

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
H01L 51/30 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200380108706. X

[43] 公开日 2006 年 2 月 22 日

[11] 公开号 CN 1739204A

[22] 申请日 2003. 12. 18

[21] 申请号 200380108706. X

[30] 优先权

[32] 2002. 12. 20 [33] GB [31] 0229660. 6

[32] 2003. 5. 8 [33] GB [31] 0310588. 9

[86] 国际申请 PCT/GB2003/005521 2003. 12. 18

[87] 国际公布 WO2004/057688 英 2004. 7. 8

[85] 进入国家阶段日期 2005. 7. 13

[71] 申请人 默克专利股份有限公司

地址 德国达姆施塔特

[72] 发明人 J·维里斯 P·C·布鲁克斯

R·T·威廉姆斯 S·D·奥吉尔

S·莫西亚丁-哈法夫

S·W·利明

[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

代理人 任宗华

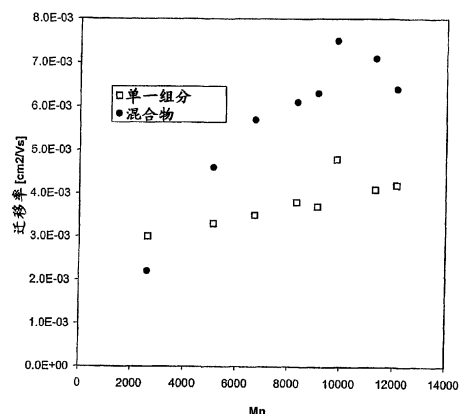
权利要求书 3 页 说明书 19 页 附图 3 页

[54] 发明名称

改进有机半导体材料及与其有关的改进

[57] 摘要

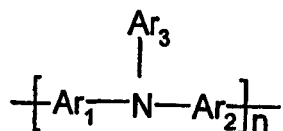
一种用作有机半导体 (OSC) 材料的组合物, 该组合物包括: (i) 数均分子量 (Mn) 为至少 5000 的至少一种较高分子量的有机半导体化合物, (ii) 数均分子量 (Mn) 为 1000 或更少的至少一种较低分子量的有机半导体化合物。该组合物在电子器件例如 FET 或 OLED 中的用途。



1. 一种用作有机半导体(OSC)材料的组合物,该组合物包括:
 - (i)数均分子量(Mn)为至少 5000 的至少一种较高分子量的有机半导体化合物,和
 - (ii)数均分子量(Mn)为 1000 或更少的至少一种较低分子量的有机半导体化合物。
2. 权利要求 1 的组合物,其中较高分子量的半导体化合物的 Mn 为至少 7000。
3. 权利要求 2 的组合物,其中较低分子量的半导体化合物的 Mn 为至少 150。
4. 前述任何一项权利要求的组合物,其中至少一种较高和较低分子量的半导体化合物的电荷载流子迁移率 μ 为至少 $10^{-5} \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 。
5. 权利要求 4 的组合物,其中所述电荷载流子迁移率 μ 为至少 $10^{-4} \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 。
6. 权利要求 4 或 5 的组合物,其中至少一种较高分子量的半导体化合物具有所述电荷载流子迁移率。
7. 权利要求 4 或 5 的组合物,其中较高和较低分子量的半导体化合物二者均具有所述电荷载流子迁移率。
8. 前述任何一项权利要求的组合物,其中较高和较低分子量的半导体化合物以 10:90-90:10 重量份的相对比例存在于组合物内。
9. 权利要求 8 的组合物,其中较高和较低分子量的半导体化合物以 30:70-70:30 重量份的相对比例存在于组合物内。
10. 权利要求 9 的组合物,其中较高和较低分子量的半导体化合物以 40:60-60:40 重量份的相对比例存在于组合物内。
11. 前述任何一项权利要求的组合物,其中较低分子量的半导体化合物包括或者重复单元数 n 的范围为 2-5 的低聚物或者其中 $n=1$ 的非低聚分子。
12. 权利要求 11 的组合物,其中较低分子量的半导体化合物含有

一个或多个芳胺、茛和/或噻吩基。

13. 权利要求 12 的组合物，其中较低分子量的半导体化合物具有式 1：



式 1

其中 Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 可以相同或不同，若在不同的重复单元内，则各自独立地表示任选地被至少一个任选取代的 C_{1-40} 烷基和/或至少一个其它的任选的取代基取代的芳基(单核或多核)，和 $n=1-4$ 。

14. 前述任何一项权利要求的组合物，其中较高分子量的半导体化合物包括共轭聚合物。

15. 权利要求 14 的组合物，其中较高分子量的半导体化合物包括含一个或多个芳胺、茛、噻吩和/或任选取代的芳基的或者为均聚物或者为共聚物的聚合物，其中包括嵌段共聚物。

16. 权利要求 15 的组合物，其中聚合物是含有芳胺和/或茛单元的均聚物或者共聚物，其中包括嵌段共聚物。

17. 权利要求 15 的组合物，其中聚合物是含有茛和/或噻吩单元的均聚物或者共聚物，其中包括嵌段共聚物。

18. 权利要求 15 的组合物，其中聚合物是含有芳胺基的式 11 的聚合物，其中式 11 与式 1 相同，所不同的是 n 为至少 5。

19. 权利要求 18 的组合物，其中 n 为至少 20。

20. 前述任何一项权利要求的组合物，其中较高和较低分子量的半导体化合物各自共同含有一个或多个下述基团：芳胺、茛和/或噻吩。

21. 权利要求 20 的组合物，包括其中 $n=1$ 或 2 的至少一种式 1 的化合物作为较低分子量的化合物，和其中 n 为至少 20 的至少一种式 11 的化合物作为较高分子量的化合物。

22. 前述任何一项权利要求的组合物，进一步包括粘合剂树脂。

23. 前述任何一项权利要求的组合物在电子器件中的用途。

24. 用于电子器件中的层，其中该层包括前述任何一项权利要求的组合物。

25. 权利要求 24 的层，其中在一部分的电子器件上通过溶液涂布沉积该层。

26. 权利要求 24 的层，其中通过下述涂布或印刷技术之一在一部分电子器件上沉积该层：浸涂、辊涂、逆向辊涂、棒涂、旋涂、照相凹板涂布、平板印刷涂布(其中包括光刻法)、喷墨涂布(其中包括连续和视需要滴涂(drop-on-demand)，和通过压电或热方法焙烧)、筛涂、喷涂和网纹涂布。

27. 权利要求 24-26 任何一项的层，其中通过首先沉积较高和较低分子量的化合物之一，接着沉积另一较高和较低分子量的化合物，并使较高和较低分子量的化合物在彼此内扩散，形成组合物，从而沉积该层。

28. 权利要求 23-27 任何一项的层，其中在下述电子器件之一中，该层用作半导体层：场效应晶体管(FET)、有机发光二极管(OLED)、光检测器、化学检测器、光生伏打电池、电容器或记忆器件。

29. 权利要求 23-28 任何一项的层，其中在场效应晶体管(FET)中，该层用作半导体层。

30. 权利要求 1-22 任何一项的组合物在电照相装置中的用途。

改进有机半导体材料及与其有关的改进

本发明涉及用作有机半导体 (OSC) 材料的组合物, 例如在电子器件中使用的包括它的层, 其生产方法, 其用途和含该组合物的装置。

近年来, 为了生产更加多样化、较低成本的电子器件, 开发了 OSC 材料。OSC 材料可包括或者小的有机分子或者聚合物。发现这种材料在宽范围的器件或装置内具有应用, 其中包括有机场效应晶体管 (OFET)、有机发光二极管 (OLED)、光检测器、光生伏打 (PV) 电池, 和在电照相器件内用作有机光电导体 (OPC), 以上仅仅列举了一些。

在 OSC 材料的许多应用中, 需要可导致更快速和/或更有效器件的增加的电荷载流子迁移率。

本发明的目的包括提供改进的迁移率的 OSC 材料, 以及使用该 OSC 材料的改进的器件。根据下述说明, 其它目的将变得显而易见。

令人惊奇地, 发明人已发现, 具有一些不同分子量的有机半导体化合物的混合物的电荷载流子迁移率大于任何一个单独的化合物。这是令人惊奇的, 因为以前人们认为通过混合各自具有不同 HOMO 能级的两种不同的半导体化合物, 必然会导致电荷在化合物之一上的捕获, 从而降低迁移率 (参见, Yokoyama and Yokoyama J. Appl. Phys. 67 (6) 1990; Pai 等, J. Phys. Chem. 88, p4714, 1984; Veres and Juhasz, Phil. Mag. B, Vol. 75, No. 3, pp. 377-387, 1997)。

根据本发明的第一方面, 提供用作 OSC 材料的组合物, 该组合物包括:

(i) 数均分子量 (M_n) 为至少 5000 的至少一种较高分子量的有机半导体化合物, 和

(ii) 数均分子量 (M_n) 为 1000 或更低的至少一种较低分子量的有机半导体化合物。

优选地, 较高分子量的半导体化合物的 M_n 为至少 7000, 优选地,

较低分子量的半导体化合物的 Mn 为至少 150。

已发现与或者较高或者较低分子量的化合物单独相比, 具有这些分子量差异的组合物具有增加的电荷载流子迁移率。在一些情况下, 发现迁移率翻倍。

较高和较低分子量的半导体化合物是彼此具有相同类型电荷载流子的迁移子 (transporter)。也就是说, 该化合物各自或者是可迁移荷正电的空穴的所谓“p-类”化合物, 或者各自是可迁移荷负电的电子的所谓“n-类”化合物, 所得组合物分别或者是 p-类或者是 n-类。

较高和较低分子量的化合物均是半导体化合物。优选较高和较低分子量的半导体化合物中的至少一个, 更优选二者的电荷载流子迁移率 μ 为至少 $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, 更优选至少 $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 。优选地, 至少较高分子量的半导体化合物的电荷载流子迁移率为至少 $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, 更优选至少 $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 。

优选地, 较高和较低分子量的半导体化合物以相对比例 10:90 - 90:10 重量份, 更优选 30:70 - 70:30 重量份, 甚至更优选 40:60 - 60:40 重量份, 和最优选约 50:50 重量份存在于组合物内。

较低分子量的化合物可包括或者重复单元数 n 的范围为 2 - 15 的低聚物, 这取决于重复单元的类型, 或者是非低聚的小分子 (即单体, 其中 $n=1$)。在较低分子量化合物包括低聚物的情况下, 更典型地 n 的范围为 2 - 5。优选地, 较低分子量的化合物或者是其中 $n=2$ 或 3 的低聚物 (即分别为二聚体或三聚体), 或者其中 $n=1$ 的非低聚的小分子 (即单体)。此处使用术语聚合物来定义含重复单元数 (>1) 的任何化合物。此处另外使用前述的术语低聚物来定义具有较小数量重复单元 (典型地 15 或更低) 的聚合物。此处的聚合物 (包括低聚物在内) 可以是或者单分散或者多分散的。

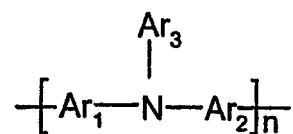
优选地, 较高分子量的半导体化合物包括聚合物, 更优选 π 共轭聚合物。该聚合物的重复单元数 n 典型地为 5 或更高, 优选 10 或更高, 更优选 15 或更高, 和最优选 20 或更高, 这取决于重复单元的类型。该聚合物可以是基本上直链, 或者可具有链的支化度, 或者可含有交

联。聚合物可以是或者单分散或者是多分散的。

较高分子量的半导体化合物的 Mn 可例如最多 1.5×10^6 。Mn 仍可以更高。

优选地，较高和较低分子量的半导体化合物具有类似的化学分类(class)。在一个优选的实施方案中，较高分子量的化合物含有一个或多个与较低分子量化合物内包含的基团相同或相类似的化学基团。例如，优选地，较高和较低分子量的半导体化合物各自共同含有一个或多个下述基团：芳胺、苄和/或噻吩基团。在这些基团当中更优选芳胺，甚至更优选三芳胺。另外或可替代地，较高和较低分子量的半导体化合物可彼此含有相同或类似的重复单元。

较低分子量的半导体化合物的一类优选化合物是含有芳胺、苄和/或噻吩基团的那些，更优选芳胺，仍更优选三芳胺。较低分子量的半导体化合物的特别优选的一类化合物是具有下式 1 的含芳胺基的化合物：



式 1

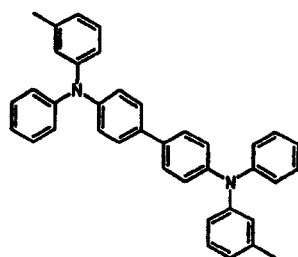
其中 Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 可以相同或不同，若在不同的重复单元内，则各自独立地表示任选地被至少一个任选取代的 C_{1-40} 烷基和/或至少一个其它的任选的取代基取代的芳基(单核或多核)，和 $n=1-4$ ，优选 $1-3$ ，和更优选 1 或 2 。关于 Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 ，单核芳基具有仅仅一个芳环，例如苯基或亚苯基。多核芳基具有两个或多个芳环，所述芳环可以是稠合芳环(例如萘基或亚萘基)，独立地共价连接的芳环(例如联苯基)和/或稠合芳环与独立地连接的芳环的结合。优选地，每一 Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 是在基本上全部基团上基本上共轭的芳基。

以下以式 2A-0 的方式给出了式 1 化合物的实例：

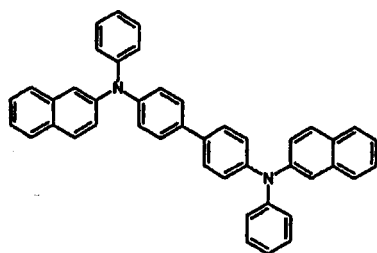
式序号

化合物

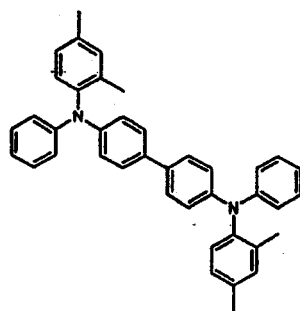
2A



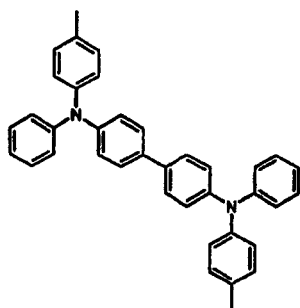
2B



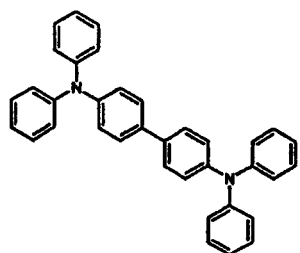
2C



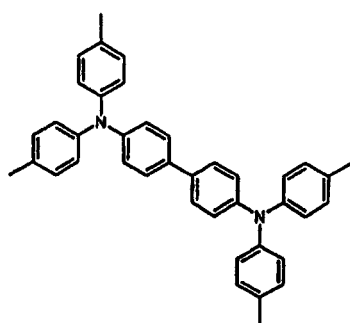
2D



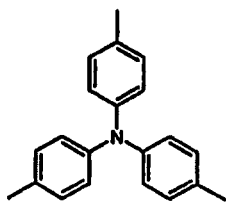
2E



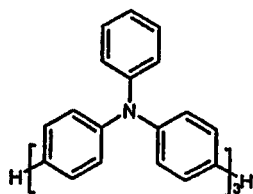
2F



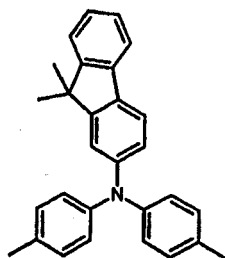
2G



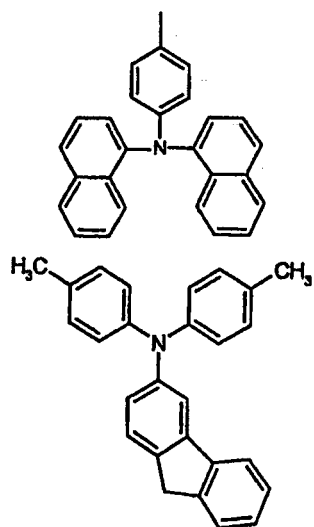
2H



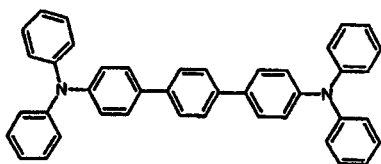
2I



2J

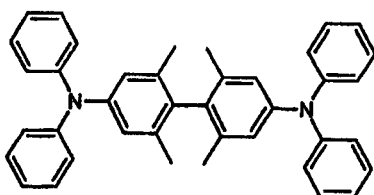


2K

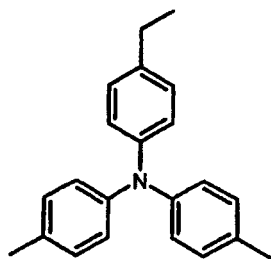


2L

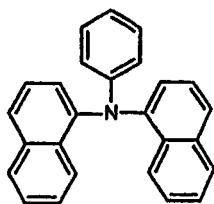
2M



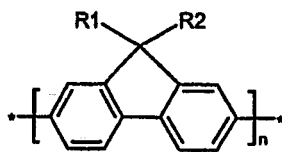
2N



20

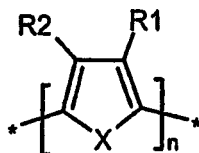


其它合适的较低分子量的半导体化合物可包括具有下述式 3-9 的结构, 其中 $n=1$ 的单体或其中 $n=2-10$, 优选 $n=2-3$ 的低聚物(其中包括共聚低聚物):



式 3

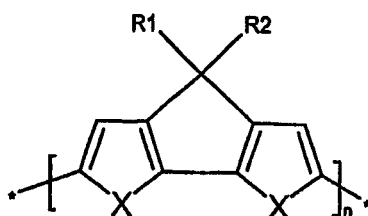
其中 R_1 和 R_2 可独立地为 H; 任选取代的烷基; 烷氧基; 硫代烷基; 酰基; 任选取代的芳基; 氟原子; 氟基; 硝基; 任选取代的仲或叔烷胺或芳胺 $-N(R_4)(R_5)$, 其中 R_4 和 R_5 各自可独立地代表 H、烷基、取代烷基、芳基、取代芳基、烷氧基或多烷氧基; 或其它取代基, 和 * 是包括氢在内的任何端基或封端基。烷基和芳基可任选地被氟化。



式 4

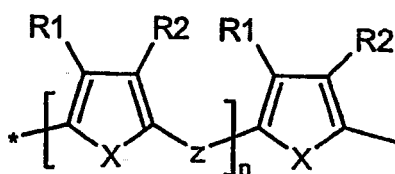
其中 X 可以是 Se、Te 或优选 O、S 或 $-N(R)-$, 其中 R 表示 H、烷基、

取代烷基、芳基或取代芳基；R1 和 R2 如式 3 中的一样。烷基和芳基可任选地被氟化。



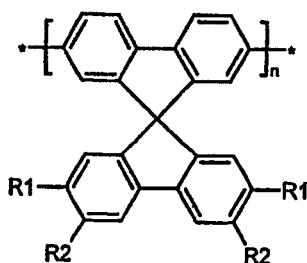
式 5

其中 X、R1 和 R2 如式 3 中的一样。



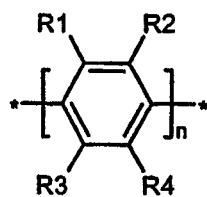
式 6

其中 X 如式 4 中的一样；R1 和 R2 如式 3 中的一样；和 Z 表示 $-C(T_1)=C(T_2)-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-N(R')-$ 、 $-N=N-$ 、 $(R')=N-$ 、 $-N=C(R')-$ ， T_1 和 T_2 独立地表示 $-H$ 、 Cl 、 F 、 $-C\equiv N-$ 或低级烷基， R' 表示 $-H$ 、烷基、取代烷基、芳基或取代芳基。烷基和芳基也可任选地被氟化。



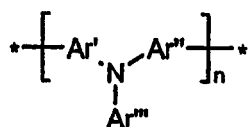
式 7

其中 R1 和 R2 如式 3 中的一样。烷基和芳基可任选地被氟化。



式 8

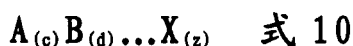
其中 R1 - R4 可独立地选自与式 3 中的 R1 和 R2 相同的例举基团。



式 9

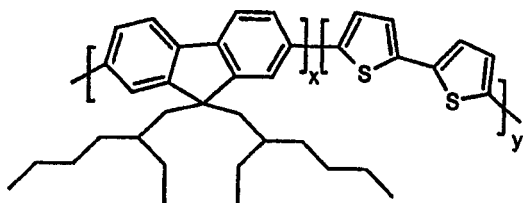
其中单体是苯胺基单体单元，基团 Ar'、Ar''和 Ar'''是任选取代的芳基，其中芳基可以是苯基和 Ar'''可以被具有吸电子或供电子效应的基团取代(例如邻或对取代)。

较高分子量的半导体化合物的一类优选化合物包括基本上含 π -共轭重复单元的那些。较高分子量的半导体化合物可以是通式 10 的均聚物或共聚物(包括嵌段共聚物)：

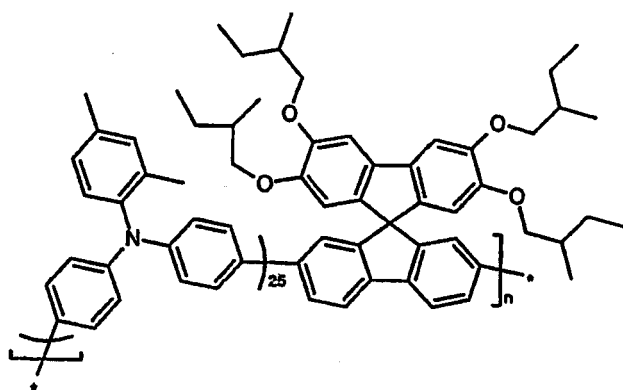


其中 A、B、...、Z 各自表示单体单元，和 (c)、(d)、... (z) 各自表示在该聚合物内各单体单元的分率，即各 (c)、(d)、... (z) 是 0-1 的数值，和 (c)+(d)+...+(z) 之和等于 1。单体单元 A、B、...、Z 的实例包括以上给出的式 3-9 的单元。在嵌段共聚物的情况下，每一单体 A、B、...、Z 可以是含式 3-9 的单元数为例如 2-50 的共轭低聚物或聚合物。较高分子量的半导体化合物优选包括芳胺、茛、噻吩、螺环双茛和/或任选取代的芳基(例如亚苯基)，更优选芳胺，仍更优选三芳胺。前述基团可以通过进一步的共轭基团，例如亚乙烯基连接。另外，优选较高分子量的半导体化合物包括含一个或多个前述芳胺、茛、噻吩、和/或任选取代的芳基的聚合物(或者均聚物或者共聚物，其中包括嵌段共聚物)。优选的较高分子量的化合物包括含有芳胺(优选三芳胺)和/或茛单元的均聚物或共聚物(其中包括嵌段共聚物)。另一优选的较

高分子量的化合物包括含茱和/或噻吩单元的均聚物或共聚物(其中包括嵌段共聚物)。以下给出了较高分子量化合物的共聚物实例:

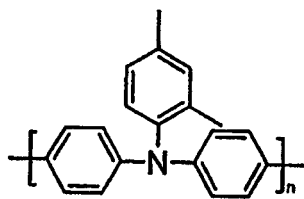


共聚物实例 i

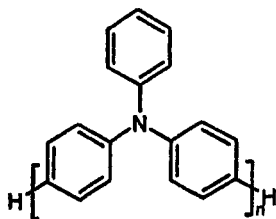


共聚物实例 ii

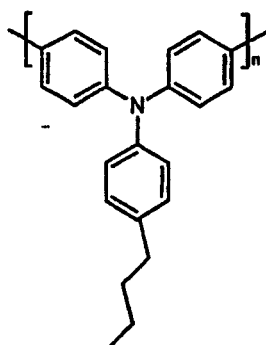
较高分子量的半导体化合物的特别优选的一类化合物是含有与以上的通式 1 相同的芳胺基的聚合物, 所不同的是 n 为至少 5, 优选至少 10, 更优选至少 15 和最优选至少 20。这一化合物在此处表示为式 11。式 11 的一系列化合物的实例具有式 11A-C, 其中 n 为至少 15。



式 11A



式 11B



式 11C

可通过各种方法,其中包括在 W099/32537 和 W000/78843 中所述的那些来制备式 1 和 11 的化合物,其内容在此通过参考引入。

根据本发明,特别优选的组合物含有至少一种式 1 的化合物(优选其中 $n=1$ 或 2)作为较低分子量化合物和至少一种式 11 的化合物(优选其中 n 为至少 20)作为较高分子量的化合物。更加特别优选的组合物是其中以相对比例 40:60-60:40 的重量份提供前述式 1 和 11 的化合物。

有利地,本发明的这种组合物可显示出改进的载流子迁移率、良好的溶解度以供溶液涂布技术,与粘合剂的相容性和/或高的耐久性。

可通过下述方法制备本发明的组合物,该方法包括在溶剂中一起混合至少一种较高分子量的化合物和至少一种较低分子量的化合物。溶剂可以是一种溶剂,或较高和较低分子量的化合物各自可溶解在独立的溶剂内,接着混合两种所得溶液,混合该化合物。含有该化合物的溶剂然后可施加到基底上。可蒸发溶剂形成组合物。

优选地,可从溶剂中沉积本发明的组合物和/或构成该组合物的单独的较高和较低分子量的化合物。可蒸发溶剂,形成组合物。优选地,组合物和/或构成该组合物的单独的较高和较低分子量的化合物可溶于溶剂。优选地,组合物和构成该组合物的单独的较高和较低分子量的化合物可溶于宽范围的有机溶剂中,所述有机溶剂如非限制地为甲苯、THF、乙酸乙酯、二氯甲烷、氯苯、茴香醚、二甲苯。因此,可通过各类溶液涂布方法,施加组合物到作为一部分制造器件的基底上。

可通过各种涂布或印刷技术,如浸涂、辊涂、逆向辊涂、棒涂、旋涂、照相凹板涂布、平板印刷涂布(其中包括光刻法)、喷墨涂布(其中包括连续和视需要滴涂(drop-on-demand),和通过压电或热方法焙烧)、筛涂、喷涂和网纹涂布,将组合物施加到基底上。可作为层或膜沉积该组合物。

在一个实施方案中,可(例如通过溶液涂布方式)首先在基底上沉积较高分子量的化合物,接着(例如通过与第一步相同或不同的溶液涂布方式)沉积较低分子量化合物的涂层,并使较低分子量的化合物扩散到较高分子量的化合物内,形成组合物,或者反之亦然。

本发明还提供该组合物在电子器件中的用途。在各种器件和装置中,该组合物可用作高迁移率的半导体材料。该组合物可例如以半导体层或膜的形式使用。因此,在另一方面中,本发明提供在电子器件中使用的层,该层包括本发明第一方面的组合物。该层或膜可小于约30微米。对于各种电子器件应用来说,厚度可小于约1微米厚。可通过任何前述溶液涂布或印刷技术,例如在一部分电子器件上沉积该层。

可在场效应晶体管(FET)内例如作为层或膜,例如作为半导体通道、有机发光二极管(OLED),例如作为空穴或电子注入或迁移层或电致发光层、光检测器、化学检测器、光生伏打电池(PV)、电容器、记忆器件等等使用该组合物。也可在电照相(EP)装置中,例如在有机光电导体中使用该组合物。优选溶液涂布该组合物,在前述器件或装置内形成层或膜,提供成本和制造多样化方面的优势。本发明组合物的改进的电荷载流子迁移率使得这种器件或装置能更快速和/或更有效地操作。

要理解,可根据最终用途不同地配制具有不同量组成和/或额外成分的本发明的组合物。本发明的组合物可结合稀释剂,例如至少一种粘合剂树脂和/或另一OSC材料使用。

可结合粘合剂树脂使用该组合物,以进一步改进成膜和/或调节粘度以改进溶液的可涂布性。也可任选地交联粘合剂以供改进的各层的叠层完整性。优选的粘合剂是电绝缘体。优选的粘合剂非限制地包括

至少一种聚酰胺、聚氨酯、聚醚、聚酯、环氧树脂、聚酮、聚碳酸酯、聚砜、乙烯基聚合物(例如聚乙烯基酮和/或聚乙烯基缩丁醛)、聚苯乙烯、聚丙烯酰胺、其共聚物(如芳族共聚物聚碳酸酯聚酯)和/或其组合物。在 W002/45184 中公开了进一步合适的粘合剂。

现解释此处所使用的各种术语的定义。

正如此处所使用的, n 是可存在于特定聚合物或低聚物内的重复单元数。

在此处给出的任何聚合物或低聚物的化学式中, 聚合物或低聚物可具有任何端基或封端基, 其中包括氢。

关于“至少一种较高分子量的半导体化合物”或“至少一种较低分子量的半导体化合物”中的术语“至少一种”应当清楚地理解为是指在组合物中可存在两个或更多个较高分子量的半导体化合物和/或两个或更多个较低分子量的半导体化合物。

在式 1 和 2 中的一个或多个芳基 Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 任选地被至少一种任选取代的 C_{1-40} 烷基取代, 其中 C_{1-40} 烷基优选是 C_{1-10} 烷基, 更优选 C_{1-4} 烷基。另外优选地, 所述烷基是任选取代的烷基。对于任选取代的 C_{1-40} 烷基来说, 最优选任选取代的 C_{1-4} 烷基。

当在此处的化学式内存在符号(例如 Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3)或下标(例如 ‘ n ’)的说明时, 认为它们代表基团或数值的系列, 和认为这些“在每一情况下是独立的”, 表示每一个符号和/或下标可代表彼此独立地, 在每一重复单元内独立地, 在每一化学式内独立地和/或在视需要被取代的每一基团上独立地列出的任何那些基团。因此, 在这些实例的每一情况下, 许多不同基团可由单一的符号(例如 Ar^1)来表示。

此处所使用的术语‘取代基’、‘取代’、‘任选的取代基’和/或‘任选取代的’(除非接着列出了其它取代基)表示, 至少一个下述基团(或者被这些基团取代): 磺基、磺酰基、甲酰基、氨基、亚氨基、亚硝基、巯基、氰基、硝基、卤素、 C_{1-4} 烷基、 C_{1-4} 烷氧基、羟基和/或其结合。这些任选的基团可包括在相同基团内所有化学可能的结合和/或多个(优选 2 个)前述基团(例如氨基和磺酰基若彼此直接连接,

则表示氨磺酰基)。优选的任选的取代基包括：任何 C_{1-4} 烷基、甲氧基和/或乙氧基(被至少一个卤素任选地取代的这些中的任何一个)；和/或氨基(任选地被至少一个甲基和/或乙基取代)；和/或卤素。

此处所使用的术语‘烃基’表示任何基团部分，所述基团部分包括至少一个氢原子和至少一个碳原子。然而，烃基可任选地被取代。优选地，‘烃基’包括至少一个下述含碳的部分：烷基、烷氧基、烷酰基、羧基、羰基、甲酰基和/或其结合；并任选地结合至少一个下述含杂原子的部分：氧基、硫基、亚硫酰基、磺酰基、氨基、亚氨基、亚硝基和/或其结合。更优选的烃基包括至少一个：(任选地被至少一个卤素取代的)烷基和/或烷氧基。

此处所使用的术语“烷基”视需要，可容易地被表示不同饱和度和/或价态的术语，例如包括双键、三键的部分和/或芳族部分(例如链烯基、炔基和/或芳基)以及连接到两个或多个取代基上的多价物质(如亚烷基)置换。

此处所使用的术语‘卤素’表示氟、氯、溴和碘。

此处提及的任何基团或部分(例如作为取代基)是指单价基团，除非另有说明，或者除非上下文另外清楚地指明(例如亚烷基部分是二价的且连接两个其它的部分)。除非上下文另外清楚地指明，此处包括三个或更多个原子的链的基团是指其中链全部或部分可以是直链、支链和/或形成环(其中包括螺环和/或稠环)的基团。

除非上下文另外清楚地指明，此处所使用的术语的复数形式要解释为包括单数形式，和反之亦然。

在本说明书的说明和权利要求中，措辞“包括”和“含有”和该措辞的各种变体，例如“含”和“包含”是指，“包括，但不限于”，且不打算(且不)排除其它组分。

要理解，可作出本发明前述实施方案的变体，且仍落在本发明的范围内。本说明书中披露的每一特征，除非另有说明，可被具有相同、等价或类似目的的可供替代的特征替换。因此，除非另有说明，所披露的每一特征仅仅是等价或类似特征的类属系列的一个实例。

在本说明书中披露的所有特征可以以任何结合方式结合，除了其中至少一些这样的特征和/或步骤互相排斥的结合。特别地，本发明的优选特征可用到本发明的所有方面上和可以以任何结合方式使用。同样，可独立地(不是结合地)使用以非基本结合方式描述的特征。

要理解，以上所述的许多特征，尤其优选实施方案，其本身是具有创造性的且不仅仅作为本发明实施方案的一部分。除了目前所要求保护的任何发明或其替代方案以外，可寻求这些特征的独立的保护。

现通过参考下述实施例，更详细地描述本发明，所述实施例仅仅是例举且不限制本发明的范围。

场效应迁移率的测定

使用 Holland 等在 J. Appl. Phys. Vol. 75, p. 7954 (1994) 中所述的技术，测试材料的场效应迁移率。

在下述实施例中，在聚酯基底上的预构图的 Pt/Pd 源电极和漏电极上制备测试场效应晶体管(FET)。通道长度(L)(=电极之间的距离)为 100 微米，和通道宽度(W)为 36mm。1 份本发明的半导体组合物(高和低分子量的化合物)溶解在 99 份溶剂，典型地甲苯内，并以 1000rpm 经 20 秒旋涂在基底上，得到约 100nm 的膜。为了确保完全干燥，将该样品放置在 100℃ 下的烘箱内 20 分钟。然后在该半导体上旋涂低介电常数的全氟聚合物，Cytop 107M(Asahi Glass, Z-1700E01)的溶液，得到典型地为 0.5 微米 - 1 微米的厚度范围。将该样品再一次放置在 100℃ 下的烘箱内，从绝缘体中蒸发溶剂。在器件通道区域上，通过荫罩借助蒸发确定金栅接触点。为了测定绝缘体层的电容，制备许多器件，这些器件由非构图的 Pt/Pd 基层，以与在 FET 器件上相同的方式制备的绝缘体层，和已知几何形状的顶部电极组成。使用连接到绝缘体任何一侧的金属上的手持式万用表测量电容。

施加到晶体管上的电压是相对于源电极的电势。在 p 型栅极材料的情况下，当负电势施加到栅极上时，正电荷载流子(空穴)在半导体内在栅极绝缘体的另一侧上累积。(对于 n 通道的 FET 来说，施加正电压)。这被称为累积模式。栅极绝缘体的电容/面积 C_i 决定如此诱导的

电荷量。当施加负电势 V_{DS} 到漏电极上时，累积的载流子产生源 - 漏电流 I_{DS} ， I_{DS} 主要取决于累积的载流子的密度，和重要的是在源 - 漏通道内它们的迁移率。几何因素如漏和源电极的结构、尺寸和距离也影响电流。典型地，在器件的研究过程中记录栅和漏电压的范围。通过方程式 1 描述源 - 漏电流。

$$I_{DS} = \frac{\mu WC_i}{L} \left((V_G - V_0) V_{DS} - \frac{V_{DS}^2}{2} \right) + I_\Omega, \quad \text{方程式 1}$$

其中 V_0 是补偿电压，和 I_Ω 是与栅压无关的欧姆电流且是由于该材料有限的传导率所致。以上描述了其它参数。

为了电测量，在样品夹持器上安装晶体管样品。使用 Karl Suss PH100 微型探头，使微探针连接到栅、漏和源电极上。将这些连接到 Hewlett - Packard 4155B 参数分析仪上。漏电压起始设定为 -2V，和栅压以 1V 的步距从 +20 扫描到 -40V，接着，设定 V_D 为 -20V，和栅压第二次从 +20V 扫描到 -40V。当 $V_G > V_{DS}$ 时，源 - 漏电流随 V_G 线性变化。因此，可根据方程式 2 给出的 I_{DS} 对 V_G 的梯度变化 (S)，计算场效应迁移率。

$$S = \frac{\mu WC_i V_{DS}}{L} \quad \text{方程式 2}$$

根据这一方法计算以下列出的所有场效应迁移率 (除非另有说明)。

实施例 1

由表 1 列出的高分子量和低分子量化合物 (50: 50 重量份) 制造混合物 1 - 6。给出所得混合物的迁移率以及与单一组分相比迁移率的增加 %。可看出，采用混合物获得显著的迁移率增加，和在混合物 3 与 5 的情况下，迁移率大于双倍地增加。该实验测试分子量最多约 19000 的式 11A 的化合物，它们全部显示出增加的迁移率效果。

表 1

混合物编号	高分子量化合物 (迁移率, $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{S}$)	低分子量化合物 (迁移率, $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{S}$)	混合物的迁移率	迁移率的增加 % *
1	式 11A, $M_n=17300$ (4.0×10^{-3})	式 2C, $M_n=542$ (3.2×10^{-4})	6.0×10^{-3}	50
2	式 11A, $M_n=17300$ (4.0×10^{-3})	式 2A, $M_n=514$ (3.7×10^{-4})	7.3×10^{-3}	83
3	式 11A, $M_n=17300$ (4.0×10^{-3})	式 2J, $M_n=359$ (1.0×10^{-3})	8.8×10^{-3}	120
4	式 11A, $M_n=17300$ (4.0×10^{-3})	式 2I, $M_n=389$ (1.0×10^{-3})	7.3×10^{-3}	83
5	式 11A, $M_n=19100$ (3.2×10^{-3})	式 2A, $M_n=514$ (3.7×10^{-4})	7.0×10^{-3}	118
6	式 11A, $M_n=10200$ (2.9×10^{-3})	式 2A, $M_n=514$ (3.7×10^{-4})	5.3×10^{-3}	83

*与高分子量组分本身的迁移率相比

实施例 2

使用式 11A 的 $M_n=17300$ 的高分子量材料和所列出的各种低分子量化合物 (50: 50 重量份), 制造表 2 中进一步的混合物。给出了与高分子量组分本身的迁移率相比, 所得混合物迁移率的 % 增加。

表 2

混合物编号	低分子量化合物	与式 11A 的 $M_n=17300$ 化合物相比迁移率的增加 %
7	式 2B, $M_n=588$	39%
8	式 2D, $M_n=516$	37%
9	式 2E, $M_n=488$	64%
10	式 2F, $M_n=544$	17%
11	式 2K, $M_n=361$	60%
12	式 2L, $M_n=564$	25%
13	式 2M, $M_n=544$	36%

实施例 3

使用式 2A 的化合物作为低分子量化合物, 制造含具有逐渐增加分

子量的通式 11A 的高分子量化合物的一系列混合物。混合物为 50: 50 重量份。图 1 示出了结果。与单一组分相比, 含分子量 = 2000 - 3000 或更低的式 11A 化合物的混合物具有受损的迁移率。然而, 对于约 5000 或更大的分子量来说, 与高分子量组分本身相比, 混合物的迁移率显著增加。

实施例 4 和 5

研究迁移率随高与低分子量化化合物的混合比的变化。在各种混合比下, 将式 11A 的高分子量化合物 ($M_n=17300$) 与式 2C 的低分子量化合物混合 (实施例 4)。图 2 示出了结果。使用不同的低分子量化合物, 此刻为式 2J 的化合物 (实施例 5), 重复该实验, 和图 3 示出了结果。可看出当混合比范围为 40: 60 - 60: 40 重量份, 特别是约 50: 50 的比例时, 发生最大的迁移率增加。

对比例 1

由表 3 列出的高分子量和低分子量化合物 (50: 50 重量份), 制造非本发明的混合物 14 和 15。给出了当与高分子量化合物自身相比时, 所得混合物的迁移率和变化百分数。发现混合物的迁移率低于该组分自身。

表 3

混合物编号	高分子量化合物 (迁移率, $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{S}$)	低分子量化合物 (迁移率, $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{S}$)	混合物的 迁移率	迁移率的 变化 % *
14 对比	式 11A, $M_n=2500$ (2.3×10^{-3})	式 2A, $M_n=514$ (3.7×10^{-4})	1.1×10^{-3}	-52
15 对比	式 11B, $M_n=2100$ (4.1×10^{-3})	式 2A, $M_n=514$ (3.7×10^{-4})	2.9×10^{-3}	-30

实施例 6

由表 4 列出的高分子量和低分子量化合物 (50: 50 重量份) 制造混合物 16 和 17。使用氯苯作为有机半导体混合物用溶剂, 进行这些实验。所使用的电介质是从己烷溶液中旋制 (spin) 的聚异丁烯 (Acros cat. No. 29916-1000)。当电介质厚度大于前述实施例时, 使用 -60V 的栅电势而不是 -40V 测定迁移率。给出了所得混合物的迁移率以及与

与单一组分相比的增加%。可看出采用混合物的情况下获得显著的迁移率增加。

表 4

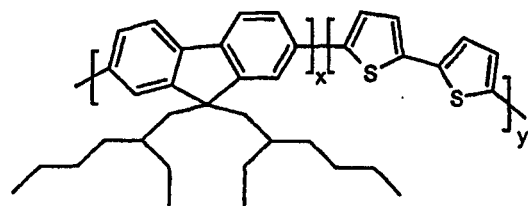
混合物编号	高分子量化合物 (迁移率, $\text{cm}^2/\text{V.S}$)	低分子量化合物 (迁移率, $\text{cm}^2/\text{V.S}$)	混合物的 迁移率	迁移率的 增加%*
16	式 11C, $M_n=50000$ (3.0×10^{-3})	式 2J, $M_n=359$ (1.0×10^{-3})	4.8×10^{-3}	60
17	式 11C, $M_n=50000$ (3.0×10^{-3})	式 20, $M_n=345$ (由于膜的结晶性质导致在其自身上不可能测量迁移率)	4.4×10^{-3}	47

实施例 7

使用以上实施例 6 的方法, 由表 5 列出的高分子量和低分子量化合物 (50:50 重量份) 制造混合物 18 和 19, 所不同的是在混合物 18 的情况下, 电介质是从甲苯溶液中旋制的 CYTOP。从甲苯中旋制混合物 19 中的 PIB 电介质。与以上的实施例 6 一样进行测量。表 5 给出了所得混合物的迁移率以及与单一组分相比的增加%。可看出, 在采用混合物的情况下再次获得显著的迁移率增加。在此情况下高分子量化合物是共聚物 (下式 12A 和 12B)。

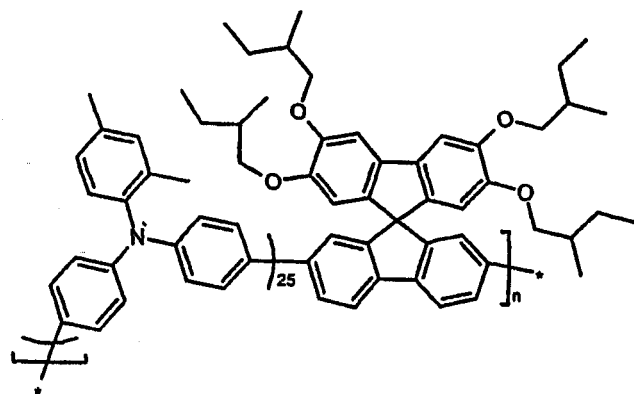
表 5

混合物编号	高分子量化合物 (迁移率, $\text{cm}^2/\text{V.S}$)	低分子量化合物 (迁移率, $\text{cm}^2/\text{V.S}$)	混合物的迁移率 ($\text{cm}^2/\text{V.S}$)	迁移率的增加%
18	式 12A, $M_n=8200$ (7.3×10^{-4})	式 2C	(1.7×10^{-3})	133
19	式 12B, $M_n=17900$ (2.8×10^{-3})	式 2J	(4.7×10^{-3})	68



$M_n=8200$

式 12A



$M_n=17900$

式 12B

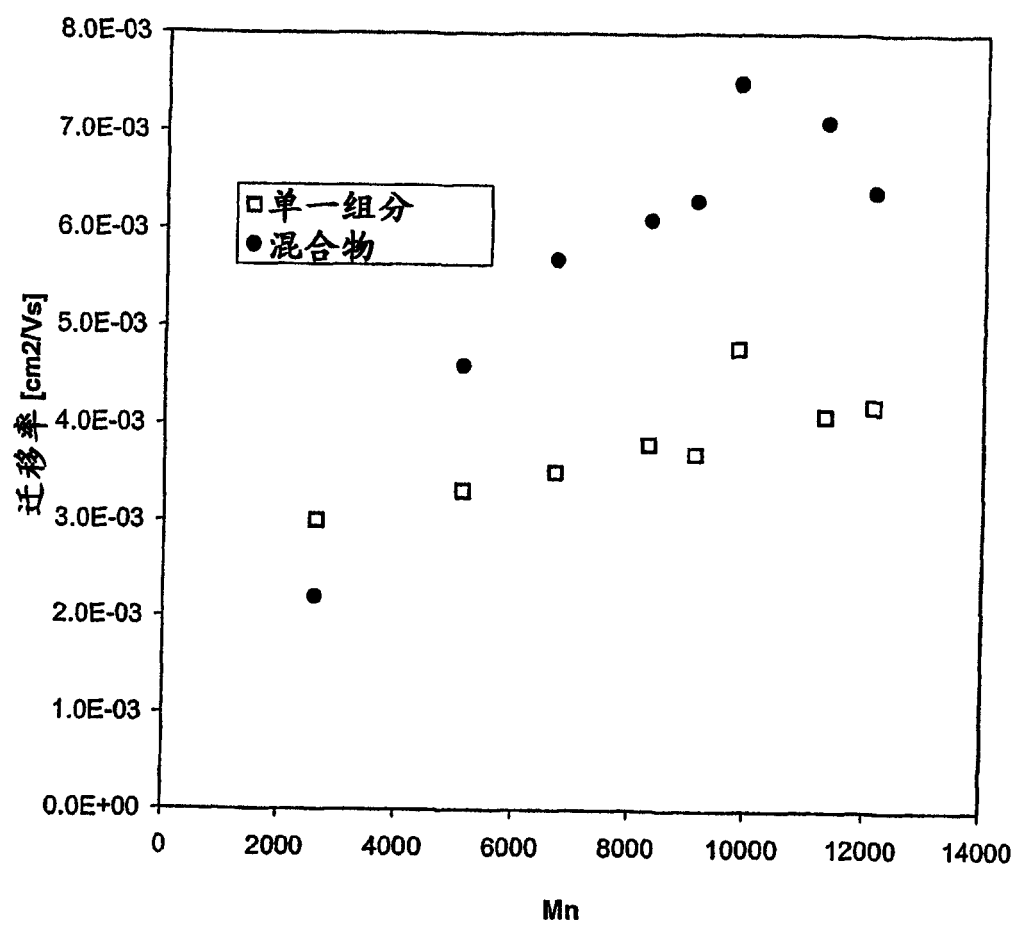


图1

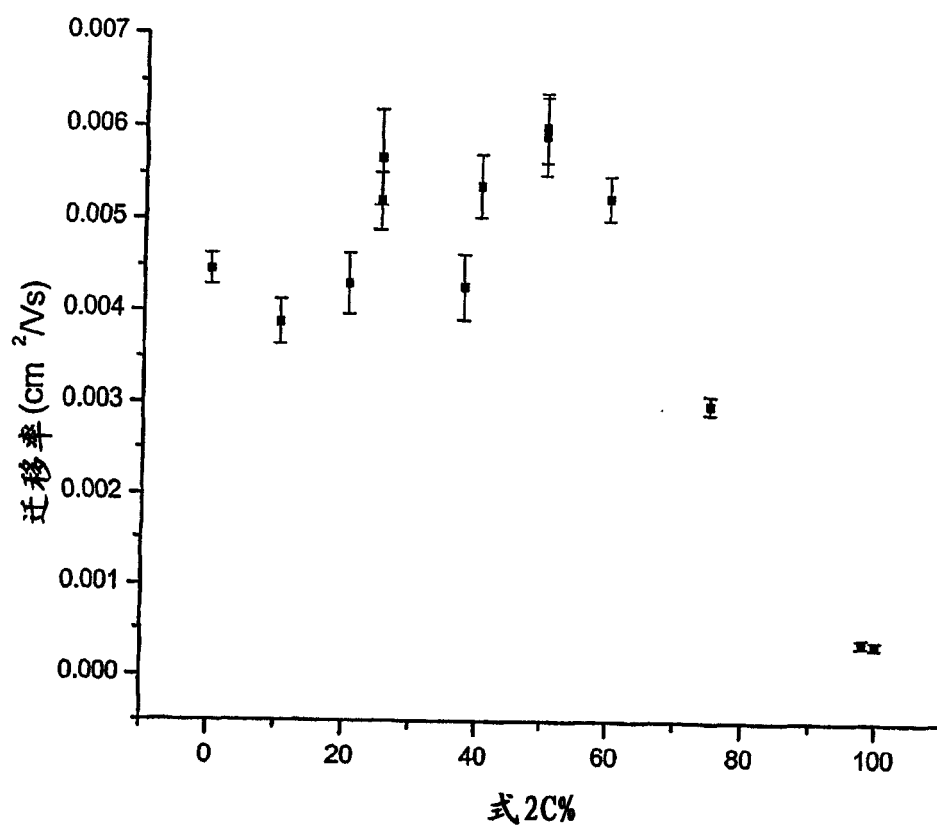


图2

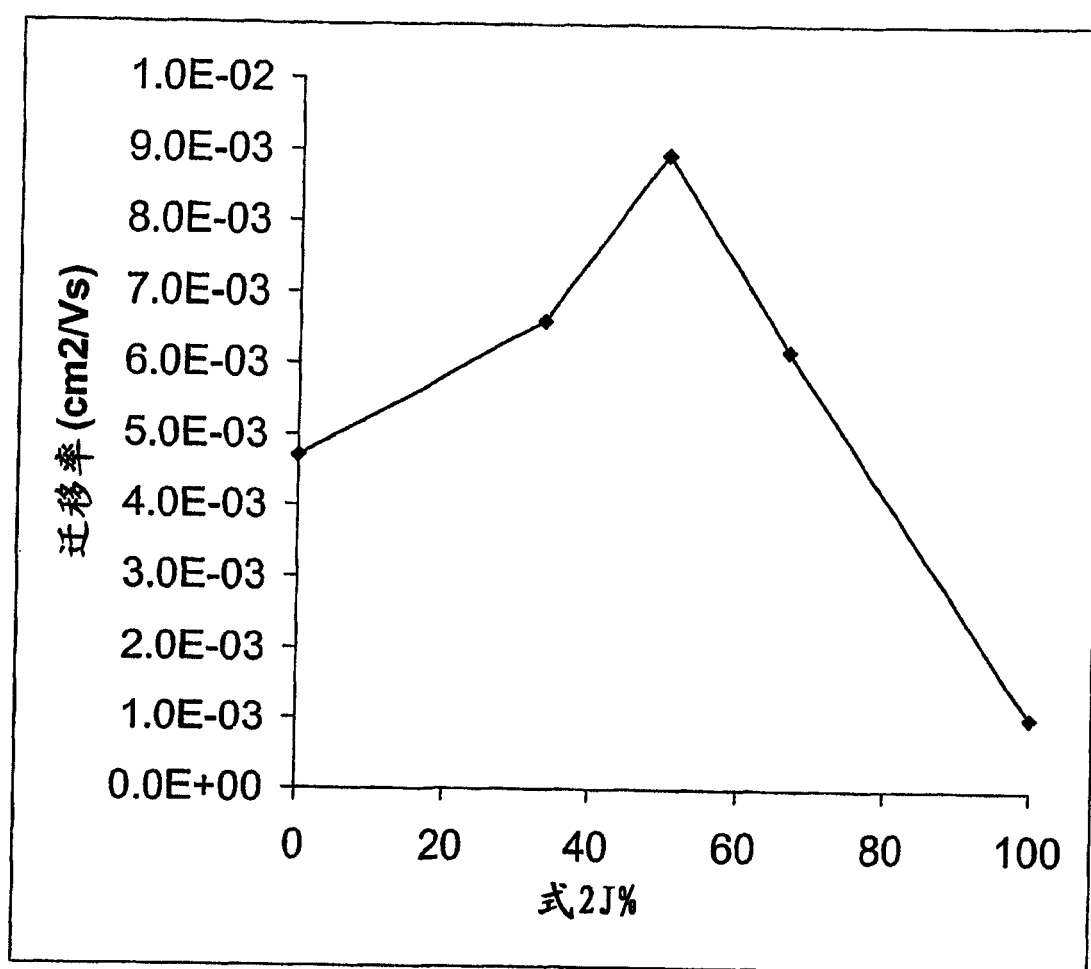


图3

专利名称(译)	改进有机半导体材料及其有关的改进		
公开(公告)号	CN1739204A	公开(公告)日	2006-02-22
申请号	CN200380108706.X	申请日	2003-12-18
申请(专利权)人(译)	默克专利股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	默克专利股份有限公司		
[标]发明人	J维里斯 PC布鲁克斯 RT威廉姆斯 SD奥吉尔 S莫西亚丁 哈法夫 SW利明		
发明人	J· 维里斯 P· C· 布鲁克斯 R· T· 威廉姆斯 S· D· 奥吉尔 S· 莫西亚丁 - 哈法夫 S· W· 利明		
IPC分类号	H01L51/30		
代理人(译)	任宗华		
优先权	2003010588 2003-05-08 GB 2002029660 2002-12-20 GB		
其他公开文献	CN1739204B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种用作有机半导体(OSC)材料的组合物，该组合物包括：(i)数均分子量(Mn)为至少5000的至少一种较高分子量的有机半导体化合物，(ii)数均分子量(Mn)为1000或更少的至少一种较低分子量的有机半导体化合物。该组合物在电子器件例如FET或OLED中的用途。

