环戊基、环己基和环辛基取代基。在仍然其它聚合物实施方案中,芳基包括但不限于苯基、二联苯基、萘基和蒽基。在仍然其它聚合物实施方案中,芳烷基包括但不限于苄基、苯乙基和苯丁基。

[0091] 代表式 I 并且包含烃基的优选的示例性的重复单元包括但不限于选自下式的那些:

[0092]

	NB	1
 Methyl	MeNB	2
 Butyl	BuNB	3
 Hexyl	HexNB	4
 Octyl	OctNB	5
 Decyl	DecNB	6
[0093]		
	CNB	7
	PNB	8
	PENB	9
	PBNB	10

[0094] 根据本发明其它优选的聚合物实施方案包括一种或多种第一不同类型的式 I 的重复单元,其中 R^{1-4} 的一个或多个不同于 H,更具体地 R^{1-4} 的仅一个不同于 H 并且表示反应性基团,和一个或多个第二不同类型的式 I 的重复单元,其中 R^{1-4} 的一个或多个不同于 H,更

具体地 R^{1-4} 的仅一个不同于 H 并且表示烷基。该实施方案的聚合物包括具有选自以上子式 P1、P1a、P2、P2a、P2b、P2c、P2d、P3、P3a、P3b、P3c、P4、P4a 和 P5 的第一类型的重复单元和选自以上子式 1-10 (分别是 NB、MeNB、BuNB、HexNB、OctNB、DecNB、CNB、PNB、PENB、PBNB) 的一种的第二类型的重复单元的那些。

[0095] 在包含具有根据式 I 的第一和第二不同类型的重复单元的聚合物的一些优选的聚合物实施方案中,这种第一和第二类型的重复单元的比为 95:5 至 5:95。在其它优选的实施方案中,这种第一和第二类型重复单元的比为 80:20 至 20:80。在仍然其它优选的实施方案中,这种第一和第二类型的重复单元的比为 60:40 至 40:60。在仍然其它优选的实施方案中,这种第一和第二类型的重复单元的比为 55:45 至 45:55。

[0096] 虽然以上提供的式 I 和 Ia 以及子式和通式的每一个没有指明任何立体化学描述,但应当指出通常每一个单体,除非另有指明,以对映体混合物获得,这些对映体混合物当转化成重复单元时保留它们的构型。由于这种对映体混合物的外型 and 内型异构体可以具有略微不同的性能,所以其应当进一步理解通过使用富集外型或内型异构体的异构体的混合物,或基本上是纯的有利的异构体的单体来利用这种差异作出了本发明优选的实施方案。

[0097] 在本文中提供了用于它们合成的合适的降冰片烯单体、聚合物和方法的实例,并且也可以在 US 6,455,650、US 2011/0104614 A1、US2007/0066775 A1、US 2008/0194740 A1、US 2012/0056249 A1 和 US2012/0056183 A1 中找到,其通过引用并入到本申请中。例如采用 VIII 族过渡金属催化剂的示例性的聚合方法描述在先前提及的 US2006/0020068 A1 中。

[0098] 形成了本发明聚合物的实施方案,其具有适于它们用途的重均分子量 (M_w)。通常,发现 5000-500000 的 M_w 适于某些实施方案,而对于其它实施方案其它 M_w 范围可以是有利的。例如,在某些优选的实施方案中,聚合物具有至少 30000 的 M_w ,而在其它优选的实施方案,聚合物具有至少 60000 的 M_w 。在其它优选的实施方案中,聚合物 M_w 的上限最高可达为 400000,而在其它优选的实施方案中,聚合物 M_w 的上限最高可达 250000。将理解的是,因为合适的 M_w 是在固化的聚合物,衍生于此的膜、层或结构中所需物理性能的函数,其是设计选择并且因此以上提供的在范围内的任何 M_w 都在本发明的范围内。

[0099] 根据本发明其它优选的实施方案涉及 OSC 配制剂,除了各自 OSC 和多环烯烃聚合物之外还包含流延或印刷溶剂。

[0100] 在根据本发明一些优选的配制剂实施方案中,溶剂选自有机溶剂。在其它实施方案中,溶剂包括但不限于环己基苯、均三甲苯、茚满、二甲苯、四氢化萘、二乙苯或前述的组合。

[0101] 在根据本发明其它优选的配制剂实施方案中,OSC 在配制剂中的浓度是 0.5-5%。

[0102] 在其它根据本发明优选的配制剂实施方案中,在配制剂中的多环烯烃聚合物的浓度为 0.05 至 1%。

[0103] 先前提及的浓度值是指包含溶剂和所有的固体组分例如 OSC 和多环烯烃聚合物的 OSC 配制剂。

[0104] 在其它根据本发明优选的配制剂实施方案中,在配制剂中多环烯烃聚合物与 OSC 的比例为 1:40 至 1:1。

[0105] 在一些根据本发明优选的配制剂实施方案中,OSC 可以是 n- 类型或 p- 类型的

OSC。有效的 OSC 显示出大于 $1 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 的 FET 的迁移率。

[0106] 根据本发明器件实施方案所采用的 OSC 材料可以是任何共轭分子,例如含有两个或更多个,更具体地至少三个芳环的芳族分子。在本发明一些优选的 OSC 实施方案中,OSC 包含选自 5-,6- 或 7- 元芳环的芳环,而在其它优选的实施方案中,OSC 包含选自 5- 或 6- 元芳环的芳环。OSC 材料可以是单体、低聚物或聚合物,包括一种或多种单体、低聚物或聚合物的混合物、分散体和共混物。

[0107] OSC 芳环的每一个任选包含一个或多个选自 Se、Te、P、Si、B、As、N、O 或 S,通常选自 N、O 或 S 的杂原子。此外,芳环可以任选被氟、氰基、烷基、烷氧基、多烷氧基、硫代烷基、甲硅烷基、乙炔基甲硅烷基、任取代的仲或叔烷基胺或芳基胺,芳基或取代的芳基所取代,其中乙炔基甲硅烷基由 $-\text{C} \equiv \text{C}-\text{SiR}' \text{R}''\text{R}'''$ 表示,和取代的仲或叔烷基胺或芳基胺由 $-\text{N}(\text{R}')(\text{R}'')$ 表示,其中 R' 和 R'' 各自独立地为 H、任选氟代的 C_{1-12} 烷基或任选氟代的 C_{6-10} 芳基。

[0108] 先前提及的芳环可以是稠合环或与共轭连接基团例如 $-\text{C}(\text{T}') = \text{C}(\text{T}'')-$ 、 $-\text{C} \equiv \text{C}-$ 、 $-\text{N}(\text{R}''')$ 、 $-\text{N} = \text{N}-$ 、 $(\text{R}''') = \text{N}-$ 、 $-\text{N} = \text{C}(\text{R}'''')-$ 相连,其中 T' 和 T'' 各自独立地表示 H、Cl、F、 $-\text{C} \equiv \text{N}$ 或低级烷基例如 C_{1-4} 的烷基和 R'''' 如上所定义。

[0109] 在其它根据本发明优选的配制剂实施方案中,可以使用的 OSC 材料包括选自以下的化合物、低聚物和化合物衍生物:稠合芳烃例如并四苯、、并五苯、苝、苝、六苯并苯,或先前提及的可溶取代的和 / 或杂环衍生物;低聚对位取代的亚苯基例如对联四苯(对-4P)、对五联苯(对-5P)、对六联苯(对-6P)或这些可溶取代的衍生物;联苯胺化合物;苝化合物;三嗪;取代的金属或无金属卟吩,酞菁,氟酞菁,萘菁或氟萘菁; C_{60} 和 C_{70} 富勒烯;N,N'-二烷基,取代的二烷基,二芳基或取代的二芳基-1,4,5,8-萘-四羧酸二酰亚胺和氟衍生物;N,N'-二烷基,取代的二烷基,二芳基或取代的二芳基-3,4,9,10-苝四羧基二酰亚胺;红菲绕啉;二苯醌;1,3,4-噻二唑;11,11,12,12-四氰基-萘并-2,6-醌二甲烷; α, α' -双(二噻吩并[3,2-b $2'$,3'-d]噻吩);2,8-二烷基,取代的二烷基,二芳基或取代的二芳基双噻吩萘;2,2'-二苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩。当 OSC 的液体沉积技术是希望的时,来自以上列表的化合物和其衍生物限制于可溶于合适的溶剂或合适溶剂的混合物的那些。

[0110] 在其它根据本发明优选的配制剂实施方案中,OSC 材料是取代的低聚并苯(oligoacene)例如五并苯、四并苯或萘,或其杂环衍生物,更具体地是用烷基甲硅烷基乙炔基取代的低聚并苯例如双(三烷基甲硅烷基乙炔基)低聚并苯或双(三烷基甲硅烷基乙炔基)杂并苯,例如任选氟代的双(三烷基甲硅烷基乙炔基)双噻吩萘,如例如在 US6,690,029、WO 2005/055248 A1 或 US 7,385,221 中所公开的。

[0111] 当合适的和需要调节 OSC 配制剂的流变性能时,如例如在 WO2005/055248 A1 中所描述的,本发明的一些实施方案采用了除了多环烯烃聚合物还包含一种或多种有机粘合剂的 OSC 配制剂。在其它实施方案中,OSC 配制剂除了多环烯烃聚合物之外不包括有机粘合剂。

[0112] 根据本发明其它优选的实施方案涉及通过使用根据本发明的 OSC 配制剂获得的 OSC 层。

[0113] 根据本发明其它优选的实施方案涉及制备 OSC 层的方法,包括将根据本发明的

OSC 配制剂沉积在基板上,和在 OSC 配制剂包含溶剂的情况下,移除溶剂。

[0114] 在根据本发明一些优选的 OSC 层的实施方案中,使用溶液加工技术进行 OSC 层的沉积和 / 或形成。例如,可以使用优选的技术,其包括但不限于,浸涂、缝模涂布旋涂、喷墨印刷、凸版印刷、丝网印刷、刮刀涂布、辊筒印刷、反向辊印刷、胶版印刷、柔性版印刷、卷筒纸印刷、喷涂、刷涂或移印,将 OSC 材料和多环烯烃聚合物的配制剂(其通常是包含一种或多种有机溶剂的溶液)沉积或成形,随后蒸发采用的溶剂以形成这样的溶液。例如,可以通过旋涂、柔性版印刷和喷墨印刷技术以适合于所形成的器件的顺序将 OSC 材料、堤(bank)结构材料和有机电介质材料各自沉积或成形。

[0115] 在根据本发明其它优选的 OSC 层实施方案中,在沉积和移除溶剂之后多环烯烃聚合物在 OSC 层中的浓度为 2.5 至 25%,更具体地为 10-15%。

[0116] 根据本发明其它优选的实施方案涉及包含 OSC 层和电介质层或钝化层的 OE 器件,其中通过使用根据本发明的 OSC 配制剂获得 OSC 层,和电介质层或钝化层通过气相沉积对二甲苯,从而形成聚(对二甲苯)的层而获得。

[0117] 在一些根据本发明优选的 OE 器件的实施方案中,聚(对二甲苯)是帕利灵 C。

[0118] 用于对二甲苯的气相沉积方法的合适的工艺条件是技术人员已知的并在文献中有描述,例如在 P. Kramer 等, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 第 22 卷 (1984), 第 475-491 页中。

[0119] 在根据本发明的一些优选的 OE 器件实施方案中,所述 OE 器件包含 OSC 层和电介质层或钝化层,其中所述 OSC 层通过使用包含 OSC 和具有一个或多个反应性基团的多环烯烃聚合物的 OSC 配制剂获得,和所述电介质层或钝化层通过将二甲苯气相沉积在 OSC 层上,从而在 OSC 层上形成聚(对二甲苯)的层而获得,并且其中多环烯烃聚合物的反应性基团与二甲苯的不饱和基团在气相沉积二甲苯期间在 OSC 层和电介质层或钝化层之间的界面处反应,在 OSC 层和所述电介质层或钝化层之间的界面处得到 OSC 层的多环烯烃聚合物与电介质层或钝化层的聚(对二甲苯)的化学键合。

[0120] 根据本发明优选的 OE 器件的实施方案包括但不限于有机场效应晶体管 (OFET)、有机薄膜晶体管 (OTFT)、其可以是顶栅或者底栅晶体管、有机发光二极管 (OLED)、有机光电探测器 (OPD) 或者有机光伏 (OPV) 器件。

[0121] 根据本发明一些优选的 OE 器件实施方案例如可以是 OFET,其中 OSC 被用作有源沟道材料;OPV 器件,其中 OSC 被用作载流子材料或有机整流二极管 (ORD),其中 OSC 是这种二极管的层元件。这些实施方案的 OSC 可以通过先前讨论的沉积方法的任一种沉积,但因为它们通常作为覆盖层沉积或形成,通常采用溶剂涂覆方法,例如喷涂、浸涂、卷筒纸涂布或旋涂,或印刷方法,例如喷墨印刷、柔性版印刷或凹版印刷以允许环境温度加工。

[0122] 在一些优选的 OE 器件的实施方案中,OE 器件是包含含有聚(对二甲苯)的栅电介质层的顶栅 OFET。

[0123] 在其它优选的 OE 器件的实施方案中,OE 器件是包含含有聚(对二甲苯)的钝化层的底栅 OFET。

[0124] 根据本发明其它优选的实施方案涉及制造 OE 器件的方法,所述 OE 器件包含通过将二甲苯气相沉积获得的电介质层或钝化层,所述 OE 器件进一步包含通过使用根据本发明的 OSC 配制剂获得的 OSC 层。

[0125] 本发明其它优选的实施方案涉及制造 OE 器件的方法,包括:

[0126] a) 将如上下文所述的 OSC 配制剂沉积到基板上以形成有机半导体 OSC 层,

[0127] b) 在 OSC 配制剂包含溶剂的情况下,移除溶剂,

[0128] c) 任选地,对所述 OSC 层进行退火,

[0129] d) 通过气相沉积将对二甲苯的层沉积到 OSC 层上。

[0130] 根据本发明一个优选的实施方案的顶栅 OFET 示意性地描绘在图 1 中,而根据本发明的另一个实施方案的底栅 OFET 示意性地描绘在图 2 中。

[0131] 现在参照图 1,提供了根据本发明的优选实施方案的顶栅 OFET 器件的示意性和简化的图示。这样的 OFET 器件包括基板 (1),源和漏电极 (2a, 2b),通过使用如上下文所述的配制剂获得的 OSC 层 (3),电介质层 (4) (其包含聚(对二甲苯)并用作栅绝缘体),和栅电极 (5)。

[0132] 根据本发明其它优选的实施方案涉及制造顶栅 OFET 器件的方法,例如在图 1 中所例示,该方法包括以下步骤:

[0133] a) 在基板 (1) 上形成源和漏电极 (2a, 2b),

[0134] b) 在源和漏电极 (2a, 2b) 上由上下文所述的 OSC 配制剂形成 OSC 层 (3),

[0135] c) 通过对二甲苯气相沉积在 OSC 层 (3) 上形成电介质层 (4),

[0136] d) 在电介质层 (4) 上形成栅电极 (5)。

[0137] 现在参照图 2,提供了根据本发明的另一个优选实施方案的底栅 OFET 器件的示意性和简化的图示。这样的 OFET 器件包括基板 (1),栅电极 (5),用作栅极绝缘体的电介质层 (4),源和漏电极 (2a, 2b),通过使用如上下文所述的配制剂获得的 OSC 层 (3),和包含聚(对二甲苯)的钝化层 (6)。

[0138] 根据本发明的其它优选的实施方案涉及制造底栅 OFET 器件的方法,例如在图 2 中所例示,该方法包括以下步骤:

[0139] a) 在基板 (1) 上形成栅电极 (5),

[0140] b) 在基板 (1) 和栅电极 (5) 上形成电介质层 (4),

[0141] c) 在电介质层 (4) 上形成源和漏电极 (2a, 2b),

[0142] d) 在源和漏电极 (2a, 2b) 和电介质层 (4) 上由根据本发明的配制剂形成 OSC 层 (3),

[0143] e) 通过对二甲苯气相沉积在 OSC 层 (3) 上形成钝化层 (6)。

[0144] 在先前提及的方法中,例如将电极 (2a, 2b, 5) 通过溅射工艺施加到基板 (1) 或电介质层 (4) 上,并且可以通过蚀刻和 / 或平板印刷图案化。可以通过如上所述的涂覆或印刷工艺施涂 OSC 层 (3) 和电介质层 (4) 上。

[0145] OE 和 OFET 器件的其它组件或功能层如基板和栅极、源和漏电极可以选自标准材料,并且可以通过标准方法制造和施加到器件上。这些组件和层的合适的材料和制造方法是本领域技术人员已知的,并在文献中有描述。示例性沉积方法包括先前描述的液体涂覆方法以及化学气相沉积 (CVD) 或物理气相沉积方法。

[0146] 根据本发明的 OFET 器件实施方案中的栅极、源和漏电极可以通过液体涂覆例如喷涂、浸涂、卷筒纸涂布或旋涂,或通过真空沉积法包括但不限于物理气相沉积 (PVD)、化学气相沉积 (CVD) 或热蒸发法来沉积或形成。适当的电极材料和沉积方法是本领域技术人员

熟知的。适当的电极材料包括但不限于无机或有机材料或两者的复合材料。示例性的电极材料包括聚苯胺、聚吡咯、聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩)(PEDOT)或掺杂的共轭聚合物,另外的石墨分散体或糊,或金属例如 Au、Ag、Cu、Al、Ni 或它们的混合物的颗粒,以及溅射涂覆或蒸发的金属例如 Cu、Cr、Pt/Pd、Ag、Au 或金属氧化物例如氧化铟锡(ITO)、F-掺杂的 ITO 或 Al-掺杂的 ZnO。也可以使用有机金属前体并且其从液相中沉积。

[0147] 在根据本发明一些优选的 OE 和 OFET 器件实施方案中,功能层,例如栅电介质层或 OSC 层的厚度通常为 0.001(在单层的情况下)至 10 μm;在其它优选的实施方案中,这样的厚度为 0.001 至 1 μm,和在其它优选的实施方案中为 5nm 至 500nm,尽管其它的厚度或厚度范围也是可预期的并且因此在本发明的范围内。

[0148] 各种基板可以用于制造本发明的电子器件实施方案。例如,玻璃或聚合物材料是最常使用的。合适和优选的聚合物材料包括,但不限于,醇酸树脂、烯丙酯、苯并环丁烯、丁二烯-苯乙烯、纤维素、醋酸纤维素、环氧化物、环氧聚合物、乙烯-氯代三氟乙烯共聚物、乙烯-四氟乙烯共聚物、玻璃纤维增强的塑料、碳氟聚合物、六氟丙烯-偏二氟乙烯共聚物、高密度聚乙烯、帕利灵、聚酰胺、聚酰亚胺、芳族聚酰胺、聚二甲基硅氧烷、聚醚砜、聚乙烯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酮、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚砜、聚四氟乙烯、聚氨酯、聚氯乙烯、聚环烯烃、硅酮橡胶和硅酮,其中已经发现聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酰亚胺、聚环烯烃和聚萘二甲酸乙二醇酯材料是最合适的。另外,对于本发明的一些优选的实施方案,基板可以涂有一种或多种上述所列材料的任何合适的材料,例如塑料、金属或玻璃材料。将理解的是,在形成这样的基板方面,可以采用方法如挤出、拉伸、摩擦或光化学技术用以提供均匀的表面用于器件制造以及用以提供有机半导体材料的预配向以增强其中的载流子迁移率。

[0149] 除非上下文另有明确说明,如本文所使用的术语的复数形式在此应解释为包括单数形式,反之亦然。

[0150] 将意识到的是,可对本发明前述的实施方案进行改变,而仍落在本发明的范围内。在本说明书中公开的每一个特征,除非另有说明,可被用于相同、等同或类似目的的可选特征代替。因此,除非另有说明,每一个公开的特征仅是等同或类似特征的上位系列的一个实例。

[0151] 在该说明书中公开的所有特征可以以任何组合结合,除了其中这样的特征和/或步骤的至少一些是互相排斥的组合之外。特别是,本发明的特征适用于本发明所有的方面并可以任何组合使用。同样,以非必要组合描述的特征可以单独地(不以组合形式)使用。

[0152] 现在通过参考下列实施例更详细地描述本发明,所述实施例仅仅用于举例说明而非限制本发明的范围。

[0153] 上下文中,除非另有说明,百分比是重量百分比,温度以摄氏度(°C)计给出。电介质常数 ϵ (“介电常数”)的值是指 20°C 和 1000Hz 下取的值。

[0154] 实施例 1

[0155] 聚合物 1(聚(苯乙基降冰片烯 [94%]-共-己烯基降冰片烯 [6%])) 如下制备。

[0156] 将 LiFABA([Li(Et₂O)_{2.5}][B(C₆F₅)₄], 20mg) 和 苯乙基降冰片烯(PENB, 27.6g, 139mmol) 以及式 M1a 的己烯基降冰片烯(“己烯基 NB”, 2.73g, 16.0mmol) 的甲苯(总溶液体积 110mL) 溶液加热至 80°C。随后将[(烯丙基)钯(三萘基膦)(三氟乙酸

盐)] (5.5mg) 在 1mL 甲苯的溶液加入到反应混合物中。将反应混合物在 80°C 下搅拌 16 小时。允许反应混合物冷却至室温。将反应混合物倒入丙酮中 (~10 倍过量)。过滤沉淀的聚合物, 随后在 50°C 下真空烘箱中干燥过夜得到白色粉末。收率: 30.1g (99%)。GPC: $M_w = 98,000$, $M_n = 17,000$, $M_w/M_n = 5.84$ 。通过 $^1\text{H NMR}$ 方法测定聚合物包含 94% 的 PENB 和 6% 己烯基 NB。通过 $^1\text{H NMR}$ 方法测定与己烯基 NB 侧基相关的末端与异构化烯烃的比为 1.5/1。

[0157] 实施例 2

[0158] 聚合物 2 (聚(苯乙基降冰片烯 [71%]-共-己烯基降冰片烯 [29%])) 如下制备。

[0159] 将 LiFABA ($[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_{2.5}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, 21mg) 和 苯乙基降冰片烯 (PENB, 21.9g, 111mmol) 以及式 M1a 的己烯基降冰片烯 (“己烯基 NB”, 8.34g, 47.0mmol) 的甲苯 (总溶液体积 109mL) 溶液加热至 80°C。随后将 [(烯丙基) 钼 (三萘基膦) (三氟乙酸盐)] (5.6mg) 在 1mL 甲苯的溶液加入到反应混合物中。将反应混合物在 80°C 下搅拌 16 小时。允许反应混合物冷却至室温。将反应混合物倒入丙酮中 (~10 倍过量)。过滤沉淀的聚合物, 随后在 50°C 下真空烘箱中干燥过夜得到白色粉末。收率: 29.9g (99%)。GPC: $M_w = 131000$, $M_n = 22,000$, $M_w/M_n = 5.99$ 。通过 $^1\text{H NMR}$ 方法测定聚合物包含 71% 的 PENB 和 29% 己烯基 NB。通过 $^1\text{H NMR}$ 方法无法测得与己烯基 NB 侧基相关的异构化烯烃共振。

[0160] 实施例 3

[0161] 聚合物 3 (聚(苯基乙基降冰片烯 [82%]-共-己烯基降冰片烯 [18%])) 如下制备。

[0162] 将 LiFABA ($[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_{2.5}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, 20mg) 和 苯乙基降冰片烯 (PENB, 24.6g, 124mmol) 以及式 M1a 的己烯基降冰片烯 (“己烯基 NB”, 5.46g, 31.0mmol) 的甲苯 (总溶液体积 108mL) 溶液加热至 80°C。随后将 [(烯丙基) 钼 (三萘基膦) (三氟乙酸盐)] (5.3mg) 在 1mL 甲苯的溶液加入到反应混合物中。将反应混合物在 80°C 下搅拌 16 小时。允许反应混合物冷却至室温。将反应混合物倒入丙酮中 (~10 倍过量)。过滤沉淀的聚合物, 随后在 50°C 下真空烘箱中干燥过夜得到白色粉末。收率: 28.5g (99%)。GPC: $M_w = 108,000$, $M_n = 13,000$, $M_w/M_n = 8.29$ 。通过 $^1\text{H NMR}$ 方法测定聚合物包含 82% 的 PENB 和 18% 己烯基 NB。通过 $^1\text{H NMR}$ 方法测定与己烯基 NB 侧基相关的末端与异构化烯烃的比为 2/1。

[0163] 实施例 4

[0164] 聚合物 4 (聚(苯基降冰片烯 [78%]-共-己烯基降冰片烯 [22%])) 如下制备。

[0165] 将 LiFABA ($[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_{2.5}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, 92mg) 和 苯基降冰片烯 (PNB, 23.8g, 140mmol) 以及式 M1a 的己烯基降冰片烯 (“己烯基 NB”, 6.18g, 35.1mmol) 的甲苯 (总溶液体积 110mL) 溶液加热至 80°C。随后将 [(烯丙基) 钼 (三萘基膦) (三氟乙酸盐)] (25mg) 在 1mL 甲苯的溶液加入到反应混合物中。将反应混合物在 80°C 下搅拌 16 小时。允许反应混合物冷却至室温。将反应混合物倒入丙酮中 (~10 倍过量)。过滤沉淀的聚合物, 随后在 50°C 下真空烘箱中干燥过夜得到白色粉末。收率: 28.3g (94%)。GPC: $M_w = 65,000$, $M_n = 10,000$, $M_w/M_n = 6.24$ 。通过 $^1\text{H NMR}$ 方法测定聚合物包含 78% 的 PNB 和 22% 己烯基 NB。通过 $^1\text{H NMR}$ 方法无法测得与己烯基 NB 侧基相关的异构化烯烃共振。

[0166] 实施例 5-7

[0167] 聚合物 5-7(具有不同比例的如在表 1 中所示的两种单体的聚(苯乙基降冰片烯-共-己烯基降冰片烯)) 如下制备。

[0168] 将 LiFABA($[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_{2.5}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, 参见表 1) 和 苯乙基降冰片烯 (PENB, 24.6g, 124mmol) 以及式 M1a 的己烯基降冰片烯 (“己烯基 NB”, 5.46g, 31.0mmol) 和 1-己烯 (参见表 1) 的甲苯 (总溶液体积参见表 1) 溶液加热至 80°C。随后将 [(烯丙基) 钯 (三萘基膦) (三氟乙酸盐)] (参见表 1) 在甲苯中的溶液加入到反应混合物中。将反应混合物在 80°C 下搅拌希望的时间 (参见表)。允许反应混合物冷却至室温。将反应混合物用 THF 稀释至 200mL 总体积并且倒入丙酮中 (~10 倍过量)。过滤沉淀的聚合物, 随后在 50°C 下真空烘箱中干燥过夜得到白色粉末。收率: 参见表 1。GPC: 参见表 21。通过 ^1H NMRT 方法测定聚合物组成 (参见表 1)。通过 ^1H NMR 方法测定与己烯基 NB 侧基相关的末端与异构化烯烃的比 (参见表 1)。

[0169] 表 1

[0170]

聚合物 No.	笔记本号 Semi-3-13-	Pd	LiFABA	1-己烯	总溶液 体积	时间 (h)	收率
5	11A	11 mg, 0.016 mmol, 0.01 M	41 mg, 0.047 mmol, 0.05 M	3.67 g, 34 mmol	108 mL	16	26.5 g, 88%
6	13	5 mg, 0.008 mmol, 0.01 M	20 mg, 0.023 mmol, 0.02 M	4.82 g, 42 mmol	108 mL	16	22.4 g, 75%
7	18	7 mg, 0.010 mmol, 0.01 M	36 mg, 0.041 mmol, 0.04 M	4.82 g, 42 mmol	111 mL	4	27.2 g, 90%

[0171]

聚合物 No.	GPC Mw	Mn	PENB / 己 烯基 NB	末端与 异构化
5	112,000	16,800	79/21	1/7
6	103,000	15,400	76/24	9/1
7	90,700	16,600	77/23	3/1

[0172] 用途实施例 1:具有含有聚降冰片烯粘合剂的 OSC 的顶栅 OFET,所述聚降冰片烯粘合剂具有己烯基(反应性)侧基和苯乙基(非反应性)侧基。

[0173] 在甲醇中洗涤 Teonex **Q65FA**[®] 膜(可获自 DuPont Teijin Films[™])。

[0174] 通过旋涂(1500rpm, 30s)将 1 微米 **Lisicon**[®] P014-MAK-175 平面化材料的层沉积在 Teonex 膜上,随后在 70°C 下烘焙 8 分钟并且 UV 曝光 4 分钟(UVA 0.011W/cm², 峰在 365nm 处)。

[0175] 将大约 60nm 厚的金源漏电极蒸发在具有 20 μm 宽 1mm 长的平行板几何形状的 **Lisicon**[®] P014-MAK-175 层上。

[0176] 使用 **Lisicon**[®] M001 自组装电荷注入材料处理电极 1 分钟,干燥并且在 70°C 热板上退火 2 分钟。

[0177] 随后将包含(w/w)1.60%的 2,8-二氟-5,11-双(三乙基甲硅烷基乙炔基)蒽二噻吩、0.20%的聚合物 1(来自实施例 1)、78.56%的环己基苯和 19.64%的均三甲苯的 OSC 配制剂在如上所述的膜上的源/漏电极的阵列上印刷为 5×5cm 宽面积块料,其中使用采用 6cm³/m² 负荷的卷筒纸辊和以 70m/min 的速度运行的 Cyrel HiQS 柔性印垫的 RK Flexiproof 100 柔性版印刷。然后将印刷的 OSC 层在 70°C 下退火 5 分钟。

[0178] 然后使用由 Speciality Coating Systems 制造的 PDS 2010 **Labcoater**[®],将帕利灵 C 的 800nm 层化学气相沉积在 OSC 层上。

[0179] 最后将 40nm 厚的金栅电极阵列蒸发在电介质帕利灵 C 层之上,以使其完全覆盖器件的有源沟道-源和漏电极之间的区域。

[0180] 在 -5V(线性区域)和 -60V(饱和区域)的偏置电压下记录传输特性。传输特性示于图 3a。

[0181] 随后使用 30V 的源/栅电压将器件施加电应力 12 小时,在该应力之后直接记录在 -5V(线性区域)的偏置电压下的另一传输特性以对比在应力之前 -5V 偏置电压下的先前特性。在应力前后记录的传输特性的对比示于图 3b。

[0182] 图 3a 中所示的晶体管的传输特性显示了良好的晶体管性能,其空穴迁移率大于 0.5cm²/Vs。由图 3b,可以看出实施例 1 的 OFET 器件是电稳定的并且仅可以观察到小的阈值电压偏移。

[0183] 使用 Mecmesin MultiTest-i 粘合测试体系测量帕利灵 C 对 OSC 膜的粘合性。为了这一目的,将具有合适的粘性和限定宽度的胶带 **Tesa®**, 4965 施加到帕利灵膜的顶表面上,并通过连接到负载传感器的夹具以 90° 角夹持。在测量过程中,测试平台以预设的速度移动,同时将所述胶带从基板剥离。平台运动保持胶带垂直于测试样本。通过 10N 负载传感器记录剥离顶层所需的得到的力,并用于量化两个膜之间的粘合性。

[0184] 结果,帕利灵 C 对该实施例中所描述的 OSC 膜的粘合力在 0.3 至 0.5N 范围内,而 5, 11- 双(三乙基甲硅烷基乙炔基)葱二噻吩和该材料与常用的粘合剂的共混物的粘合力接近 0N(通常低于检测极限),所述粘合剂例如聚苯乙烯、聚(4-甲基苯乙烯)、聚(α -甲基苯乙烯)、聚(4-乙烯基二联苯)和聚(三芳基胺)。这表明,OSC 膜中存在聚合物 1 显著改进帕利灵 C 对 OSC 膜的粘合性。

[0185] 用途实施例 2: 具有含有聚降冰片烯粘合剂的 OSC 的顶栅 OFET, 所述聚降冰片烯粘合剂具有己烯基(反应性)侧基和苯乙基(非反应性)侧基。

[0186] 在甲醇中洗涤 Teonex **Q65FA®** 膜(可获自 DuPont Teijin Films™)。

[0187] 通过旋涂(1500rpm, 30s) 将 1 微米 **Lisicon®** P014-MAK-175 平面化材料的层沉积在 Teonex 膜上,随后在 70°C 下烘焙 8 分钟并且 UV 曝光 4 分钟(UVA 0.011W/cm², 峰在 365nm 处)。

[0188] 将大约 60nm 厚的金源漏电极蒸发在具有 20 μ m 宽 1mm 长的平行板几何形状的 **Lisicon®** P014-MAK-175 层上。

[0189] 使用 **Lisicon®** M001 自组装电荷注入材料处理电极 1 分钟,干燥并且在 70°C 热板上退火 2 分钟。

[0190] 随后将包含(w/w) 1.60% 的 2, 8- 二氟 -5, 11- 双(三乙基甲硅烷基乙炔基)葱二噻吩、0.20% 的聚合物 2(来自实施例 2)、78.56% 的环己基苯和 19.64% 的均三甲苯的 OSC 配制剂在如上所述的膜上的源/漏电极的阵列上印刷为 5 \times 5cm 宽面积块料,其中使用采用 6cm³/m² 负荷的卷筒纸辊和以 70m/min 的速度运行的 Cyrel HiQS 柔性印垫的 RK Flexiproof 100 柔性版印刷。然后将印刷的 OSC 层在 70°C 下退火 5 分钟。

[0191] 然后使用由 Speciality Coating Systems 制造的 PDS 2010 **Labcoter®**, 将帕利灵 C 的 800nm 层化学气相沉积在 OSC 层上。

[0192] 最后将 40nm 厚的金栅电极阵列蒸发在电介质帕利灵 C 层之上,以使其完全覆盖器件的有源沟道-源和漏电极之间的区域。

[0193] 在 -5V(线性区域)和 -60V(饱和区域)的偏置电压下记录传输特性。传输特性示于图 4a。

[0194] 随后使用 30V 的源/栅电压将器件施加电应力 12 小时,在该应力之后直接记录在 -5V(线性区域)的偏置电压下的另一传输特性以对比在应力之前 -5V 偏置电压下的先前特性。在应力前后记录的传输特性的对比示于图 4b。

[0195] 图 4a 中所示的晶体管的传输特性显示了良好的晶体管性能,其空穴迁移率大于 0.5cm²/Vs。由图 4b,可以看出实施例 1 的 OFET 器件是电稳定的并且仅可以观察到小的阈值电压偏移。

[0196] 使用 Mecmesin MultiTest-i 粘合测试体系测量帕利灵 C 对 OSC 膜的粘合性。为了这一目的,将具有合适的粘性和限定宽度的胶带 **Tesa®** 4965 施加到帕利灵膜的顶表面上,并通过连接到负载传感器的夹具以 90° 角夹持。在测量过程中,测试平台以预设的速度移动,同时将所述胶带从基板剥离。平台运动保持胶带垂直于测试样本。通过 10N 负载传感器记录剥离顶层所需的得到的力,并用于量化两个膜之间的粘合性。

[0197] 结果,帕利灵 C 对该实施例中所描述的 OSC 膜的粘合力在 0.4 至 0.6N 范围内,而 5,11-双(三乙基甲硅烷基乙炔基)葱二噻吩和该材料与常用的粘合剂的共混物的粘合力接近 0N(通常低于检测极限),所述粘合剂例如聚苯乙烯、聚(4-甲基苯乙烯)、聚(α -甲基苯乙烯)、聚(4-乙烯基联苯)和聚(三芳基胺)。这表明,OSC 膜中存在聚合物 2 显著改进帕利灵 C 对 OSC 膜的粘合性。

[0198] 用途实施例 3:

[0199] 使用实施例 5-7 的聚合物 5-7,如在用途实施例 1 中所描述的制备 OSC 膜。使用 Mecmesin MultiTest-i 粘合测试体系测量帕利灵 C 对 OSC 膜的粘合性。为了这一目的,将具有合适的粘性和限定宽度的胶带 **Tesa®** 4965 施加到帕利灵膜的顶表面上,并通过连接到负载传感器的夹具以 90° 角夹持。在测量过程中,测试平台以预设的速度移动,同时将所述胶带从基板剥离。平台运动保持胶带垂直于测试样本。通过 10N 负载传感器记录剥离顶层所需的得到的力,并用于量化两个膜之间的粘合性。

[0200] 结果,帕利灵 C 对于该实施例中描述的 OSC 膜的粘合力在 0.4-0.6N 的范围。

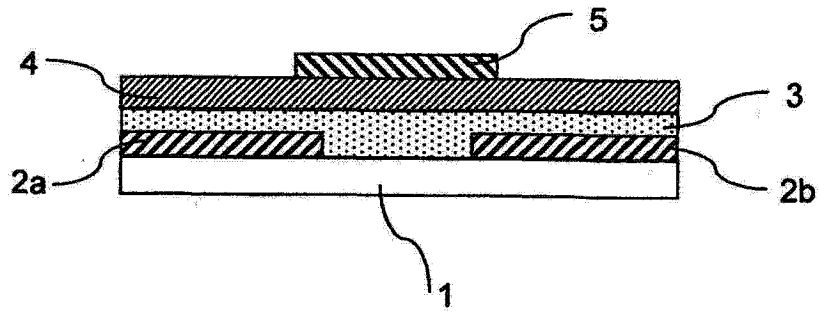


图 1

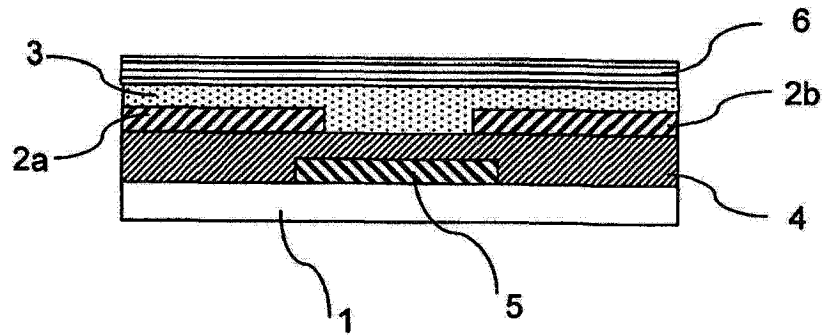


图 2

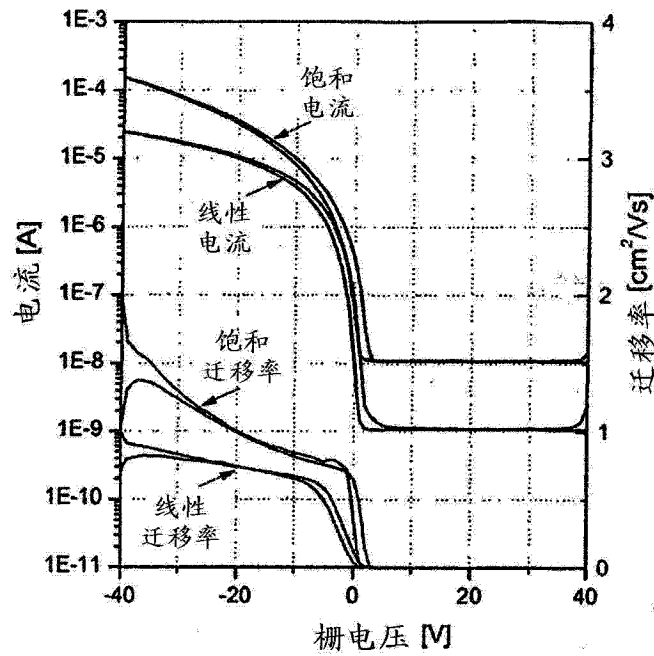


图 3a

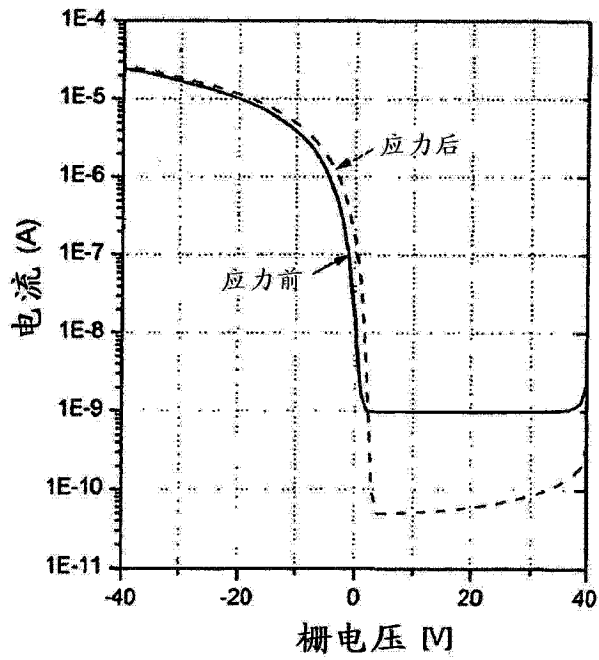


图 3b

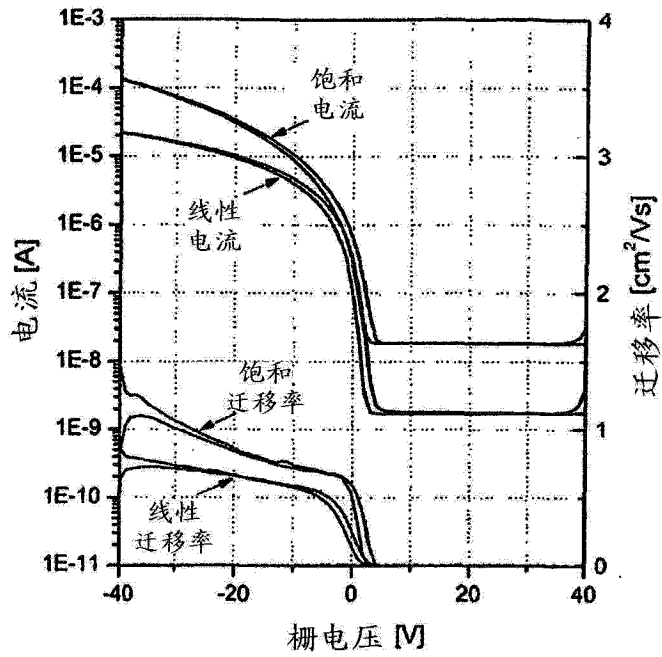


图 4a

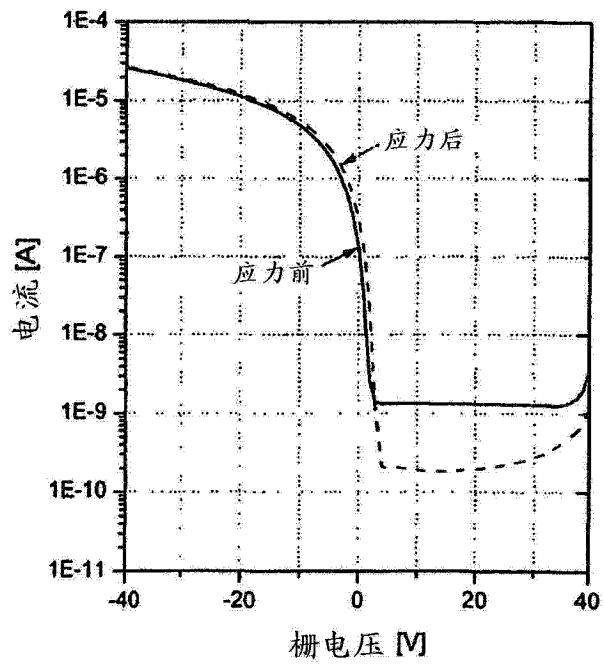


图 4b