



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105493303 A

(43) 申请公布日 2016. 04. 13

(21) 申请号 201380079221. 6

(22) 申请日 2013. 08. 28

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2016. 02. 29

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/GB2013/052248 2013. 08. 28

(87) PCT国际申请的公布数据
W02015/028768 EN 2015. 03. 05

(71) 申请人 斯马特凯姆有限公司
地址 英国大曼彻斯特

(72) 发明人 R. J. 格里菲斯

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
11105

代理人 宋莉

(51) Int. Cl.
H01L 51/00(2006. 01)

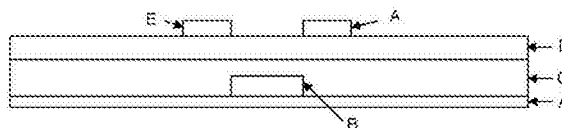
权利要求书4页 说明书31页 附图1页

(54) 发明名称

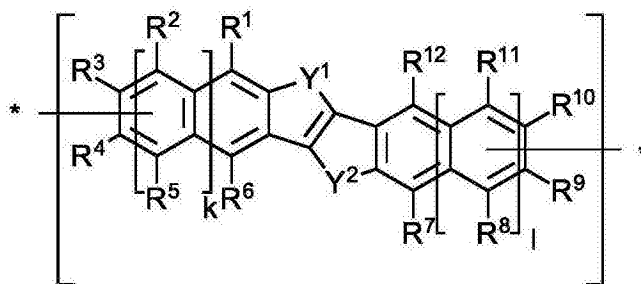
聚合物有机半导体组合物

(57) 摘要

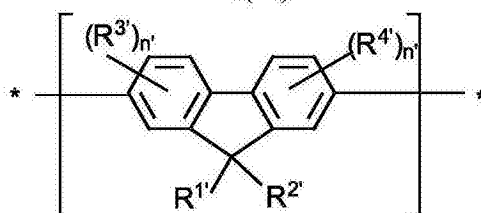
本发明涉及有机共聚物和包含这些材料的有机半导体组合物, 包括包含这样的有机半导体组合物的层和器件。本发明还涉及这样的有机半导体组合物和层的制备方法及其用途。本发明具有在印刷电子器件领域中的应用并且作为用于显示器用有机薄膜晶体管 (OTFT) 背板、集成电路、有机发光二极管 (OLED)、光电探测器、有机光伏 (OPV) 电池、传感器、存储元件和逻辑电路的配制物的半导体材料是特别有用的。



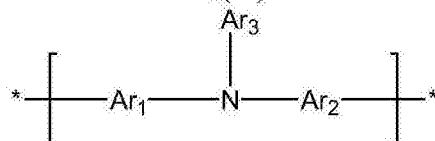
1. 多环芳族烃无规共聚物(PAHC), 其包含至少一种具有式(A)的苯并硫属元素吩并苯并硫属元素吩(BXB)单体单元、和至少一种具有式(B)的茈单体单元、以及至少一种具有式(C)的三芳基胺单体单元的混合物:



式(A)



式(B)



式(C)

其中,

Y^1 和 Y^2 独立地为S或Se; k 为0或1; l 为0或1; n' 为0、1、2或3;

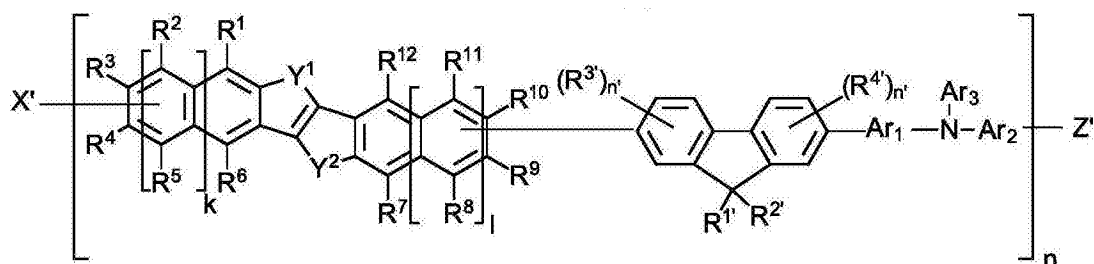
其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 和 R^{12} 各自可相同或不同, 独立地代表氢; 支化或未支化的、取代或未取代的 C_1 - C_{40} 烷基; 支化或未支化的、取代或未取代的 C_2 - C_{40} 烯基; 支化或未支化的、取代或未取代的 C_2 - C_{40} 炔基; 任选地取代的 C_3 - C_{40} 环烷基; 任选地取代的 C_6 - C_{40} 芳基; 任选地取代的 C_1 - C_{40} 杂环基; 任选地取代的 C_1 - C_{40} 杂芳基; 任选地取代的 C_1 - C_{40} 烷氧基; 任选地取代的 C_6 - C_{40} 芳氧基; 任选地取代的 C_7 - C_{40} 烷芳氧基; 任选地取代的 C_2 - C_{40} 烷氧羰基; 任选地取代的 C_7 - C_{40} 芳氧羰基; 羰基($-C(=O)NR^{15}R^{16}$); 羰基($-C(=O)-R^{17}$); 羧基($-CO_2R^{18}$); 氰酸酯基($-OCN$); 异氰基($-NC$); 异氰酸酯基($-NCO$); 硫氰酸酯基($-SCN$)或异硫氰酸酯基($-NCS$); 任选地取代的氨基; 羟基; 硝基; CF_3 基团; 卤素基团(Cl 、 Br 、 F 、 I); $-SR^{19}$; $-SO_3H$; $-SO_2R^{20}$; $-SF_5$; 任选地取代的甲硅烷基;

其中 R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^6 、 R^7 、 R^9 、 R^{10} 、和 R^{12} 的至少两个为到另外的具有式(A)、(B)或(C)的单体单元的由——*代表的键; 和其中各 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 和 $R^{4'}$ 各自可相同或不同, 选自与以上对于单体(A)已经定义的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 相同的基团, 和对于单体基团(A), ——*代表到另外的具有式(A)、(B)或(C)的单体单元的键

其中 Ar_1 、 Ar_2 和 Ar_3 可相同或不同, 各自独立地代表任选地取代的 C_6 - 40 芳族基团(单环的或多环的), 其中优选地, Ar_1 、 Ar_2 和 Ar_3 的至少一个被至少一个极性或非极性基团取代, 和对于

单体基团(C)，——*代表到另外的具有式(A)、(B)或(C)的单体单元的键。

2. 根据权利要求1的PAHC, 其具有式(1)的一般化的结构



式(1)

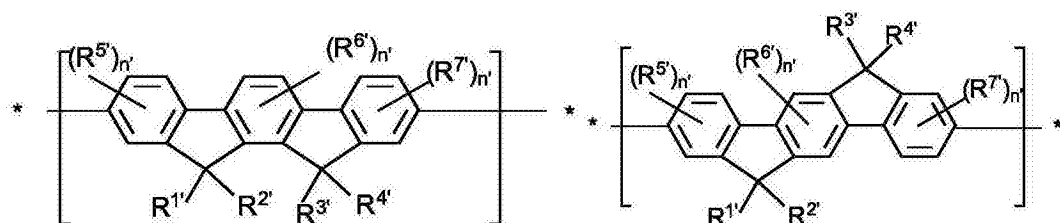
其中n为所述聚合物中的重复单元的数量, 且X'和Z'独立地选自卤素基团或环状硼酸酯基团。

3. 根据权利要求1或权利要求2的PAHC, 其包含(所述共聚物或组合物中的所有单体单元(A)、(B)和(C)的总量的)至少10重量%、优选15-30%的单体单元(A), 至少40重量%、优选50-85重量%的单体单元(B), 以及至少15重量%、优选20-50%的单体单元(C)。

4. 根据任一前述权利要求的PAHC, 其中Ar1、Ar2和Ar3独立地选自任选地取代的C6-20芳族基团(单环的或多环的), 其中Ar1、Ar2和Ar3的至少一个被一个或多个极性基团取代。

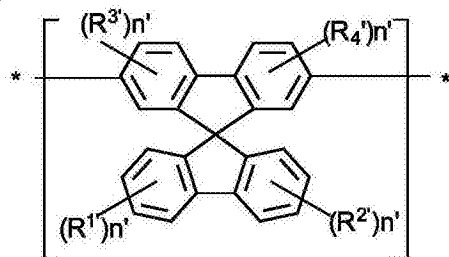
5. 根据权利要求4的PAHC, 其中Ar1、Ar2和Ar3全部为可独立地被选自如下的1个或2个基团取代的苯基: 甲氧基、氰基C1-4烷基、CN、取代的氰基、及其混合物, 和所述共聚物中的重复单元的数量优选为1-10。

6. 根据任一前述权利要求的PAHC, 其进一步包含一种或多种单体单元(D)、(D')和/或(E):



(D)

(D')



(E)

其中各R1'、R2'、R3'、R4'、R5'、R6'和R7', 各自可相同或不同, 选自与如权利要求1中定义的R1、R2、R3、R4、R5、R6和R7相同的基团;

其中n' = 1-3; 和

其中单体(A)以至少10重量%的量存在;单体(D)、(D')和或(E)以20-60重量%的量存在,以及至少15重量%、优选20-50%的具有式(C)的单体单元。

7. 根据权利要求6的PAHC,其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 的至少一个为极性基团或极化基团。

8. 根据任一前述权利要求的PAHC,其中 $k=1=0$ 或1。

9. 根据权利要求1-7任一项的PAHC,其中 $k=0$ 和 $l=0$ 。

10. 根据任一前述权利要求的PAHC,其中所述共聚物具有500-100000的数均分子量(Mn)。

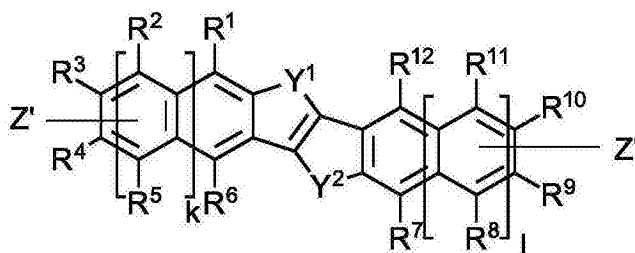
11. 根据任一前述权利要求的PAHC,其中所述共聚物为具有大于1.5、优选3.4-8的在1000Hz下的电容率的半导体无规共聚物。

12. 根据任一前述权利要求的PAHC,其中 R^1 、 R^3 、 R^6 、 R^7 、 R^9 和 R^{12} 为氢。

13. 根据任一前述权利要求的PAHC,其中所述一个或多个极性基团或极化基团独立地选自硝基,腈基,被硝基、腈基、氰酸酯基、异氰酸酯基、硫氰酸酯基或异硫氰酸酯基取代的 C_{1-40} 烷基;任选地被硝基、腈基、氰酸酯基、异氰酸酯基、硫氰酸酯基或异硫氰酸酯基取代的 C_{1-40} 烷氧基;任选地被硝基、腈基、氰酸酯基、异氰酸酯基、硫氰酸酯基或异硫氰酸酯基取代的 C_{1-40} 羧基;任选地被硝基、腈基、氰酸酯基、异氰酸酯基、硫氰酸酯基或异硫氰酸酯基取代的 C_{2-40} 羧酸酯;任选地被硝基、腈基、氰酸酯基、异氰酸酯基、硫氰酸酯基或异硫氰酸酯基取代的磺酸;任选地被硝基、腈基、氰酸酯基、异氰酸酯基、硫氰酸酯基或异硫氰酸酯基取代的磺酸酯;氰酸酯基,异氰酸酯基,硫氰酸酯基,异硫氰酸酯基;和任选地被硝基、腈基、氰酸酯基、异氰酸酯基、硫氰酸酯基或异硫氰酸酯基取代的氨基;及其组合。

14. 包含根据任一前述权利要求的PAHC的有机半导体组合物,其进一步包含未聚合的多晶多并苯分子,其中所述PAHC具有3.4-8.0、优选3.4-4.5的在1000Hz下的电容率。

15. 有机半导体组合物,其包含根据权利要求1-26任一项的PAHC和未聚合的BXXB分子、优选具有式(5)的BXXB分子:



式(5)

其中所述PAHC具有3.4-8.0、优选3.4-4.5的在1000Hz下的电容率,和其中 k 为0或1; l 为0或1;其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 和 R^{12} 各自可相同或不同,独立地代表氢;支化或未支化的、取代或未取代的 C_{1-40} 烷基;支化或未支化的、取代或未取代的 C_{2-40} 烯基;支化或未支化的、取代或未取代的 C_{2-40} 炔基;任选地取代的 C_{3-40} 环烷基;任选地取代的 C_{6-40} 芳基;任选地取代的 C_{1-40} 杂环基;任选地取代的 C_{1-40} 杂芳基;任选地取代的 C_{1-40} 烷氧基;任选地取代的 C_{6-40} 芳氧基;任选地取代的 C_{7-40} 烷芳氧基;任选地取代的 C_{2-40} 烷氧羰基;任选地取代的 C_{7-40} 芳氧羰基;氰基(-CN);氨基甲酰基(-C(=O)NR¹⁵R¹⁶);羰基(-C(=O)-R¹⁷);羧基(-CO₂R¹⁸);氰酸酯基(-OCN);异氰基(-NC);异氰酸酯基(-NCO);硫氰酸酯基(-SCN)或异硫氰酸酯基(-NCS);任选地取代的氨基;羟基;硝基;CF₃基团;卤素基团(Cl、Br、F、

I); $-\text{SR}^{19}$; $-\text{SO}_3\text{H}$; $-\text{SO}_2\text{R}^{20}$; $-\text{SF}_5$; 任选地取代的甲硅烷基, 和其中 Z' 为卤素、环状硼酸酯, 或具有与 R^1 相同的含义。

16. 根据权利要求14-16任一项的有机半导体组合物, 其中所述组合物具有3-6.5的在1000Hz下的电容率。

17. 根据权利要求17的有机半导体组合物, 进一步包含有机粘结剂, 其中所述有机粘结剂具有3.4-8、优选4-6.5的在1000Hz下的电容率。

18. 根据权利要求14-17任一项的有机半导体组合物, 其具有至少 $0.5\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、优选 $2.0-8.0\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 的电荷迁移率值。

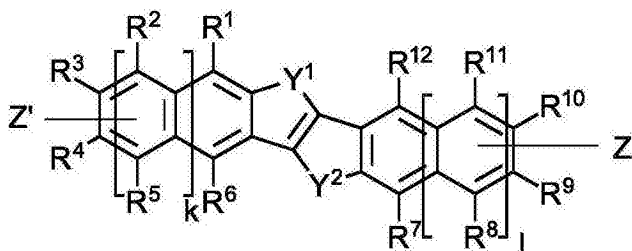
19. 有机半导体层, 其包含根据任一前述权利要求的PAHC或有机半导体组合物。

20. 电子器件, 其包含根据任一前述权利要求的PAHC、有机半导体组合物或半导体层。

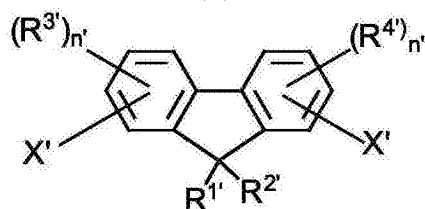
21. 根据权利要求21的电子器件, 其选自有机薄膜晶体管(OTFT)、有机发光二极管(OLEDs)、光电探测器、有机光伏(OPV)电池、传感器、激光器、存储元件和逻辑电路。

22. 墨, 其包含根据权利要求1-18任一项的PAHC或有机半导体组合物。

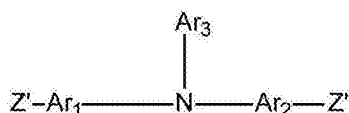
23. 用于制造多环芳族烃无规共聚物(PAHC)的方法, 其包括使含有至少一种选自结构A'的BXX单体、至少一种选自结构B'的单体和至少一种选自结构C'的单体的组合物聚合,



结构 A'



结构 B'



结构 C'

其中 R^1-R^{12} 基团、 $\text{R}^{1'}-\text{R}^{4'}$ 基团、 Ar_1 、 Ar_2 和 Ar_3 、 k 、 l 和 n' 各自如在任一前述权利要求中所定义的; 其中 X' 为环状硼酸酯基团; 和其中 Z' 为卤素原子。

24. 根据权利要求23的方法能获得的多环芳族烃共聚物(PAHC)。

聚合物有机半导体组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及有机共聚物和包含这些材料的有机半导体组合物,包括包含这样的有机半导体组合物的层和器件。本发明还涉及这样的有机半导体组合物和层的制备方法及其用途。本发明具有在印刷电子器件(印刷电子学)领域中的应用并且作为用于显示器用有机薄膜晶体管(OTFT)背板(backplane)、集成电路、有机发光二极管(OLED)、光电探测器、有机光伏(OPV)电池、传感器、存储元件和逻辑电路的配制物中的半导体材料是特别有用的。

背景技术

[0002] 近年中,存在对于作为常规的基于硅的半导体的替代物的有机半导体材料的日益增加的兴趣。特别地,至少部分地包含聚合物组分的经配制的有机半导体材料具有相对于基于硅的那些的若干优点,例如更低的成本、更容易的制造、在低温下的溶液加工性能以及增加的器件柔性、机械强度、与各种各样的柔性基底的良好相容性、和轻的重量。它们因此提供制造更便利的高性能电子器件的可能性。

[0003] 多并苯化合物和它们的类似物特别地已显示出在该技术领域中的前途。例如,WO 2005/055248公开了有机半导体层配制物,其包含具有3.3或更小的在1000Hz下的电容率(介电常数)(ϵ)的有机粘结剂、和多并苯化合物。然而,WO 2005/055248中描述的用于制备OFET的方法实际上是有限的且仅对于制造具有相对长的沟道长度(典型地>50微米)的顶栅OFET是有用的。被本发明克服的WO 2005/055248的进一步缺点是,其频繁地使用不合乎需要的氯化溶剂。WO 2005/055248中公开的最高性能半导体组合物具有 $\sim 1.0 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 的迁移率,引入1,2-二氯苯作为溶剂(第54页表5以及实施例14、21和25)。此外,这些溶剂不是在印刷过程中将是工业上可接受的溶剂,并且这些对于环境也是有破坏性的。因此,对于这些半导体组合物的制造使用更温和的(benign)溶剂将是合乎需要的。

[0004] 而且,通常认为,仅可使用具有小于3.3的电容率的聚合物粘结剂,因为具有更高电容率的任何聚合物导致OFET器件的迁移率值的非常显著的降低。

[0005] 迁移率值的该降低可进一步在WO 2007/078993中看到,WO 2007/078993公开了将2,3,9,10-取代的并五苯化合物与具有大于3.3的在1000Hz下的介电常数的绝缘聚合物组合使用。这些经配制的有机半导体组合物被报道为呈现 10^{-2} – $10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 的迁移率值,其太低以致于不能是工业上有用的。

[0006] 因此,本发明设法通过提供如下的共聚物而提供克服上述问题的有机半导体组合物:所述共聚物在非氯化有机溶剂中是可溶解的,具有可调的由所定义的共聚物的比例决定的电容率值,且当与多晶小分子有机半导体组合使用时提供具有充分高的固体物负载(总的固体物>1%)、高的柔性以及在顶栅和底栅TFT器件中的高的迁移率值的OSC配制物。

发明内容

[0007] 预期本发明的共聚物和组合物产生充分可溶解的材料,其在沉积时,提供和只由小分子半导体化合物制造的层不同的柔性的、非脆性的层。包含本发明的无规共聚物的配

制物具有比在可印刷电子器件领域中使用的典型的有机半导体配制物显著高的迁移率。本发明的共聚物配制物在可卷绕的和柔性的电子器件例如用于显示器的OTFT阵列、大面积印刷传感器和印刷逻辑电路的制造中将是工业上有用的。特别地，本发明的共聚物配制物在用于具有短的沟道长度(≤ 30 微米和甚至 ≤ 5 至 10 微米)的有机薄膜晶体管(OTFT)的配制物中将是有益的，所述有机薄膜晶体管可作用于电泳显示器、高分辨率LCD和AMOLED显示器的背板驱动器。

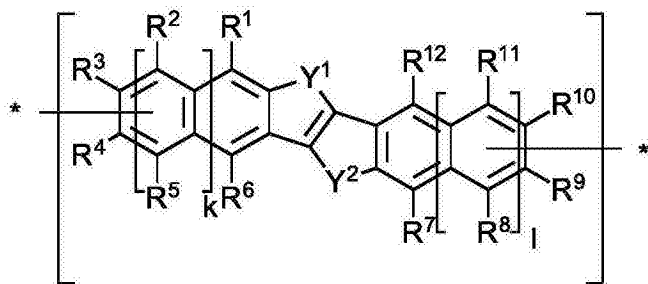
[0008] 所述共聚物优选地在温和的、非氯化溶剂例如在电子器件的印刷中典型地使用的甲苯、二甲苯、~~苯~~、萘满、溴苯、溴代~~苯~~(2-溴-1,3,5-三甲苯, 溴-mesitylene)等中是可溶解的(>2 重量%)。

[0009] 本发明还提供高度柔性的、非脆性的半导体膜。

[0010] 多环芳族烃共聚物

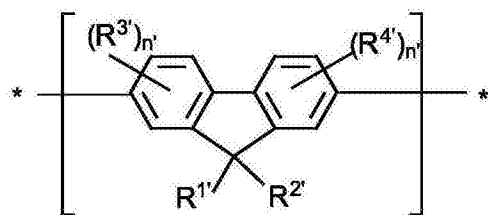
[0011] 本发明的共聚物是无规共聚物。

[0012] 根据本发明的第一方面的多环芳族烃无规共聚物(在下文中PAHC)包含至少一种具有式(A)的苯并硫属元素吩并苯并硫属元素吩(benzochalcogenophenobenzochalogenophene)(此后称作BXXB)单体单元、和至少一种具有式(B)的茱单体单元、以及至少一种具有式(C)的三芳基胺单体单元的混合物：

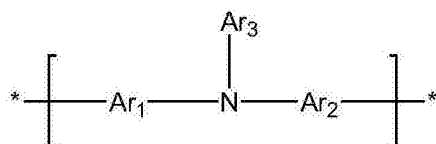


式(A)

[0013]



式(B)



式(C)

[0014] 其中，

[0015] Y¹和Y²独立地为S或Se；k为0或1；l为0或1；n'为0、1、2或3；

[0016] 其中R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹和R¹²各自可相同或不同，独立地代表氢；

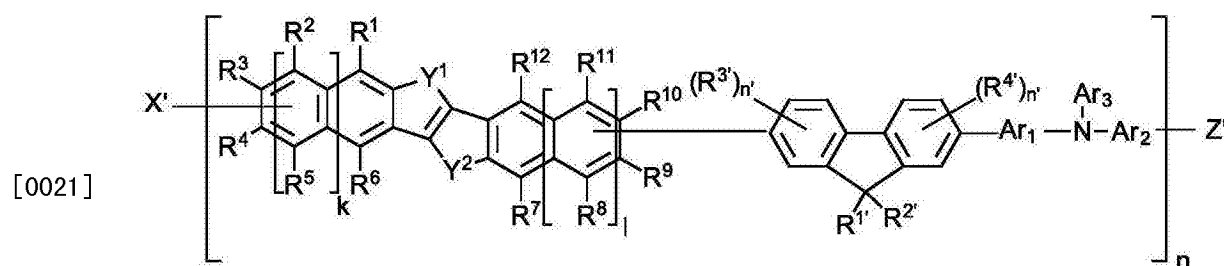
支化或未支化的、取代或未取代的C₁-C₄₀烷基；支化或未支化的、取代或未取代的C₂-C₄₀烯基；支化或未支化的、取代或未取代的C₂-C₄₀炔基；任选地取代的C₃-C₄₀环烷基；任选地取代的C₆-C₄₀芳基；任选地取代的C₁-C₄₀杂环基；任选地取代的C₁-C₄₀杂芳基；任选地取代的C₁-C₄₀烷氧基；任选地取代的C₆-C₄₀芳氧基；任选地取代的C₇-C₄₀烷芳氧基；任选地取代的C₂-C₄₀烷氧羰基；任选地取代的C₇-C₄₀芳氧羰基；氰基(-CN)；氨基甲酰基(-C(=O)NR¹⁵R¹⁶)；羰基(-C(=O)-R¹⁷)；羧基(-CO₂R¹⁸)；氰酸酯基(-OCN)；异氰基(-NC)；异氰酸酯基(-NCO)；硫氰酸酯基(-SCN)或异硫氰酸酯基(-NCS)；任选地取代的氨基；羟基；硝基；CF₃基团；卤素基团(Cl、Br、F、I)；-SR¹⁹；-SO₃H；-SO₂R²⁰；-SF₅；任选地取代的甲硅烷基；

[0017] 其中R¹、R³、R⁴、R⁶、R⁷、R⁹、R¹⁰、和R¹²的至少两个为到另外的具有式(A)、(B)、或(C)的单体单元的由——*代表的键；和其中各R^{1'}、R^{2'}、R^{3'}和R^{4'}各自可相同或不同，选自与以上对于单体(A)已经定义的R¹、R²、R³、R⁴相同的基团，和对于单体基团(A)，——*代表到另外的具有式(A)、(B)或(C)的单体单元的键

[0018] 其中Ar₁、Ar₂和Ar₃可相同或不同，各自独立地代表任选地取代的C₆₋₄₀芳族基团(单环的或多环的)，其中优选地，Ar₁、Ar₂和Ar₃的至少一个被至少一个极性或非极性(polarising)基团取代，和对于单体基团(C)，——*代表到另外的具有式(A)、(B)或(C)的单体单元的键。

[0019] 如以上所使用的，术语“单体单元”指的是一旦聚合已经发生的单体的残基。

[0020] 根据本发明的第一方面的多环芳族烃共聚物(在下文中PAHC)可由通式(1)代表



式(1)

[0022] 其中n为所述聚合物中的重复单元的数量，且X'和Z'独立地选自卤素基团或环状硼酸酯基团，优选为卤素基团或环状硼酸酯基团。

[0023] 式(1)的该图示不意图代表所述共聚物内的构成单体部分的线性顺序。因此，所述共聚物内的式(A)、式(B)、和式(C)的共聚单体的残基可以任意顺序键合。如以上所提到的，本发明的PAHC为无规共聚物。

[0024] 在该式(1)的共聚物内，共聚单体(C)的主要作用是提供PAHC的增加的迁移率。相反，共聚单体(B)的主要作用是提供PAHC的增加的电容率。使用由本发明人提供的该知识，由本领域技术人员定制(调整)所述PAHC的电子性质是可能的。

[0025] 优选地，在单体单元(C)中，Ar₁、Ar₂和Ar₃可相同或不同，各自代表任选地取代的C₆₋₂₀芳族基团(单环的或多环的)，如果在不同的重复单元中，各自独立地代表任选地取代的C₆₋₂₀芳族基团(单环的或多环的)，其中Ar₁、Ar₂和Ar₃的至少一个被至少一个极性或非极化的基团取代，和n=1-100、优选1-50、优选1-20、甚至更优选1-10和更优选1-5，其中n指的是单体单元的数量。优选地，Ar₁、Ar₂和Ar₃的至少一个被1、2、3、或4个，更优选1、2或3个，更

优选1或2个,优选1个极性或更极化的基团取代。

[0026] 在优选实施方式中,所述一个或多个极性或极化基团独立地选自硝基,腈基,被硝基、腈基、氰酸酯基、异氰酸酯基、硫氰酸酯基或异硫氰酸酯基取代的C₁₋₄₀烷基;任选地被硝基、腈基、氰酸酯基、异氰酸酯基、硫氰酸酯基或异硫氰酸酯基取代的C₁₋₄₀烷氧基;任选地被硝基、腈基、氰酸酯基、异氰酸酯基、硫氰酸酯基或异硫氰酸酯基取代的C₁₋₄₀羧酸基;任选地被硝基、腈基、氰酸酯基、异氰酸酯基、硫氰酸酯基或异硫氰酸酯基取代的C₂₋₄₀羧酸酯;任选地被硝基、腈基、氰酸酯基、异氰酸酯基、硫氰酸酯基或异硫氰酸酯基取代的磺酸;任选地被硝基、腈基、氰酸酯基、异氰酸酯基、硫氰酸酯基或异硫氰酸酯基取代的磺酸酯;氰酸酯基,异氰酸酯基,硫氰酸酯基,异硫氰酸酯基;和任选地被硝基、腈基、氰酸酯基、异氰酸酯基、硫氰酸酯基或异硫氰酸酯基取代的氨基;及其组合。

[0027] 表1中具体说明的PAHC无规共聚物是特别优选的,因为它们将高电荷传输迁移率的可利性质和与温和的、非氯化溶剂更相容(相适应)的极性组合,这对于在面积印刷中的使用将是合乎需要的。另外,由于这些化合物是更加极性的,一旦沉积作为OSC层、或者替代地作为OSC层中的组分,预期它们对于被用于有机栅绝缘体(OGI)例如Cyt_{top}的疏水溶剂再溶解是有抵抗力的。而且,预期极性粘结剂对于顶栅和底栅OTFT两者、特别是对于底栅OTFT是有用的。

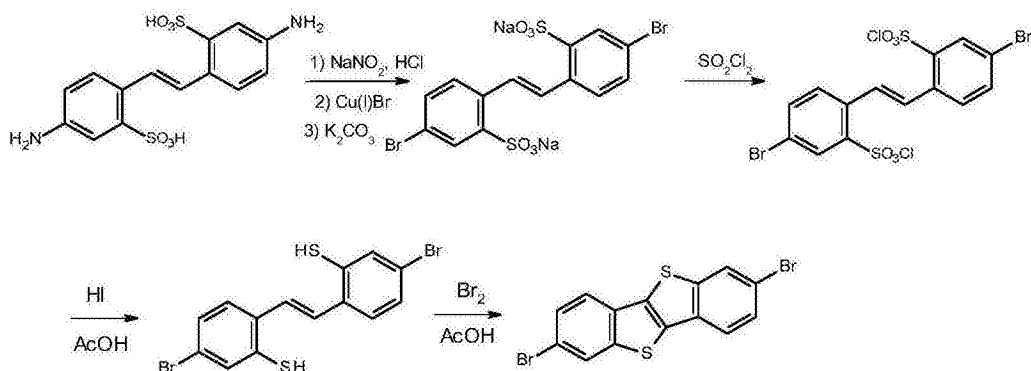
[0028] 根据本发明的共聚物优选具700-100,000、更优选1600-20000、更优选2000-50,000、更优选2000-20,000、甚至更优选2000-10,000的数均分子量(M_n)。

[0029] 根据本发明的共聚物优选具有1-1000个具有式(A)的单体单元;1-1000个具有式(B)的茈单体单元和1-1000个具有式(C)的三芳基胺单体单元。更优选地,所述共聚物具有1-100个具有式(A)的单体单元和1-100个具有式(B)的茈单体单元以及1-100个具有式(C)的三芳基胺单元)。还甚至更优选地,所述共聚物具有1-20个具有式(A)的BXXB单体单元和1-20个具有式(B)的茈单体单元以及1-20个具有式(C)的三芳基胺单体单元。还甚至更优选地,所述共聚物具有5-20个具有式(A)的BXXB单体单元和5-20个具有式(B)的茈单体单元以及5-20个具有式(C)的三芳基胺单体单元。

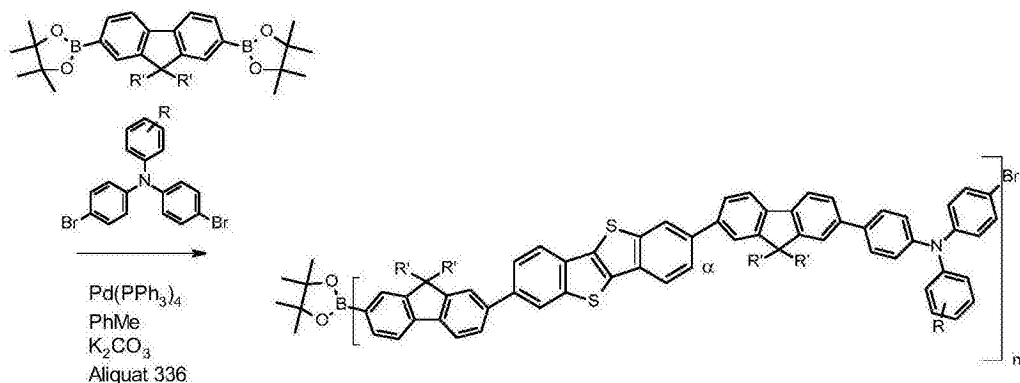
[0030] 本发明的优选的PAHC和组合物含有(所述共聚物或组合物中的全部单体单元(A)、(B)和(C)的总量的)至少10重量%、更优选15-30%的具有式(A)的杂并苯单体和至少40重量%、优选50-85重量%、更优选50-70重量%的具有式(B)的单体单元以及至少15重量%、优选20-50%的具有式(C)的单体单元,使得(A)+(B)+(C)的合计总重量为100%。

[0031] 具有结构(A-B-C)_n的BXXB无规共聚物可根据下列总的合成方法制造。为了简单起见,代表性的BXXB单体被显示(未示出进一步的取代,本领域技术人员理解这可如何推广(一般化,genericise)到以上示出的结构)与代表性的茈单体和三苯基胺单体偶联。

[0032] PAHC的总的合成路线



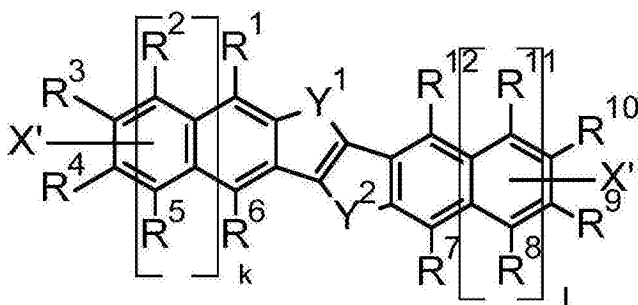
[0033]



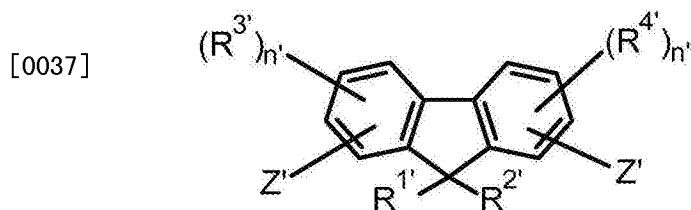
[0034] 其中 n 为1-10,000的整数;和 R 优选为H或如下面定义的极性或极化基团,和 R' 与以上定义的 $R^{1'}$ 和 $R^{2'}$ 相同。在偶联反应完成时,卤素和硼(酸)酯端基优选被其它基团置换,例如分别通过氢化和/或水解。

[0035] 在用于形成本发明的无规共聚物的聚合步骤之后,可使所述共聚物交联。交联可通过任何已知的技术实现。实例包括施加加热和/或水分、环氧乙烷处理、UV辐射、 γ 灭菌、电子束辐射、和高压处理(高压灭菌)。

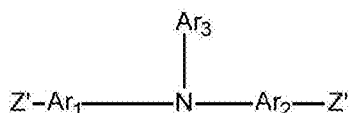
[0036] 因此,根据本发明的另一方面,提供用于制造多环芳族烃共聚物(PAHC)的方法,其包括使含有至少一种选自结构A'的BXXB单体、至少一种选自结构B'的单体和至少一种选自结构C'的单体的组合物聚合。



结构 A'



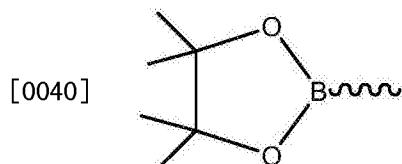
结构 B'



结构 C'

[0038] 其中 R^1 - R^{12} 基团、 $R^{1'}$ - $R^{4'}$ 基团、 Ar_1 、 Ar_2 和 Ar_3 、 k 、 l 和 n' 各自具有与以上关于PAHC定义所描述的相同的总的和优选的含义；其中 X' 和 Z' 为卤素原子或环状硼酸酯基团，和其中 R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^6 、 R^7 、 R^9 、 R^{10} 、和 R^{12} 的至少两个为 X' 。

[0039] 优选地，所述环状硼酸酯基团为



[0041] 优选地，所述方法在溶剂、优选有机溶剂、优选芳族有机溶剂中实施。

[0042] 本发明的组合物可包含额外的可固化的单体例如稀释剂单体。合适的材料的实例包括可以自由基方式固化的(radically curable)单体化合物，例如丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单体化合物。

[0043] 根据本发明的无规共聚物可具有大于1.5、优选大于2、优选大于3的在1000Hz下的电容率。特别优选地，根据本发明的共聚物为具有1.5-8、更优选3.4-8的在1000Hz下的电容率的半导体无规共聚物。在优选实施方式中，BXXB共聚物具有3.4-7、更优选3.4-6.5、和甚至更优选3.4-4.5的在1000Hz下的电容率。

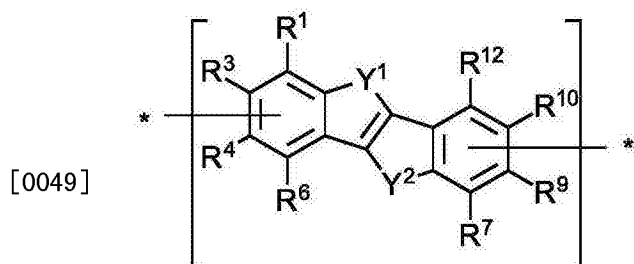
[0044] 所述共聚物的电容率可使用本领域技术人员已知的任何标准方法测量。在优选实施方式中，所述电容率通过W0 2004/102690中公开的方法或者通过使用本文中公开的方法、优选通过使用本文中公开的方法测定。

[0045] 式(A)的单体单元

[0046] 下面是以上定义为(A)的BXXB单体单元的一些优选的特性。

[0047] 在优选实施方式中,当 $k=1=0$ 时, R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^6 、 R^7 、 R^9 、 R^{10} 和 R^{12} 独立地代表H、 C_1 - C_{14} 烷基或 C_1 - C_6 烷氧基。在甚至更优选的实施方式中, R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^6 、 R^7 、 R^9 、 R^{10} 和 R^{12} 相同或不同且选自氢、甲基、乙基、丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正辛基、甲氧基、乙氧基、丙氧基和丁氧基,条件是, R^3/R^4 和 R^9/R^{10} 各对中的至少一个为到另外的具有式(A)、(B)或(C)的单体单元的由——*代表的键。

[0048] 尤其优选的根据本发明的BXXB单体单元为式(A1)的那些



式(A1)

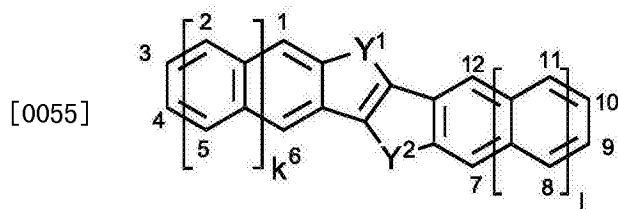
[0050] 其中优选地 $Y^1=Y^2=S$

[0051] R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^6 、 R^7 、 R^9 、 R^{10} 和 R^{12} 相同或不同且独立地选自氢、甲基、乙基、丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正辛基、甲氧基、乙氧基、丙氧基和丁氧基,更优选氢、甲基、丙基和甲氧基。

[0052] 在式(A1)的单体单元中, R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^6 、 R^7 、 R^9 、 R^{10} 和 R^{12} 独立地选自氢、 C_1 - C_{14} 烷基和 C_1 - C_6 烷氧基,条件是, R^3/R^4 和 R^9/R^{10} 各对中的至少一个为到另外的具有式(A1)、(B)或(C)的单体单元的由——*代表的键。在优选实施方式中, R^3 、 R^4 、 R^9 和 R^{10} 相同或不同且独立地选自氢、甲基、乙基、丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正辛基、甲氧基、乙氧基、丙氧基和丁氧基,更优选氢、甲基、乙基、丙基、正辛基和甲氧基,条件是, R^3/R^4 和 R^9/R^{10} 各对中的至少一个为到另外的具有式(A1)、(B)或(C)的单体单元的由——*代表的键。

[0053] 本发明的优选的PAHC和组合物含有(所述共聚物或组合物中的全部单体单元(A1)、(B)和(C)的总量的)至少10重量%、更优选15-30%的具有式(A1)的杂并苯单体和至少40重量%、优选50-85重量%的具有式(B)的单体单元以及至少15重量%、优选20-50%的具有式(C)的单体单元,使得(A1)+(B)+(C)的合计总重量为100%。

[0054] “R”取代基(即 R^1 、 R^2 等)表示在杂并苯根据常规的命名法的各位置处的取代基:



[0056] 根据本发明的BXXB单体可通过在本领域技术人员的普通常识范围内的任何已知的方法合成。在优选实施方式中,EP 2098527、EP 2254171、期刊Heterocycles,2011, Volume 83,pages 1187和Zh.Org.Khim,1980,Volume 16,pages 384,425and 430中公开的

方法可用于本发明中使用的杂并苯化合物的合成。本发明的PAHC的高电容率类似物可根据W02012/160383和W02012/164282制备。

[0057] 单体单元(B)

[0058] 下面是以上定义为(B)的茱单体单元的一些优选的特性。

[0059] 在单体单元(B)中,优选地,各 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 各自可相同或不同,选自氢;支化或未支化的、取代或未取代的 C_1 - C_{10} 烷基;支化或未支化的、取代或未取代的 C_2 - C_{10} 烯基;支化或未支化的、取代或未取代的 C_2 - C_{10} 炔基;任选地取代的 C_3 - C_{10} 环烷基;任选地取代的 C_6 - C_{10} 芳基;任选地取代的 C_1 - C_{10} 杂环基;任选地取代的 C_1 - C_{10} 杂芳基;任选地取代的 C_1 - C_{10} 烷氧基;任选地取代的 C_6 - C_{10} 芳氧基;任选地取代的 C_7 - C_{10} 烷芳氧基;任选地取代的 C_2 - C_{10} 烷氧羰基;任选地取代的 C_7 - C_{20} 芳氧羰基;氰基(-CN);氨基甲酰基(-C(=O)NR¹⁵R¹⁶);羰基(-C(=O)-R¹⁷);羧基(-CO₂R¹⁸);氰酸酯基(-OCN);异氰基(-NC);异氰酸酯基(-NCO);硫氰酸酯基(-SCN)或异硫氰酸酯基(-NCS);任选地取代的氨基;羟基;硝基;CF₃基团;卤素基团(Cl、Br、F、I);-SR¹⁹; -SO₃H; -SO₂R²⁰; -SF₅; 任选地取代的甲硅烷基。

[0060] 优选地,各 $R^{1'}$ 和 $R^{2'}$ 各自可相同或不同,选自 C_4 - C_{10} 烷基,更优选 C_6 -8烷基,更优选 C_4 -10正烷基,更优选 C_6 -8正烷基,最优选正辛基。

[0061] 优选地, $R^{3'}$ 和 $R^{4'}$ 为H。

[0062] 单体单元(C)

[0063] 下面是以上定义为(C)的三芳基胺单体单元的一些优选的特性。

[0064] 优选地,在单体单元(C)中,Ar₁、Ar₂和Ar₃可相同或不同,各自代表任选地取代的 C_6 -20芳族基团(单环的或多环的),如果在不同的重复单元中,各自独立地代表任选地取代的 C_6 -20芳族基团(单环的或多环的),其中Ar₁、Ar₂和Ar₃的至少一个被至少一个极性或更极化的基团取代,和n=1-100、优选1-50、优选1-20、甚至更优选1-10和更优选1-5,其中n指的是单体单元的数量。优选地,Ar₁、Ar₂和Ar₃的至少一个被1、2、3、或4个,更优选1、2或3个,更优选1或2个,优选1个极性或更极化的基团取代。

[0065] 在优选实施方式中,所述一个或多个极性或极化基团独立地选自硝基,腈基,被硝基、腈基、氰酸酯基、异氰酸酯基、硫氰酸酯基或异硫氰酸酯基取代的 C_1 -40烷基;任选地被硝基、腈基、氰酸酯基、异氰酸酯基、硫氰酸酯基或异硫氰酸酯基取代的 C_1 -40烷氧基;任选地被硝基、腈基、氰酸酯基、异氰酸酯基、硫氰酸酯基或异硫氰酸酯基取代的 C_1 -40羧酸基;任选地被硝基、腈基、氰酸酯基、异氰酸酯基、硫氰酸酯基或异硫氰酸酯基取代的 C_2 -40羧酸酯;任选地被硝基、腈基、氰酸酯基、异氰酸酯基、硫氰酸酯基或异硫氰酸酯基取代的磺酸;任选地被硝基、腈基、氰酸酯基、异氰酸酯基、硫氰酸酯基或异硫氰酸酯基取代的磺酸酯;氰酸酯基,异氰酸酯基,硫氰酸酯基,异硫氰酸酯基;和任选地被硝基、腈基、氰酸酯基、异氰酸酯基、硫氰酸酯基或异硫氰酸酯基取代的氨基;及其组合。

[0066] 在更优选的实施方式中,所述一个或多个极性或极化基团独立地选自硝基,腈基,被腈基、氰酸酯基、或异氰酸酯基取代的 C_1 -10烷基; C_1 -20烷氧基, C_1 -20羧酸基, C_2 -20羧酸酯;磺酸酯;氰酸酯基,异氰酸酯基,硫氰酸酯基,异硫氰酸酯基,和氨基;及其组合。

[0067] 更优选地,所述极性或极化基团选自 C_1 -4氰基烷基、 C_1 -10烷氧基、腈基及其组合。

[0068] 更优选地,所述极性或极化基团选自氰甲基、氰乙基、氰丙基、氰丁基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、腈、NH₂及其组合。优选地,Ar₁、Ar₂和Ar₃的至少一个被1或2个极性或

更极化的基团取代,所述极性或更极化的基团可相同或不同。

[0069] 还更优选地,极性或极化基团选自异丙基氰基、环己基氰基、甲氧基、乙氧基、腈及其组合。优选地,Ar₁、Ar₂和Ar₃的至少一个被1或2个极性或更极化的基团取代,所述极性或更极化的基团可相同或不同。

[0070] 更优选地,极性或极化基团选自甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基及其组合,其中Ar₁、Ar₂和Ar₃的至少一个被1或2个极性或更极化的基团取代,所述极性或更极化的基团可相同或不同。

[0071] 更优选地,极性或极化基团选自甲氧基和乙氧基,其中Ar₁、Ar₂和Ar₃的至少一个被1或2个相同的极性或更极化的基团取代。

[0072] 在Ar₁、Ar₂和Ar₃的情况中,单环的芳族基团仅具有一个芳族环,例如苯基或亚苯基。多环的芳族基团具有两个或更多个芳族环,所述芳族环可为稠合的(例如萘基或亚萘基)、单独地共价连接的(例如联苯基)、和/或稠合的芳族环和单独地连接的芳族环两者的组合。优选地,各Ar₁、Ar₂和Ar₃为在基本上整个基团上基本上共轭的芳族基团。

[0073] 优选地,Ar₁、Ar₂和Ar₃独立地选自C₆₋₂₀芳基、C₇₋₂₀芳烷基和C₇₋₂₀烷芳基,所述C₆₋₂₀芳基、C₇₋₂₀芳烷基和C₇₋₂₀烷芳基的任意可被1、2或3个独立地选自如下的基团取代:C₁₋₄烷氧基、C₃₋₂₀环烷基氰基、C₁₋₄氰基烷基、CN和其混合物,和优选地n=1-10,其中n指的是单体单元数。

[0074] 优选地,Ar₁、Ar₂和Ar₃独立地选自C₆₋₁₀芳基、C₇₋₁₂芳烷基和C₇₋₁₂烷芳基,所述C₆₋₁₀芳基、C₇₋₁₂芳烷基和C₇₋₁₂烷芳基的任意可被1、2或3个独立地选自如下的基团取代:C₁₋₂烷氧基、C₁₋₃氰基烷基、CN和其混合物,和优选地n=1-10。

[0075] 优选地,Ar₁、Ar₂和Ar₃独立地选自C₆₋₂₀芳基,所述C₆₋₂₀芳基被1或2个独立地选自如下的基团取代:C₁₋₄烷氧基、C₃₋₂₀环烷基氰基、C₁₋₄氰基烷基、CN和其混合物,和优选地n=1-10。

[0076] 优选地,Ar₁、Ar₂和Ar₃独立地选自C₆₋₁₀芳基,其中Ar₃被1或2个C₁₋₄烷氧基取代,和优选地n=1-10。

[0077] 优选地,Ar₁、Ar₂和Ar₃独立地选自C₆₋₁₀芳基,其中Ar₃被1个C₁₋₄烷氧基取代,和优选地n=1-10。

[0078] 优选地,Ar₁、Ar₂和Ar₃独立地选自苯基、苄基、甲苯基和萘基,所述苯基、苄基、甲苯基和萘基的任意可被1、2或3个独立地选自如下的基团取代:甲氧基、乙氧基、氰甲基、氰乙基、CN和其混合物,和优选地n=1-10。

[0079] 优选地,Ar₁、Ar₂和Ar₃全部为苯基,其中Ar₃被1或2个C₁₋₄烷氧基取代,和优选地n=1-10。

[0080] 优选地,Ar₁、Ar₂和Ar₃全部为苯基,所述苯基可独立地被1、2或3个选自如下的基团取代:甲氧基、乙氧基、异丙基氰基、氰甲基、氰乙基、CN和其混合物,和优选地n=1-10。

[0081] 优选地,Ar₁、Ar₂和Ar₃全部为苯基,所述苯基可独立地被1或2个选自如下的基团取代:甲氧基、乙氧基、氰甲基、CN和其混合物,和优选地n=1-10。

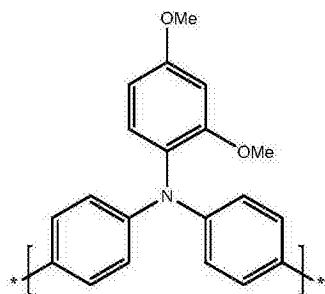
[0082] 优选地,Ar₁、Ar₂和Ar₃全部为苯基,所述苯基可独立地被1或2个选自如下的基团取代:甲氧基、乙氧基和其混合物,和优选地n=1-10。

[0083] 优选地,Ar₁、Ar₂和Ar₃全部为苯基,所述苯基可独立地被2,4-二甲氧基、2-氰基、2-

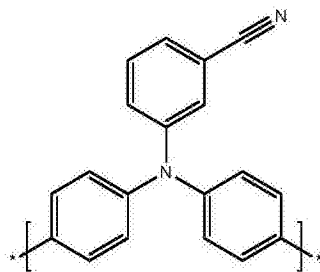
甲氧基、2-乙氧基、4-甲氧基、4-乙氧基、4-异丙基氰基和4-环己基氰基取代,和优选地 $n=1-10$ 。

[0084] 优选地, Ar_1 、 Ar_2 和 Ar_3 全部为苯基,所述苯基可独立地被2,4-二甲氧基、2-甲氧基、2-乙氧基、4-甲氧基和4-乙氧基取代,和优选地 $n=1-10$ 。

[0085] 单体单元(C)的特别优选的实例表示为下面的(F)-(J):

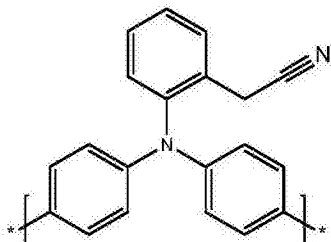


(F)

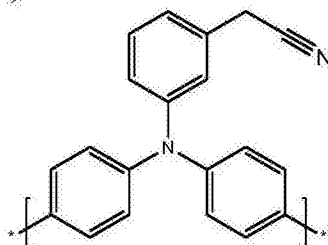


(G)

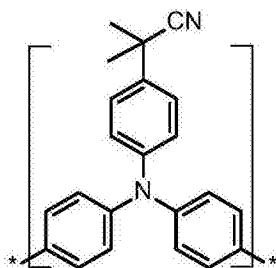
[0086]



(H)



(I)



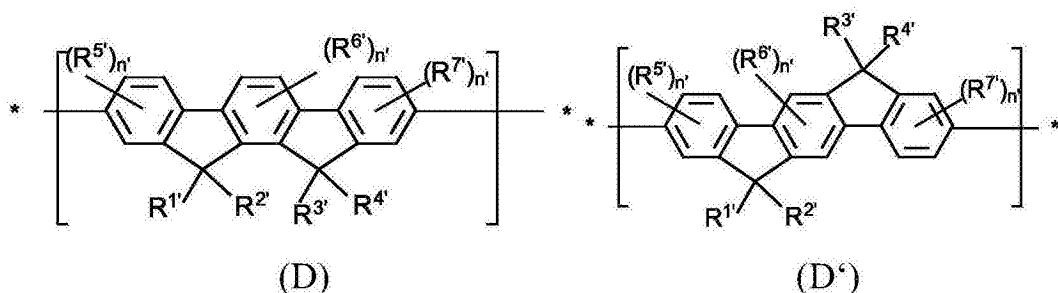
(J)

[0087] 本发明的共聚物为不同单体单元的无规共聚物。在这样的情况下,通过式(A)或(A1)(B)或(C)定义的任何单体单元可与不同或相同的(A)、(B)或(C)的单体单元组合,条件是至少一种单体单元(A)或(A1)键合到至少一种单体单元(B)或(C)。

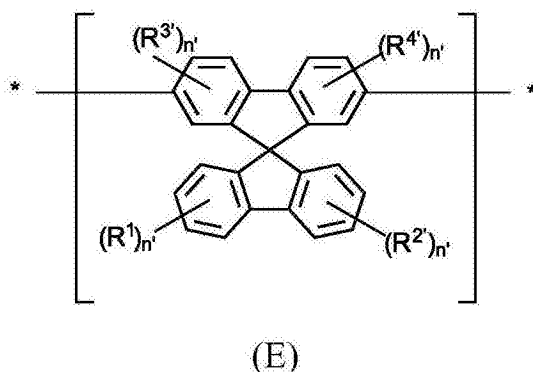
[0088] 优选地,本发明的无规共聚物含有相同的基团式(A)、(A1)、(B)或(C),即,在所述共聚物中存在这些共聚单体各自的仅一种物种。

[0089] 可改变所述多环芳族烃共聚物中的单体的比率(比例)以容许相对于均聚物调节电容率和/或迁移率和/或溶解性。

[0090] 而且,任选地,(A)、(B)或(C)的单体单元可与由(D)、(D')代表的顺式/反式-茛并茱单体单元或由(E)代表的螺二茱单体单元混合。



[0091]



[0092] 其中各 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 和 $R^{7'}$ 各自可相同或不同,选自与以上已经定义的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 相同的基团,和 $n' = 1-3$ 。

[0093] 当在本发明的共聚物中包含由(D)、(D')代表的单体单元或由(E)代表的螺二苌单体单元时,单体(A)优选以至少10重量%的量存在;单体(D)、(D')和或(E)以至少10重量%、优选20-60重量%的量存在,以及至少15重量%、优选20-50重量%的具有式(C)的单体单元。

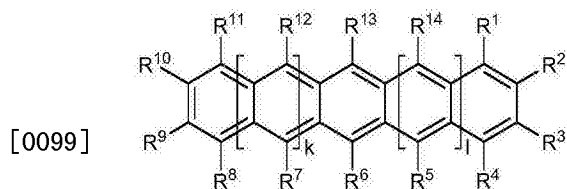
[0094] 有机半导体组合物

[0095] 本发明涉及有机半导体组合物。在本发明的第一方面中,所述有机半导体组合物包括包含至少一种具有式(A)或(A1)的BXXB单体单元、至少一种具有式(B)的单体单元和至少一种具有式(C)的单体单元的混合物的PAHC。

[0096] 根据本发明的有机半导体组合物包含共聚物组合物,所述组合物具有大于1.5、更优选大于3.4、和还更优选1.5-6.5、甚至更优选3-6.5、更优选3.0-5.0和还更优选3.4-4.5的在1000Hz下的电容率。

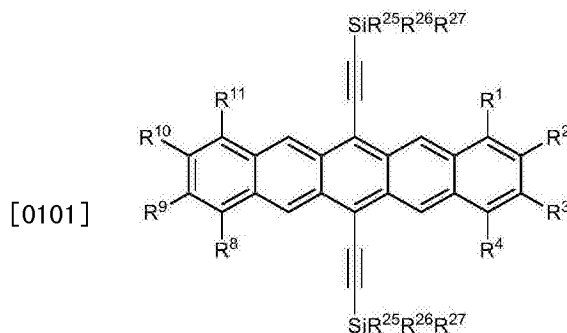
[0097] 根据本发明的有机半导体组合物含有如本文中公开的多环芳族烃共聚物(PAHC)。在优选实施方式中,有机半导体组合物可包含如本文中定义的未聚合的PAHC,进一步包含多晶多并苯小分子半导体,例如,如在我们的申请W0 2012/164282中描述的,其中所述PAHC具有3.4-8、优选3.4-6.5、更优选4-6.5、还更优选3.4-4.5的在1000Hz下的电容率。在优选实施方式中,如本文中所定义的共聚物可与多并苯小分子或任选地取代的苯并硫属元素吩并苯并硫属元素吩'BXXB'小分子(例如,如在EP1847544A1和Nature(2011)Volume 475, pages 362-367中描述的)组合使用,其中'干燥状态'组合物含有10-50%的多并苯小分子和10-90%的PAHC。就未聚合来说,其意指小分子PAHC尚未通过聚合引入到共聚物主链(骨架)中。

[0098] 因此,可引入本组合物中的多晶多并苯小分子半导体优选具有式(2):

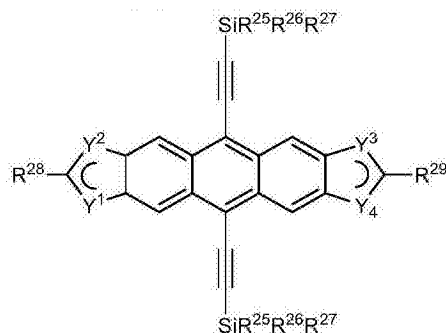


式(2)

[0100] 其中 R^1 - R^{14} 、 k 和 l 的定义具有与W0 2012/164282中公开的相同的总的和优选的含义,将W0 2012/164282引入本文中作为参考。可包含于本发明的组合物中的尤其优选的多晶多并苯小分子包括式(3)和(4)的那些:



式(3)



式(4)

[0102] 其中 R^1 、 R^4 、 R^8 和 R^{11} 独立地选自H、 C_1 - C_6 烷基和 C_1 - C_6 烷氧基。优选地, R^1 、 R^4 、 R^8 和 R^{11} 相同或不同且独立地选自氢、甲基、乙基、丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、甲氧基、乙氧基、丙氧基和丁氧基,更优选氢、甲基、丙基和甲氧基。

[0103] 在式(3)的化合物中, R^2 、 R^3 、 R^9 和 R^{10} 独立地选自H、 C_1 - C_6 烷基和 C_1 - C_6 烷氧基,或者 R^2 和 R^3 和/或 R^9 和 R^{10} 的各对搭桥(cross-bridged)以形成 C_4 - C_{10} 饱和或饱和的环,该饱和或饱和的环可被氧原子、硫原子或由式 $-N(R^{21})-$ (其中 R^{21} 为氢原子或环状、直链或支化的 C_1 - C_{10} 烷基)所示的基团介入;和其中多并苯骨架的碳原子的一个或多个可任选地被选自N、P、As、O、S、Se和Te的杂原子代替。在优选实施方式中, R^2 、 R^3 、 R^9 和 R^{10} 相同或不同且独立地选自氢、甲基、乙基、丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、甲氧基、乙氧基、丙氧基和丁氧基,更优选氢、甲基、乙基、丙基和甲氧基;

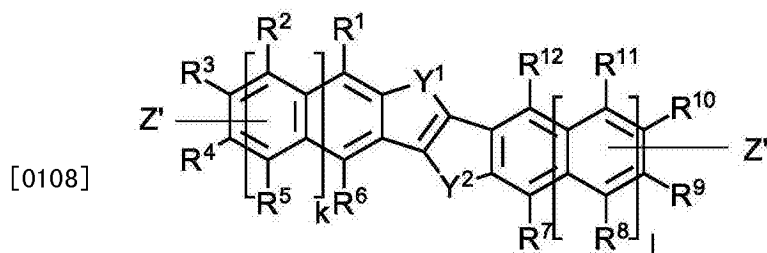
[0104] 在式(3)和(4)的化合物中, R^{25} 、 R^{26} 和 R^{27} 独立地选自 C_1 - C_6 烷基和 C_2 - C_6 烯基,优选 R^{22} 、 R^{23} 和 R^{24} 独立地选自甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、1-丙烯基和2-丙烯基,更优选乙基、正丙基和异丙基。

[0105] 在式(4)的化合物中, R^{28} 和 R^{29} 独立地选自氢,卤素, $-CN$,任选地氟化的或全氟化的、直链或支化的 C_1 - C_{20} 烷基,氟化的或全氟化的、直链或支化的 C_1 - C_{20} 烷氧基,氟化的或全氟化的 C_6 - C_{30} 芳基和其中 R^{30} 为H,氟化的或全氟化的、直链或支化的 C_1 - C_{20} 烷基,和氟化的或全氟化的 C_6 - C_{30} 芳基的 CO_2R^{30} 。优选地, R^{28} 和 R^{29} 独立地选自氟化的或全氟化的、直链或支化的 C_1 - C_8 烷基,氟化的或全氟化的、直链或支化的 C_1 - C_8 烷氧基,和 C_6F_5 。

[0106] 在式(4)的化合物中, Y^1 、 Y^2 、 Y^3 和 Y^4 优选独立地选自 $-CH=$ 、 $=CH-$ 、O、S、Se或 NR^{31} (其中 R^{31} 为氢原子或环状、直链或支化的 C_1 - C_{10} 烷基)。

[0107] 在替代性实施方式中,可引入本组合物中的未聚合的BXXB小分子半导体优选具有

式(5):



式(5)

[0109] 其中所述PAHC具有3.4-8.0、优选3.4-4.5的在1000Hz下的电容率,和其中k为0或1;1为0或1,优选地k为0和1为0;其中R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹和R¹²各自可相同或不同,独立地代表氢;支化或未支化的、取代或未取代的C₁-C₄₀烷基;支化或未支化的、取代或未取代的C₂-C₄₀烯基;支化或未支化的、取代或未取代的C₂-C₄₀炔基;任选地 取代的C₃-C₄₀环烷基;任选地取代的C₆-C₄₀芳基;任选地取代的C₁-C₄₀杂环基;任选地取代的C₁-C₄₀杂芳基;任选地取代的C₁-C₄₀烷氧基;任选地取代的C₆-C₄₀芳氧基;任选地取代的C₇-C₄₀烷芳氧基;任选地取代的C₂-C₄₀烷氧羰基;任选地取代的C₇-C₄₀芳氧羰基;氰基(-CN);氨基甲酰基(-C(=O)NR¹⁵R¹⁶);羰基(-C(=O)-R¹⁷);羧基(-CO₂R¹⁸);氰酸酯基(-OCN);异氰基(-NC);异氰酸酯基(-NCO);硫氰酸酯基(-SCN)或异硫氰酸酯基(-NCS);任选地取代的氨基;羟基;硝基;CF₃基团;卤素基团(Cl、Br、F、I);-SR¹⁹; -SO₃H; -SO₂R²⁰; -SF₅;任选地取代的甲硅烷基,和其中Z'为卤素、环状硼酸酯,或具有与R¹相同的含义。

[0110] 根据本发明的有机半导体组合物包含如本文中公开的多环芳族烃无规共聚物PAHC。

[0111] 在优选实施方式中,本发明的PAHC优选具有3.4-8.0、优选3.4-4.5的在1000Hz下的电容率。

[0112] 存在于所述组合物中的所述PAHC和溶剂的浓度将取决于优选的溶液涂覆方法而改变,例如喷墨印刷组合物需要低粘度、低固体负荷的组合物,而丝网印刷方法需要高粘度、高固体负荷的组合物。在所述共聚物组合物的沉积之后,优选将溶剂蒸发以提供半导体层,其具有1-99.9重量%的所述粘结剂和0.1-99重量%的所述共聚物(处于印刷或干燥状态),基于所述组合物的总重量;优选所述半导体层具有25-75重量%的小分子多并苯(或小分子BXX)和25-75重量%的所述共聚物。

[0113] 在沉积之前的组合物中,上述PAHC的一种或多种优选以基于所述组合物的总重量的至少0.1重量%、优选0.5重量%的浓度存在。所述组合物中的所述PAHC的浓度的上限常常在组合物施加到基底期间(例如在电子器件的制造中)的所述组合物的温度下该共聚物在特定溶剂中的溶解度极限附近。本发明的典型的组合物以基于所述组合物的总重量的约0.1重量%、优选0.5重量%-约20.0重量%、更典型地约0.5重量%-约10.0重量%、更典型地0.5-5.0重量%、更典型地1-3重量%的浓度包含所述PAHC的一种。

[0114] 在经印刷的或经干燥的组合物中,上述PAHC的一种或多种优选以基于所述组合物的总重量的至少10重量%、优选10-90重量%、更优选20-80重量%、更优选30-70重量%、更优选40-70重量%的浓度存在。

[0115] 在优选实施方式中,一种或多种溶剂可存在于所述有机半导体组合物中。

[0116] 合适的溶剂包括,但不限于,四氢呋喃、芳族烃例如甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、均三甲基苯、溴代均三甲基苯、苯甲醚、溴代苯甲醚、溴苯、蔡满、邻二甲苯、1,4-二氧六环、甲基乙基酮、 γ -丁内酯、环己酮、吗啉、N-甲基吡咯烷酮、乙酸乙酯、乙酸正丁酯、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、蔡烷、或者其两种或更多种的混合物。优选地,不使用或不存在氯化溶剂。

[0117] 还可使用溶剂共混物。合适的溶剂共混物包括,但不限于,以上溶剂与例如如下的溶剂的组合物:二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲亚砷、甲基乙基酮、二氯甲烷、二氯苯、糠醇、二甲氧基乙烷和乙酸乙酯、较高沸点烷烃例如正庚烷和醇例如异丙醇。这样的组合物(在沉积之前)优选含有基于所述组合物的总重量的大于50重量%、优选基于所述组合物的总重量的60-95重量%的量的合适的溶剂。

[0118] 在又一优选实施方式中,一种或多种额外的组合物组分可存在于所述有机半导体组合物中。合适的额外的组合物组分包括,但不限于,聚合物添加剂、流变调节剂、表面活性剂、作为所述共聚物的匹配空穴传输(转移)化合物的另外的半导体。在一些示例性实施方式中,所述组合物包含选自如下的聚合物添加剂:聚苯乙烯、聚(α -甲基苯乙烯)、聚(五氟苯乙烯)、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚(4-氰甲基苯乙烯)、聚(4-乙基苯酚)、或在美国专利公布No.2004/0222412 A1或美国专利公布No.2007/0146426 A1中公开的任何其它合适的聚合物。在一些期望的实施方式中,所述聚合物添加剂包括聚苯乙烯、聚(α -甲基苯乙烯)、聚(五氟苯乙烯)或聚(甲基丙烯酸甲酯)。在一些示例性实施方式中,所述组合物包含选自氟化表面活性剂或含氟表面活性剂的表面活性剂。当存在时,各额外的组合物组分独立地以基于所述组合物的总重量的大于0至约50重量%的量存在。优选地,各额外的组合物组分独立地以基于所述组合物的总重量的约0.0001-约10.0重量%的量存在。例如,当聚合物存在于所述组合物中,聚合物添加剂典型地以基于所述组合物的总重量的 大于0至约5.0重量%、优选约0.5-约3.0重量%的量存在。例如,当表面活性剂存在于所述组合物中时,所述表面活性剂优选以基于所述组合物的总重量的大于0至约1.0重量%、更典型地约0.001-约0.5重量%的量存在。

[0119] 根据本发明的有机半导体组合物优选具有至少 $0.5\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、优选 $0.5\text{--}8.0\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、更优选 $2.0\text{--}6.0\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、更优选 $2.0\text{--}8.0\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 的电荷迁移率值。所述半导体组合物的电荷迁移率值可使用本领域技术人员已知的任何标准方法,例如J.Appl.Phys.,1994, Volume 75,7954页和WO 2005/055248中公开的技术,优选通过WO 2005/055248中描述的那些测量。

[0120] 根据本发明的有机半导体组合物可通过在本领域技术人员的普通常识内的任何已知的方法制备。在优选实施方式中,所述有机半导体组合物通过WO 2005/055248中公开的方法或者通过使用本文中公开的方法、优选通过使用本文中公开的方法制备。

[0121] 优选地,根据本发明的有机半导体组合物为具有大于1.5、更优选大于3.4、和还更优选地3.4-8的在1000Hz下的电容率的半导体组合物。在优选实施方式中,所述组合物具有4.0-7、更优选4.0-6.5、甚至更优选4.0-6和还更优选3.4-4.5的在1000Hz下的电容率。

[0122] 本发明的重要方面是,本发明的PAHC共聚物在配制物中的小分子有机半导体的存在下是可溶解的。优选地,当存在小分子有机半导体时,本发明的共聚物是以0.3重量%-3

重量%、优选0.5重量%-2重量%的量可溶解的。特别优选的组合物以20-50:50-80小分子有机半导体:PAHC的比率含有1.5-2.5重量%(总的固体物),优选以含有25-40:60-75小分子有机半导体:PAHC的比率含有1.6-2.2重量%(总的固体物),最优选以约30:70小分子有机半导体:PAHC的比率含有约1.7重量%(总的固体物)(即,约1.19%粘结剂)。

[0123] 有机半导体层

[0124] 本发明还涉及有机半导体层。在本发明的第一方面中,所述有机半导体层包括包含至少一种具有式(A)或(A1)的BXXB单体单元、至少一种具有式(B)的单体单元和至少一种具有式(C)的单体单元的混合物的PAHC。

[0125] 根据本发明的有机半导体组合物可沉积到多种基底上,以形成有机半导体层。

[0126] 根据本发明的有机半导体层可使用包括如下步骤的方法制备:

[0127] (i)将根据本发明的有机半导体组合物与溶剂混合以形成半导体层配制物;

[0128] (ii)将所述配制物沉积到基底上;和

[0129] (iii)任选地除去所述溶剂以形成有机半导体层。

[0130] 有用的基底材料包括,但不限于,聚合物膜例如聚酰胺、聚碳酸酯、聚酰亚胺、聚酮、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN),以及无机基底例如二氧化硅、氧化铝、硅晶片和玻璃。可处理给定基底的表面以改变表面特性,所述处理例如通过所述表面所固有的化学官能性与化学试剂例如硅烷的反应或者将所述表面暴露于等离子体。

[0131] 在将所述有机半导体组合物沉积到基底上之前,可将所述组合物与一种或多种溶剂组合以使沉积步骤容易。合适的溶剂包括能够溶解共聚物且在从溶液共混物蒸发时提供有凝聚力的(粘着的,coherent)、无缺陷的层的任何溶剂。合适的用于共聚物的溶剂可通过如下确定:如ASTM Method D 3132中所述地在混合物将被使用的浓度下准备对于材料的轮廓图(等高线图,contour diagram)。如ASTM方法中所述地将材料添加到各种各样的溶剂。

[0132] 合适的溶剂包括,但不限于,四氢呋喃、芳族烃例如甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、均三甲基苯、溴代均三甲基苯、苯甲醚、溴代苯甲醚、溴苯、萘满、邻二甲苯、1,4-二氧六环、甲基乙基酮、 γ -丁内酯、环己酮、吗啉、N-甲基吡咯烷酮、乙酸乙酯、乙酸正丁酯、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、萘烷、或者其两种或更多种的混合物。优选地,不使用氯化溶剂。

[0133] 根据本发明,已进一步发现,在实现电子器件例如OFET的改善的迁移率值方面,有机半导体层配制物中的固体含量的水平也是一个因素。所述配制物的固体含量通常如下表示:

$$[0134] \quad \text{固体含量(\%)} = \frac{a+b}{a+b+c} \times 100$$

[0135] 其中:a=多并苯小分子(或小分子BXXB)的质量,b=PAHC的质量且c=溶剂的质量。

[0136] 所述配制物的固体含量优选为0.1-10重量%,更优选0.5-5重量%。

[0137] 合适的常规的沉积方法包括,但不限于,旋涂、喷涂、刮刀/狭缝-模头涂布、柔版印刷、凹版印刷、卷对卷网涂布(web-coating)、和浸涂、以及印刷方法例如喷墨印刷、丝网印刷和胶印。在一种期望的实施方式中,所得组合物为可印刷组合物,甚至更合乎需要地,可喷墨印刷组合物。

[0138] 一旦将所述组合物沉积到基底表面上,便可除去溶剂以形成有机半导体层。可使用任何合适的方法除去溶剂。例如,溶剂可通过蒸发或干燥除去。典型地,除去溶剂的至少约80%以形成半导体层。例如,除去溶剂的至少约85重量%、至少约90重量%、至少约92重量%、至少约95重量%、至少约97重量%、至少约98重量%、至少约99重量%、或至少约99.5重量%。

[0139] 溶剂经常可在任何合适的温度下蒸发。在一些方法中,将溶剂混合物在环境温度下蒸发。在另外的方法中,将溶剂在高于或低于环境温度的温度下蒸发。例如,可将支撑基底的板加热或冷却至高于或低于环境温度的温度。在还另外的优选方法中,可将溶剂的一些或大部分在环境温度下蒸发,且任何剩余的溶剂可在高于环境温度的温度下蒸发。在其中溶剂在高于环境温度的温度下蒸发的方法中,所述蒸发可在惰性气氛例如氮气气氛下实施。

[0140] 或者,溶剂可通过如下除去:施加降低的压力(即,在比大气压力小的压力下),例如通过使用真空。在施加降低的压力期间,溶剂可在任何合适的温度例如以上描述的那些下除去。

[0141] 溶剂的除去速率可影响所得的半导体层。例如,如果除去过程太快,在结晶期间可发生半导体分子的差的堆积(填充,packing)。半导体分子的差的堆积可对于半导体层的电荷迁移率是有害的。溶剂可以未受控制的方式(即没有时间限制)完全主动地蒸发,或者可控制条件以控制蒸发速率。为了使差的堆积最小化,可在通过覆盖所沉积的层而降低蒸发速率的同时将溶剂蒸发。这样的条件可导致具有相对高的结晶度的半导体层。

[0142] 在除去期望量的溶剂以形成半导体层之后,所述半导体层可通过暴露于热或溶剂蒸气,即,通过热退火或溶剂退火而退火。

[0143] 所述半导体层的电荷迁移率值可使用本领域技术人员已知的任何标准方法、例如J. Appl. Phys., 1994, Volume 75, page 7954和WO 2005/055248中公开的技术、优选通过WO 2005/055248中描述的那些测量。

[0144] 优选地,本发明的有机半导体层为具有3.4-8的在1000Hz下的电容率的半导体层。在优选实施方式中,所述层具有4.0-7、更优选4.0-6.5、还更优选4.0-6和甚至更优选3.4-4.5的在1000Hz下的电容率。

[0145] 电子器件

[0146] 本发明另外提供包含根据本发明的有机半导体组合物的电子器件。在本发明的第一方面中,所述电子器件可包括这样的有机半导体组合物:其包括包含至少一种具有式(A)的BXX单体单元、至少一种具有式(B)的单体单元和至少一种具有式(C)的单体单元的混合物的PAHC。所述组合物可例如以半导体层或膜的形式使用。另外,本发明优选提供包含根据本发明的有机半导体层的电子器件。

[0147] 所述层或膜的厚度可为0.02-20微米、0.2-20微米、优选0.05-10微米、优选0.5-10微米、0.05-5微米、甚至更优选0.5-5微米、还更优选0.5-2微米、和更优选0.02-1微米。

[0148] 所述电子器件可没有限制地包括有机场效应晶体管(OFET)、有机发光二极管(OLED)、光电探测器、有机光伏(OPV)电池、传感器、激光器、存储元件和逻辑电路。

[0149] 本发明的示例性的电子器件可通过上述有机半导体组合物在基底上的溶液沉积制造。

具体实施方式

[0150] 总则

[0151] 对于本发明中使用的杂并苯单体,虽然展示了一种异构体,但本发明适用于纯的顺式异构体、纯的反式异构体、以及顺式和反式异构体的混合物。

[0152] 涉及数值x的术语“约”意指例如 $x \pm 10\%$ 。

[0153] 词语“基本上”不排除“完全”,例如,“基本上不含”Y的组合物可完全不含Y。在必要时,词语“基本上”可从本发明的定义中省略。

[0154] 如本文中所使用的聚合物材料(包括单体或大分子材料)的“分子量”指的是数均分子量,除非另外具体说明或除非测试条件指示其它情况。

[0155] ‘n’代表整数且为聚合物中的规定单体的重复单元的数量。

[0156] “聚合物”意指通过使一种或多种单体、大分子和/或低聚物聚合和/或交联而形成并具有两个或更多个重复单元的材料。

[0157] 如本文中所使用的,术语“烷基”基团指的是直链或支化的饱和的单价烃基,其具有如所指示的碳原子数。作为非限制性实例,合适的烷基包括甲基、乙基、丙基、正丁基、叔丁基、异丁基和十二烷基。

[0158] 如本文中所使用的,术语“烷氧基”基团没有限制地包括甲氧基、乙氧基、2-甲氧基乙氧基、叔丁氧基等。

[0159] 如本文中所使用的,术语“氨基”基团没有限制地包括二甲基氨基、甲基氨基、甲基苯基氨基、苯基氨基等。

[0160] 术语“碳基”指的是如下的任何单价或多价有机基团部分:其包含至少一个碳原子,另外不具有任何非碳原子($-C \equiv C$),或者任选地与至少一个非碳原子例如N、O、S、P、SI、Se、As、Te或Ge组合(例如羰基等)。

[0161] 术语“烃”基表示额外地含有一个或多个H原子并任选地含有一个或多个杂原子的碳基。

[0162] 包含3个或更多个碳原子的碳基或烃基可为直链的、支化的和/或环状的,包括螺和/或稠环。

[0163] 优选的碳基或烃基包括:烷基、烷氧基、烷基羰基、烷基羰基氧基、烷氧基羰基氧基,其各自为任选地取代的且具有1-40个、优选1-18个碳原子;以及任选地取代的具有6-40、优选6-18个碳原子的芳基、芳基衍生物或芳氧基;以及烷基芳氧基、芳基羰基、芳氧基羰基、芳基羰基氧基和芳氧基羰基氧基,其各自为任选地取代的并具有7-40个、更优选7-25个碳原子。

[0164] 碳基或烃基可为饱和或不饱和的无环基团、或饱和或不饱和的环状基团。不饱和的无环或环状基团是优选的,尤其是烯基和炔基(尤其是乙炔基)。

[0165] 在本发明的多并苯中,对于 R_1-R_{14} 等的在所述 C_1-C_{40} 碳基或烃基上的任选的取代基优选选自:甲硅烷基、磺基、磺酰基、甲酰基、氨基、亚氨基、次氨基(次氮基)、巯基、氰基、硝基、卤素、 C_1-4 烷基、 C_6-12 芳基、 C_1-4 烷氧基、羟基和/或其所有化学上可能的组合。在这些任选的取代基之中更优选的是甲硅烷基和 C_6-12 芳基,且最优选的是甲硅烷基。

[0166] “取代的烷基”指的是在其上具有一个或多个取代基的烷基,其中所述一个或多个

取代基各自包括单独地含有一个或多个不同于碳和氢的原子的单价部分(例如,卤素例如F)或者含有一个或多个不同于碳和氢的原子与碳原子(例如,氰基)和/或氢原子(例如,羟基或羧酸基)组合的单价部分。

[0167] “烯基”指的是作为烯烃的基团的单价基团,所述烯烃是具有至少一个碳-碳双键的烃。烯基可为直链的、支化的、环状的、或其组合,且典型地含有2-30个碳原子。在一些实施方式中,烯基含有2-20、2-14、2-10、4-10、4-8、2-8、2-6、或2-4个碳原子。示例性的烯基包括,但不限于,乙烯基、丙烯基和丁烯基。

[0168] “取代的烯基”指的是具有(i)一个或多个C-C双键和(ii)在其上具有一个或多个取代基的烯基,其中所述一个或多个取代基各自包括单独地含有一个或多个不同于碳和氢的原子的单价部分(例如,卤素例如F)或者含有一个或多个不同于碳和氢的原子与碳原子(例如,氰基)和/或氢原子(例如,羟基或羧酸基)组合的单价部分。

[0169] “环烷基”指的是作为如下的环结构的基团的单价基团：所述环结构由在所述环结构中的3个或更多个碳原子组成(即，在所述环结构中仅有碳原子且所述环结构的碳原子之一为所述基团)。

[0170] “取代的环烷基”指的是在其上具有一个或多个取代基的环烷基,其中所述一个或多个取代基各自包括含有一个或多个原子的单价部分(例如,卤素例如F、烷基、氰基、羟基、或羧酸基)。

[0171] “环烷基亚烷基”指的是作为如下的环结构的单价基团：所述环结构由在所述环结构中的3个或更多个碳原子组成(即，在所述环中仅有碳原子)，其中所述环结构连接到无环的烷基(典型地，1-3个碳原子，更典型地，1个碳原子)且所述无环的烷基的碳原子之一为所述基团。“取代的环烷基亚烷基”指的是在其上具有一个或多个取代基的环烷基亚烷基，其中所述一个或多个取代基各自包括含有一个或多个原子的单价部分(例如，卤素例如F、烷基、氰基、羟基、或羧酸基)。

[0172] “芳基”指的是作为芳族碳环化合物的基团的单价基团。芳基可具有一个芳族环或可包括连接或稠合到芳族环的最高达5个碳环结构。另外的环结构可为芳族的、非芳族的、或其组合。优选的芳基的实例包括,但不限于,苯基、2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、联苯基、4-苯氧基苯基、4-氟苯基、3-甲酯基苯基、4-甲酯基苯基、三联苯基(terphenyl)、蒽基、萘基、茚基、蒽酮基、菲基、蒽基、芘基、花基、和芴基。

[0173] “取代的芳基”指的是在环结构上具有一个或多个取代基的芳基,其中所述一个或多个取代基各自包括含有一个或多个原子的单价部分(例如,卤素例如F、烷基、氰基、羟基、或羧酸基)。

[0174] “芳基亚烷基”指的是作为如下的芳族环结构的单价基团,所述芳族环结构由在所述环结构中的6-10个碳原子组成(即,在所述环结构中仅有碳原子),其中所述芳族环结构连接到具有一个或多个碳原子(典型地,1-3个碳原子、更典型地1个碳原子)的无环的烷基,且所述无环的烷基的碳之一为所述基团。

[0175] “取代的芳基亚烷基”指的是在其上具有一个或多个取代基的芳基亚烷基,其中所述一个或多个取代基各自包括含有一个或多个原子的单价部分(例如,卤素例如F、烷基、氰基、羟基、或羧酸基)。

[0176] “乙酰基”指的是具有式 -C(=O)CH_3 的单价基团。

[0177] “杂环”指的是这样的饱和的、部分饱和的或不饱和的环结构：其在环结构中包含O、N、S和Se的至少一个。

[0178] “取代的杂环”指的是具有键合到环结构的一个或多个成员的一个或多个取代基的杂环，其中所述一个或多个取代基各自包括含有一个或多个原子的单价部分（例如，卤素例如F、烷基、氰基、羟基、或羧酸基）。

[0179] “碳环”指的是这样的饱和的、部分饱和的或不饱和的环结构：其在环结构中仅包含碳。

[0180] “取代的碳环”指的是具有键合到环结构的一个或多个成员的一个或多个取代基的碳环，其中所述一个或多个取代基各自包括含有一个或多个原子的单价部分（例如，卤素例如F、烷基、氰基、羟基、或羧酸基）。

[0181] “醚基”指的是 $-R_a-O-R_b$ 基团，其中 R_a 为支化或未支化的亚烷基、亚芳基、亚烷基芳基或亚芳烷基，且 R_b 为支化或未支化的烷基、芳基、烷基芳基或芳烷基。

[0182] “取代的醚基”指的是在其上具有一个或多个取代基的醚基，其中所述一个或多个取代基各自包括单独地含有一个或多个不同于碳和氢的原子的单价部分（例如，卤素例如F）或者含有一个或多个不同于碳和氢的原子与碳原子（例如，氰基）和/或氢原子（例如，羟基或羧酸基）组合的单价部分。

[0183] 除非另外定义，“取代基”或“任选的取代基”优选选自卤素（I、Br、Cl、F）、CN、NO₂、NH₂、-COOH和OH。

[0184] 术语“极化基团”指的是连接到基团的一个或多个取代基（其可为元素或化学基团），其中所述元素或化学基团在电负性方面与它化学结合至的基团具有显著差异。这导致电子密度的扰动（与未经取代的基团相比），引起永久偶极子的形成。永久偶极子的存在引起化合物的介电常数（要不然称为相对电容率）的增加。

附图说明

[0185] 图1为底栅/顶接触(BG/TC)有机薄膜晶体管(OTFT)的图

[0186] 图2为底栅/底接触(BG/BC)的图

[0187] 图3为顶栅/顶接触(TG/TC)(OTFT)的图

[0188] 图4为顶栅/底接触(TG/BC)(OTFT)的图

[0189] 标记-A:基底;B:栅电极;C:介电层;D:半导体层;E:源电极;F:栅电极

[0190] 本发明的实施例

[0191] 本发明的下列实施例仅是示例性的且不应被视为限制本发明的范围。

[0192] 聚合物粘结剂的电容率(电容)的测量

[0193] 在玻璃基底上制造以保护环完成的36个电容器的阵列。通过保护环目视消除在测量中来自在电极边缘处的弥散(边缘,fringing)和杂散电容的误差(参见ASTM D150)。

[0194] 通过常规的光刻法以及经溅射的5nm Ti和50nm Au层的湿法蚀刻将底接触(包括保护环)图案化。通过经保护的电极的半径确定各电容器的面积0.1257cm²。由在甲苯中5重量%的溶液旋涂聚合物粘结剂(500rpm 20秒)，随后将其在热板上在100℃下干燥2分钟以提供至少250nm厚的层。使用Dektak 150轮廓曲线仪和Dimension V NanoMan AFM(两者都来自Veeco, Plainview NY)两者在邻近于各电容器的点处测量聚合物粘结剂层的精确厚

度。这些测量在测量样品电容之后进行。经由通过荫罩的Al的热蒸发限定50nm厚的顶接触。

[0195] 通过使用Agilent 4284A精密LCR测试仪和探针台向样品以1kHz的频率施加正弦电压(100mV_{p-p})进行电容测量。将正被测量的样品放置在经遮光的试验箱中以确保来自外部环境的最小影响。

[0196] 在各组测量之前,使用开路和短路程序对所述LCR测试仪抵偿该测试仪和测试夹具的电容。由测量结果使用如下关系式确定粘结剂的相对电容率:

[0197] $C = \epsilon \times \epsilon_0 \times (A/d)$ 。

[0198] 其中C为样品电容(法拉第),A为面积(m²),d为涂层厚度(m), ϵ 为相对电容率,且 ϵ_0 为自由空间的电容率且取作 8.854×10^{-12} F/m。

[0199] 作为参比样品,测试具有1 μ m厚度的聚苯乙烯样品(Mw $\sim$ 350,000)。在10,000Hz下聚苯乙烯参比物的经测量和计算的介电常数为 $\epsilon = 2.55$,其与所报道的值($\epsilon \sim 2.5$)良好地相符,参见J.R.Wunsch,Polystyrene-Synthesis,Production and Applications,Rapra Review Reports,2000,Volume 10,No.4,page 32。

[0200] 顶栅/底接触(TGBC)OTFT的制造方法

[0201] 将层叠到玻璃载体上的PEN基底用5nm Ti和50nm Au层溅射涂覆。使用光刻法和化学蚀刻方法将所述金属层图案化以形成具有4 μ m-100 μ m的沟道长度和500 μ m-15mm的宽度的源/漏电极。将基底置于DMSO浴中以除去光刻胶,然后在超纯水中清洗。在氮气气流中干燥之后,将基底在热板上在110 $^{\circ}$ C下干燥30分钟。

[0202] 在冷却之后,将Au电极浸在五氟苯硫醇于异丙醇中的10mM溶液中。在1分钟之后,通过以1000rpm旋转基底60秒而除去过量的溶液。然后立即将基底用纯的异丙醇旋转清洗且随后在设置到100 $^{\circ}$ C的热板上干燥60秒。在冷却时,将OSC溶液通过安装有0.45 μ m过滤器的注射器分配到基底上并使用Suss RC-8旋涂机以1500rpm旋涂。通过将基底在热板上在100 $^{\circ}$ C下烘烤60秒而除去任何残留的溶剂。通过以1500rpm旋涂Cyttop CTL809M的溶液(在CT-SOLV 180中稀释到6%的固体物;两者都由Asahi Glass供应)并且在热板上在100 $^{\circ}$ C下干燥60秒而形成500nm厚的栅绝缘体。经由通过荫罩的Al的热蒸发限定栅电极。

[0203] 通过如下表征OSC配制物的电性能:将样品置于连接到Keithley SCS4200半导体分析仪的手动探针台上。在线性状况(regime)中测量漏电流(I_{DS}),其中漏电压(V_{DS})设置到-2V且在+20V和-40V之间扫描栅电压(V_G)。然后可由跨导计算迁移率。

[0204] 在线性状况中,当 $|V_G| > |V_{DS}|$ 时,源-漏电流随着V_G线性地改变。因此,场效应迁移率(μ)可由通过方程1(其中C_i为每单位面积的电容,W为沟道宽度且L为沟道长度)给出的I_{DS}对V_G的梯度(S)计算:

[0205]
$$\mu = \frac{L}{WC_i} \left(\frac{dI_{DS}}{dV_G} \right) \quad \text{方程1}$$

[0206] 使用SU8作为栅绝缘体的底栅/底接触(BGBC)OTFT的制造方法

[0207] 将50mm见方的玻璃基底通过在Decon 90(在超纯水中1%)中的超声处理10分钟而清洁,在超纯水中清洗,然后在氮气气流中干燥。在溅射涂覆5nm Ti粘附层和50nm Au之后,使用标准光刻法和湿法蚀刻工艺限定栅电极。通过近UV曝光和旋转显影剥去光刻胶。将用EC溶剂(由Microposit供应)稀释至45体积%的SU82002(由Microchem供应)以1200rpm旋涂以产生490nm厚的绝缘层。在UV曝光之前,将SU8在95 $^{\circ}$ C下软烤1分钟。将SU8通过如下图案化:

通过荫罩将该层曝光。在后曝光烘烤(95℃1分钟)之后,将SU8在EC溶剂浴中显影,用异丙醇清洗,随后在热板上在150℃下硬烤30分钟。

[0208] 在SU8绝缘体的沉积和图案化之后,溅射涂覆Au并使用标准光刻法和湿法蚀刻将其图案化以提供源漏电极。通过近UV曝光和旋转显影除去光刻胶,如对于栅极层那样。使用标准的、互相交叉的和苛宾诺(corbino)几何学图案化长度为5 μ m、10 μ m、30 μ m、100 μ m且宽度为100 μ m、500 μ m、1mm、3mm和10mm的TFT沟道。

[0209] 在旋涂OSC层之前,将Au电极在氧等离子体中调理(RF功率250W 3分钟)并用五氟苯硫醇在异丙醇中的10mM溶液涂覆。在1分钟之后,通过以1000rpm旋转30秒而除去溶液,然后用异丙醇清洗且在热板上干燥,如对于TGBC TFT那样。

[0210] 将OSC溶液通过安装有0.45 μ m过滤器的注射器沉积,在Laurel旋涂机上以2000rpm的最终速度旋涂1分钟,然后在100℃下烘烤1分钟。

[0211] 将器件通过如下封装:以1500rpm旋转沉积用CT-Solv 180稀释到6%的Cytoc CTL809M(Asahi Glass)的层,并在热板上在100℃下干燥1分钟。

[0212] 由通过在-2V的漏电压下以在+80V和-40V的电压对栅极进行扫描而获得的转移特性(使用方程1)的斜率计算线性状况中的迁移率。

[0213] 使用SiO₂作为栅绝缘体的底栅/底接触(BGBC)TFT的制造方法

[0214] 从Fraunhofer IPMS购买15mm见方的图案化的基底。各基底包括16个具有拥有2.5 μ m、5 μ m、10 μ m和20 μ m的沟道长度的Au源漏电极的TFT的阵列。所述TFT全部具有2mm的沟道宽度。栅极为N-掺杂的硅,其中230nm厚的氧化物作为栅绝缘体。

[0215] 通过在丙酮中浸泡和清洗除去光刻胶的保护层。在任何涂覆之前,将基底置于氧等离子体(250W)中5分钟。通过如下处理栅绝缘体层:用苯乙基三氯硅烷在甲苯中的25mM溶液(通过0.45 μ m过滤器过滤)淹没(flood)基底和静置2分钟。通过以1000rpm旋涂30秒而除去溶液。经由通过0.45 μ m过滤器将甲苯分配到基底上而除去由硅烷化过程产生的HCl,静置5秒,然后在分配新鲜甲苯的同时以1000rpm旋涂30秒。通过继续进行旋转循环另外的30秒且然后在热板上在100℃下干燥1分钟而将基底干燥。在冷却之后,将10mM五氟苯硫醇在异丙醇中的溶液通过0.45 μ m过滤器沉积以在Au源漏接触上形成自组装的单层。沉积如先前对于TGBC和SU8样品所描述的。

[0216] 将OSC溶液通过0.45 μ m过滤器沉积到基底上并以2000rpm旋涂1分钟且在热板上在100℃下干燥1分钟。然后用Cytoc CTL-809M(在CT-SOLV180中稀释到6%)通过以1500rpm旋涂20秒且在设置到100℃的热板上烘烤1分钟而将器件封装。

[0217] 用于测定PAHC的分子量和分子量分布的方法

[0218] 使用以四氢呋喃洗脱的Agilent PL gel 5 μ m Mixed-D 300 $\times$ 7.5mm柱在与Waters 2414折射率(RI)检测器一起的Waters Alliance 2695仪器上实施凝胶渗透色谱法(GPC)分析。使用Agilent“EasiVial”聚苯乙烯标准物(PL2010-0400)进行校正。

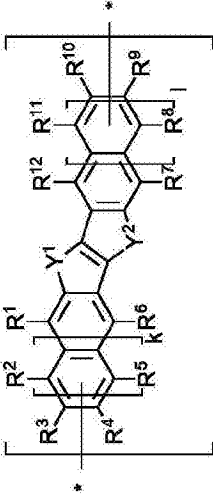
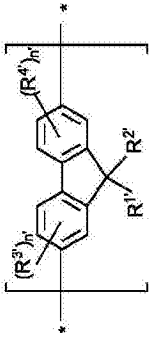
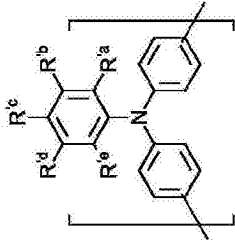
[0219] 本发明的实施例

[0220] 下列实施例意图说明本发明而不对其进行限制。本文中描述的方法、结构和性质也可应用于在本发明中要求保护但在实施例中未明确地描述的材料。

[0221] 根据本发明的特别优选的PAHC示于下表1中:

[0222]

表1

优选的 PAHC			
实施例	单体 A	单体 B	单体 C
1	实例 1 $Y^1 = Y^2$ 为 S; $k=0$; $l=0$. R^1、R^2、R^5、R^6、R^7、R^8、R^{11}、R^{12} 全部为 H. R^4 和 R^{10} 为 C_1-C_{14} 烷基、最优选正辛基。 R^3 和 R^9 为到另外的单体(A)、(B)或(C)单元的键。 		 $R^{a'}$、$R^{b'}$、$R^{c'}$、$R^{d'}$、$R^{e'}$ = H。

[0223]

2	实例 2 $Y^1 = Y^2$ 为 S; $k=0$; $l=0$。 R^1、R^2、R^5、R^6、R^7、R^8、R^{11}、R^{12} 全部为 H。 R^3 和 R^9 为 C_1-C_{14} 烷基、最优选正辛基。 R^4 和 R^{10} 为到另外的单体(A)、(B)或(C)单元的键。		
3	实例 3 $Y^1 = Y^2$ 为 S; $k=0$; $l=0$。 R^1、R^2、R^5、R^6、R^7、R^8、R^{11}、R^{12} 全部为 H。 R^4 和 R^{10} 为 CF_3 基团。 R^3 和 R^9 为到另外的单体(A)、(B)或(C)单元的键。		
4	实例 4 $Y^1 = Y^2$ 为 S; $k=0$; $l=0$。 R^1、R^2、R^5、R^6、R^7、R^8、R^{11}、R^{12} 全部为 H。 R^3 和 R^9 为 CF_3 基团。 R^4 和 R^{10} 为到另外的单体(A)、(B)或(C)单元的键。		
5	实例 1	$R^{1'} = R^{2'} = C_1$-C_{14} 烷基、优选正辛基。	$R^{1'b}$、$R^{1'd}$、$R^{1'e} = H$。

[0224]

6	实例 2	$R^3, R^4 = H$ 或 C_1-C_4 烷基; 或 C_1-C_4 烷氧基; 或氰基; 或异丙基氰基。	R^a 和 $R^c = C_1-C_4$ 烷基。
7	实例 3		
8	实例 4		
9	实例 1	$R^1 = R^2 = C_1-C_{14}$ 烷基、优选正辛基。	$R^b, R^c, R^d, R^e =$
10	实例 2	$R^3, R^4 = H$ 或 C_1-C_4 烷基; 或 C_1-C_4 烷氧基; 或氰基; 或异丙基氰基。	H。
11	实例 3		$R^a = C_1-C_6$ 烷氧基。
12	实例 4		(i) $R^a =$ 甲氧基 (ii) $R^a =$ 乙氧基
13	实例 1	$R^1 = R^2 = C_1-C_{14}$ 烷基、优选正辛基。	$R^a, R^b, R^d, R^e =$
14	实例 2	$R^3, R^4 = H$ 或 C_1-C_4 烷基; 或 C_1-C_4 烷氧基; 或氰基; 或异丙基氰基。	H。
15	实例 3		$R^c = C_1-C_6$ 烷氧基。
16	实例 4		(i) $R^c =$ 甲氧基 (ii) $R^c =$ 乙氧基
17	实例 1	$R^1 = R^2 = C_1-C_{14}$ 烷基、优选正辛基。	$R^a, R^b, R^c, R^d =$
18	实例 2	$R^3, R^4 = H$ 或 C_1-C_4 烷基; 或 C_1-C_4 烷氧基; 或氰基; 或异丙基氰基。	H。

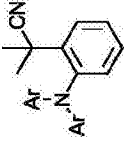
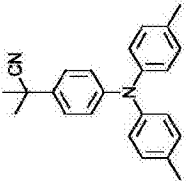
[0225]

19	实例 3	烷氧基; 或氰基; 或异丙基氰基。	$R^e = C_1-C_6$ 烷氧基。
20	实例 4		(i) $R^e =$ 甲氧基 (ii) $R^e =$ 乙氧基
21	实例 1	$R^1 = R^2 = C_1-C_{14}$ 烷基、优选正辛基。	$R^b, R^d, R^e = H$ 。
22	实例 2	$R^3, R^4 = H$ 或 C_1-C_4 烷基; 或 C_1-C_4 烷氧基; 或氰基; 或异丙基氰基。	$R^a = R^c = C_1-C_6$ 烷基。
23	实例 3		(i) $R^a = R^c =$ 甲氧基 (ii) $R^a = R^c =$ 乙氧基
24	实例 4		
25	实例 1	$R^1 = R^2 = C_1-C_{14}$ 烷基、优选正辛基。	$R^b, R^d = H$
26	实例 2	$R^3, R^4 = H$ 或 C_1-C_4 烷基; 或 C_1-C_4 烷氧基; 或氰基; 或异丙基氰基。	$R^a, R^c, R^e = C_1-C_6$ 烷基
27	实例 3		(i) $R^a, R^c, R^e =$ 甲氧基 (ii) $R^a, R^c, R^e =$ 乙氧基
28	实例 4		
29	实例 1	$R^1 = R^2 = C_1-C_{14}$ 烷基、优选正辛基。	$R^b, R^d = H$ 。

[0226]

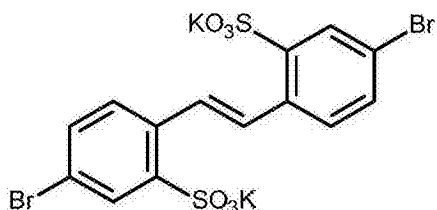
30	实例 2	$R^{3'}, R^{4'} = H$ 或 C_1-C_4 烷基; 或 C_1-C_4 烷氧基; 或氰基; 或异丙基氰基。	$R^{b'}, R^{c'}, R^{d'} = C_1-C_6$ 烷氧基。
31	实例 3		
32	实例 4		(i) $R^{b'}, R^{c'}, R^{d'} =$ 甲基 (ii) $R^{b'}, R^{c'}, R^{d'} =$ 乙氧基
33	实例 1	$R^{1'} = R^{2'} = C_1-C_{14}$ 烷基、优选正辛基。	$R^{b'}, R^{c'}, R^{d'}, R^{e'} =$
34	实例 2	$R^{3'}, R^{4'} = H$ 或 C_1-C_4 烷基; 或 C_1-C_4 烷氧基; 或氰基; 或异丙基氰基。	H。
35	实例 3		$R^{a'} =$ 氰基(CN)。
36	实例 4		
37	实例 1	$R^{1'} = R^{2'} = C_1-C_{14}$ 烷基、优选正辛基。	$R^{b'}, R^{c'}, R^{d'}, R^{e'} =$
38	实例 2	$R^{3'}, R^{4'} = H$ 或 C_1-C_4 烷基; 或 C_1-C_4 烷氧基; 或氰基; 或异丙基氰基。	H。
38	实例 3		$R^{a'} =$ 异丙基氰基
40	实例 4		在下面作为单体(1)示出 单体(1):

[0227]

				
41	实例 1	$R^{1'} = R^{2'} = C_1-C_{14}$ 烷基, 优选正辛基。	$R^{1a}, R^{1b}, R^{1d}, R^{1e} =$	
42	实例 2		H。	
43	实例 3	$R^{3'}, R^{4'} = H$ 或 C_1-C_4 烷基; 或 C_1-C_4 烷氧基; 或氰基; 或异丙基氰基。	$R^{1c} =$ 异丙基氰基。	
44	实例 4		单体 1:	

[0228] 化合物(1):4,4'-二溴芪-2,2'-二磺酸二钾盐的制备

[0229]

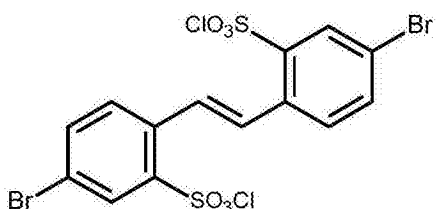


(1)

[0230] 将4,4'-二氨基芪-2,2'-二磺酸(TCI Europe D0120)添加到含有水(400mL)的烧杯。然后添加40% HBr(125mL)并使用冰/盐浴将混合物冷却到0°C。在40分钟期间添加亚硝酸钠的溶液(在100mL水中23.74g)。将混合物搅拌1h。然后添加进一步量的亚硝酸钠溶液(在0.5mL水中0.5g)并使用淀粉-碘纸检测过量的亚硝酸。然后将混合物搅拌另外的2h,然后添加尿素(1g)以消灭过量的亚硝酸(淀粉-碘纸)。然后将烧杯在冰箱中冷却过夜。然后倾析上清液并将沉淀的重氮盐作为浆料分批(portionwise)添加到70°C的CuBr(63.5g)在40% HBr(350mL)中的溶液。在添加完成之后,将混合物冷却到<5°C。使用Buchner漏斗(Whatman GF/F纸)通过过滤收集固体。然后在加热(~70°C)的情况下将湿的固体溶解于水(700mL)中。将混合物过滤。然后向滤液添加碳酸钾直至溶液的pH为约pH 10。通过过滤除去绿色沉淀物并将滤液在真空中浓缩。在除去了约400mL的水之后,固体材料开始沉淀。将混合物再加热至70°C且再过滤以除去沉淀的绿色固体。然后将混合物在真空中浓缩以除去进一步100mL的水。然后将溶液冷却至~5°C 1h。通过过滤分离产物,其为浅黄色固体(44.86g)。获得进一步的两批材料(13.56g,总质量=58.42g,60%)。1H NMR(500MHz,d6-DMSO)8.07(2H,s),7.92(2H,s),7.59-7.54(4H,m)。

[0231] 化合物(2):4,4'-二溴芪-2,2'-二磺酰氯的制备

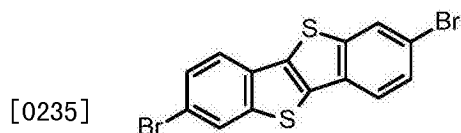
[0232]



(2)

[0233] 在氮气下向4,4'-二溴芪-2,2'-二磺酸二钾盐(25g,43.5mmol)和亚硫酰氯(Sigma-Aldrich 320536,260mL)的混合物添加二甲基甲酰胺(2.5mL)。然后将混合物加热以(至)回流3h。然后容许混合物冷却至室温。然后在真空中除去亚硫酰氯。添加甲苯(50mL)并将混合物在真空中浓缩以除去任何残余的亚硫酰氯。然后将固体残余物溶解在DCM(600mL)中并通过干式柱层析法(洗脱液:DCM)纯化。然后将获得的级分浓缩。然后将所获得的固体与DCM(200mL)一起搅拌并通过过滤进行收集。将滤饼用二乙醚(20mL)洗涤且在真空烘箱中在40°C下干燥过夜以给出作为浅黄色固体的产物(3.45g)。由DCM滤液获得第二批产物(3.45g,总质量=15.79g,68%)。1H NMR(500MHz,CDCl₃)8.27(2H,s)7.96-7.85(4H,m),7.88(2H,d,J=8.34Hz)。

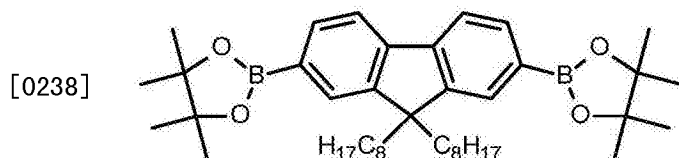
[0234] 化合物(3):2,7-二溴[1]苯并噻吩并[3,2-b][1]苯并噻吩的制备



(3)

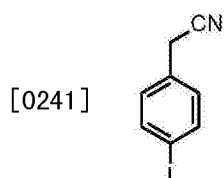
[0236] 将被搅拌的4,4'-二溴芪-2,2'-二磺酰氯(6.0g, 11.2mmol)在冰乙酸(625mL)中的悬浮液加热至100℃。然后添加55%HI(Sigma-Aldrich 398098, 63mL)并加热持续进一步的10分钟。在搅拌下容许混合物冷却过夜。将沉淀的固体通过过滤收集并用20%NaHSO₃(200mL)和水(200mL)洗涤以给出产物的混合物(2.29g), 其在没有进一步纯化的情况下用于下一阶段。将获得的产物的混合物添加到冰乙酸(100mL)并加热到回流。添加三溴吡啶(Sigma-Aldrich 1332481, 6.0g, 16.0mmol)并将混合物保持在回流3h。然后容许反应混合物冷却至室温。将沉淀的固体通过过滤收集, 用乙酸(20mL)和二乙醚(2×20mL)洗涤并在真空烘箱中干燥过夜(2.08g)。然后将粗产物通过从甲苯(260mL)重结晶而纯化以给出作为无色针的产物(1.86g, 基于起始的二磺酰氯42%的产率)。¹H NMR(300MHz, d₈-THF) 8.19(2H, d, J=1.35Hz), 7.83(2H, d, J=8.52Hz), 7.60(2H, dd, J=8.52Hz, 1.35Hz)。

[0237] 化合物(4): 2,7-双[(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷-2-基)]-9,9-二-正辛基芴



[0239] 将在THF(20mL)中的2,7-二溴-9,9-二-正辛基芴(5.00g, 9.12mmol, 1当量)在N₂下在-75℃下搅拌。逐滴添加正丁基锂(Acros 10030462, 在己烷中的2.5M溶液, 8.75mL, 21.9mmol, 2.4当量)。容许反应混合物在-75℃下搅拌1小时, 然后添加2-异丙氧基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷(Sigma-Aldrich 417149, 4.41g, 23.71mmol, 2.6当量)。然后在搅拌下容许反应混合物温热至室温过夜。添加水(30mL)和DCM(60mL), 将有机层分离并用DCM(3×30mL)对水相进行萃取。将合并的有机萃取物通过MgSO₄干燥、过滤并且在真空中浓缩以给出无色固体(5.62g)。将产物通过干式柱层析法(梯度洗脱: 20%-50%DCM:庚烷)纯化以给出作为无色固体的产物(7)(4.20g, 6.54mmol, 71%)。¹H NMR(500MHz, CDCl₃) 7.82-7.70(6H, m), 2.01-1.97(4H, m), 1.39(24H, s), 1.20-1.01(20H, m), 0.81(6H, t, J=7.1Hz), 0.55-0.53(4H, m)。

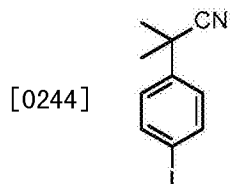
[0240] 化合物(5): 4-碘苯乙腈的制备



[0242] 将4-溴苯乙腈(Apollo Scientific 0R017366, 50.01g, 255mmol)、碘化钠(Sigma-Aldrich 217638, 76.75g, 512mmol)和碘化铜(Sigma-Aldrich 03140, 2.44g, 12.8mmol)添加到250mL烧瓶。添加N,N'-二甲基乙二胺(Sigma-Aldrich D157805, 2.8mL, 26mmol)和二氧

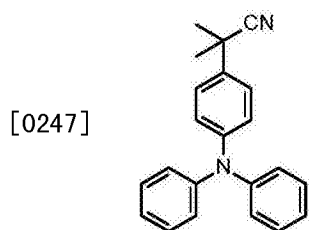
六环(50mL)并在搅拌下将混合物加热以回流过夜。然后容许反应混合物冷却并将其倒入30%NH₃水溶液(Sigma-Aldrich 221228, 250mL)中。然后将混合物倒入水(1L)中并用二氯甲烷(3×100mL)萃取。将合并的有机萃取物通过MgSO₄干燥、过滤并且在真空中浓缩以给出淡棕色固体(58.88g, 95%)。¹H NMR(500MHz, CDCl₃) 7.64(2H, d, J=8.2Hz), 7.01(2H, d, J=8.2Hz), 3.62(2H, s, CH₂CN)。MS(APGC)m/z 244(MH⁺, 100%)。

[0243] 化合物(6): 2-(4-碘苯基)-2-甲基丙腈的制备



[0245] 向500mL圆底烧瓶装入在THF(120mL)中的叔丁醇钠(Sigma-Aldrich 359270, 76.0g, 791mmol)。使用冰水浴将混合物冷却至0℃。然后添加N-甲基吡咯烷酮(NMP, Sigma-Aldrich 443778, 120mL)。向反应混合物缓慢地添加在1:1THF:NMP(106mL)中的4-碘苯乙腈(48.10g, 198mmol)和碘甲烷(Sigma-Aldrich I8507, 49mL, 787mmol)的溶液以保持温度低于10℃。在添加完成时, 容许混合物温热至室温并搅拌过夜。然后添加3M HCl(580mL)并将混合物用甲苯(3×250mL)萃取。将合并的萃取物用饱和碳酸钠水溶液(580mL)、盐水(580mL)和饱和硫代硫酸钠水溶液(580mL)洗涤。然后将有机层通过MgSO₄干燥、过滤并且在真空中浓缩以给出棕色的油。通过干式柱层析法(梯度洗脱: 庚烷-20%乙酸乙酯: 庚烷)的纯化给出作为在放置时(on standing)凝固的浅黄色油的产物(46.60g, 172mmol, 87%)。¹H NMR(500MHz, CDCl₃) 7.72(2H, d, J=8.7Hz), 7.22(2H, d, J=8.7Hz), 1.70(6H, s, C(CH₃)₂CN)。

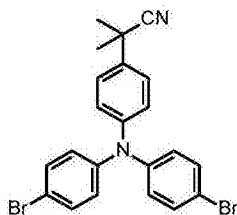
[0246] 化合物(7): 2-(4-(二苯基氨基)苯基)-2-甲基丙腈的制备



[0248] 将乙酸铯(II)(Sigma-Aldrich 520764, 3.02g, 13.45mmol)和4,5-双(二苯基膦基)-9,9-二甲基夹氧杂蒽(Xantphos, Sigma-Aldrich 526460)(7.76g, 13.4mmol)溶解在甲苯(550mL)中。然后将该溶液通过如下除气: 使氮气流通过20分钟。添加二苯基胺(Sigma-Aldrich 242586, 22.74g, 134mmol)、叔丁醇钠(Sigma-Aldrich 359270, 28.39g, 295mmol)和2-(4-碘苯基)-2-甲基丙腈(40.02g, 148mmol)。然后将反应混合物加热至90℃并在该温度下搅拌过夜。然后容许混合物冷却并通过硅藻土垫过滤。将滤液用水和盐水洗涤。然后将溶液通过MgSO₄干燥、过滤并且在真空中浓缩以给出棕色的油。添加庚烷并通过过滤收集固体以给出作为灰白色固体的产物(15.86g)。通过将放置之后的滤液再过滤而分离进一步的批以给出浅黄色固体(12.41g, 总质量=28.27g, 90.6mmol, 61%)。通过NMR光谱法, 该材料与第一批相同。¹H NMR(500MHz, CDCl₃) 7.31-7.24(6H, m), 7.10-7.04(8H, m), 1.71(6H, s, C(CH₃)₂CN)。

[0249] 化合物(8): 2-(4-(双(4-溴苯基)氨基)苯基)-2-甲基丙腈的制备

[0250]



[0251] 将2-(4-(二苯基氨基)苯基)-2-甲基丙腈(10.05g, 32.2mmol)溶解在乙酸乙酯(175mL)中。分批添加N-溴代琥珀酰亚胺(NBS, Sigma-Aldrich B81255)(11.48g, 64.5mmol), 然后容许混合物搅拌过夜。然后将反应混合物用水、碳酸钠和盐水洗涤。然后将溶液通过MgSO₄干燥、过滤并且在真空中浓缩以给出浅黄色的油(15.78g)。这通过干式柱层析法(梯度洗脱5%乙酸乙酯:庚烷-20%乙酸乙酯:庚烷)纯化以给出作为浅黄色泡沫的产物(8)(14.21g, 30.2mmol, 94%)。¹H NMR(500MHz, CDCl₃) 7.36(4H, d, J=6.8Hz), 7.34(2H, d, J=8.7Hz), 7.04(2H, d, J=8.7Hz), 6.93(4H, d, J=6.8Hz), 1.72(6H, s, C(CH₃)₂CN)。

[0252] 配制物(1): PAHC(1): BTBT: 9,9-二-正辛基苄: 2-(二苯基氨基)-2-甲基丙腈共聚物

[0253] 将2,7-二溴[1]苯并噻吩并[3,2-b][1]苯并噻吩(3)(0.40g, 1.00mmol, 0.5当量)、2-(4-(双(4-溴苯基)氨基)苯基)-2-甲基丙腈(8)(0.47g, 1.0mmol, 0.5当量)、2,7-双[(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷-2-基)]-9,9-二-正辛基苄(4)(1.29g, 2.0mmol, 1当量)四(三苯基膦)合钯(0)(Acros 44140005, 0.069g, 0.03mmol, 0.03当量)、2M K₂CO₃(Sigma-Aldrich 209619, 6.0mL, 12.0mmol, 6当量)和Aliquat® 336(Sigma-Aldrich 205613, 4滴)在甲苯(81mL)中的混合物通过如下除气: 使氮气流通过溶液1h。然后将混合物加热以回流。在2h之后, HPLC确认低聚物的存在。容许反应混合物冷却至50°C。在搅拌下将反应混合物倒入MeOH(250mL)中。在30分钟之后, 使用布氏漏斗通过在抽吸下的过滤收集沉淀的固体以给出黄色固体(1.33g), 其通过干式柱层析法(洗脱液: THF)纯化以给出橙色固体(1.03g)。该固体再次通过急骤柱层析法(洗脱液: THF)纯化。将含有产物的级分在真空中浓缩以给出黄橙色固体(1.00g)。将该固体溶解在THF(50mL)中并倒入甲醇(150mL)中。使用布氏漏斗通过在抽吸下的过滤收集沉淀的固体。然后将所获得的固体在真空烘箱中干燥以给出作为淡棕色粉末的产物(0.80g), 其表征如下: GPC M_n=4103道尔顿, N_{av}=13。PAHC(1)的电容率为3.51。

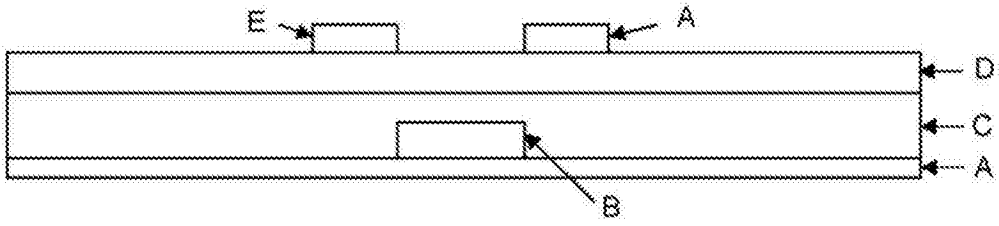


图1

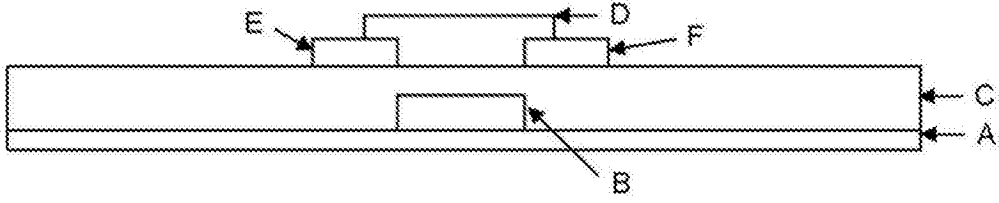


图2

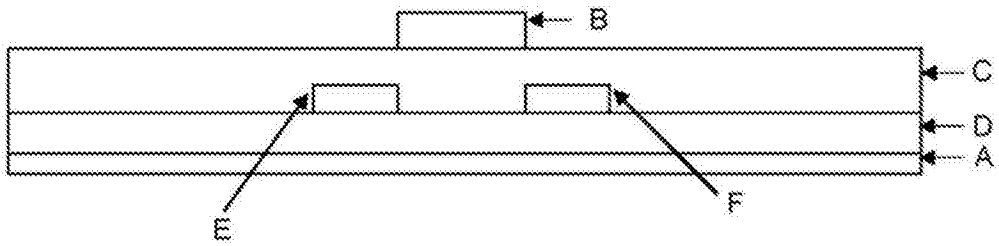


图3

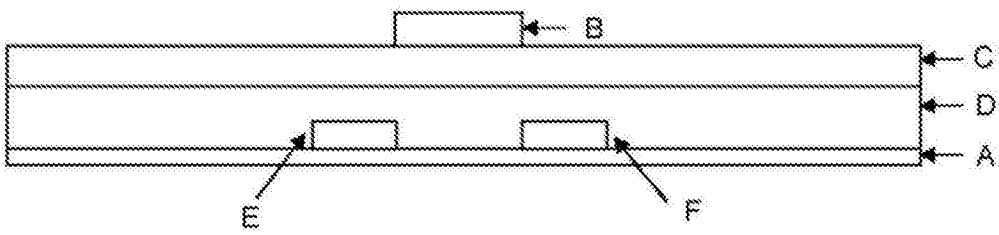


图4

专利名称(译)	聚合物有机半导体组合物		
公开(公告)号	CN105493303A	公开(公告)日	2016-04-13
申请号	CN201380079221.6	申请日	2013-08-28
[标]申请(专利权)人(译)	斯马特凯姆有限公司		
申请(专利权)人(译)	斯马特凯姆有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	斯马特凯姆有限公司		
[标]发明人	R J 格里菲斯		
发明人	R.J.格里菲斯		
IPC分类号	H01L51/00		
CPC分类号	H01L51/0036 H01L51/0039 H01L51/0043 H01L51/0541 H01L51/0545 Y02E10/549 Y02P70/521 C08G61/126 C08G2261/12 C08G2261/312 C08G2261/3142 C08G2261/3162 C08G2261/3243 C08G2261/92 H01L51/0035 H01L51/0558		
代理人(译)	宋莉		
其他公开文献	CN105493303B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及有机共聚物和包含这些材料的有机半导体组合物，包括包含这样的有机半导体组合物的层和器件。本发明还涉及这样的有机半导体组合物和层的制备方法及其用途。本发明具有在印刷电子器件领域中的应用并且作为用于显示器用有机薄膜晶体管(OTFT)背板、集成电路、有机发光二极管(OLED)、光电探测器、有机光伏(OPV)电池、传感器、存储元件和逻辑电路的配制物的半导体材料是特别有用的。

