



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102906892 B

(45) 授权公告日 2016. 03. 16

(21) 申请号 201180025768. 9

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011. 03. 15

H01L 51/00(2006. 01)

(30) 优先权数据

61/317, 607 2010. 03. 25 US

(56) 对比文件

DE 102008044868 A1, 2010. 03. 04,

US 5068060 , 1991. 11. 26,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 11. 23

CN 1957484 A, 2007. 05. 02,

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/028523 2011. 03. 15

审查员 刘恋恋

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/119374 EN 2011. 09. 29

(73) 专利权人 破立纪元有限公司

地址 美国伊利诺伊州

专利权人 西北大学

(72) 发明人 A·菲奇提 T·J·马克斯 黄辉

陈志华

(74) 专利代理机构 北京邦信阳专利商标代理有

限公司 11012

代理人 陈万青

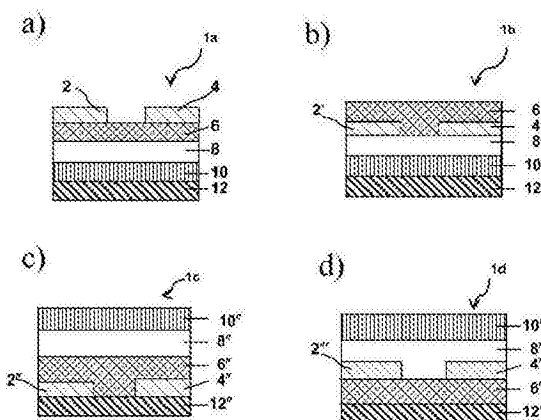
权利要求书20页 说明书46页 附图5页

(54) 发明名称

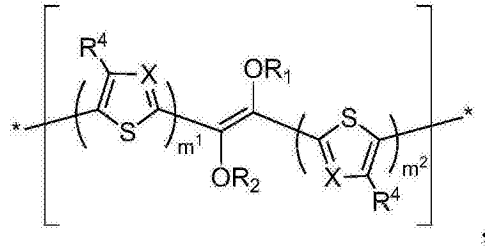
共轭聚合物及采用该聚合物的器件

(57) 摘要

本发明公开了具有作为半导体材料所需要特性的共轭聚合物。这类的聚合物能够表现出合乎需要的电子特性,并具有包括溶液加工性能在内的加工方面的优点和 / 或良好的稳定性。



1. 一种包括半导体组件的光学、电子或光电子器件,所述半导体组件包括含有具备如下化学式的重复单元 M¹ 的聚合物:



其中:

R¹和 R²独立地是 C₁₋₂₀烷基或 C₁₋₂₀卤烷基;

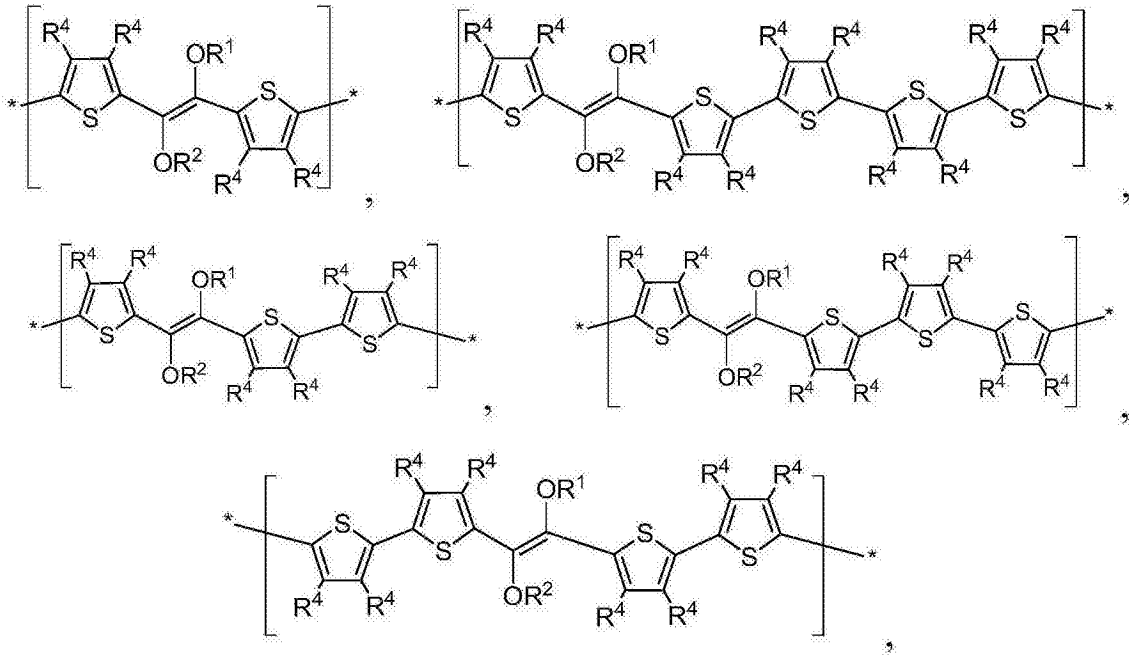
每一个 X 独立地为 N 或 CR⁴;

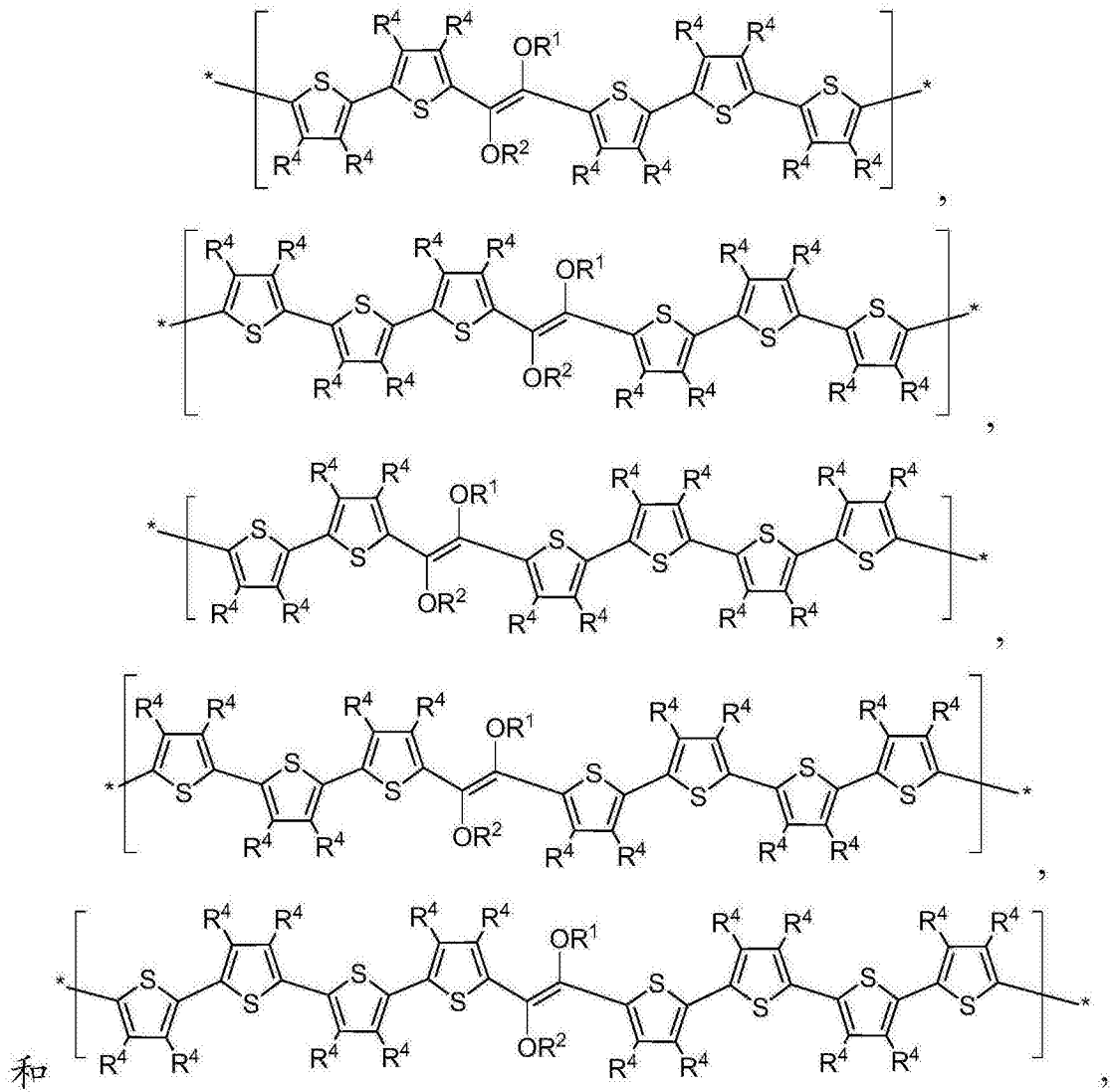
每一个 R⁴独立地选自 H、卤素、C₁₋₂₀烷基、C₁₋₂₀卤烷基、C₁₋₂₀烷氧基和 C₁₋₂₀烷硫基;且

m¹和 m²独立地为 1、2、3 或 4;以及

所述聚合物的聚合度在 5-10,000 的范围内。

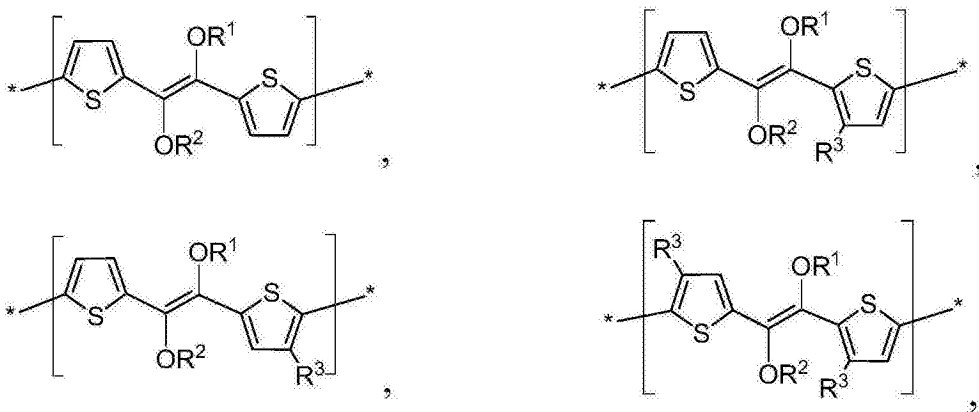
2. 根据权利要求 1 所述的器件,其特征在于, M¹选自:

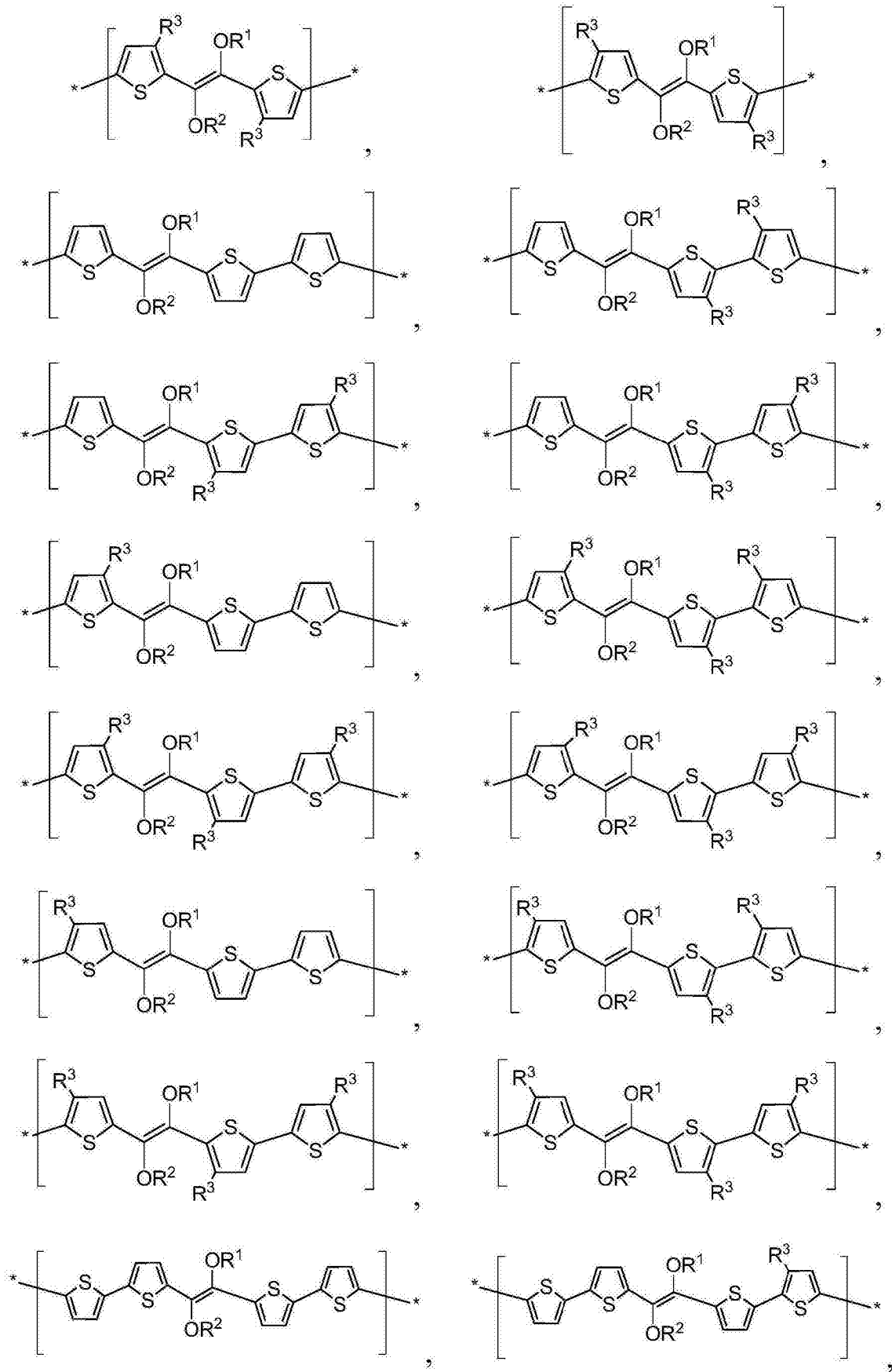


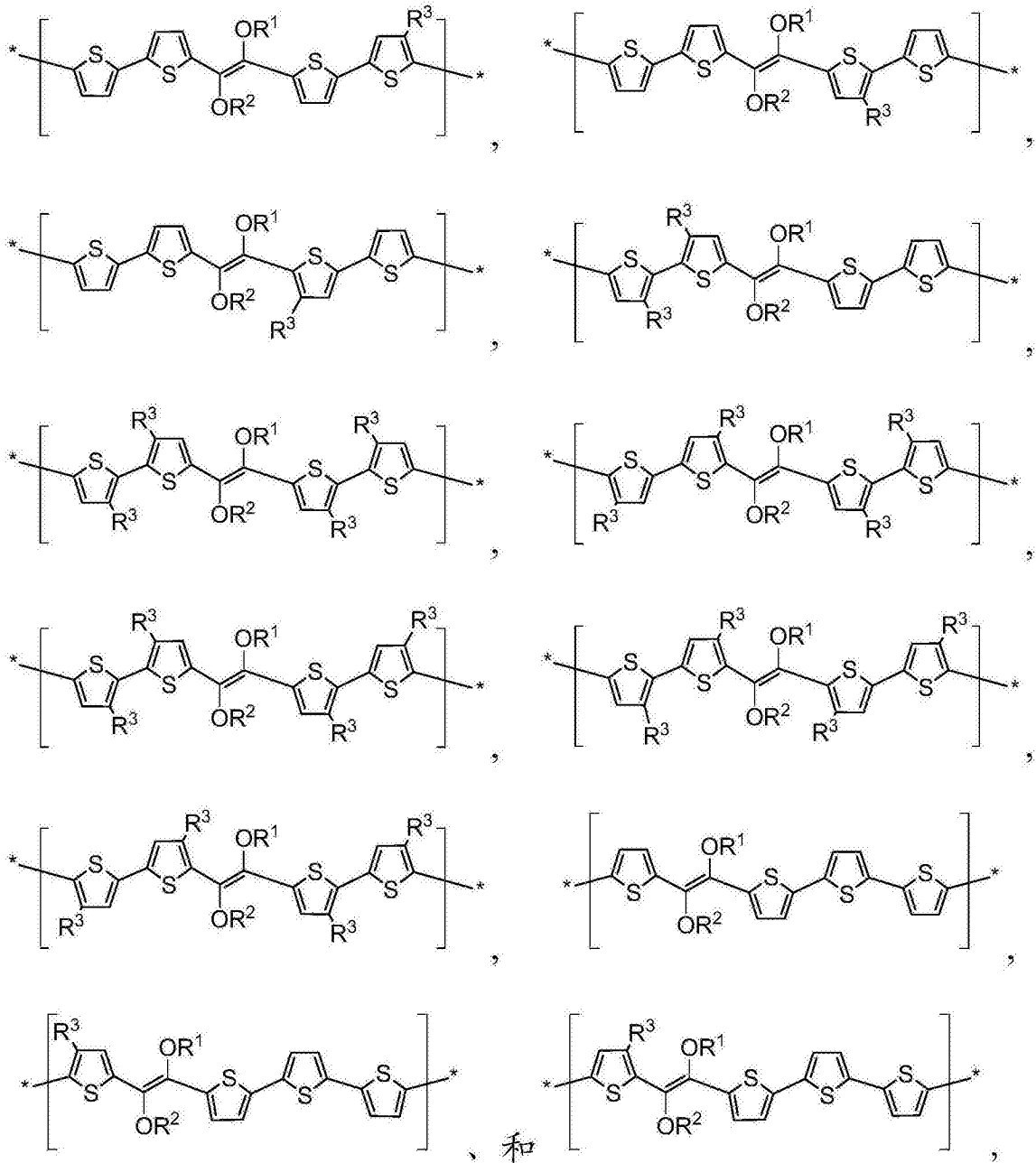


其中 R¹、R²和 R⁴与权利要求 1 中对 R¹、R²和 R⁴的定义相同。

3. 根据权利要求 1 所述的器件,其特征在于, M¹选自:





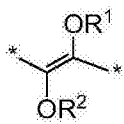


4. 根据权利要求 1 所述的器件，其特征在于， R^1 和 R^2 中的每一种为 C_{1-10} 烷基。

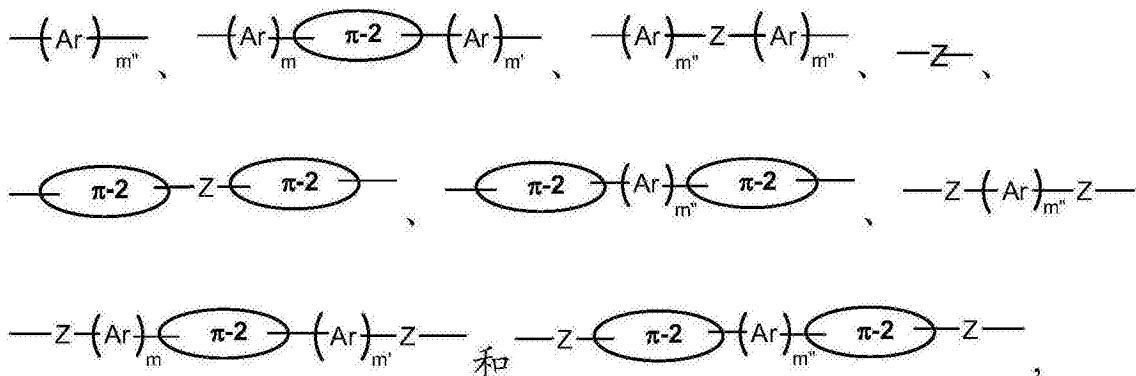
5. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的器件，其特征在于，所述聚合物是重复单元 M^1 的均聚物。

6. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的器件，其特征在于，所述聚合物包括一种或多种除重复单元 M^1 外的重复单元，并且所述聚合物选自无规共聚物、交替共聚物、区域规则共聚物和区域无规共聚物。

7. 根据权利要求 6 所述的器件，其特征在于，所述聚合物为包含除所述重复单元 M^1 外的重复单元 M^2 的交替共聚物， M^2 是不包括如下化学式的重复单元：



8. 根据权利要求 7 所述的器件,其特征在于,每一个 M²独立地选自:



其中:

每一个 $\pi-2$ 独立地为可选择性被取代的 C₈₋₂₄芳基或 8-24 元杂芳基;

每一个 Ar 独立地为可选择性地被 1-6 个 R^d基团取代的共轭单环部分;其中:

每一个 R^d独立地选自:a) 卤素, b) -CN, c) -NO₂, d) -N(R^e)₂, e) 桥氧基, f) -OH, g) =C(R^f)₂, h) -C(O)R^e, i) -C(O)OR^e, j) -C(O)N(R^e)₂, k) -SH, l) -S(O)₂-R^e, m) -S(O)₂OR^e, n) -(OCH₂CH₂)_tOR^e, o) -(OCF₂CF₂)_tOR^e, p) -(OCH₂CF₂)_tOR^e, q) -(OCF₂CH₂)_tOR^e, r) -(CH₂CH₂O)_tR^e, s) -(CF₂CF₂O)_tR^e, t) -(CH₂CF₂O)_tR^e, u) -(CF₂CH₂O)_tR^e, v) C₁₋₄₀烷基, w) C₂₋₄₀烯基, x) C₂₋₄₀炔基, y) C₁₋₄₀烷氧基, z) C₁₋₄₀烷硫基, aa) C₁₋₄₀卤烷基, ab) -Y-C₃₋₁₀环烷基, ac) -Y-C₆₋₁₄芳基, ad) -Y-C₆₋₁₄卤芳基, ae) -Y-3-12 元环杂烷基, 和 af) -Y-5-14 元杂芳基, 其中所述 C₁₋₄₀烷基、C₂₋₄₀烯基、C₂₋₄₀炔基、C₁₋₄₀烷氧基、C₁₋₄₀烷硫基、C₁₋₄₀卤烷基、C₃₋₁₀环烷基、C₆₋₁₄芳基、C₆₋₁₄卤芳基、3-12 元环杂烷基和 5-14 元杂芳基中的每一种均可选择性地被 1-4 个 R^f基团所取代;

每一个 R^e独立地选自 H、C₁₋₄₀烷基、C₁₋₄₀卤烷基和 -Y-C₆₋₁₄芳基;

每一个 R^f独立地选自:a) 卤素, b) -CN, c) -NO₂, d) 桥氧基, e) -OH, f) -NH₂, g) -NH(C₁₋₂₀烷基), h) -N(C₁₋₂₀烷基)₂, i) -N(C₁₋₂₀烷基)-C₆₋₁₄芳基, j) -N(C₆₋₁₄芳基)₂, k) -S(O)_wH, l) -S(O)_w-C₁₋₂₀烷基, m) -S(O)₂OH, n) -S(O)₂-OC₁₋₂₀烷基, o) -S(O)₂-OC₆₋₁₄芳基, p) -CHO, q) -C(O)-C₁₋₂₀烷基, r) -C(O)-C₆₋₁₄芳基, s) -C(O)OH, t) -C(O)-OC₁₋₂₀烷基, u) -C(O)-OC₆₋₁₄芳基, v) -C(O)NH₂, w) -C(O)NH-C₁₋₂₀烷基, x) -C(O)N(C₁₋₂₀烷基)₂, y) -C(O)NH-C₆₋₁₄芳基, z) -C(O)N(C₁₋₂₀烷基)-C₆₋₁₄芳基, aa) -C(O)N(C₆₋₁₄芳基)₂, ab) -C(S)NH₂, ac) -C(S)NH-C₁₋₂₀烷基, ad) -C(S)N(C₁₋₂₀烷基)₂, ae) -C(S)N(C₆₋₁₄芳基)₂, af) -C(S)N(C₁₋₂₀烷基)-C₆₋₁₄芳基, ag) -C(S)NH-C₆₋₁₄芳基, ah) -S(O)_wNH₂, ai) -S(O)_wNH(C₁₋₂₀烷基), aj) -S(O)_wN(C₁₋₂₀烷基)₂, ak) -S(O)_wNH(C₆₋₁₄芳基), al) -S(O)_wN(C₁₋₂₀烷基)-C₆₋₁₄芳基, am) -S(O)_wN(C₆₋₁₄芳基)₂, an) -SiH₃, ao) -SiH(C₁₋₂₀烷基)₂, ap) -SiH₂(C₁₋₂₀烷基), aq) -Si(C₁₋₂₀烷基)₃, ar) C₁₋₂₀烷基, as) C₂₋₂₀烯基, at) C₂₋₂₀炔基, au) C₁₋₂₀烷氧基, av) C₁₋₂₀烷硫基, aw) C₁₋₂₀卤烷基, ax) C₃₋₁₀环烷基, ay) C₆₋₁₄芳基, az) C₆₋₁₄卤芳基, ba) 3-12 元环杂烷基, 或 bb) 5-14 元杂芳基;

每一个 Y 独立地选自二价的 C₁₋₁₀烷基、二价的 C₁₋₁₀卤烷基和共价键;以及

t 是 1、2、3、4、5、6、7、8、9 或 10；

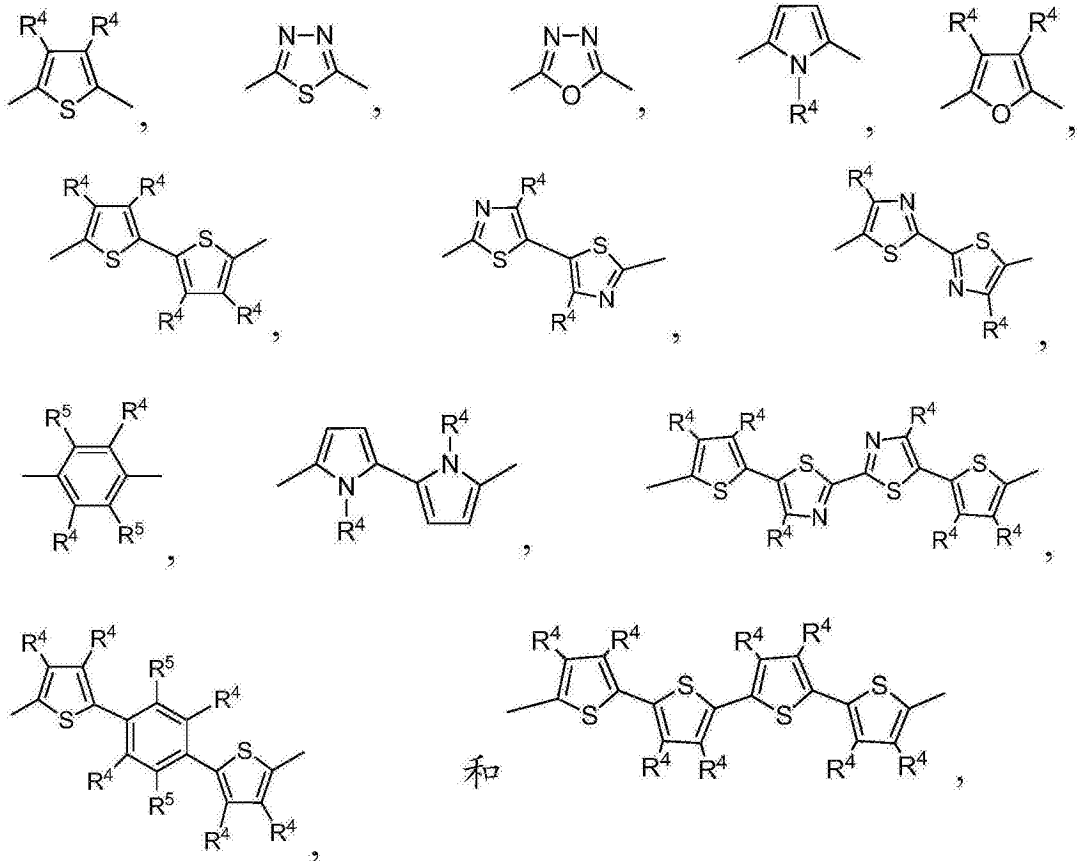
每一个 w 均独立地是 0、1 或 2；

Z 是可选择性地被 1-2 个独立选自卤素和 CN 的基团取代的共轭的直链连接子；

m 和 m' 独立地为 0、1、2、3 或 4；以及

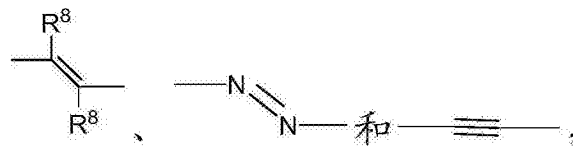
m'' 独立地为 1、2、3 或 4。

9. 根据权利要求 8 所述的器件, 其特征在于, (Ar)_m、(Ar)_{m'} 和 (Ar)_{m''} 选自:



其中每一个 R⁴ 独立地为 H 或 R³; 并且每一个 R⁵ 独立地为 H、桥氧基、=C(CN)₂ 或 R³, 其中每一个 R³ 独立地选自卤素、C₁₋₂₀ 烷基、C₁₋₂₀ 卤烷基、C₁₋₂₀ 烷氧基和 C₁₋₂₀ 烷硫基;

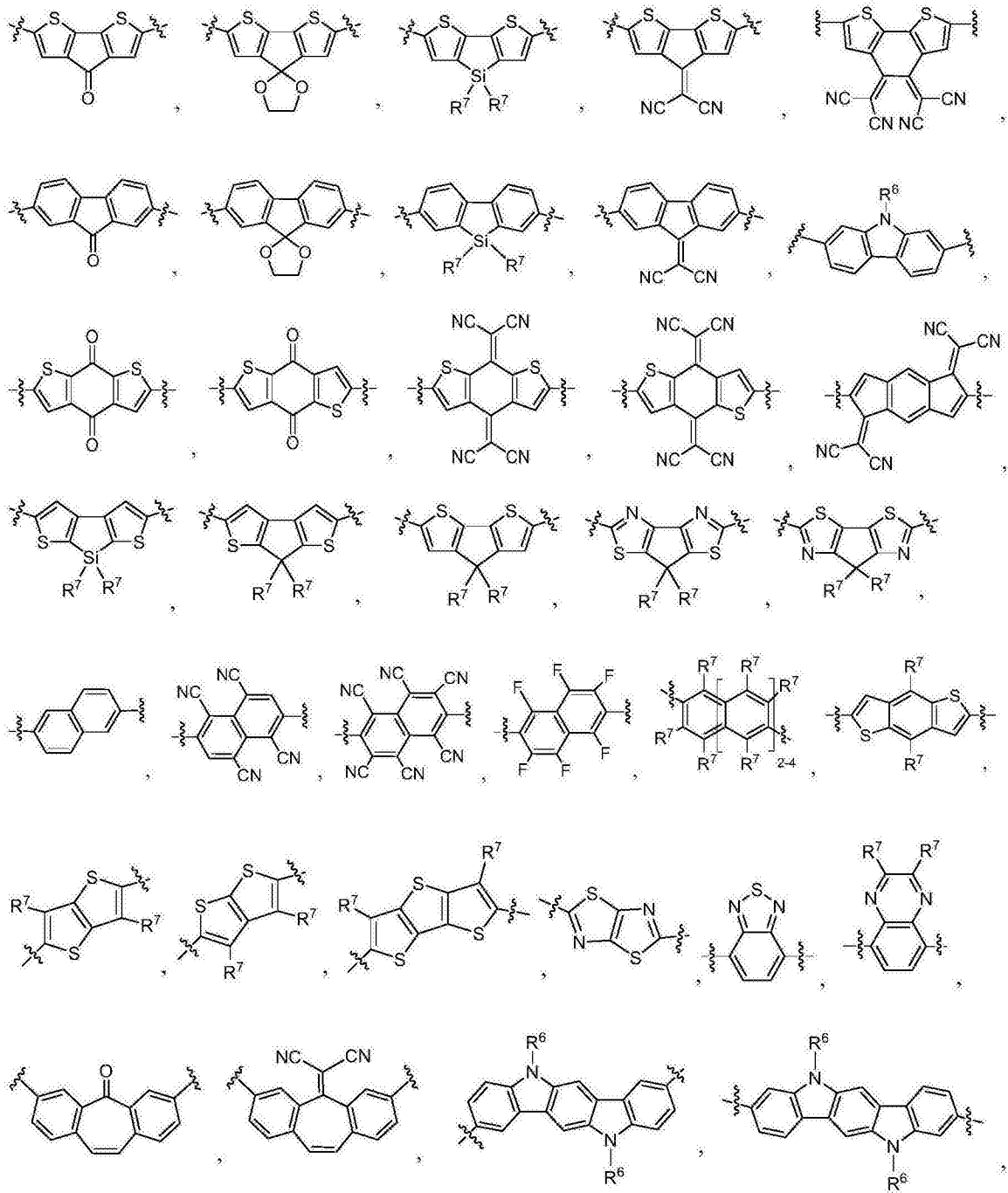
Z 选自:

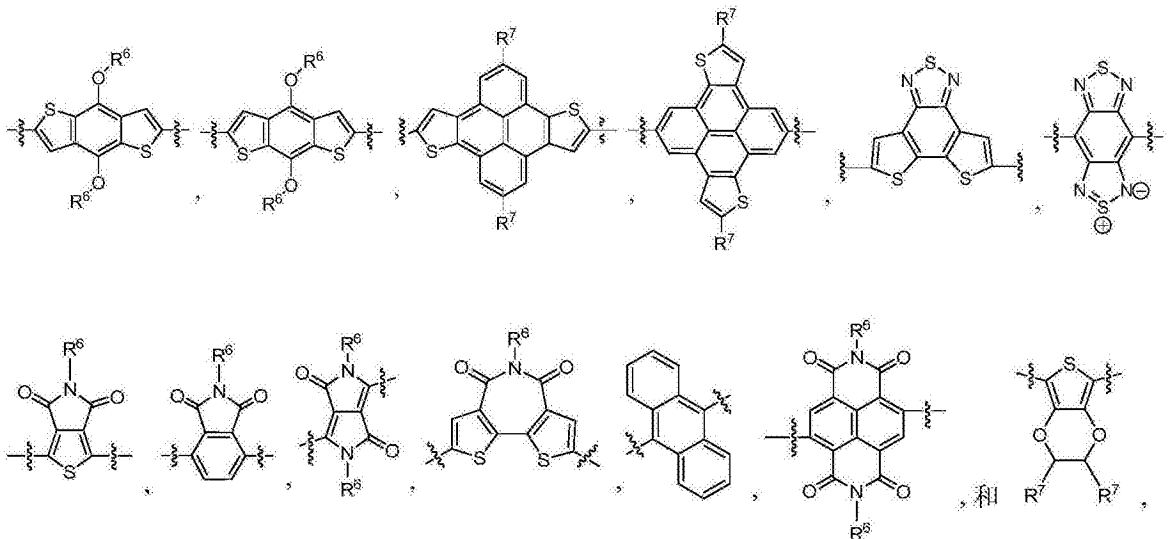


其中:

每一个 R⁸ 均独立地为 H、卤素或 CN; 且

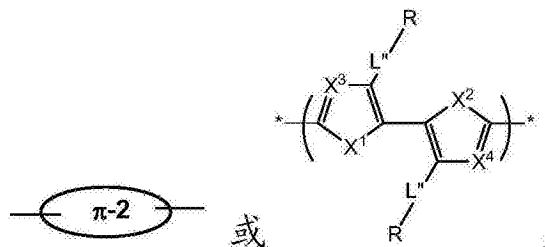
π-2 选自:





其中每一个 R^6 独立地为 H、 C_{1-40} 烷基、 C_{1-40} 卤烷基、 $-(CH_2CH_2O)_t-R^e$ 、 $-(CF_2CF_2O)_tR^e$ 、 $-(CH_2CF_2O)_tR^e$ 或 $-(CF_2CH_2O)_tR^e$ ；并且每一个 R^7 独立地为 H、卤素、CN、 C_{1-40} 烷基、 C_{1-40} 烷氧基、 C_{1-40} 烷硫基、 C_{1-40} 卤烷基、 $-(OCH_2CH_2)_tOR^e$ 、 $-(OCF_2CF_2)_tOR^e$ 、 $-(OCH_2CF_2)_tOR^e$ 、 $-(OCF_2CH_2)_tOR^e$ 、 $-(CH_2CH_2O)_t-R^e$ 、 $-(CF_2CF_2O)_tR^e$ 、 $-(CH_2CF_2O)_tR^e$ 或 $-(CF_2CH_2O)_tR^e$ ；其中 t 是 1、2、3、4、5、6、7、8、9 或 10； R^e 是 C_{1-20} 烷基或 C_{1-20} 卤烷基。

10. 根据权利要求 7 所述的器件，其特征在于， M^2 具有如下的化学式：



其中：

每一个 L' 独立地选自 $-CH_2-$ 和 $-O-$ ；

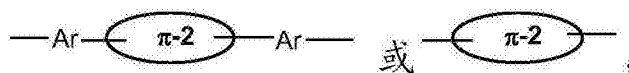
每一个 R 独立地选自 C_{1-40} 烷基、 C_{2-40} 烯基、 C_{2-40} 炔基和 C_{1-40} 卤烷基，其中一个或多个不相邻的 CH_2 基团可以独立地选择性地被 $-O-$ 所替换，条件是 O 原子彼此不直接相连；

每一个 X^1 和 X^2 独立地选自 S、O 和 Se；

每一个 X^3 和 X^4 独立地选自 N、CH 和 CF；以及

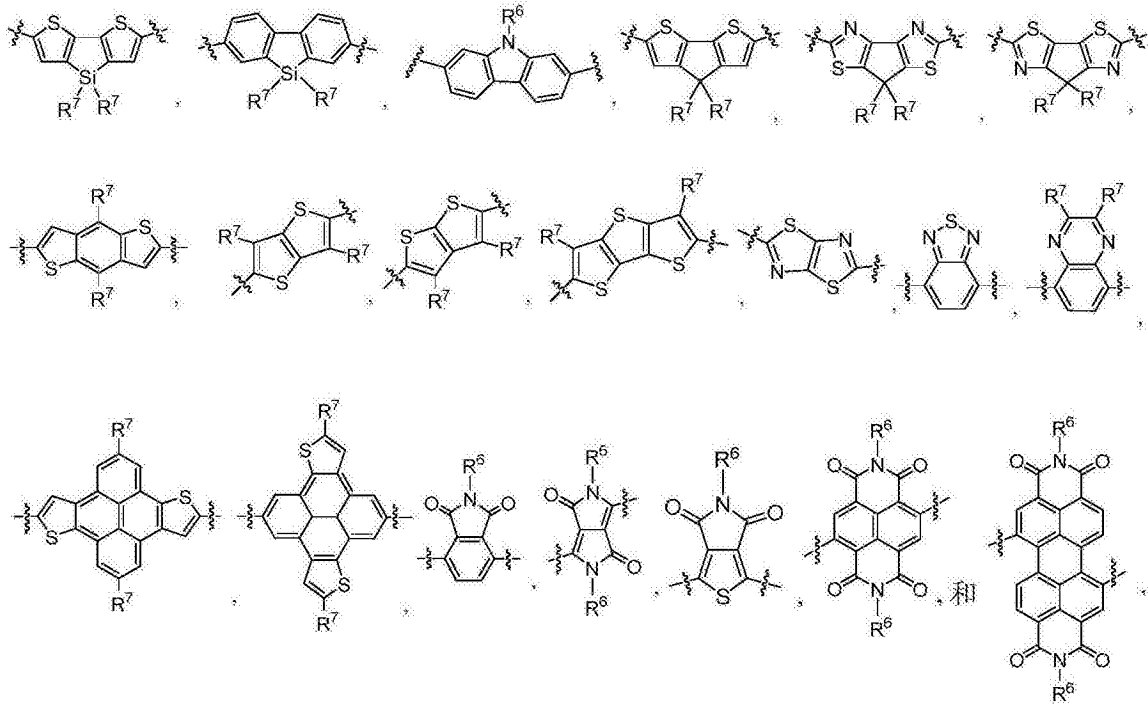
$\pi-2$ 是可选择性地被取代的 C_{8-24} 芳基或 8-24 元杂芳基。

11. 根据权利要求 7 所述的器件，其特征在于， M^2 具有如下的化学式：



其中每一个 Ar 独立地为可选择性地被 1-2 个 R^3 基团取代的噻吩基，其中每一个 R^3 独立地选自卤素、 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 卤烷基、 C_{1-20} 烷氧基和 C_{1-20} 烷硫基；以及

$\pi-2$ 选自：



其中每一个 R^6 独立地为 H、 C_{1-40} 烷基、 C_{1-40} 卤烷基、 $-(CH_2CH_2O)_t-R^e$ 、 $-(CF_2CF_2O)_tR^e$ 、 $-(CH_2CF_2O)_tR^e$ 或 $-(CF_2CH_2O)_tR^e$ ；并且每一个 R^7 独立地为 H、卤素、CN、 C_{1-40} 烷基、 C_{1-40} 烷氧基、 C_{1-40} 烷硫基、 C_{1-40} 卤烷基、 $-(OCH_2CH_2)_tOR^e$ 、 $-(OCF_2CF_2)_tOR^e$ 、 $-(OCH_2CF_2)_tOR^e$ 、 $-(OCF_2CH_2)_tOR^e$ 、 $-(CH_2CH_2O)_t-R^e$ 、 $-(CF_2CF_2O)_tR^e$ 、 $-(CH_2CF_2O)_tR^e$ 或 $-(CF_2CH_2O)_tR^e$ ；其中 t 是 1、2、3、4、5、6、7、8、9 或 10；并且 R^e 是 C_{1-20} 烷基或 C_{1-20} 卤烷基。

12. 根据权利要求 1 所述的器件，其构造为场效应晶体管，其特征在于，所述半导体组件与电介质组件、源极和漏极接触。

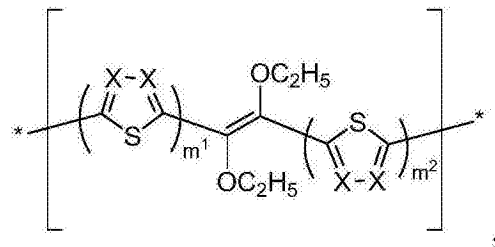
13. 根据权利要求 1 所述的器件，其构造为发光晶体管，其特征在于，所述半导体组件与电介质组件、源极和漏极接触。

14. 根据权利要求 1 所述的器件，其特征在于，所述半导体组件能够表现出 $10^4 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 或更大的电荷载流子迁移率 (μ) 和 / 或 10^3 或更大的电流开关比 ($I_{\text{开}}/I_{\text{关}}$)。

15. 根据权利要求 1 所述的器件，其构造为光电池，其特征在于，所述半导体组件被设置在阳极和阴极之间。

16. 根据权利要求 1 所述的器件，其特征在于，所述半导体组件被设置为单层或包括多层的层压薄片。

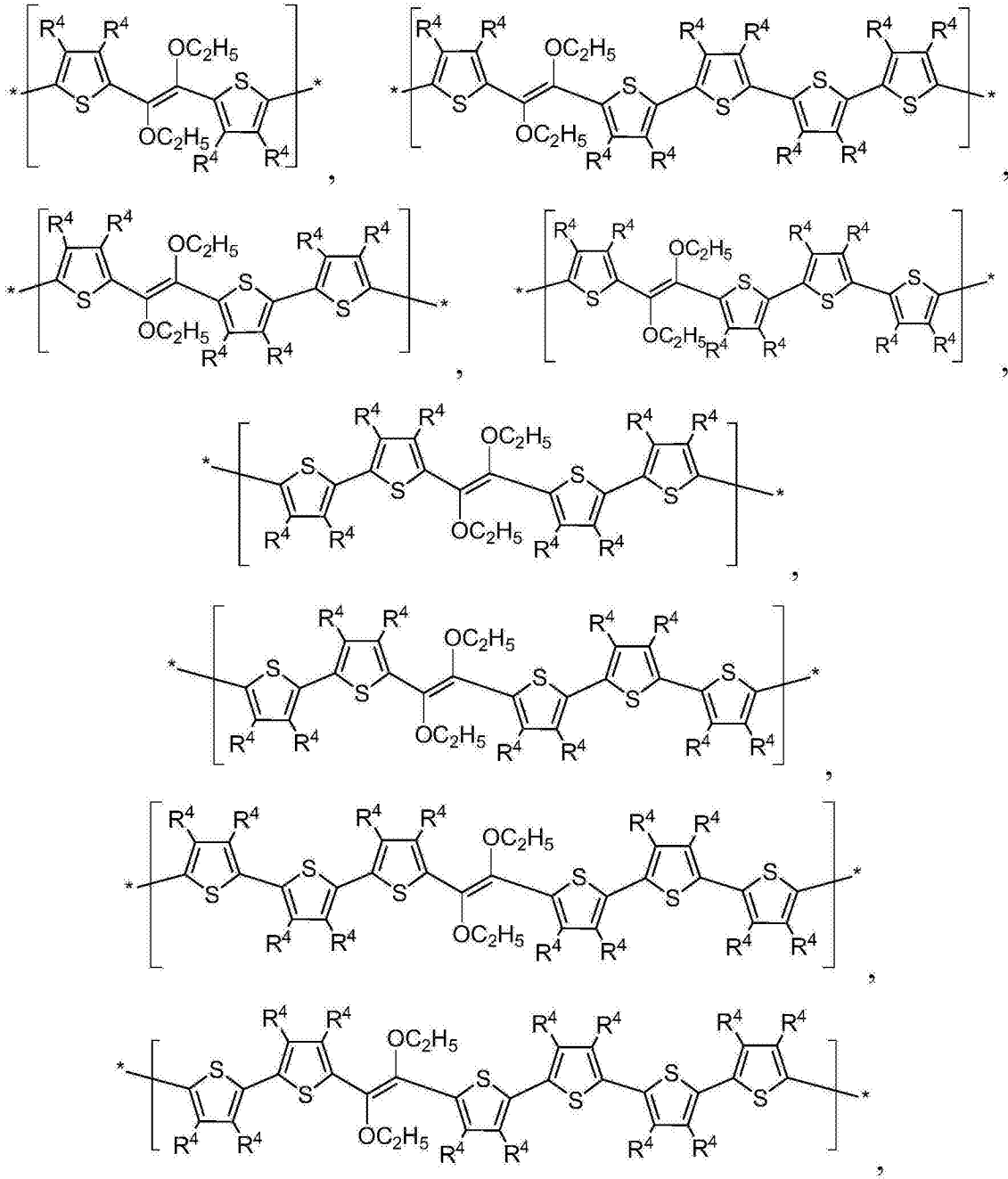
17. 一种包括半导体组件的光学、电子或光电子器件，所述半导体组件包括含有具备如下化学式的重复单元 M^1 的聚合物：

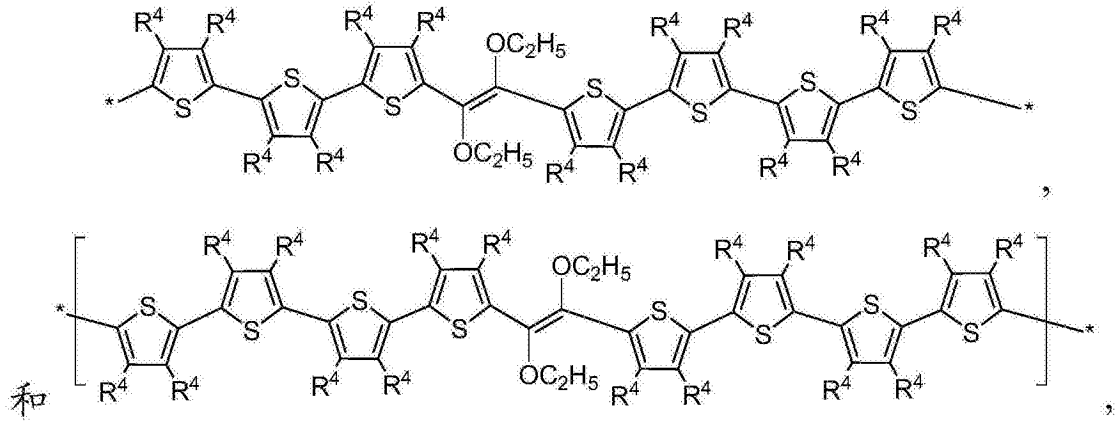


其中：

其中每一个 X 独立地为 N 或 CR⁴; 每一个 R⁴ 独立地选自 H、卤素、C₁₋₂₀ 烷基、C₁₋₂₀ 卤烷基、C₁₋₂₀ 烷氧基和 C₁₋₂₀ 烷硫基; m¹ 和 m² 独立地为 1、2、3 或 4; 且所述聚合物的聚合度在 5-10,000 的范围内。

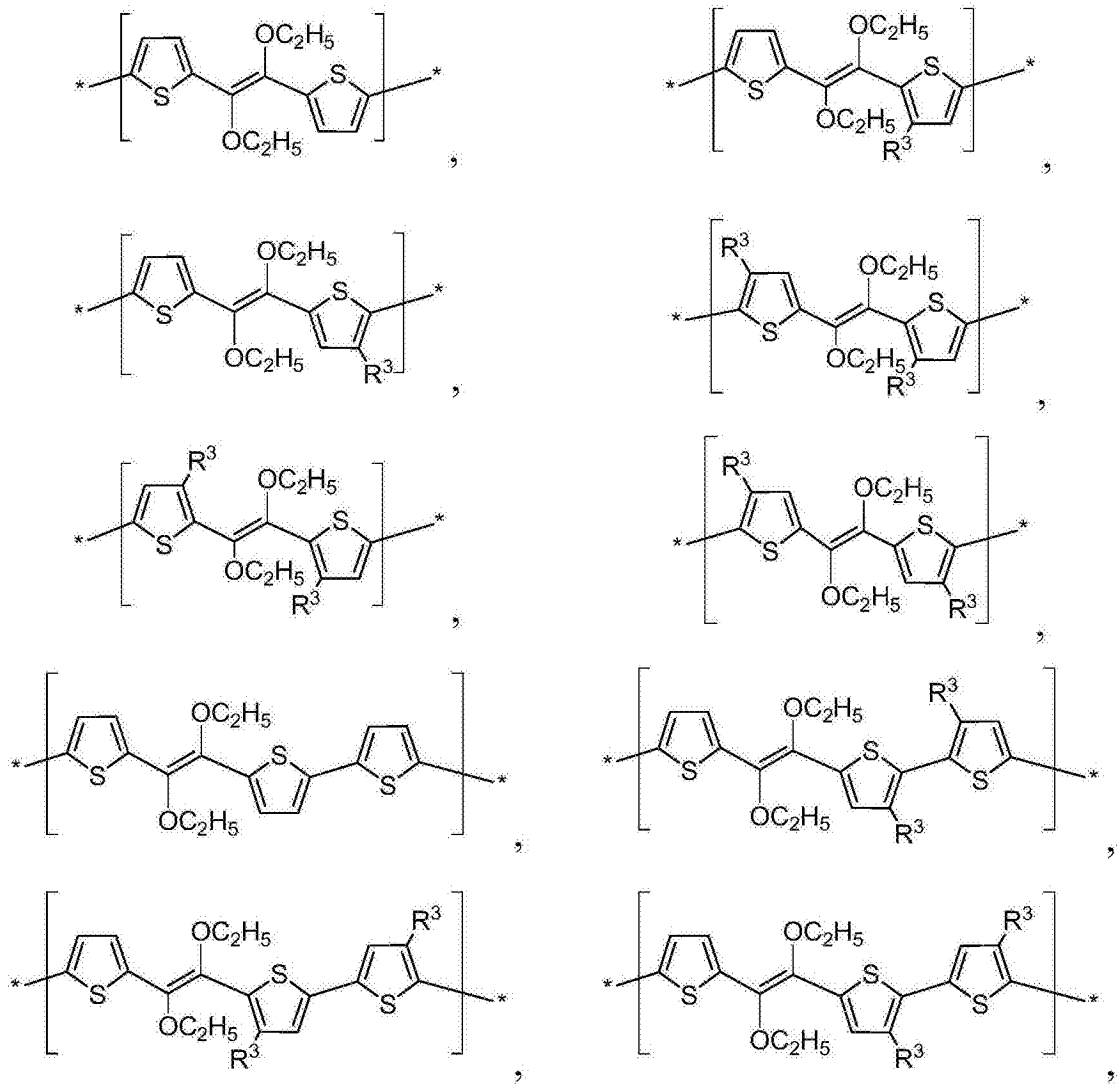
18. 根据权利要求 17 所述的器件, 其特征在于, M¹ 具有如下的化学式:

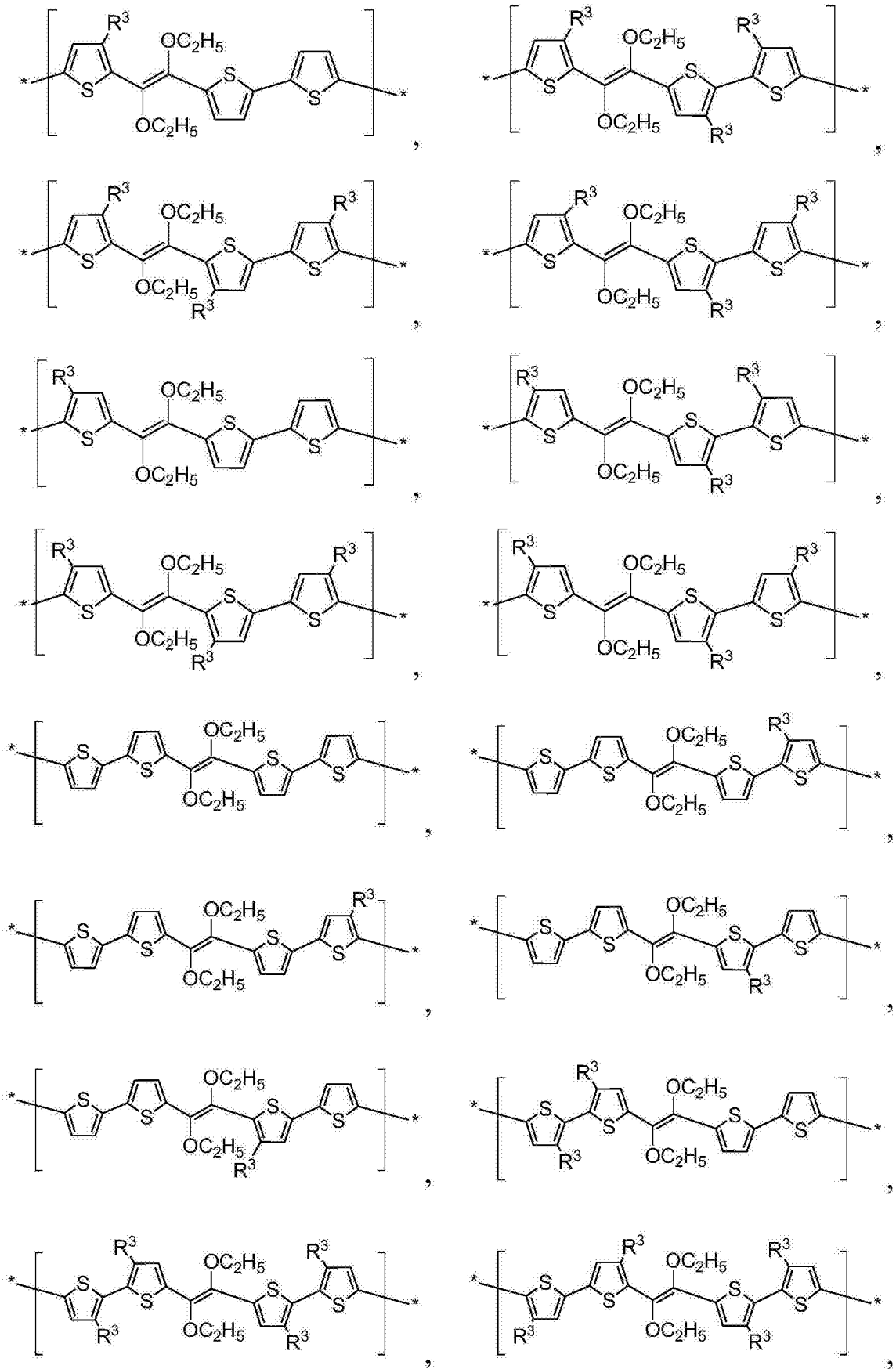


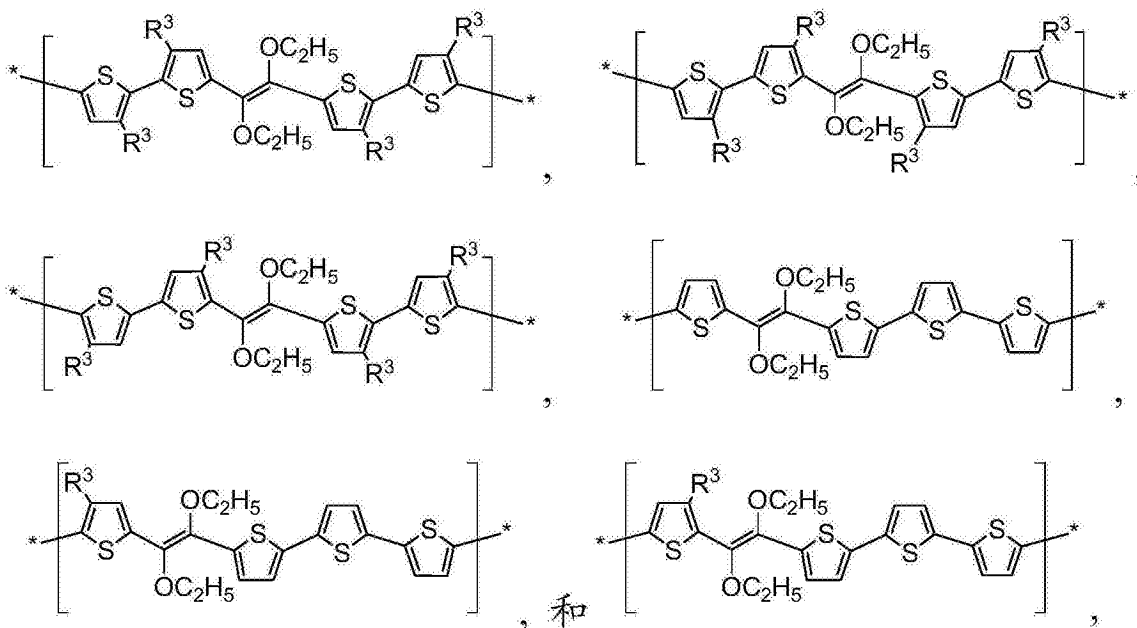


其中 R¹与权利要求 17 中对 R⁴的定义相同。

19. 根据权利要求 17 所述的器件,其特征在于, M¹选自:





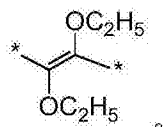


其中每一个 R³ 独立地选自卤素、C₁₋₂₀ 烷基、C₁₋₂₀ 卤烷基、C₁₋₂₀ 烷氧基和 C₁₋₂₀ 烷硫基。

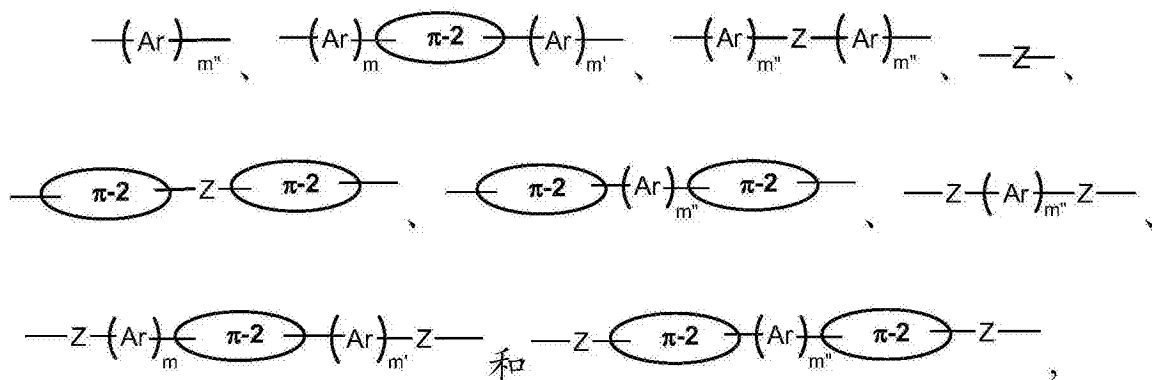
20. 根据权利要求 17-19 中任一项所述的器件, 其特征在于, 所述聚合物是重复单元 M¹ 的均聚物。

21. 根据权利要求 17-19 中任一项所述的器件, 其特征在于, 所述聚合物包括一种或多种除重复单元 M¹ 外的重复单元, 并且所述聚合物选自无规共聚物、交替共聚物、区域规则共聚物和区域无规共聚物。

22. 根据权利要求 21 所述的器件, 其特征在于, 所述聚合物为包含除所述重复单元 M¹ 外的重复单元 M² 的交替共聚物, M² 是不包括如下化学式的重复单元:



23. 根据权利要求 22 所述的器件, 其特征在于, 每一个 M² 独立地选自:



其中:

每一个 π-2 独立地为可选择性被取代的 C₈₋₂₄ 芳基或 8-24 元杂芳基;

每一个 Ar 独立地为可选择性地被 1-6 个 R^d 基团取代的共轭单环部分; 其中:

每一个 R^d 独立地选自: a) 卤素, b) -CN, c) -NO₂, d) -N(R^e)₂, e) 桥氧基, f) -OH, g) =C(R^f)₂, h) -C(O)R^e, i) -C(O)OR^e, j) -C(O)N(R^e)₂, k) -SH, l) -S(O)₂-R^e, m) -

$S(O)_2OR^e, n) - (OCH_2CH_2)_tOR^e, o) - (OCF_2CF_2)_tOR^e, p) - (OCH_2CF_2)_tOR^e, q) - (OCF_2CH_2)_tOR^e, r) - (CH_2CH_2O)_tR^e, s) - (CF_2CF_2O)_tR^e, t) - (CH_2CF_2O)_tR^e, u) - (CF_2CH_2O)_tR^e, v) C_{1-40}$ 烷基, w) C_{2-40} 烯基, x) C_{2-40} 炔基, y) C_{1-40} 烷氧基, z) C_{1-40} 烷硫基, aa) C_{1-40} 卤烷基, ab) $-Y-C_{3-10}$ 环烷基, ac) $-Y-C_{6-14}$ 芳基, ad) $-Y-C_{6-14}$ 卤芳基, ae) $-Y-3-12$ 元环杂烷基, 和 af) $-Y-5-14$ 元杂芳基, 其中所述 C_{1-40} 烷基、 C_{2-40} 烯基、 C_{2-40} 炔基、 C_{1-40} 烷氧基、 C_{1-40} 烷硫基、 C_{1-40} 卤烷基、 C_{3-10} 环烷基、 C_{6-14} 芳基、 C_{6-14} 卤芳基、3-12 元环杂烷基和 5-14 元杂芳基中的每一种均可选择性地被 1-4 个 R^f 基团所取代;

每一个 R^e 独立地选自 H、 C_{1-40} 烷基、 C_{1-40} 卤烷基和 $-Y-C_{6-14}$ 芳基;

每一个 R^f 独立地选自 :a) 卤素, b) $-CN$, c) $-NO_2$, d) 桥氧基, e) $-OH$, f) $-NH_2$, g) $-NH(C_{1-20}$ 烷基), h) $-N(C_{1-20}$ 烷基) $_2$, i) $-N(C_{1-20}$ 烷基) $-C_{6-14}$ 芳基, j) $-N(C_{6-14}$ 芳基) $_2$, k) $-S(O)_wH$, l) $-S(O)_w-C_{1-20}$ 烷基, m) $-S(O)_2OH$, n) $-S(O)_2-OC_{1-20}$ 烷基, o) $-S(O)_2-OC_{6-14}$ 芳基, p) $-CHO$, q) $-C(O)-C_{1-20}$ 烷基, r) $-C(O)-C_{6-14}$ 芳基, s) $-C(O)OH$, t) $-C(O)-OC_{1-20}$ 烷基, u) $-C(O)-OC_{6-14}$ 芳基, v) $-C(O)NH_2$, w) $-C(O)NH-C_{1-20}$ 烷基, x) $-C(O)N(C_{1-20}$ 烷基) $_2$, y) $-C(O)NH-C_{6-14}$ 芳基, z) $-C(O)N(C_{1-20}$ 烷基) $-C_{6-14}$ 芳基, aa) $-C(O)N(C_{6-14}$ 芳基) $_2$, ab) $-C(S)NH_2$, ac) $-C(S)NH-C_{1-20}$ 烷基, ad) $-C(S)N(C_{1-20}$ 烷基) $_2$, ae) $-C(S)N(C_{6-14}$ 芳基) $_2$, af) $-C(S)N(C_{1-20}$ 烷基) $-C_{6-14}$ 芳基, ag) $-C(S)NH-C_{6-14}$ 芳基, ah) $-S(O)_wNH_2$, ai) $-S(O)_wNH(C_{1-20}$ 烷基), aj) $-S(O)_wN(C_{1-20}$ 烷基) $_2$, ak) $-S(O)_wNH(C_{6-14}$ 芳基), al) $-S(O)_wN(C_{1-20}$ 烷基) $-C_{6-14}$ 芳基, am) $-S(O)_wN(C_{6-14}$ 芳基) $_2$, an) $-SiH_3$, ao) $-SiH(C_{1-20}$ 烷基) $_2$, ap) $-SiH_2(C_{1-20}$ 烷基), aq) $-Si(C_{1-20}$ 烷基) $_3$, ar) C_{1-20} 烷基, as) C_{2-20} 烯基, at) C_{2-20} 炔基, au) C_{1-20} 烷氧基, av) C_{1-20} 烷硫基, aw) C_{1-20} 卤烷基, ax) C_{3-10} 环烷基, ay) C_{6-14} 芳基, az) C_{6-14} 卤芳基, ba) 3-12 元环杂烷基, 或 bb) 5-14 元杂芳基;

每一个 Y 独立地选自二价的 C_{1-10} 烷基、二价的 C_{1-10} 卤烷基和共价键; 以及

t 是 1、2、3、4、5、6、7、8、9 或 10;

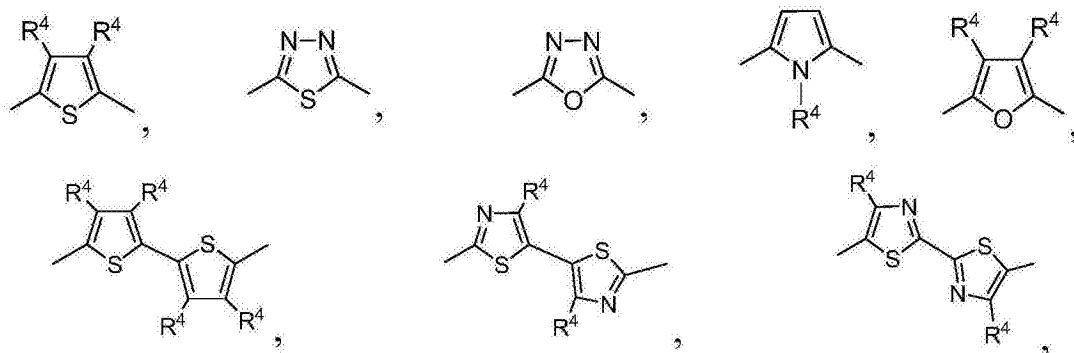
每一个 w 均独立地是 0、1 或 2;

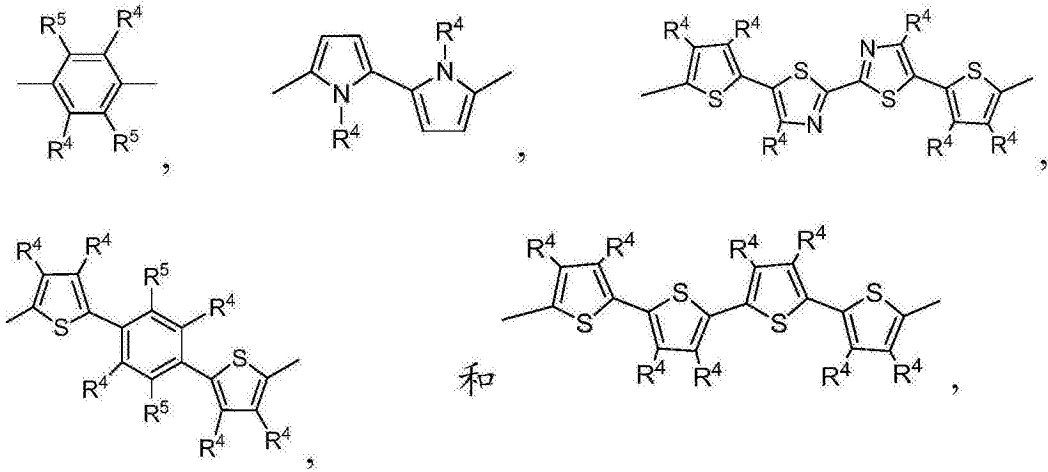
Z 是可选择性地被 1-2 个独立选自卤素和 CN 的基团取代的共轭的直链连接子;

m 和 m' 独立地为 0、1、2、3 或 4; 以及

m" 独立地为 1、2、3 或 4。

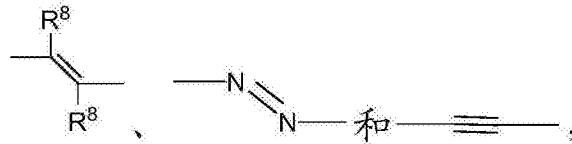
24. 根据权利要求 23 所述的器件, 其特征在于, $(Ar)_m$ 、 $(Ar)_{m'}$ 和 $(Ar)_{m''}$ 选自:





其中每一个 R^4 独立地为 H 或 R^3 ; 并且每一个 R^5 独立地为 H、桥氧基、 $=C(CN)_2$ 或 R^3 , 其中每一个 R^3 独立地选自卤素、 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 卤烷基、 C_{1-20} 烷氧基和 C_{1-20} 烷硫基;

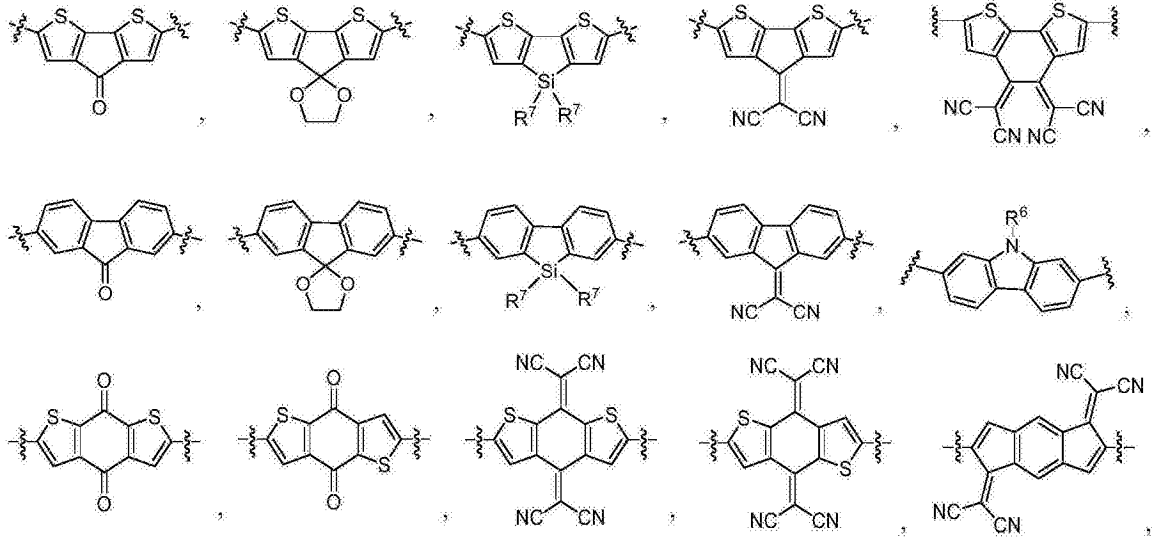
Z 选自:

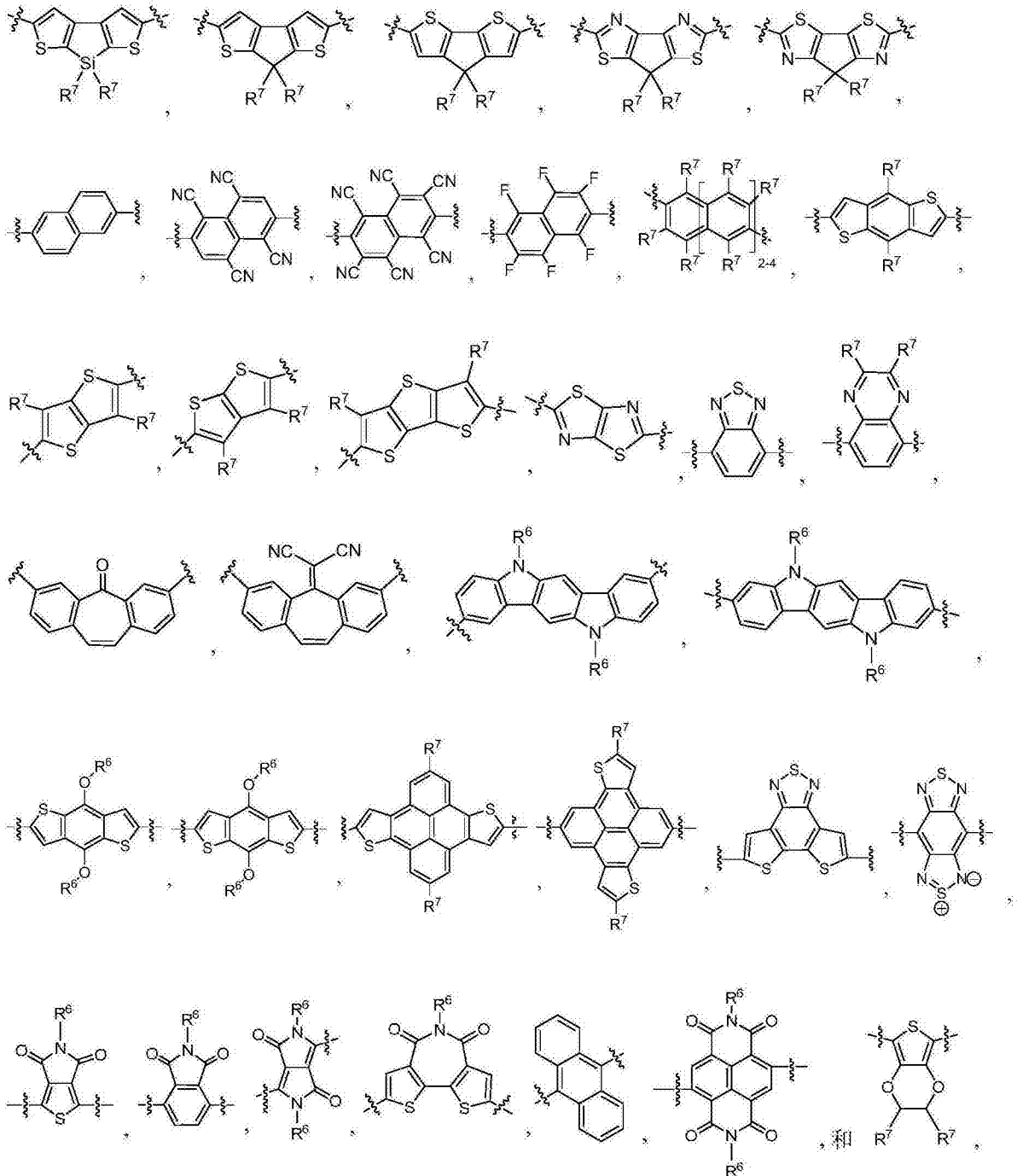


其中:

每一个 R^8 均独立地为 H、卤素或 CN; 且

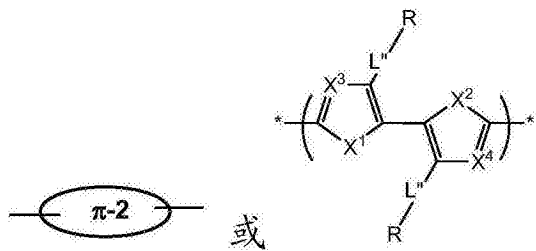
$\pi-2$ 选自:





其中每一个 R^6 独立地为 H、 C_{1-40} 烷基、 C_{1-40} 卤烷基、 $-(CH_2CH_2O)_t-R^e$ 、 $-(CF_2CF_2O)_tR^e$ 、 $-(CH_2CF_2O)_tR^e$ 或 $-(CF_2CH_2O)_tR^e$ ；并且每一个 R^7 独立地为 H、卤素、CN、 C_{1-40} 烷基、 C_{1-40} 烷氧基、 C_{1-40} 烷硫基、 C_{1-40} 卤烷基、 $-(OCH_2CH_2)_tOR^e$ 、 $-(OCF_2CF_2)_tOR^e$ 、 $-(OCH_2CF_2)_tOR^e$ 、 $-(OCF_2CH_2)_tOR^e$ 、 $-(CH_2CH_2O)_t-R^e$ 、 $-(CF_2CF_2O)_tR^e$ 、 $-(CH_2CF_2O)_tR^e$ 或 $-(CF_2CH_2O)_tR^e$ ；其中 t 是 1、2、3、4、5、6、7、8、9 或 10； R^e 是 C_{1-20} 烷基或 C_{1-20} 卤烷基。

25. 根据权利要求 22 所述的器件，其特征在于， M^2 具有如下的化学式：



其中：

每一个 L'' 独立地选自 $-CH_2-$ 和 $-O-$ ；

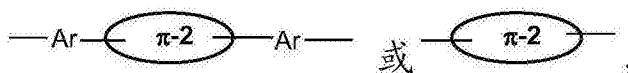
每一个 R 独立地选自 C_{1-40} 烷基、 C_{2-40} 烯基、 C_{2-40} 炔基和 C_{1-40} 卤烷基，其中一个或多个不相邻的 CH_2 基团可以独立地选择性地被 $-O-$ 所替换，条件是 O 原子彼此不直接相连；

每一个 X^1 和 X^2 独立地选自 S, O 和 Se ；

每一个 X^3 和 X^4 独立地选自 N, CH 和 CF ；以及

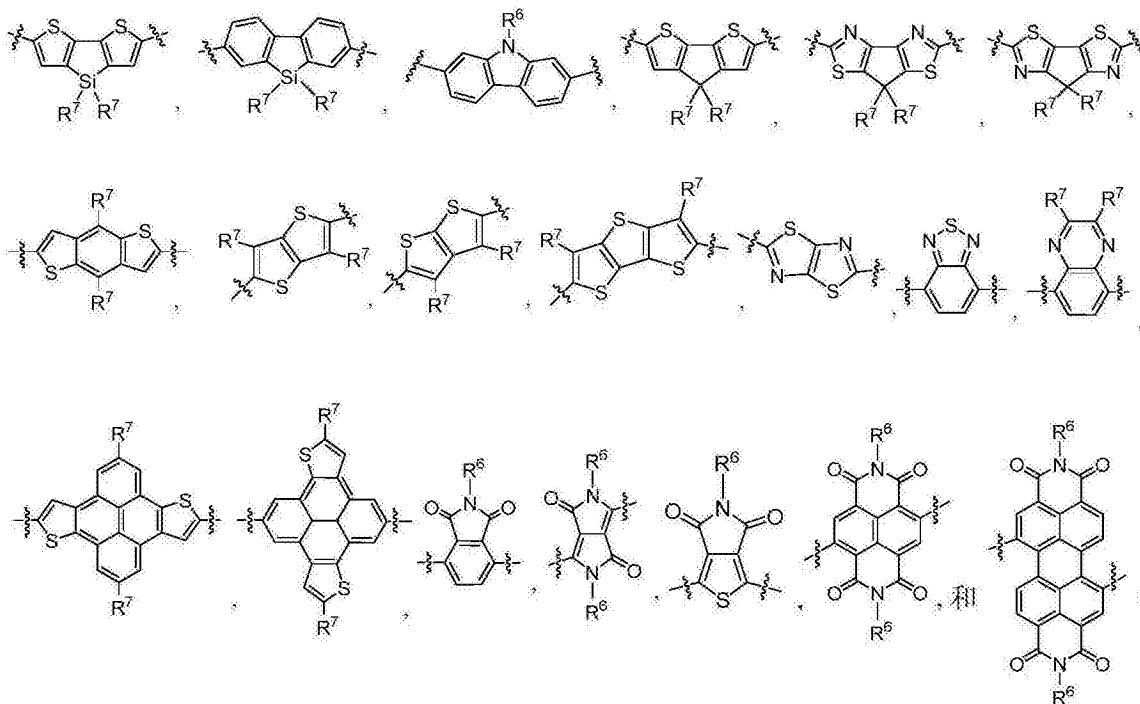
$\pi-2$ 是可选择性地被取代的 C_{8-24} 芳基或 8-24 元杂芳基。

26. 根据权利要求 22 所述的器件，其特征在于， M^2 具有如下的化学式：



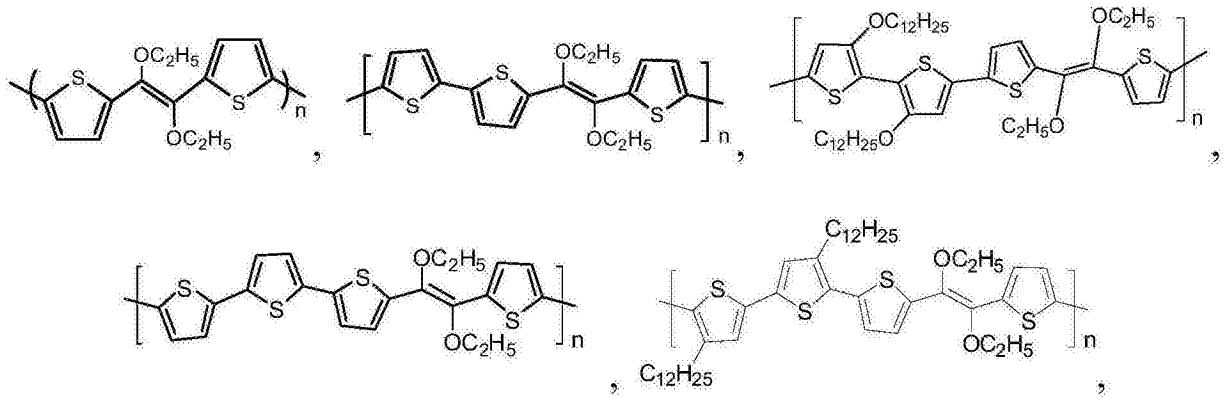
其中每一个 Ar 独立地为可选择性地被 1-2 个 R^3 基团取代的噻吩基，其中每一个 R^3 独立地选自卤素、 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 卤烷基、 C_{1-20} 烷氧基和 C_{1-20} 烷硫基；以及

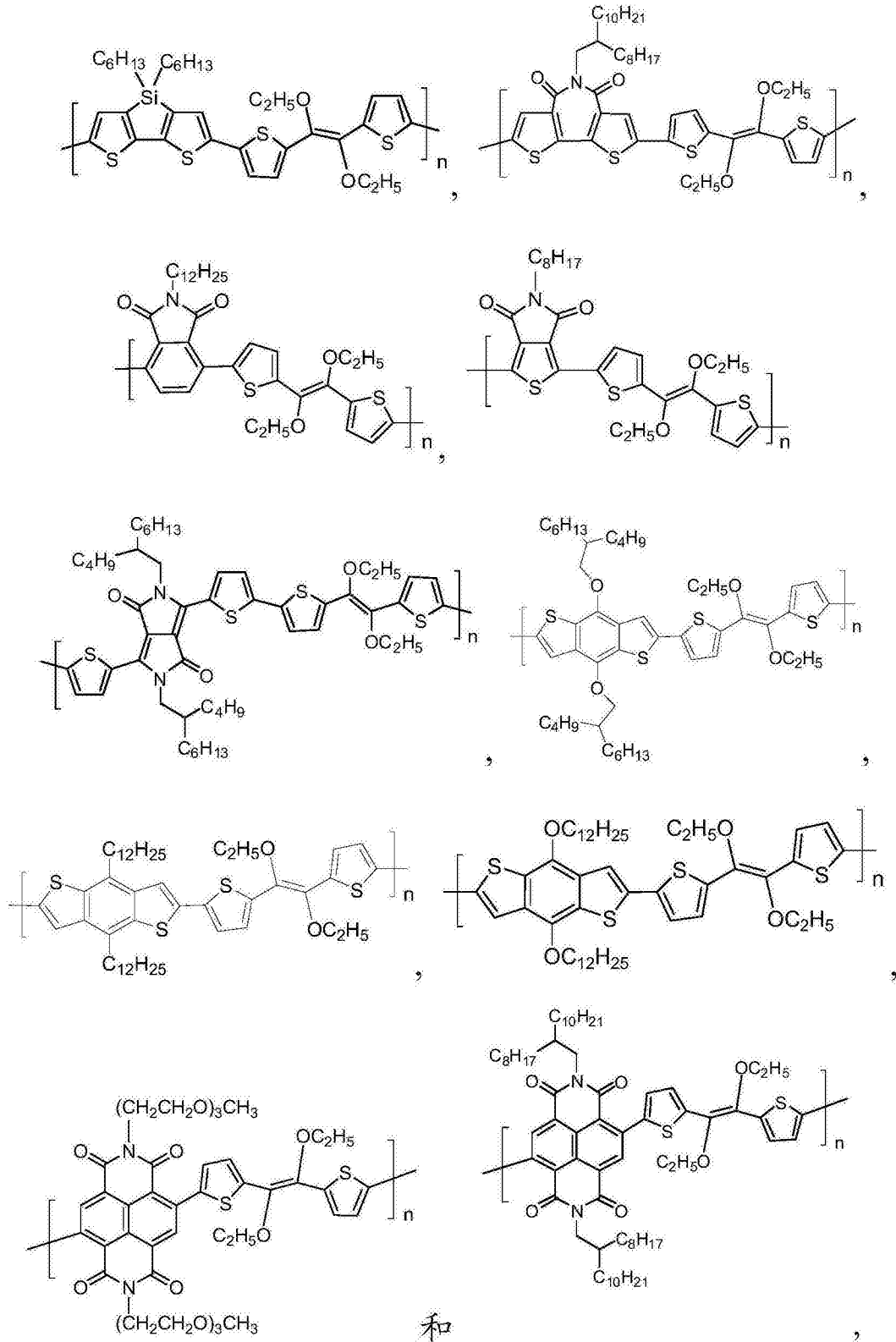
$\pi-2$ 选自：



其中每一个 R^6 独立地为 H, C_{1-40} 烷基、 C_{1-40} 卤烷基、 $-(CH_2CH_2O)_t-R^e$ 、 $-(CF_2CF_2O)_t-R^e$ 、 $-(CH_2CF_2O)_t-R^e$ 或 $-(CF_2CH_2O)_t-R^e$ ；并且每一个 R^7 独立地为 H 、卤素、 CN 、 C_{1-40} 烷基、 C_{1-40} 烷氧基、 C_{1-40} 烷硫基、 C_{1-40} 卤烷基、 $-(OCH_2CH_2)_tOR^e$ 、 $-(OCF_2CF_2)_tOR^e$ 、 $-(OCH_2CF_2)_tOR^e$ 、 $-(OCF_2CH_2)_tOR^e$ 、 $-(CH_2CH_2O)_t-R^e$ 、 $-(CF_2CF_2O)_t-R^e$ 、 $-(CH_2CF_2O)_t-R^e$ 或 $-(CF_2CH_2O)_t-R^e$ ；其中 t 是 1、2、3、4、5、6、7、8、9 或 10；并且 R^e 是 C_{1-20} 烷基或 C_{1-20} 卤烷基。

27. 根据权利要求 17 所述的器件, 其特征在于, 所述半导体组件包括选自如下的聚合物:





30. 根据权利要求 27 所述的器件,其构造为光电池,其特征在于,所述半导体组件被设置在阳极和阴极之间。

共轭聚合物及采用该聚合物的器件

背景技术

[0001] 新一代的光电子器件,如有机光伏(OPV)元件、有机发光晶体管(OLETs)、有机发光二极管(OLEDs)、有机薄膜晶体管(OTFTs)、可印刷电路、电化学电容器和传感器,都是基于以有机半导体作为它们的活性组件而制得。为了实现晶体管/电路操作所需要的高器件效率,例如较大的电荷载流子迁移率(μ),或者对于OLED/OPV操作所必需的高效的激子形成/分裂,需要同时使用p-型和n-型这两种有机半导体材料。此外,这些基于有机半导体的器件应该在环境条件下表现出令人满意的稳定性,并且应该可以以一种成本低廉的方式进行加工处理。例如,一种基准聚合物—区域等规(regioregular)聚(3-己基噻吩)(rr-P3HT),可以提供大约 $0.1\text{cm}^2/\text{Vs}$ 的空穴迁移率以及大约 10^5 或更大的电流调制,与无定形硅接近。对于基于rr-P3HT的OPV器件而言,已经有报道功率转换效率(PCEs)可以高达大约4%。然而,这种令人印象深刻的性能仅可以在严格的器件加工条件下取得。

[0002] 因此,本领域需要有新型有机半导体材料,尤其是能够具有好的电荷输送特性,可调的能量级、加工性能,以及在环境条件下稳定的材料。

发明内容

[0003] 基于上述内容,本发明提供了由包括1,2-二烷氧基乙烯基部分的聚合化合物所制备的有机半导体材料。还提供了使用这些化合物的相关器件、制造这些化合物的相关方法以及这些化合物的用途。本发明的化合物可展现诸如在环境条件下优异的电荷输送特性、化学稳定性、低温可加工性、在常规溶剂中大的溶解度,及加工多样性(例如,通过各种溶液方法)等性质。因此,基于这些材料的有机光伏器件能够表现出出色的性质,例如较大的PCEs、较大的开路电压(V_{oc})、较大的短路电流(J_{sc})以及化学稳定性。此外,例如使用了一种或多种本发明的化合物作为半导体层的薄膜晶体管等场效应器件能够在环境条件下表现出高性能,例如,显示出较大的电荷载流子迁移率、较低的阈值电压和较高的电流开关比中的一种或多种性能。相似地,其它基于有机半导体的器件,如OLET和OLEDs,可使用本文所述的有机半导体材料高效率地制造。

[0004] 本发明还提供了制备这些化合物及半导体材料的方法,以及采用本文公开的化合物及半导体材料的各种组合物、复合物及器件。

[0005] 通过以下的附图、说明、实施例及权利要求,将会更全面地了解本发明的前述内容及其它特征和优点。

附图说明

[0006] 应当理解,下述附图仅用于例示的目的。这些附图无需依比例,其强调的重点一般在于对本发明的原理的示意性说明。这些附图并不是用来以任何方式限制本发明的范围。

[0007] 图1例示了薄膜晶体管的四种不同的结构:底栅极顶接触(a),底栅极底接触(b),顶栅极底接触(c),以及顶栅极顶接触(d);其中的每一种结构均可使用本发明的化合物。

[0008] 图2例示了可采用本发明的一种或多种化合物作为供体和/或受体材料的本体异

质结有机光伏器件（也称为太阳能电池）的具代表性的结构。

[0009] 图 3 例示了可采用本发明的一种或多种化合物作为电子输送和 / 或发射和 / 或空穴输送材料的有机发光器件的代表性结构。

[0010] 图 4 示出了本发明的三种示例性化合物溶于 CHCl_3 后以及作为挤塑薄膜 (cast film) 的具代表性的光吸收谱图。

[0011] 图 5 示出了本发明的三种示例性化合物的具代表性的循环伏安图。条件：0.1M(n-Bu)₄N⁺.PF₆⁻溶于乙腈中；工作电极，铂；对电极，铂丝；参比电极，Ag/AgCl；扫描速度，50mV/s。每一个伏安图均以 Fc/Fc⁺ 的伏安图为基准。

[0012] 图 6 显示了采用了由本发明的化合物制备而成的旋转涂覆薄膜半导体层的示例性有机薄膜晶体管的代表性的电流 - 电压 (I-V) 图。

具体实施方式

[0013] 本发明提供了由包括 1, 2- 二烷氧基乙烯基部分的聚合化合物所制备的有机半导体材料。本发明的化合物可表现出半导体特性，如在场效应器件中的高载流子迁移率及 / 或良好的电流调制特性、在光伏器件中的光吸收 / 电荷分离特性，和 / 或在发光器件中的电荷输送 / 重组 / 发光特性。此外，本发明的化合物可拥有某些加工性优点，如在环境条件下的溶液可加工性和 / 或良好的稳定性（例如，空气稳定性）。本发明的化合物可被用于制备 p- 型或 n- 型半导体材料，这些材料可进一步用于制造各种有机电子制品、结构件和器件，包括场效晶体管、单极电路、补充电路、光伏器件以及发光器件。

[0014] 在本申请全文中，若组合物被描述为具有、含有或包含特定的组分，或若方法被描述为具有、含有，或包含特定的处理步骤，这意味着是本发明的组合物也基本上由所述组分组成，或由这些组分组成，且本发明的方法也基本上由所述处理步骤组成，或由这些步骤组成。

[0015] 在本申请中，若一元件或组件被描述为“被包含在”和 / 或“选自”列出的一组元件或组件，应该理解此元件或组件可为所述元件或组件的任一者，或此元件或组件可选自由所述元件或组件中的两种或更多种所组成的组。另外，应该理解本文所述的组合物、设备，或方法的元件及 / 或特征可以以各种方式组合而不会脱离本文明示或暗示的本发明的精神及范围。

[0016] “包含”、“包括”或“具有”的用词的使用，除特别表示外，一般应理解为开放式且非限制性。

[0017] 除特别说明外，本文中单数的使用是包含复数（且反之亦然）。此外，若在一定量的数值前使用术语“约”，则除特别表示外，意为本发明亦包含此特定的定量数值本身。除非其它指示或暗示外，术语“约”在本文中使用时是指称值 $\pm 10\%$ 的偏差。

[0018] 应该理解，只要本发明仍是可操作的，步骤的顺序或实施某些动作的顺序就并不重要。并且，两个或更多的步骤或动作可能同时进行。

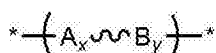
[0019] 在本文中使用时，“聚合化合物”（或“聚合物”）指的是包含多个通过共价化学键连接的一种或多种重复单元分子。在本文中使用时，聚合物中的重复单元必须在所述聚合物中至少重复其自身两次（视其聚合度而定）。聚合物可以以如下通式表示：

[0020]



[0021] 其中, M 是重复单元或单体。聚合度 (n) 的范围可从 2 到大于 10000, 通常范围从 5 到大约 10,000。所述聚合物可仅具有一种重复单元, 也可以具有两种或更多种的不同重复单元。当聚合物仅具有一种重复单元时, 其可被称为均聚物。当聚合物具有两种或更多种的不同重复单元时, 可替代使用术语“共聚物”。所述聚合物可以是线性或支化的。支化聚合物可包括树状聚合物, 如树枝化聚合物、超支化聚合物、刷状聚合物 (亦称为瓶刷状物) 等。除非特别指出, 共聚物中的重复单元的组合体可为头对尾、头对头, 或尾对尾。此外, 除非特别指出, 所述共聚物可为无规共聚物、交替共聚物, 或嵌段共聚物。例如, 以下通式可被用以表示 A 和 B 的共聚物:

[0022]

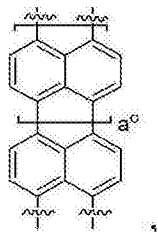


[0023] 此共聚物中具有 x 摩尔份数的 A 和 y 摩尔份数的 B, 其中, 共聚单体 A 和 B 的重复方式可为交替、无规、区域无规 (regiorandom)、区域规则, 或嵌段。

[0024] 在本文中使用时, “环状部分”可包含一个或更多个 (例如, 1-6 个) 的碳环或杂环。此环状部可为环烷基、杂环烷基、芳基, 或杂芳基 (即, 可仅含有饱和键, 或可含有一个或多个不饱和键, 而无论芳香性如何), 每一种均含有例如 3-24 个环原子, 且选择性地可如本文中所述的那样被取代。在环状部是“单环状部”的实施方案中, 所述“单环状部”可含有 3-14 元的、芳香族或非芳香族的碳环或杂环。单环状部可包含例如苯基或 5 元或 6 元的杂芳基, 其中每一种均选择性地可如本文中所述的那样被取代。在所述环状部是“多环状部”的实施方案中, 所述“多环状部”可包含彼此耦合的 (即, 共享一共同的键) 和 / 或经由螺原子或者一个或多个桥原子彼此连接的两个或更多个环。多环状部可含有 8-24 元的、芳香族或非芳香族的碳环或杂环, 如 C₈₋₂₄ 芳基或 8-24 元的杂芳基, 其中每一种可选择性地如本文中所述的那样被取代。

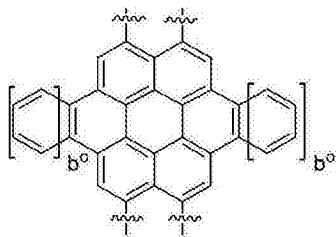
[0025] 在本文中使用时, “稠环”或“稠环部分”指的是具有至少两个环的多环状的环系统, 其中所述环的至少一个环是芳香环, 并且这种芳香环 (碳环或杂环) 与至少一个其他的环 (可以是芳香环或非芳香环, 以及碳环或杂环) 具有共同的键。这些多环状的环系统可以高度 π -共轭的, 并可以包括多环芳香烃, 例如具有如下化学式的萘嵌苯 (rylenes) (或其含一个或多个杂原子的类似物):

[0026]



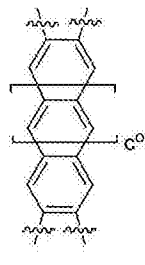
[0027] 其中 a° 可以是在 0-3 范围内的整数; 具有如下化学式的六苯并苯 (或其含有一或多个杂原子的类似物):

[0028]



[0029] 其中 b^0 可以是在 0-3 范围内的整数；具有如下化学式的线性并苯（或其含有一个或多个杂原子的类似物）：

[0030]



[0031] 其中 c^0 可以是在 0-4 范围内的整数。所述稠环部分可选择性地如本文中所述的那样被取代。

[0032] 在本文中使用时，“卤基”或“卤素”指氟、氯、溴，和碘。

[0033] 在本文中使用时，“桥氧基”是指双键键合的氧（即，=O）。

[0034] 在本文中使用时，“烷基”是指直链或支化的饱和烃基。烷基的例子包括甲基（Me）、乙基（Et）、丙基（例如，正丙基及异丙基）、丁基（例如，正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基）、戊基（例如，正戊基、异戊基、新戊基）、己基等。在各种实施方案中，烷基可具有 1 至 40 个碳原子（即， C_{1-40} 烷基），例如，1-20 个碳原子（即， C_{1-20} 烷基）。在某些实施方案中，烷基可具有 1 至 6 个碳原子，且可称为“低级烷基”。低级烷基的例子包括甲基、乙基、丙基（例如，正丙基和异丙基），及丁基基团（例如，正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基）。在某些实施方案中，烷基可如本文所述的那样被取代。烷基一般是不以另一烷基、烯基或炔基取代的。

[0035] 在本文中使用时，“卤烷基”指具有一个或多个卤素取代基的烷基。在各种实施方案中，卤烷基可具有 1 至 40 个碳原子（即， C_{1-40} 卤烷基），例如，1 至 20 个碳原子（即， C_{1-20} 卤烷基）。卤烷基的例子包括 CF_3 、 C_2F_5 、 CHF_2 、 CH_2F 、 CCl_3 、 $CHCl_2$ 、 CH_2Cl 、 C_2Cl_5 等。全卤烷基，即其中所有氢原子均替换为卤素原子的烷基（例如， CF_3 和 C_2F_5 ），是包含在“卤烷基”的定义内的。例如， C_{1-40} 卤烷基可具有化学式 $-C_sH_{2s+1-t}X^0_t$ ，其中，每一个 X^0 是 F、Cl、Br 或 I， s 是 1-40 范围的整数，且 t 是 1-81 范围的整数，但前提是 t 小于或等于 $2s+1$ 。非全卤烷基的卤烷基可如本文中所述那样被取代。

[0036] 在本文中使用时，“烷氧基”是指 -O- 烷基基团。烷氧基的例子包括但不限于甲氧基、乙氧基、丙氧基（例如，正丙氧基和异丙氧基）、叔丁氧基、戊氧基、己氧基等。-O- 烷基中的烷基可如本文中所述那样被取代。例如，-O- 卤烷基基团被认为是位于本文中使用的“烷氧基”的定义之内。

[0037] 在本文中使用时，“烷硫基”是指 -S- 烷基基团（其在某些情况下可以表示为 $-S(O)_w-$ 烷基，其中， w 是 0）。烷硫基的例子包括但不限于甲硫基、乙硫基、丙硫基（例如，正丙硫基和异丙硫基）、叔丁硫基、戊硫基、己硫基等。-S- 烷基中的烷基可如本文中所述那样被取

代。

[0038] 在本文中使用时,“芳烷基”是指-烷基-芳基基团,其中,芳烷基通过烷基与限定的化学结构共价连接。芳烷基包含在 $-Y-C_{6-14}$ 芳基的定义内,其中,Y被定义为可选择性地如本文所描述的那样被取代的二价烷基。芳烷基的例子是苯甲基($-CH_2-C_6H_5$)。芳烷基选择性地可被取代,即,芳基和/或烷基可如本文中所述那样被取代。

[0039] 在本文中使用时,“烯基”是指具有一个或多个碳-碳双键的直链或支化的烃基。烯基的例子包含乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、丁二烯基戊二烯基己二烯基等。所述一个或多个碳-碳双键可在内部(如2-丁烯)或终端(如1-丁烯)。在各种实施方案中,烯基可具有2至40个碳原子(即, C_{2-40} 烯基),例如,2至20个碳原子(即, C_{2-20} 烯基)。在某些实施方案中,烯基可如本文中所述那样被取代。烯基一般不以另一烯基、烷基或炔基取代。

[0040] 在本文中使用时,“炔基”是指具有一个或多个碳-碳三键的直链或支化的烃基。炔基的例子包含乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基等。所述一个或多个碳-碳三键可在内部(如2-丁炔)或终端(如1-丁炔)。在各种实施方案中,炔基可具有2至40个碳原子(即, C_{2-40} 炔基),例如,2至20个碳原子(即, C_{2-20} 炔基)。在某些实施方案中,炔基可如本文中所述那样被取代。炔基一般不以另一炔基、烷基,或烯基取代。

[0041] 在本文中使用时,“环烷基”是指非芳香性的碳环基团,包括环化的烷基、烯基,及炔基。在各种实施方案中,环烷基可具有3至24个碳原子,例如,3至20个碳原子(例如, C_{3-14} 环烷基)。环烷基可为单环(例如,环己基)或多环(例如,含有稠合、桥接和/或螺环系),其中,碳原子位于此环系统的内或外。环烷基的任何适合的环位可与限定的化学结构共价连接。环烷基的例子包含环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环戊烯基、环己烯基、环己二烯基、环庚三烯基、降冰片基、降蒎基(norpinyl)、降莰基(norcaryl)、金刚烷基和螺[4.5]癸基,以及其同系物、异构体等。在某些实施方案中,环烷基可如本文中所述那样被取代。

[0042] 在本文中使用时,“杂原子”是指非碳或氢的任何元素的原子,包括例如氮、氧、硅、硫、磷和硒。

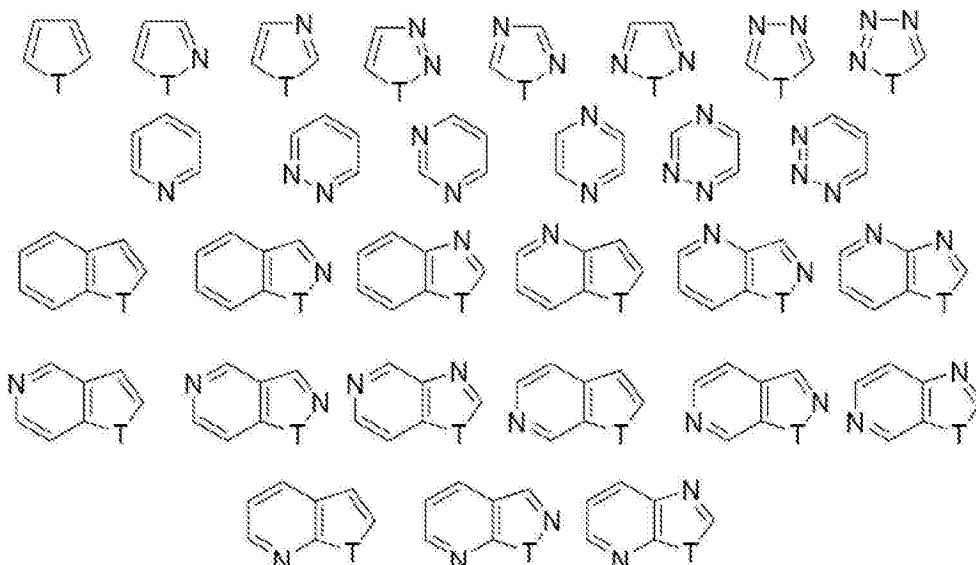
[0043] 在本文中使用时,“环杂烷基”是指含有至少一个选自O、S、Se、N、P和Si(例如,O、S和N)的环杂原子、且选择性地含有一或多个双键或三键的非芳香性环烷基。环杂烷基可具有3至24个环原子,例如,3至20个环原子(例如,3-14元的环杂烷基)。环杂烷基环中的一个或多个N、P、S或Se原子(例如,N或S)可被氧化(例如,吗啉N-氧化物、硫代吗啉S-氧化物、硫代吗啉S,S-二氧化物)。在某些实施方案中,环杂烷基的氮或磷原子可包含取代基,例如氢原子、烷基或如本文中所述的其它取代基。环杂烷基也可含有一或多个氧基,如氧哌啶基、氧恶唑烷基、二氧(1H,3H)-咪唑基、氧-2(1H)-吡啶基等。环杂烷基的例子包含例如吗啉基、硫代吗啉基、吡喃基、咪唑烷基、咪唑啉基、恶唑烷基、吡唑烷基、吡唑啉基、吡咯烷基、吡咯啉基、四氢呋喃基、四氢苯硫基、哌啶基、哌嗪基等。在某些实施方案中,环杂烷基可如本文中所述那样被取代。

[0044] 在本文中使用时,“芳基”是指芳香族单环状的烃环系统或多环状的环系统,所述多环状的环系统中,两个或更多个芳香族烃环被稠合在一起(即,具有一共同的键),或至少一个芳香族单环状的烃环与一个或多个环烷基环和/或环杂烷基环稠合。芳基在其环系

统中具有 6 至 24 个碳原子 (例如, C_{6-20} 芳基), 其可包括多个稠环。在某些实施方案中, 多环状的芳基可具有 8 至 24 个碳原子。芳基的任何适合的环位可与限定的化学结构共价连接。仅具有芳香族碳环状的环的芳基的例子包括苯基、1-萘基 (二环)、2-萘基 (二环)、蒽基 (三环)、菲基 (三环)、并五苯基 (五环) 等。其中至少一个芳香族碳环状的环与一个或多个环烷基环和 / 或环杂烷基环稠合的多环状的环系统的例子包括例如环戊烷的苯并衍生物 (即, 茚满基, 其为 5, 6- 二环的环烷基 / 芳香族环系统)、环己烷的苯并衍生物 (即, 四氢萘基, 其为 6, 6- 二环状的环烷基 / 芳香族环系统)、咪唑啉的苯并衍生物 (即, 苯并咪唑啉基, 其为 5, 6- 二环状的环杂烷基 / 芳香族环系统), 及吡喃的苯并衍生物 (即, 苯并吡喃基, 其为 6, 6- 二环状的环杂烷基 / 芳香族环系统)。芳基的其它例子包括苯并二恶烷基、苯并二氧杂环戊烯基 (benzodioxolyl)、苯并二氢吡喃基、二氢吡啶基等。在某些实施方案中, 芳基可如本文中所述那样被取代。在某些实施方案中, 芳基可具有一或多个卤素取代基, 且可被称为“卤芳基”。全卤芳基, 即其中所有氢原子均替代为卤素原子的芳基 (例如, $-C_6F_5$), 是包含于“卤芳基”的定义内的。在某些实施方案中, 芳基是以另一芳基取代的, 且可称为二芳基。二芳基中的每一个芳基可如本文中所公开的那样被取代。

[0045] 在本文中使用时, “杂芳基”是指含有至少一个选自氧 (O)、氮 (N)、硫 (S)、硅 (Si) 和硒 (Se) 的环杂原子的芳香族单环状的环系统, 或其中存在的环中至少一个是芳香族、且含有至少一个环杂原子的多环状的环系统。多环状杂芳基包含那些具有两个或更多个稠合在一起的杂芳基环的基团, 以及那些具有至少一个与一个或多个芳香族碳环状的环、非芳香族碳环状的环, 和 / 或非芳香族的环杂烷基环稠合的单环状杂芳基环的基团。杂芳基整体可具有例如 5 至 24 个环原子, 且含有 1-5 个环杂原子 (即, 5-20 元的杂芳基)。杂芳基可在任何能得到稳定结构的杂原子或碳原子处与限定的化学结构连接。一般地, 杂芳基环不含有 O-O、S-S 或 S-O 键。但是, 在杂芳基中的一个或多个 N 或 S 原子可被氧化 (例如, 吡啶 N-氧化物、噻吩 S-氧化物、噻吩 S, S- 二氧化物)。杂芳基的例子包括, 例如, 如下所示的 5 元或 6 元的单环状环系统及 5-6 二环状的环系统:

[0046]



[0047] 其中, T 是 O、S、NH、N- 烷基、N- 芳基、N- (芳烷基) (例如, N- 苯甲基)、 SiH_2 、 SiH (烷基)、 Si (烷基)₂、 SiH (芳烷基)、 Si (芳烷基)₂, 或 Si (烷基) (芳烷基)。这样的杂芳基环

的例子包括吡咯基、呋喃基、噻吩基、吡啶基、嘧啶基、哒嗪基、吡嗪基、三唑基、四唑基、吡唑基、咪唑基、异噻唑基、噻唑基、噻二唑基、异恶唑基、恶唑基、恶二唑基、吡啶基、异吡啶基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、喹啉基、2-甲基喹啉基、异喹啉基、喹恶啉基、喹唑啉基、苯并三唑基、苯并咪唑基、苯并噻唑基、苯并异噻唑基、苯并异恶唑基、苯并恶二唑基、苯并恶唑基、噌啉基、1H-吡啶基、2H-吡啶基、吡啶基、异苯并呋喃基、萘啶基、酞嗪基、喋啶基、嘌呤基、恶唑并吡啶基、噻唑并吡啶基、咪唑并吡啶基、呋喃并吡啶基、噻吩并吡啶基、吡啶并嘧啶基、吡啶并吡嗪基、吡啶并哒嗪基、噻吩并噻唑基、噻吩并恶唑基、噻吩并咪唑基等。杂芳基的进一步例子包括 4, 5, 6, 7-四氢吡啶基、四氢喹啉基、苯并噻吩并吡啶基、苯并呋喃吡啶基等。在某些实施方案中,杂芳基可如本文中所述的那样被取代。

[0048] 本发明的化合物可含有本文中定义的“二价基团”作为能与两个其它部分形成共价键的连接基团。例如,本发明的化合物可包含二价的 C_{1-20} 烷基(例如,甲撑基)、二价的 C_{2-20} 烯基(例如,二价乙烯基)、二价的 C_{2-20} 炔基(例如,二价乙炔基)、二价的 C_{6-14} 芳基(例如,二价苯基);二价的 3-14 元的环杂烷基(例如,二价吡咯烷基),和 / 或二价 5-14 元的杂芳基(例如,二价噻吩基)。一般地,若在一化学基团(例如, -Ar-) 的前后分别包含一个键,那么该基团将被理解为是二价的。

[0049] 反映所有常规种类的取代基的数百种最常见的取代基的供电子或吸电子的性质已被确定、量化及公开。供电子及吸电子性质的最普遍量化是以哈密特 (Hammett) σ 值表示的。氢哈密特 σ 值为 0, 而其它取代基具有与其吸电子或供电子特性直接相关地正或负增加的哈密特 σ 值。具有负哈密特 σ 值的取代基被认为是供电子的, 而具有正哈密特 σ 值者被认为是吸电子的。见 Lange's Handbook of Chemistry (兰氏化学手册), 第 12 版, McGraw Hill (麦格劳-希尔出版公司), 1979, 表 3-12, 第 3-134 至 3-138 页, 其中列示了大量的常见取代基的哈密特 σ 值, 该书通过引用并入本文。

[0050] 应该理解, 术语“接受电子的基团”在本文中可与“电子受体”及“吸电子基”同义使用。特别地, “吸电子基”(“EWG”)或“接受电子的基团”或“电子受体”是指一种官能团, 与占据分子中的相同位置的氢原子相比, 这种官能团更能将电子拉向自己。吸电子基的例子包括但不限于卤素或卤基(例如, F, Cl, Br, I)、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NC}$ 、 $-\text{S}(\text{R}^0)_2^+$ 、 $-\text{N}(\text{R}^0)_3^+$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}^0$ 、 $-\text{SO}_3\text{R}^0$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHR}^0$ 、 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^0)_2$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COR}^0$ 、 $-\text{COOR}^0$ 、 $-\text{CONHR}^0$ 、 $-\text{CON}(\text{R}^0)_2$ 、 C_{1-40} 卤烷基、 C_{6-14} 芳基, 及 5-14 元的缺电子杂芳基; 其中, R^0 是 C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 烯基、 C_{2-20} 炔基、 C_{1-20} 卤烷基、 C_{1-20} 烷氧基、 C_{6-14} 芳基、 C_{3-14} 环烷基、3-14 元的环杂烷基, 及 5-14 元的杂芳基, 其每一种基团选择性地可如本文中所述那样被取代。例如, C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 烯基、 C_{2-20} 炔基、 C_{1-20} 卤烷基、 C_{1-20} 烷氧基、 C_{6-14} 芳基、 C_{3-14} 环烷基、3-14 元的环杂烷基和 5-14 元的杂芳基之中的每一种均选择性地可以以 1-5 个小的吸电子基取代, 所述小的吸电子基诸如 F, Cl, Br, $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NC}$ 、 $-\text{S}(\text{R}^0)_2^+$ 、 $-\text{N}(\text{R}^0)_3^+$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}^0$ 、 $-\text{SO}_3\text{R}^0$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHR}^0$ 、 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^0)_2$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COR}^0$ 、 $-\text{COOR}^0$ 、 $-\text{CONHR}^0$ 和 $-\text{CON}(\text{R}^0)_2$ 。

[0051] 应该理解, “供电子基”一词在本文中可与“电子供体”同义使用。特别地, “供电子基”或“电子供体”是指一种官能团, 与占据分子中的相同位置的氢原子相比, 这种官能团更能向相邻原子贡献电子。供电子基的例子包括 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}^0$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}^0$ 、 $-\text{N}(\text{R}^0)_2$, 及 5-14 元的富电子的杂芳基, 其中, R^0 是 C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 烯基、 C_{2-20} 炔基、 C_{6-14} 芳基, 或 C_{3-14} 环烷基。

[0052] 各种未被取代的杂芳基可被描述为富电子(或 π -过量)或缺电子(或 π -不

足)的。这种分类基于与苯的碳原子相比每一个环原子上的平均电子密度。富电子系统的例子包括具有一个杂原子的 5 元杂芳基,如呋喃、吡咯及噻吩;及其相应的苯并稠合物,如苯并呋喃、苯并吡咯及苯并噻吩。缺电子系统的例子包括具有一个或多个杂原子的 6 元杂芳基,如吡啶、吡嗪、哒嗪及嘧啶;及其相应的苯并稠合物,如喹啉、异喹啉、喹恶啉、噌啉、酞嗪、茶啶、喹唑啉、菲啶、吡啶和嘌呤。混合的杂芳香族环可根据该环内的一个或多个杂原子的类型、数量及位置而归属于某一类。见 Katritzky, A. R 及 Lagowski, J. M. 所著, *Heterocyclic Chemistry* (杂环化学) (John Wiley & Sons (约翰威立出版社), 纽约, 1960)。

[0053] 在本说明书的不同位置中,取代基是以组或以范围公开。这特别地意指该描述包含这样的组或范围中的每个成员和这些成员的每一个独立的小组合。例如,术语“C₁₋₆烷基”特别地意指独立地公开了 C₁、C₂、C₃、C₄、C₅、C₆、C₁₋₆、C₁₋₅、C₁₋₄、C₁₋₃、C₁₋₂、C₂₋₆、C₂₋₅、C₂₋₄、C₂₋₃、C₃₋₆、C₃₋₅、C₃₋₄、C₄₋₆、C₄₋₅和 C₅₋₆烷基。作为其它例子,0-40 范围的整数特别地意指独立地公开了 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31、32、33、34、35、36、37、38、39 和 40,且 1-20 范围的整数特别地意指独立地公开了 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19 和 20。另外的例子包括:表述“选择性地以 1-5 个取代基取代”特别地意指独立地公开了可含有 0、1、2、3、4、5、0-5、0-4、0-3、0-2、0-1、1-5、1-4、1-3、1-2、2-5、2-4、2-3、3-5、3-4 和 4-5 个取代基的化学基团。

[0054] 本文中所述的化合物可含有不对称原子(也称为手性中心),部分所述化合物可含有两个或更多个不对称原子或中心,其可因此产生光学异构体(镜像异构体)及非镜像异构体(几何异构体)。本发明包含这样的光学异构体及非镜像异构体,包括其分别经拆分的纯镜像异构体或纯非镜像异构体(例如,(+)或(-)立体异构体)及它们的外消旋混合物;以及所述镜像异构体及非镜像异构体的其它混合物。在某些实施方案中,光学异构体可通过本领域普通技术人员所熟知的标准程序,以富镜像异构体或纯镜像异构体的形式获得,所述标准程序包括例如手性分离、形成非镜像异构体的盐,动力学拆分和不对称合成。本发明还包含含有烯基部分的化合物(例如,烯、偶氮和亚胺)的顺反异构体。还应该理解的是,本发明的化合物包含纯净物形式的所有可能的区域异构体(regioisomer)及它们的混合物。在某些实施方案中,这些化合物的制备可包含:使用本领域普通技术人员所熟知的标准分离程序,例如通过使用管柱色谱法、薄膜色谱术、模拟移动床色谱法以及高性能液相色谱法中的一种或多种方法,分离这些异构体。但是,区域异构体的混合物可如本文中所述的那样和/或如本领域普通技术人员所熟知的那样,类似地用于本发明的每一种单独的区域异构体的用途。

[0055] 特别地,认为除有特别说明以外,一种区域异构体的描述包含任何其它的区域异构体和任何的区域异构体混合物。

[0056] 在本文中使用时,“离去基团”(“LG”)是指可因例如取代或消去反应而作为一稳定物质被替换的带电或不带电的原子(或原子组成的基团)。离去基团的例子包括但不限于卤素(例如,Cl、Br、I)、叠氮化物(N₃)、硫代氰酸酯(SCN)、硝基(NO₂)、氰酸酯(CN)、水(H₂O)、氨(NH₃)和磺酸酯基团(例如,OSO₂-R,其中,R可为C₁₋₁₀烷基或C₆₋₁₄芳基,每种均可选择性地以 1-4 个独立地选自 C₁₋₁₀烷基和吸电子基的基团取代),如甲苯磺酸酯(甲苯磺

酸酯, OTs)、甲磺酸酯(甲烷磺酸盐, OMs)、对溴苯磺酸酯(p-溴苯磺酸酯, OBs)、对硝基苯磺酸酯(nosylate)(4-硝基苯磺酸酯, ONs)和三氟甲磺酸酯(三氟甲烷磺酸酯, OTf)。

[0057] 在本文中使用时,“p-型半导体材料”或“p-型半导体”是指一具有空穴作为主要的载流子或荷电粒子的半导体材料。在某些实施方案中,当p-型半导体材料沉积于基材上时,其可提供超过约 $10^5 \text{cm}^2/\text{Vs}$ 的空穴迁移率。在场效应器件的情况下,p-型半导体还可展现大于约10的电流开关比。

[0058] 在本文中使用时,“n-型半导体材料”或“n-型半导体”是指具有电子作为主要的载流子或荷电粒子的半导体材料。在某些实施方案中,当n-型半导体材料被沉积于基材上时,其可提供超过约 $10^5 \text{cm}^2/\text{Vs}$ 的电子迁移率。在场效应器件的情况下,n-型半导体还展现大于约10的电流开关比。

[0059] 在本文中使用时,“迁移率”是指表示荷电粒子—例如,p-型半导体材料的空穴(或正电荷单元)和n-型半导体材料的电子—在电场的影响下移动通过此材料的速率的量。该参数取决于器件的架构,可使用场效应器件或空间-电荷限流测量法来测量。

[0060] 在本文中使用时,填充因子(FF)是实际可获得的最大功率(P_m 或 $V_{mp} * J_{mp}$)与理论(非实际可获得)功率($J_{sc} * V_{oc}$)的比值(以百分率表示)。因此,FF可使用如下方程式确定:

$$[0061] \quad FF = (V_{mp} * J_{mp}) / (J_{sc} * V_{oc})$$

[0062] 其中, J_{mp} 和 V_{mp} 分别表示在最大功率点(P_m)时的电流密度和电压,此点是通过改变电路的电阻直到 $J * V$ 达到其最大值而获得的;且 J_{sc} 和 V_{oc} 分别表示短路电流和开路电压。填充因子是评估太阳能电池性能的一个关键参数。商业上的太阳能电池典型地具有约0.60%或更大的填充因子。

[0063] 在本文中使用时,开路电压(V_{oc})是无外部负载连接时的一个器件的阳极和阴极之间的电位差。

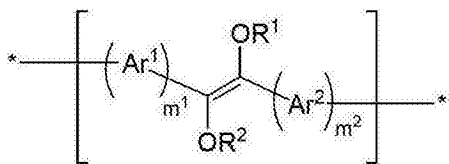
[0064] 在本文中使用时,太阳能电池的能量转换效率(PCE)是由吸收的光转换成电能的功率的百分率。太阳能电池的PCE可由最大功率值(P_m)除以标准测试条件(STC)下的输入光辐照度($E, \text{W}/\text{m}^2$)和太阳能电池的表面积(A_c, m^2)而计算。STC典型地指 25°C 的温度及 $1000 \text{W}/\text{m}^2$ 的辐照度及空气质量1.5(AM 1.5)光谱。

[0065] 在本文中使用时,若一组件(如一薄膜层)含有一种或多种可吸收光子以产生用于产生光电流的激子的化合物时,这种组件可被认为是“光活性”的。

[0066] 在本说明书的全文中,结构可能会以或不以化学名称呈现。若出现任何关于命名法的问题,以结构为准。

[0067] 在一方面,本发明涉及聚合的半导体化合物,还涉及这些化合物在电子、光电子或光学器件中的用途。根据本发明的聚合的化合物在聚合物骨架中通常包括至少一种含有1,2-二烷氧基乙烯基部分的重复单元。例如,这种聚合的化合物通常包括具有如下化学式的重复单元 M^1 :

[0068]



[0069] 其中：

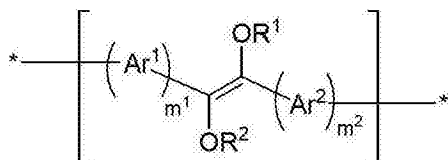
[0070] R^1 和 R^2 可以独立地为 C_{1-20} 烷基或 C_{1-20} 卤烷基；

[0071] Ar^1 和 Ar^2 可以独立地为可选择性地被取代的共轭环状部分；以及

[0072] m^1 和 m^2 可以独立地为1、2、3或4。

[0073] 虽然含有乙烯基连接子基团的共轭聚合物已被用作半导体材料，然而使该乙烯基基团(例如，含一个或多个烷基)功能化的努力通常会产空间位阻并导致沿烯双键的不希望的扭转。出乎意料地，本发明的发明人发现，对于乙烯基基团被两个烷氧基反式取代后，所述重复单元 M^1

[0074]

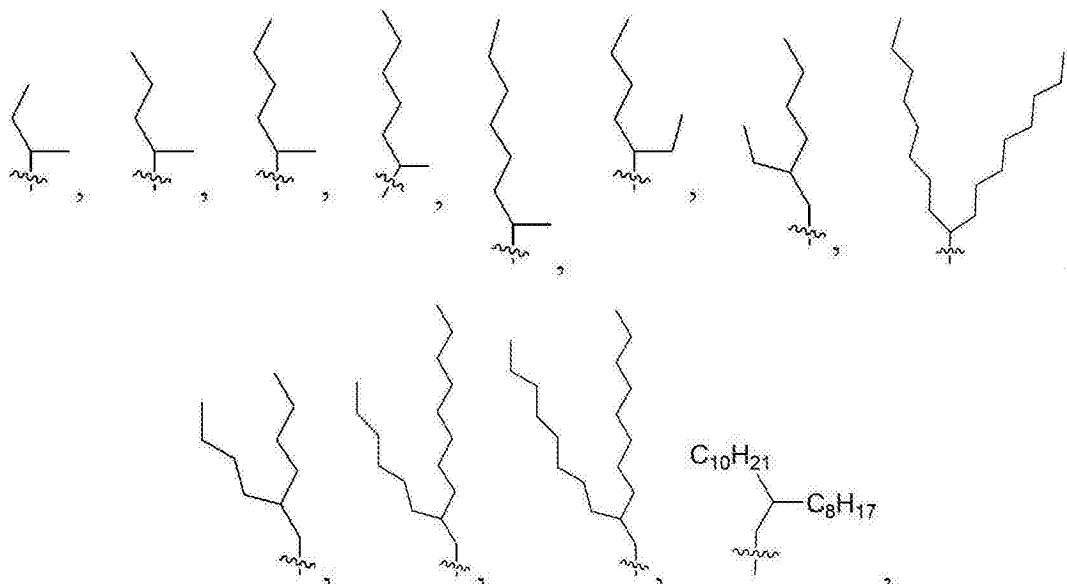


[0075] 具有实质上为平面的结构。并不希望受到任何具体理论的束缚，可以认为，所述重复单元 M^1 的平面性帮助改善了所述聚合物总体的电子特性和空气稳定性，从而使得采用所述聚合物的器件具有更好的光电特性。

[0076] 另外，本发明的聚合的化合物的聚合度(n)位于3-10,000的范围内。例如， n 可以是位于4到10,000、5到10,000、6到10,000、7到10,000、8到10,000、9到10,000或10到10,000范围内的整数。在有些实施方案中， n 可以是在4到10,000范围内的整数。在有些实施方案中， n 可以是在5到10,000范围内的整数。在具体实施方案中， n 可以是在8到10,000范围内的整数。

[0077] 为了说明， R^1 和 R^2 中的每一种均可以独立地为直链或支链的 C_{1-40} 烷基，例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、正己基、正十二烷基、

[0078]



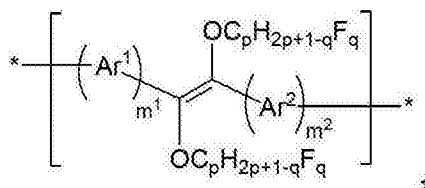
[0079]



[0080] 或直链或支链的 C₁₋₄₀ 卤烷基, 其中在例如上面所示的 C₁₋₄₀ 烷基中的一个或多个氢原子被诸如 F 的卤素所替代。

[0081] 因此, 在有些实施方案中, 所述重复单元 M¹ 可以由下面的化学式所表示:

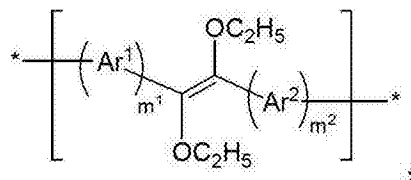
[0082]



[0083] 其中 p 是 1、2、3、4、5、6、7、8、9 或 10 ; q 是在 1-21 范围内的整数, 条件是 q 小于或等于 2p+1 ; 并且 Ar¹、Ar²、m¹ 和 m² 同本文中的定义。例如, 每个 C_pH_{2p+1-q}F_q 可以独立地选自 OC₂H₅、OCF₂CH₃、OCH₂CF₃ 和 OC₂F₅。

[0084] 在具体实施方案中, 根据本发明的聚合的化合物可以包括至少一种具有如下化学式的重复单元 M¹:

[0085]



[0086] 其中 Ar¹、Ar²、m¹ 和 m² 同本文中的定义。

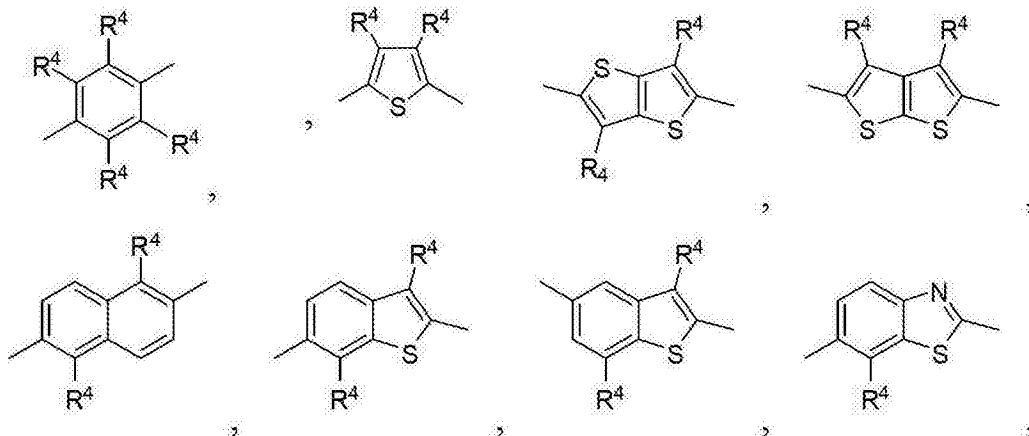
[0087] Ar¹ 和 Ar² 的例子包括各种按照本文中的描述进行选择取代的共轭的单环和多环部分。例如, 这类共轭的环状部分可以包括可选择性地被取代的 C₆₋₂₄ 芳基和 / 或可选择性地被取代的 5-24 元杂芳基。在有些实施方案中, Ar¹ 和 Ar² 中的每一个可以独立地为单环或多环的 5-14 元(杂)芳基 (包括 C₆₋₁₄ 芳基和 5-14 元杂芳基), 可以选择性地被 1-6 个 R^d 基团取代, 其中

- [0088] 每一个 R^d 独立地选自 :a) 卤素, b) $-CN$, c) $-NO_2$, d) $-N(R^e)_2$,
- [0089] e) 桥氧基, f) $-OH$, g) $=C(R^f)_2$, h) $-C(O)R^e$, i) $-C(O)OR^e$,
- [0090] j) $-C(O)N(R^e)_2$, k) $-SH$, l) $-S(O)_2-R^e$, m) $-S(O)_2OR^e$,
- [0091] n) $-(OCH_2CH_2)_tOR^e$, o) $-(OCF_2CF_2)_tOR^e$, p) $-(OCH_2CF_2)_tOR^e$,
- [0092] q) $-(OCF_2CH_2)_tOR^e$, r) $-(CH_2CH_2O)_tR^e$, s) $-(CF_2CF_2O)_tR^e$,
- [0093] t) $-(CH_2CF_2O)_tR^e$, u) $-(CF_2CH_2O)_tR^e$, v) C_{1-40} 烷基, w) C_{2-40} 烯基,
- [0094] x) C_{2-40} 炔基, y) C_{1-40} 烷氧基, z) C_{1-40} 烷硫基, aa) C_{1-40} 卤烷基,
- [0095] ab) $-Y-C_{3-10}$ 环烷基, ac) $-Y-C_{6-14}$ 芳基, ad) $-Y-C_{6-14}$ 卤芳基,
- [0096] ae) $-Y-3-12$ 元环杂烷基, 和 af) $-Y-5-14$ 元杂芳基, 其中所述 C_{1-40} 烷基、 C_{2-40} 烯基、 C_{2-40} 炔基、 C_{1-40} 烷氧基、 C_{1-40} 烷硫基、 C_{1-40} 卤烷基、 C_{3-10} 环烷基、 C_{6-14} 芳基、 C_{6-14} 卤芳基、 $3-12$ 元环杂烷基和 $5-14$ 元杂芳基中的每一种均可选择性地被 $1-4$ 个 R^f 基团所取代;
- [0097] 每一个 R^e 独立地选自 H 、 C_{1-40} 烷基、 C_{1-40} 卤烷基和 $-Y-C_{6-14}$ 芳基;
- [0098] 每一个 R^f 独立地选自 :a) 卤素, b) $-CN$, c) $-NO_2$, d) 桥氧基, e) $-OH$, f) $-NH_2$, g) $-NH(C_{1-20}$ 烷基), h) $-N(C_{1-20}$ 烷基) $_2$, i) $-N(C_{1-20}$ 烷基) $-C_{6-14}$ 芳基, j) $-N(C_{6-14}$ 芳基) $_2$, k) $-S(O)_wH$, l) $-S(O)_w-C_{1-20}$ 烷基, m) $-S(O)_2OH$, n) $-S(O)_2-OC_{1-20}$ 烷基, o) $-S(O)_2-OC_{6-14}$ 芳基, p) $-CHO$, q) $-C(O)-C_{1-20}$ 烷基, r) $-C(O)-C_{6-14}$ 芳基, s) $-C(O)OH$, t) $-C(O)-OC_{1-20}$ 烷基, u) $-C(O)-OC_{6-14}$ 芳基, v) $-C(O)NH_2$, w) $-C(O)NH-C_{1-20}$ 烷基, x) $-C(O)N(C_{1-20}$ 烷基) $_2$, y) $-C(O)NH-C_{6-14}$ 芳基, z) $-C(O)N(C_{1-20}$ 烷基) $-C_{6-14}$ 芳基, aa) $-C(O)N(C_{6-14}$ 芳基) $_2$, ab) $-C(S)NH_2$, ac) $-C(S)NH-C_{1-20}$ 烷基, ad) $-C(S)N(C_{1-20}$ 烷基) $_2$, ae) $-C(S)N(C_{6-14}$ 芳基) $_2$, af) $-C(S)N(C_{1-20}$ 烷基) $-C_{6-14}$ 芳基, ag) $-C(S)NH-C_{6-14}$ 芳基, ah) $-S(O)_wNH_2$, ai) $-S(O)_wNH(C_{1-20}$ 烷基), aj) $-S(O)_wN(C_{1-20}$ 烷基) $_2$, ak) $-S(O)_wNH(C_{6-14}$ 芳基), al) $-S(O)_wN(C_{1-20}$ 烷基) $-C_{6-14}$ 芳基, am) $-S(O)_wN(C_{6-14}$ 芳基) $_2$, an) $-SiH_3$, ao) $-SiH(C_{1-20}$ 烷基) $_2$, ap) $-SiH_2(C_{1-20}$ 烷基), aq) $-Si(C_{1-20}$ 烷基) $_3$, ar) C_{1-20} 烷基, as) C_{2-20} 烯基, at) C_{2-20} 炔基, au) C_{1-20} 烷氧基, av) C_{1-20} 烷硫基, aw) C_{1-20} 卤烷基, ax) C_{3-10} 环烷基, ay) C_{6-14} 芳基, az) C_{6-14} 卤芳基, ba) $3-12$ 元环杂烷基, 或 bb) $5-14$ 元杂芳基;
- [0099] 每一个 Y 独立地选自二价的 C_{1-10} 烷基、二价的 C_{1-10} 卤烷基和共价键;
- [0100] t 是 $1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9$ 或 10 ; 以及
- [0101] 每一个 w 均独立地是 $0, 1$ 或 2 。
- [0102] 单环(杂)芳基的例子包括苯基或 $5-$ 或 $6-$ 元杂芳基, 例如吡咯基、呋喃基、噻吩基、吡啶基、嘧啶基、哒嗪基、吡嗪基、三唑基、四唑基、吡唑基、咪唑基、异噻唑基、噻唑基和噻二唑基。例如, Ar^1 和 / 或 Ar^2 基团中的至少一种可以包括含有至少一个硫环原子的至少一个 $5-$ 元杂芳基。这种含硫的 $5-$ 元杂芳基的例子包括噻吩基、噻唑基、异噻唑基和噻二唑基, 其中的每一种均可选择性地被 $1-4$ 个 R^3 基团所取代, 其中每一个 R^3 可以独立地选自卤素、 CN 、桥氧基、 $=C(CN)_2$ 、 C_{1-40} 烷基、 C_{1-40} 卤烷基、 C_{1-40} 烷氧基和 C_{1-40} 烷硫基。
- [0103] 二环的 $8-14$ 元(杂)芳基的例子包括萘基和含有至少一个硫环原子的各种二环的(例如, $5-5$ 或 $5-6$) 杂芳基部分。这类含硫的二环杂芳基部分的例子包括噻吩并苯硫基(例如, 噻吩并 $[3, 2-b]$ 苯硫基或噻吩并 $[2, 3-b]$ 苯硫基)、苯并噻吩基、苯并噻唑基、苯并异噻唑基和苯并噻二唑基, 其中的每一种可以独立地选自卤素、 CN 、桥氧基、 $=C(CN)_2$ 、 C_{1-40} 烷基、 C_{1-40} 卤烷基、 C_{1-40} 烷氧基和 C_{1-40} 烷硫

基。

[0104] 举例来说, Ar¹和 Ar²中的每一个可以独立地选自:

[0105]



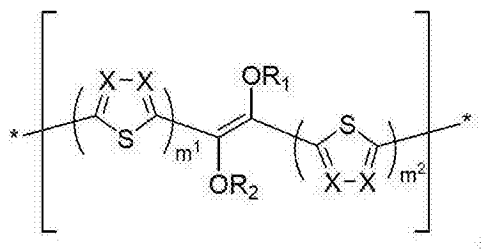
[0106]



[0107] 其中每一个R⁴可以独立地为是H或R³,并且R³可以选自卤素、CN、桥氧基、=C(CN)₂、C₁₋₄₀烷基、C₁₋₄₀卤烷基、C₁₋₄₀烷氧基和C₁₋₄₀烷硫基。

[0108] 在有些实施方案中,本发明的化合物可以包括至少一种具有如下化学式的重复单元:

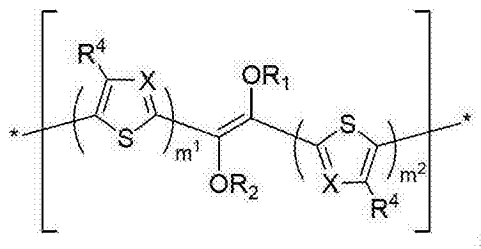
[0109]



[0110] 其中每一个X可以独立地为CR⁴或N;每一个R⁴可以独立地选自H、卤素、C₁₋₂₀烷基、C₁₋₂₀卤烷基、C₁₋₂₀烷氧基和C₁₋₂₀烷硫基;并且R¹、R²、m¹和m²同本文中的定义。可选择地,两个相邻的X基团可以是CR⁴,其中所述两个R⁴基团以及与其中每个R⁴基团结合的碳原子可以形成选择性取代的苯基或选择性取代的噻吩基。

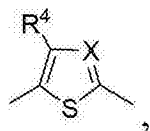
[0111] 例如,在本文中描述的化合物可以包括具有如下化学式的重复单元:

[0112]



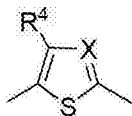
[0113] 其中在如下部分中的X和R⁴

[0114]



[0115] 中的每一个根据本文中的规定独立定义。在 m^1 和 / 或 m^2 大于 1 的实施方案中, 以下部分的组合体

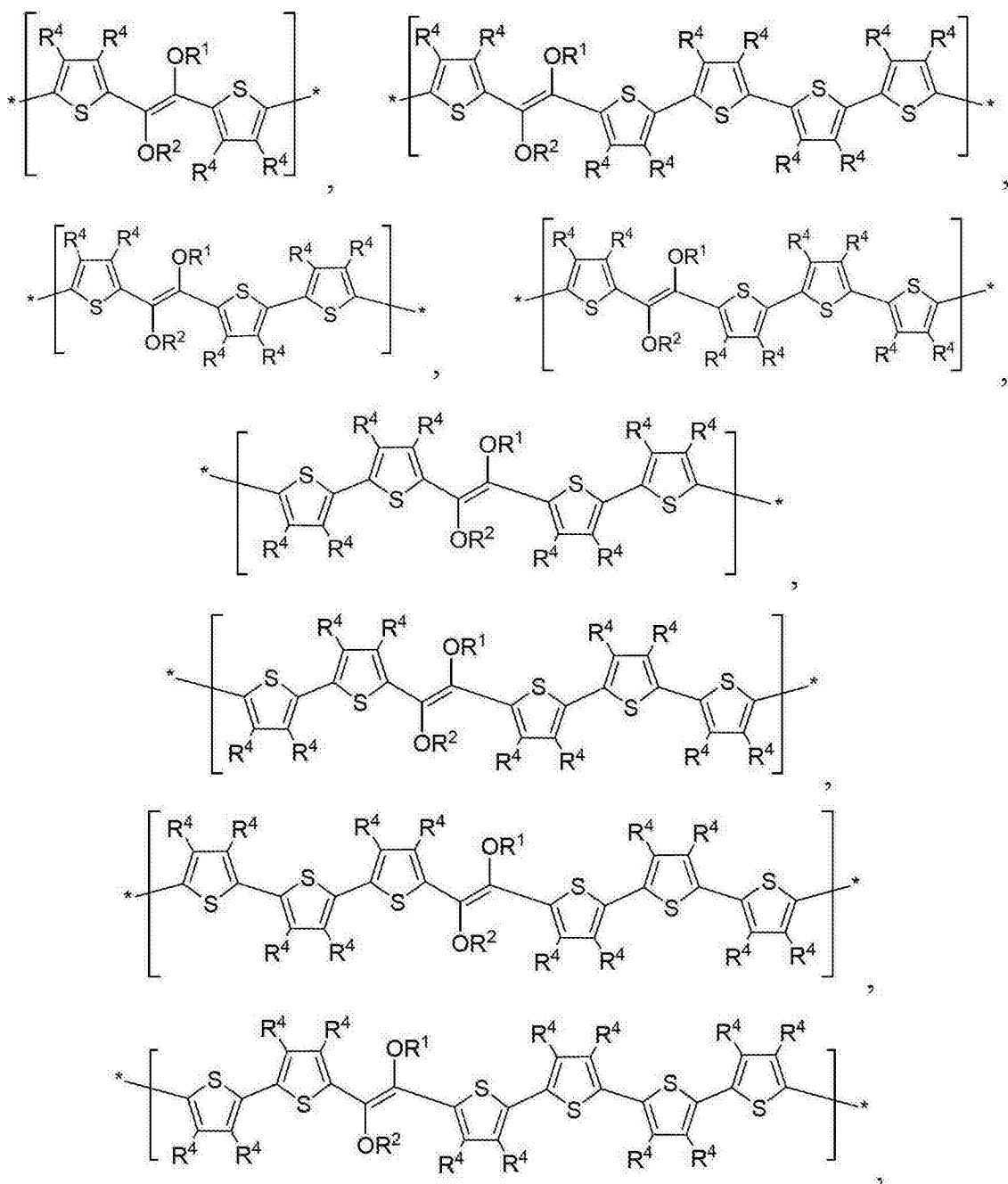
[0116]



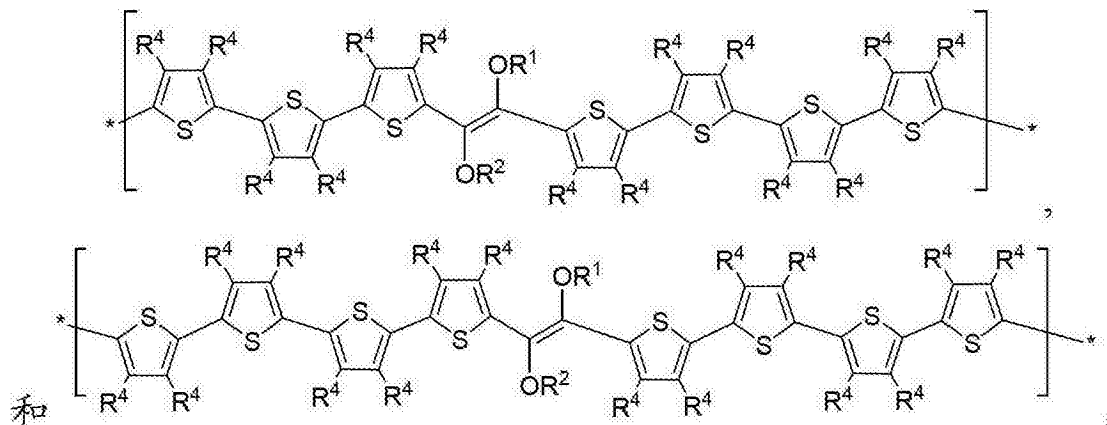
[0117] 可以是头对尾、头对头或尾对尾, 或者是区域规则式或区域无规式。在具体实施方案中, Ar^1 和 Ar^2 中的每一种可以独立地包括至少一种可选择性地被取代的噻吩基。

[0118] 举例来说, 在本文中描述的化合物可以包括选自如下基团的一种或多种重复单元:

[0119]



[0120]

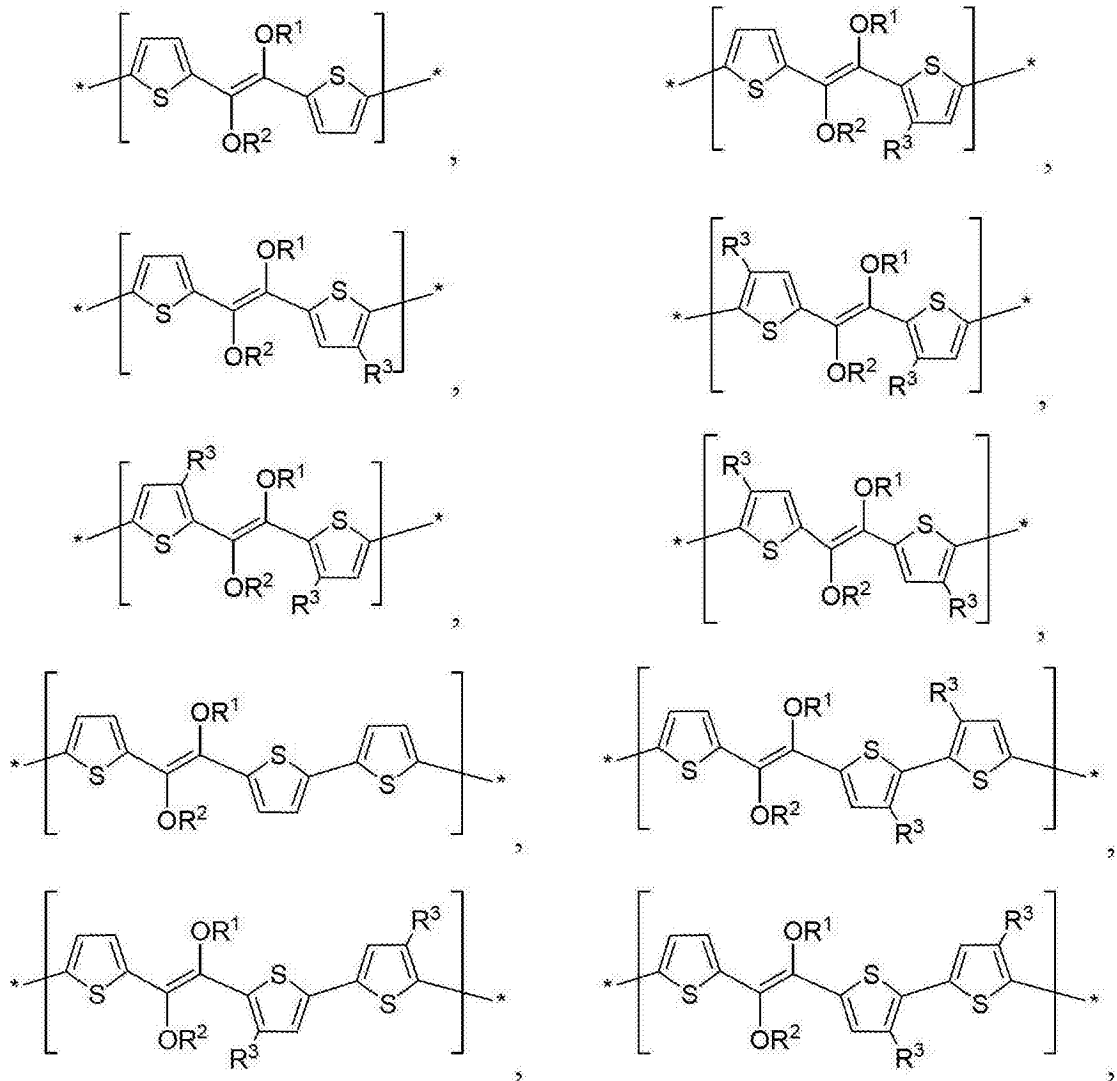


[0121] 其中每一个 R^4 可以独立地选自 H、卤素、 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 卤烷基、 C_{1-20} 烷氧基和 C_{1-20}

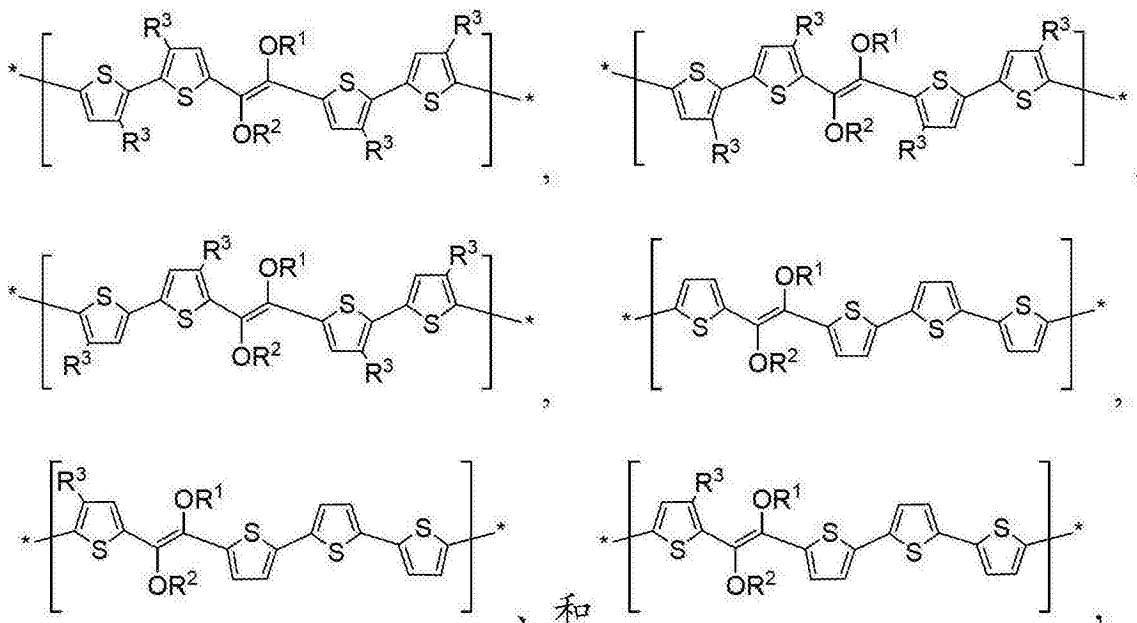
烷硫基；并且 R¹和 R²同本文中的定义。

[0122] 进一步举例来说，本文中描述的化合物可以包括选自如下基团的至少一种重复单元：

[0123]



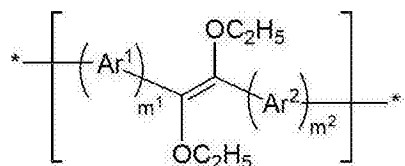
[0124]



[0126] 其中每一个 R³可以独立地选自、卤素、C₁₋₂₀烷基、C₁₋₂₀卤烷基、C₁₋₂₀烷氧基和 C₁₋₂₀烷硫基；并且 R¹和 R²同本文中的定义。例如，R¹和 R²中的每一种均可可为 C₁₋₁₀烷基。

[0127] 在有些实施方案中，在本文中描述的化合物可以包括具有如下化学式的重复单元：

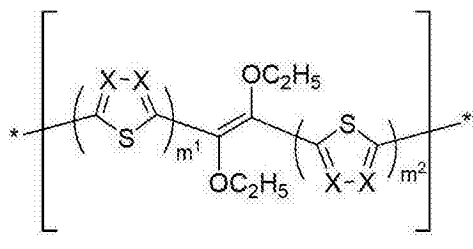
[0128]



[0129] 其中 Ar¹、Ar²、m¹和 m²同本文中的定义。

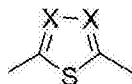
[0130] 例如，在本文中描述的化合物可以包括具有如下化学式的重复单元：

[0131]



[0132] 其中每一个 X 可以独立地为 CR⁴或 N；每一个 R⁴可以独立地选自 H、卤素、C₁₋₂₀烷基、C₁₋₂₀卤烷基、C₁₋₂₀烷氧基和 C₁₋₂₀烷硫基；并且 R¹、R²、m¹和 m²同本文中的定义。可选择地，两个相邻的 X 基团可以是 CR⁴，其中所述两个 R⁴基团以及与其中每个 R⁴基团结合的碳原子可以形成可选择性地被取代的苯基或可选择性地被取代的噻吩基。在 m¹和 / 或 m²大于 1 的实施方案中，以下部分的组合体

[0133]

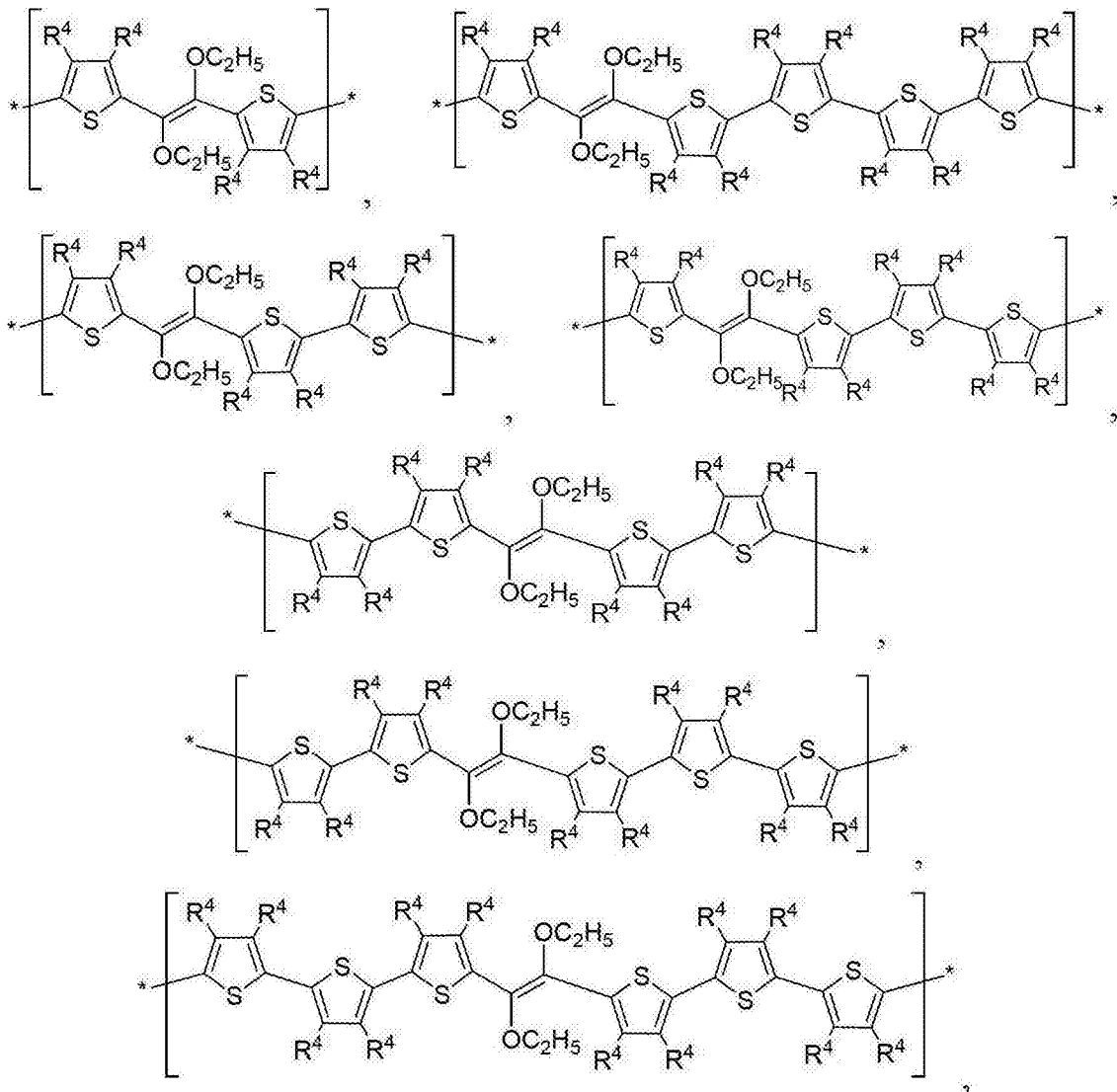


[0134] 可以是头对尾、头对头或尾对尾，或者是区域规则式或区域无规式。在具体实施方

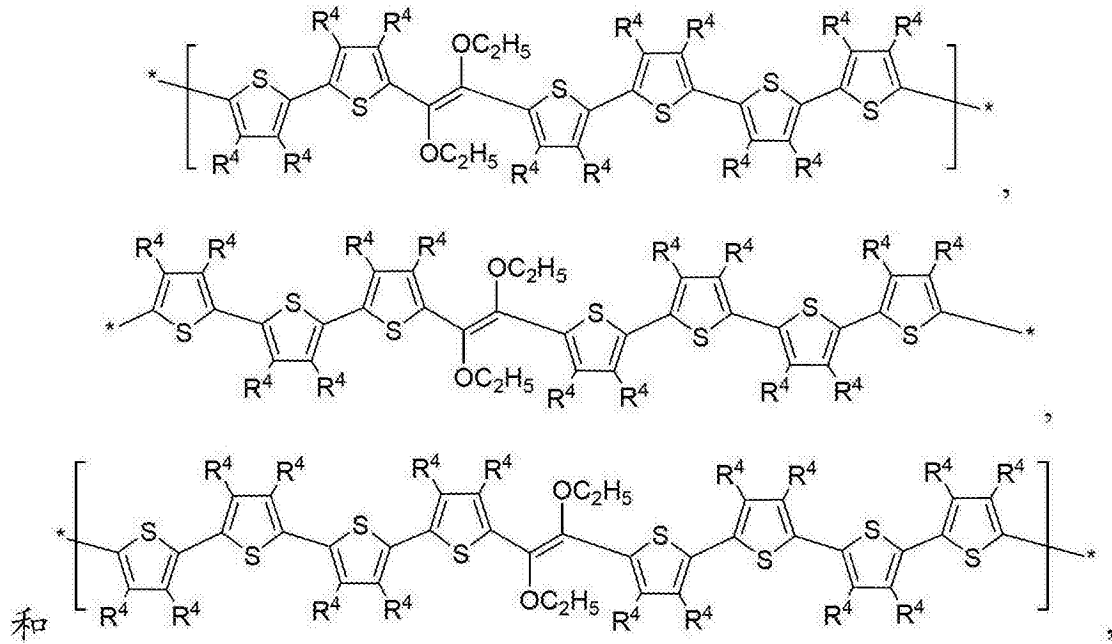
案中, Ar¹和 Ar²中的每一种可以独立地包括至少一种可选择性地被取代的噻吩基。

[0135] 举例来说,在本文中描述的化合物可以包括选自如下基团的一种或多种重复单元:

[0136]



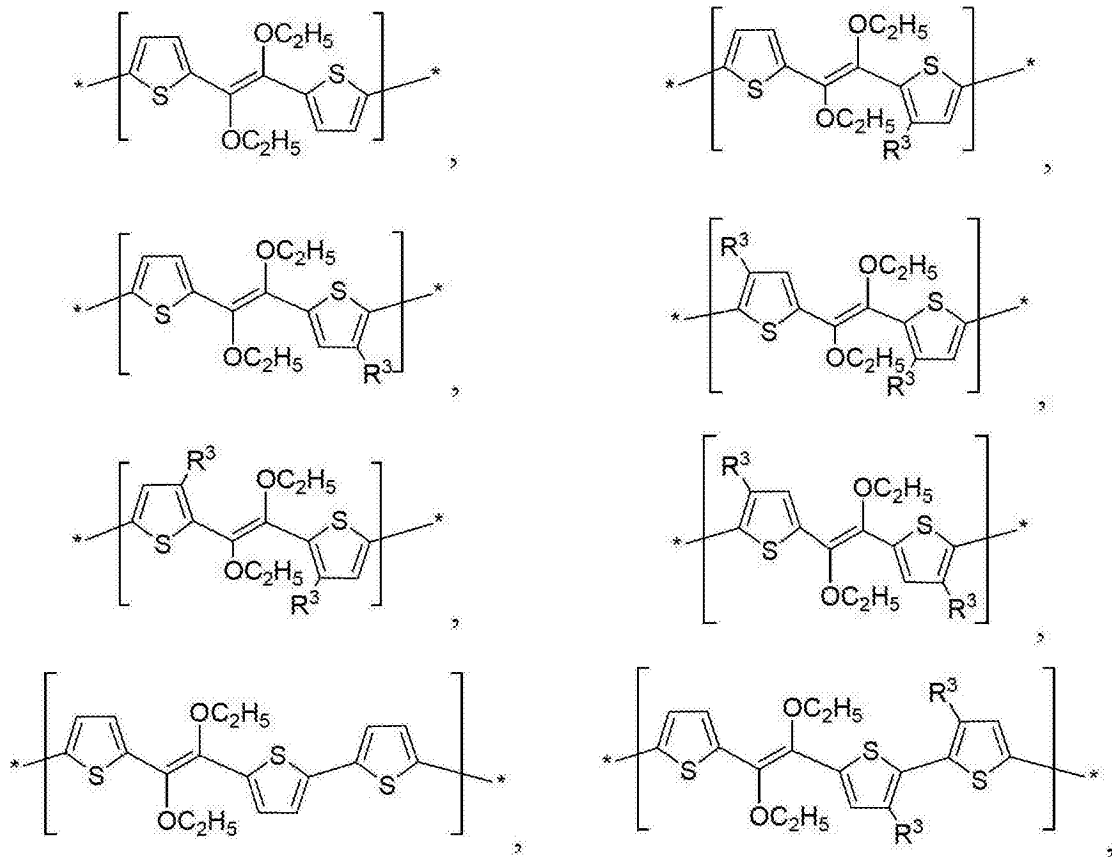
[0137]



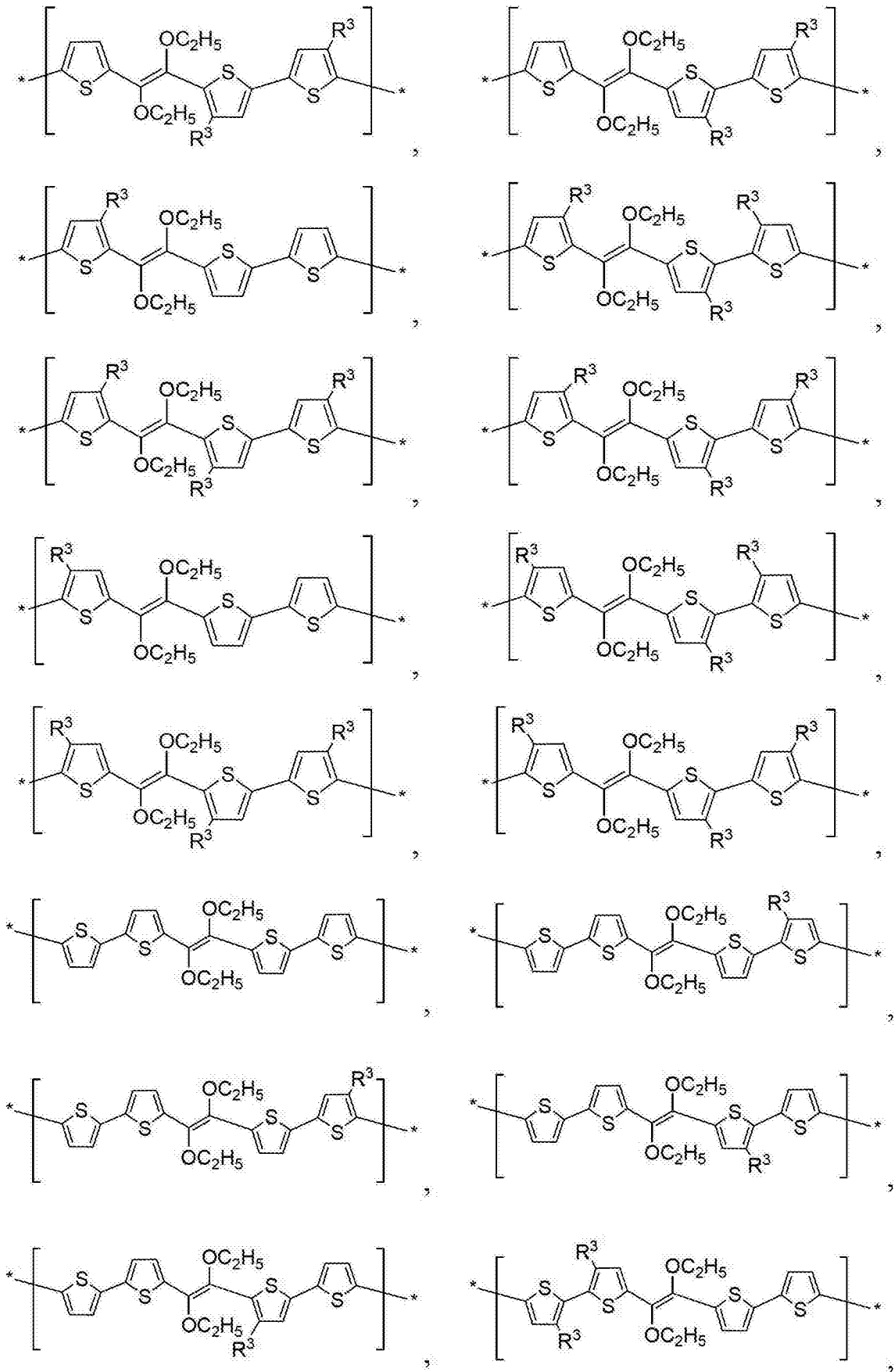
[0138] 其中每一个 R⁴可以独立地选自 H、卤素、C₁₋₂₀烷基、C₁₋₂₀卤烷基、C₁₋₂₀烷氧基和 C₁₋₂₀烷硫基；并且 R¹和 R²同本文中的定义。

[0139] 进一步举例来说，本文中描述的化合物可以包括选自如下基团的至少一种重复单元：

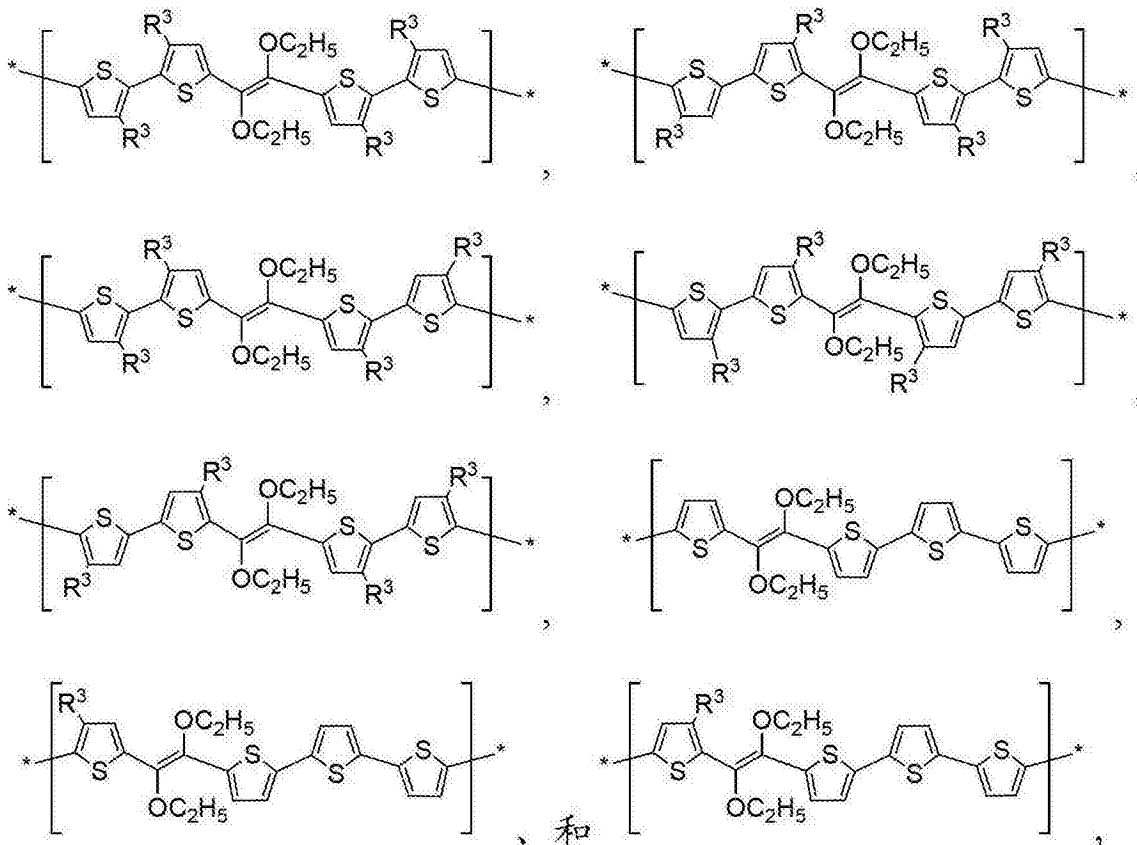
[0140]



[0141]



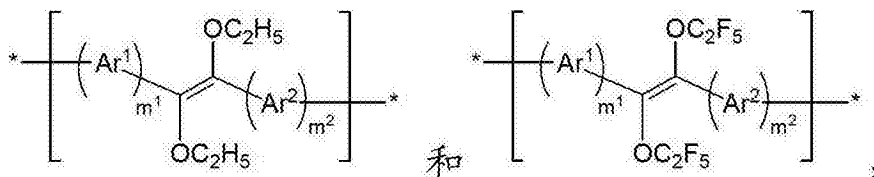
[0142]



[0143] 其中每个 R³可以独立地选自卤素、C₁₋₂₀烷基、C₁₋₂₀卤烷基、C₁₋₂₀烷氧基和 C₁₋₂₀烷硫基；并且 R¹和 R²同本文中的定义。例如，R¹和 R²中的每一种均可可为 C₁₋₁₀烷基。

[0144] 在有些实施方案中，在本文中描述的化合物可以是具有相同重复单元 M¹的均聚物，其中 M¹同本文中的描述。在有些实施方案中，在本文中描述的化合物可以是具有不同的重复单元 M¹的共聚物，其中 M¹同本文中的描述。例如，在这种不同重复单元 M¹中的 Ar¹和 Ar²可以具有不同的定义，和 / 或在这种不同重复单元 M¹中的 m¹和 m²可以具有不同的定义。在有些实施方案中，在这种不同重复单元 M¹中的 R¹和 R²可以具有相同或不同的定义。例如，有些实施方案的本发明化合物可以是包括如下重复单元的共聚物：

[0145]

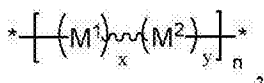


[0146] 其中在每个重复单元中的 Ar¹、Ar²、m¹和 m²可以具有相同或不同的定义。

[0147] 除重复单元 M¹之外，有些实施方案的本发明的聚合化合物可以包括至少一种其他的重复单元，其中这类其他的重复单元不包括二烷氧基乙烯基部分。这类其他的重复单元和 M¹可以按照规则的（例如，交替）或无规则的方式重复。如果任一个单元包括取代部分，则所述共聚物可以依据各种单元彼此之间的定向而呈区域规则式或区域无规式。

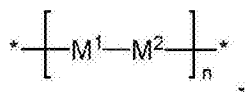
[0148] 例如，根据本发明的一些化合物可以是重复单元 M¹和 M²的共聚物，并且可以由下列化学式所表示：

[0149]



[0150] 其中 M¹同上文中的定义；x 表示所述聚合的化合物中 M¹的摩尔份数；M²表示不包括 1, 2- 二烷氧基乙烯基部分的重复单元；y 表示聚合的化合物中每个 M²的摩尔份数；其中 0 < x ≤ 1, 0 ≤ y < 1, x 和 y 的和大约为 1, 并且 n 是在 3 到 10, 000 范围内的整数。重复单元 M¹和 M²可以形成无规聚合物、区域规则聚合物、区域无规聚合物或交替聚合物。根据本发明的 M¹和 M²的交替共聚物可以由下列化学式表示：

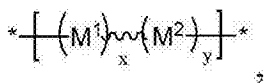
[0151]



[0152] 其中 n 是在 5 到 10, 000 范围内的整数, 并且 M¹和 M²同本文中的定义。

[0153] 为了说明, 在下面化学式中的 M²

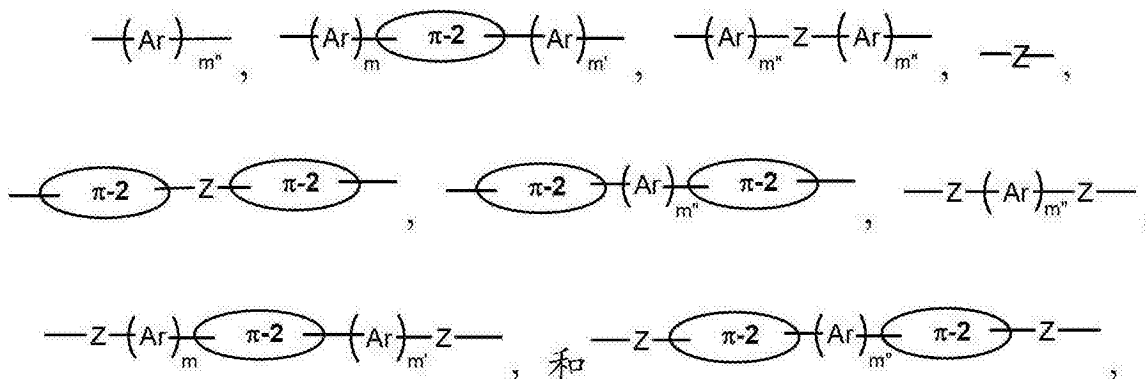
[0154]



[0155] 可以表示包括至少一个共轭的环状部分、至少一个共轭的直链连接子(包括一个或多个不饱和键)、或在一些实施方案中可以表示包括至少一个共轭的环状部分和至少一个共轭的直链连接子的重复单元。所述共轭的环状部分可以是碳环或杂环, 进一步由一个或多个吸电子或供电子基团所选择性取代或功能化。M¹和 M² (以及任何可选的其他共聚单体) 的配对会由所述聚合化合物的应用所决定。例如, 对于电子、光学和光电子器件来说, 所述聚合化合物的组成可能受下列因素的影响: 1) 用于在空气中的半导体加工和稳定电荷运输操作的吸电子能力; 2) 对于依赖单体的电子结构的主要载流子类型的调节; 3) 可能生成区域规则聚合物的聚合反应的区域选择性化学; 4) 聚合物链的核平面性和线性; 5) π-共轭核的其他功能化能力; 6) 聚合物在进行溶液处理时溶解度增加的可能性; 7) 强 π-π 相互作用 / 分子间的电子偶合的实现; 以及 8) 通过由缺电子(受体)和富电子(供体) A-B 或 B-A 重复单元形成的电子供体-受体偶合进行的带隙调制(bandgap modulation)。

[0156] 例如, 每一个 M²可以独立地选自：

[0157]



[0158] 其中：

[0159] 每一个 π-2 可以独立地为可择性地被 1-6 个 R^d基团取代的共轭多环部分；

[0160] 每一个 Ar 可以独立地为共轭的单环部分 5- 或 6- 元芳基或杂芳基, 其中这些基团

中的每一种选择性地被 1-6 个 R^d 基团所取代 ; 其中 :

[0161] 每一个 R^d 独立地选自 : a) 卤素, b) $-CN$, c) $-NO_2$,

[0162] d) $-N(R^e)_2$, e) 桥氧基, f) $-OH$, g) $=C(R^f)_2$, h) $-C(O)R^e$, i) $-C(O)OR^e$,

[0163] j) $-C(O)N(R^e)_2$, k) $-SH$, l) $-S(O)_2-R^e$, m) $-S(O)_2OR^e$,

[0164] n) $-(OCH_2CH_2)_tOR^e$, o) $-(OCF_2CF_2)_tOR^e$, p) $-(OCH_2CF_2)_tOR^e$,

[0165] q) $-(OCF_2CH_2)_tOR^e$, r) $-(CH_2CH_2O)_tR^e$, s) $-(CF_2CF_2O)_tR^e$,

[0166] t) $-(CH_2CF_2O)_tR^e$, u) $-(CF_2CH_2O)_tR^e$, v) C_{1-40} 烷基, w) C_{2-40} 烯基,

[0167] x) C_{2-40} 炔基, y) C_{1-40} 烷氧基, z) C_{1-40} 烷硫基, aa) C_{1-40} 卤烷基,

[0168] ab) $-Y-C_{3-10}$ 环烷基, ac) $-Y-C_{6-14}$ 芳基, ad) $-Y-C_{6-14}$ 卤芳基,

[0169] ae) $-Y-3-12$ 元环杂烷基, 以及 af) $-Y-5-14$ 元杂芳基, 其中所述 C_{1-40} 烷基、 C_{2-40} 烯基、 C_{2-40} 炔基、 C_{1-40} 烷氧基、 C_{1-40} 烷硫基、 C_{1-40} 卤烷基、 C_{3-10} 环烷基、 C_{6-14} 芳基、 C_{6-14} 卤芳基、 $3-12$ 元环杂烷基和 $5-14$ 元杂芳基中的每一种均可被 1-4 个 R^f 基团所选择性地取代 ;

[0170] 每一个 R^e 独立地选自 H、 C_{1-40} 烷基、 C_{1-40} 卤烷基和 $-Y-C_{6-14}$ 芳基 ;

[0171] 每一个 R^f 独立地选自 : a) 卤素, b) $-CN$, c) $-NO_2$, d) 桥氧基, e) $-OH$, f) $-NH_2$,

g) $-NH(C_{1-20}$ 烷基), h) $-N(C_{1-20}$ 烷基) $_2$, i) $-N(C_{1-20}$ 烷基) $-C_{6-14}$ 芳基, j) $-N(C_{6-14}$ 芳基) $_2$, k) $-S(O)_w$, l) $-S(O)_w-C_{1-20}$ 烷基, m) $-S(O)_2OH$, n) $-S(O)_2-OC_{1-20}$ 烷基, o) $-S(O)_2-OC_{6-14}$ 芳基, p) $-CHO$, q) $-C(O)-C_{1-20}$ 烷基, r) $-C(O)-C_{6-14}$ 芳基, s) $-C(O)OH$, t) $-C(O)-OC_{1-20}$ 烷基, u) $-C(O)-OC_{6-14}$ 芳基, v) $-C(O)NH_2$, w) $-C(O)NH-C_{1-20}$ 烷基, x) $-C(O)N(C_{1-20}$ 烷基) $_2$, y) $-C(O)NH-C_{6-14}$ 芳基, z) $-C(O)N(C_{1-20}$ 烷基) $-C_{6-14}$ 芳基, aa) $-C(O)N(C_{6-14}$ 芳基) $_2$, ab) $-C(S)NH_2$, ac) $-C(S)NH-C_{1-20}$ 烷基, ad) $-C(S)N(C_{1-20}$ 烷基) $_2$, ae) $-C(S)N(C_{6-14}$ 芳基) $_2$, af) $-C(S)N(C_{1-20}$ 烷基) $-C_{6-14}$ 芳基, ag) $-C(S)NH-C_{6-14}$ 芳基, ah) $-S(O)_wNH_2$, ai) $-S(O)_wNH(C_{1-20}$ 烷基), aj) $-S(O)_wN(C_{1-20}$ 烷基) $_2$, ak) $-S(O)_wNH(C_{6-14}$ 芳基), al) $-S(O)_wN(C_{1-20}$ 烷基) $-C_{6-14}$ 芳基, am) $-S(O)_wN(C_{6-14}$ 芳基) $_2$, an) $-SiH_3$, ao) $-SiH(C_{1-20}$ 烷基) $_2$, ap) $-SiH_2(C_{1-20}$ 烷基), aq) $-Si(C_{1-20}$ 烷基) $_3$, ar) C_{1-20} 烷基, as) C_{2-20} 烯基, at) C_{2-20} 炔基, au) C_{1-20} 烷氧基, av) C_{1-20} 烷硫基, aw) C_{1-20} 卤烷基, ax) C_{3-10} 环烷基, ay) C_{6-14} 芳基, az) C_{6-14} 卤芳基, ba) $3-12$ 元环杂烷基, 或 bb) $5-14$ 元杂芳基 ;

[0172] 每一个 Y 独立地选自二价的 C_{1-10} 烷基、二价的 C_{1-10} 卤烷基和共价键 ; 以及

[0173] t 是 1、2、3、4、5、6、7、8、9 或 10 ;

[0174] 每一个 w 均独立地是 0、1、或 2 ;

[0175] Z 是共轭的直链连接子 ;

[0176] m 和 m' 独立地为 0、1、2、3 或 4 ; 以及

[0177] m'' 为 1、2、3、或 4。

[0178] 在一些实施方案中, $\pi-2$ 可以是多环状的 C_{8-24} 芳基或多环状的 8-24 元杂芳基, 其中这些基团中的每一种可以被 1-6 个 R^d 基团所选择性取代, 其中 R^d 同本文中的定义。例如, $\pi-2$ 可以具有平面和高度共轭的环状核, 该环状核可选择性地按照本文中公开那样被取代。合适的环状核的例子包括萘、蒽、并四苯、并五苯、二萘嵌苯、芘、晕苯、茈、引达省(indacene)、茈并茈和亚四苯基, 以及它们的类似物, 其中的一个或多个碳原子可以被诸如 O、S、Si、Se、N 或 P 的杂原子替代。在某些实施方案中, $\pi-2$ 可以包括至少一个吸电子基团。在某些实施方案中, $\pi-2$ 可以包括一个或多个增溶基团。例如, $\pi-2$ 可以包括一个或多

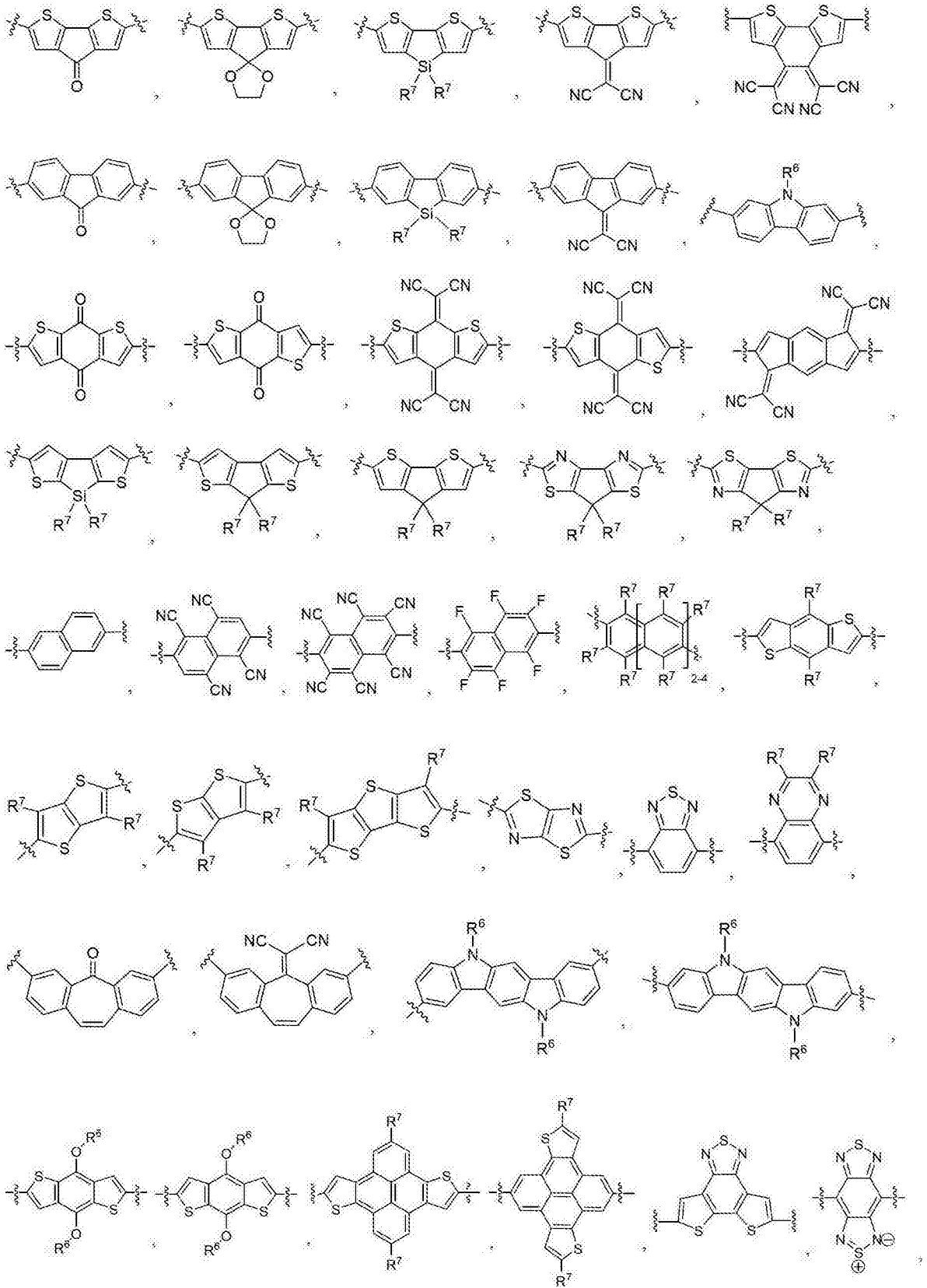
个选自如下基团的增溶基团： C_{1-40} 烷基、 C_{1-40} 烷氧基、 C_{1-40} 烷硫基、 C_{1-40} 卤烷基、 $-(OCH_2CH_2)_tOR^e$ 、 $-(OCF_2CF_2)_tOR^e$ 、 $-(OCH_2CF_2)_tOR^e$ 、 $-(OCF_2CH_2)_tOR^e$ 、 $-(CH_2CH_2O)_t-R^e$ 、 $-(CF_2CF_2O)_tR^e$ 、 $-(CH_2CF_2O)_tR^e$ 或 $-(CF_2CH_2O)_tR^e$ ；其中 t 是 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 或 10；且 R^e 是 C_{1-20} 烷基或 C_{1-20} 卤烷基。

[0179] 在某些实施方案中， $\pi-2$ 可以包括两个或更多个（例如，2-4 个）稠环，其中每个环可以是 5-、6- 或 7-元环，其中 R^d 同本文中的定义。例如，在本文描述的各种实施方案中， R^d 可以是吸电子基团，例如卤素、 $-CN$ 、桥氧基、 $=C(R^f)_2$ 、 C_{1-20} 烷氧基、 C_{1-20} 烷硫基或 C_{1-20} 卤烷基。在某些实施方案中， R^d 可以是卤素（例如，F、Cl、Br 或 I）、 $-CN$ 、 C_{1-6} 烷氧基、 $-OCF_3$ 或 $-CF_3$ 。在具体实施方案中， R^d 可以是 $=O$ 、 $-CN$ 、 $=C(CN)_2$ 、F、Cl、Br 或 I。

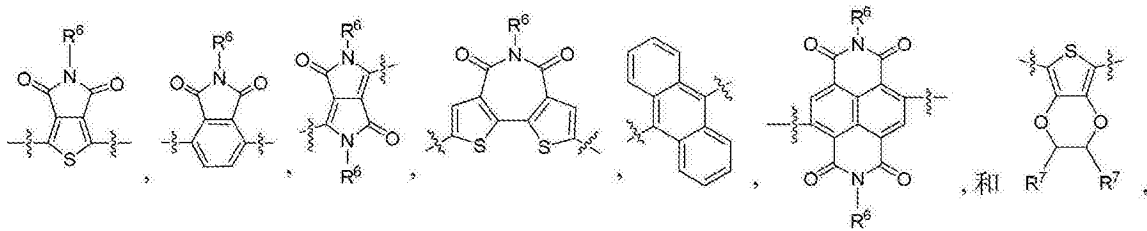
[0180] 在一些实施方案中， $\pi-2$ 可以包括通过螺原子（例如，螺碳原子）共价连接到第二单环或多环体系上的单环（例如，1,3-二氧戊环基团或其包括任意取代基和 / 或环杂原子的衍生物）。

[0181] 在某些实施方案中， $\pi-2$ 可以选自：

[0182]



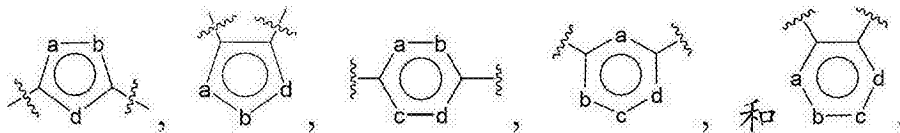
[0183]



[0184] 其中每一个 R⁶ 独立地为 H、C₁₋₄₀ 烷基、C₁₋₄₀ 卤烷基、- (CH₂CH₂O)_t-R^e、- (CF₂CF₂O)_t-R^e、- (CH₂CF₂O)_t-R^e 或 - (CF₂CH₂O)_t-R^e; R⁷ 每次独立地为 H、卤素、CN、C₁₋₄₀ 烷基、C₁₋₄₀ 烷氧基、C₁₋₄₀ 烷硫基、C₁₋₄₀ 卤烷基、- (OCH₂CH₂)_tOR^e、- (OCF₂CF₂)_tOR^e、- (OCH₂CF₂)_tOR^e、- (OCF₂CH₂)_tOR^e、- (CH₂CH₂O)_t-R^e、- (CF₂CF₂O)_t-R^e、- (CH₂CF₂O)_t-R^e 或 - (CF₂CH₂O)_t-R^e; 其中 t 是 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 或 10; 以及 R^e 是 C₁₋₂₀ 烷基或 C₁₋₂₀ 卤烷基。

[0185] 在当 M² 包括一个或多个 (例如, 一到四个) Ar 基团时的实施方案中, 每一个 Ar 可以独立地为选自如下基团的可选择性地被取代的单环部分:

[0186]



[0187] 其中:

[0188] a、b、c 和 d 独立地选自 -O-、-S-、-Se-、-CH=、=CH-、-CR³=、=CR³、-C(O)-、-C(C(CN)₂)-、-N=、=N-、-NH- 和 -NR³-;

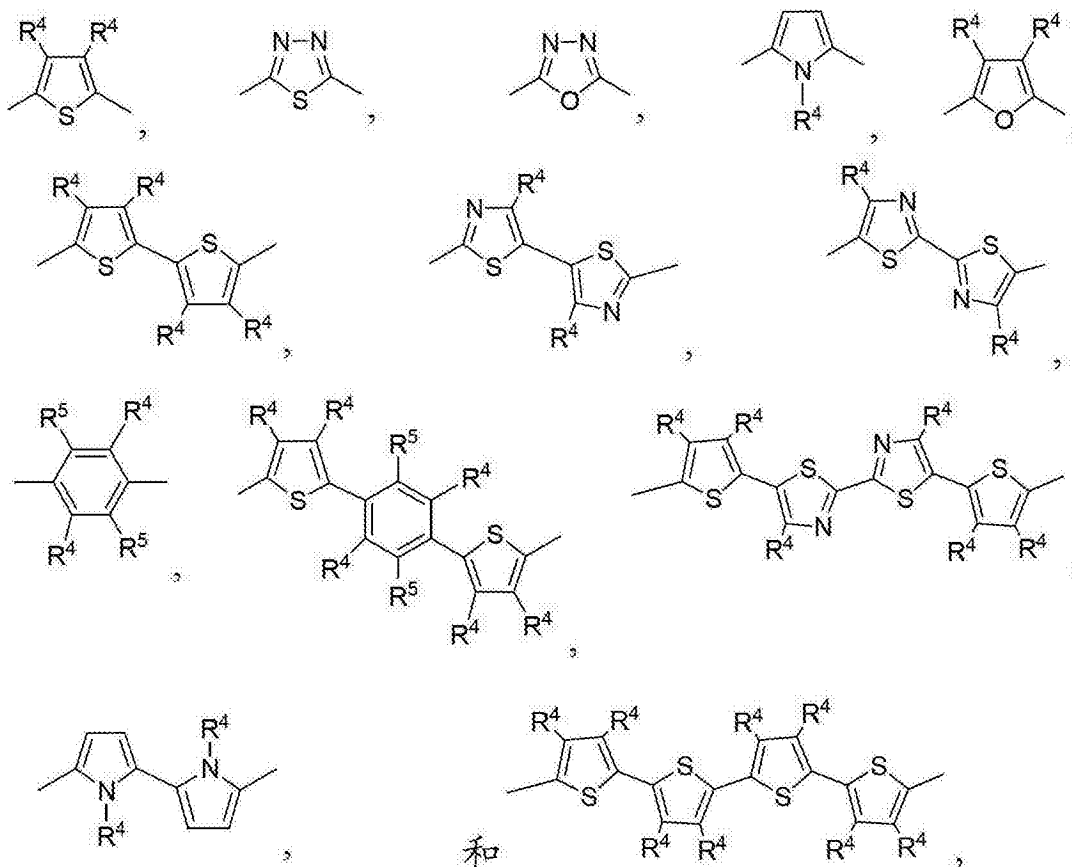
[0189] 每一个 R³ 独立地选自:a) 卤素, b) -CN, c) -NO₂, d) -N(R^e)₂, e) -OH, f) -SH, g) - (OCH₂CH₂)_tOR^e, h) -C(O)R^e, i) -C(O)OR^e, j) -C(O)N(R^e)₂, k) C₁₋₄₀ 烷基, l) C₂₋₄₀ 烯基, m) C₂₋₄₀ 炔基, n) C₁₋₄₀ 烷氧基, o) C₁₋₄₀ 烷硫基, p) C₁₋₄₀ 卤烷基, q) -Y-C₃₋₁₄ 环烷基, r) -Y-C₆₋₁₄ 芳基, s) -Y-3-14 元环杂烷基, 和 t) -Y-5-14 元杂芳基, 其中所述 C₁₋₄₀ 烷基, C₂₋₄₀ 烯基, C₂₋₄₀ 炔基, C₁₋₄₀ 烷氧基, C₁₋₄₀ 烷硫基, C₁₋₄₀ 卤烷基, C₃₋₁₄ 环烷基, C₆₋₁₄ 芳基, 3-14 元环杂烷基, 以及 5-14 元杂芳基中的每一种被 1-5 个 R^f 基团选择性地取代;

[0190] 其中 R^e、R^f、Y 和 t 同本文中的定义。

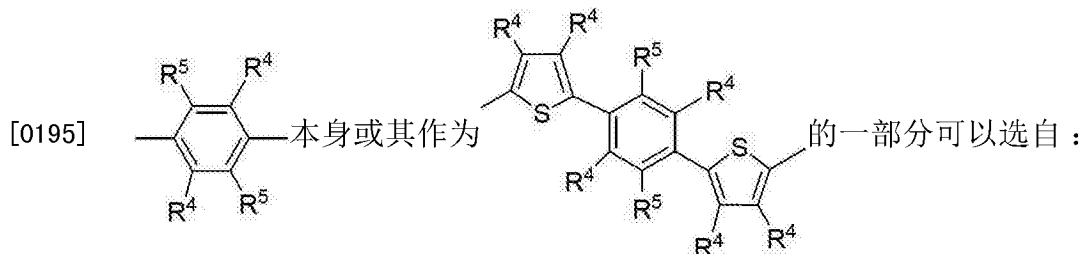
[0191] 在某些实施方案中, 每个 Ar 可以独立地为可选择性地被取代的 5- 或 6- 元芳基或杂芳基。例如, 每个 Ar 可选自苯基、噻吩基、呋喃基、吡咯基、异噻唑基、噻唑基、1, 2, 4- 噻二唑基、1, 3, 4- 噻二唑基、1, 2, 5- 噻二唑基, 其中每个基团可以是二价的或单价的, 且每种基团可以选择性地被 1-4 个独立地选自如下基团的取代基所取代: 卤素、-CN、桥氧基、C₁₋₆ 烷基、C₁₋₆ 烷氧基、C₁₋₆ 卤烷基、NH₂、NH(C₁₋₆ 烷基) 和 N(C₁₋₆ 烷基)₂。在具体实施方案中, 每个 Ar 可以选自噻吩基、异噻唑基、噻唑基、1, 2, 4- 噻二唑基、1, 3, 4- 噻二唑基、1, 2, 5- 噻二唑基、苯基和吡咯基, 其中每个基团可以选择性地被 1-2 个独立地选自如下基团的取代基所取代: 卤素、-CN、桥氧基、C₁₋₆ 烷基、C₁₋₆ 烷氧基、C₁₋₆ 卤烷基、NH₂、NH(C₁₋₆ 烷基) 和 N(C₁₋₆ 烷基)₂。在一些实施方案中, Ar 可以是未被取代的。在一些实施方案中, Ar 可以是噻吩基、异噻唑基、噻唑基、1, 2, 4- 噻二唑基、1, 3, 4- 噻二唑基和 1, 2, 5- 噻二唑基, 其中每个基团可以选择性地被 1-2 个 C₁₋₆ 烷基所取代。

[0192] 举例来说, (Ar)_m、(Ar)_{m'} 和 (Ar)_{m''} 可以选自:

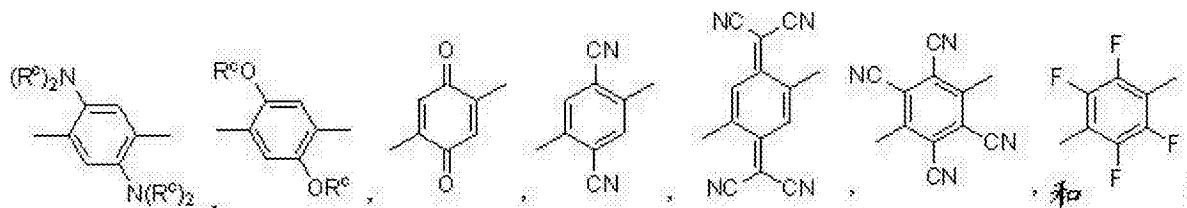
[0193]



[0194] 其中每一个 R^4 独立地为 H 或 R^3 ; 并且每一个 R^5 独立地为 H、桥氧基、 $=C(CN)_2$ 、或 R^3 , 其中 R^3 同本文中的定义。在具体实施方案中,



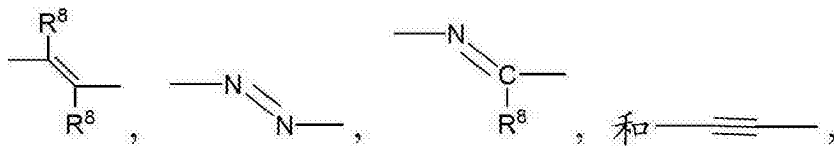
[0196]



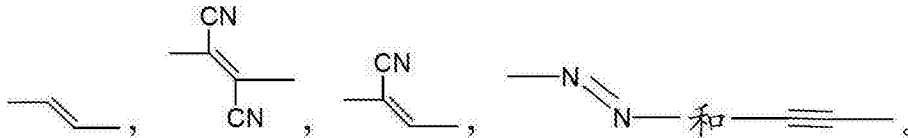
[0197] 其中 R^6 是 C_{1-10} 烷基。

[0198] 在各种实施方案中, M^2 可以包括一个或多个共轭的直链连接子 Z, 其中 Z 可以本身是共轭体系 (例如, 包括两个或更多个双键或三键) 或可以同与其相邻的基团形成共轭体系。例如, 每一个 Z 可以独立地为二价的乙烯基 (即, 具有一个双键)、二价的乙炔基 (即, 具有一个三键)、包括两个或多个共轭双键或三键的 C_{4-40} 烯基或炔基、或者一些其他的可以包括诸如 Si、N、P 等杂原子的非环状共轭体系。例如, 每一个 Z 可以独立地选自:

[0199]

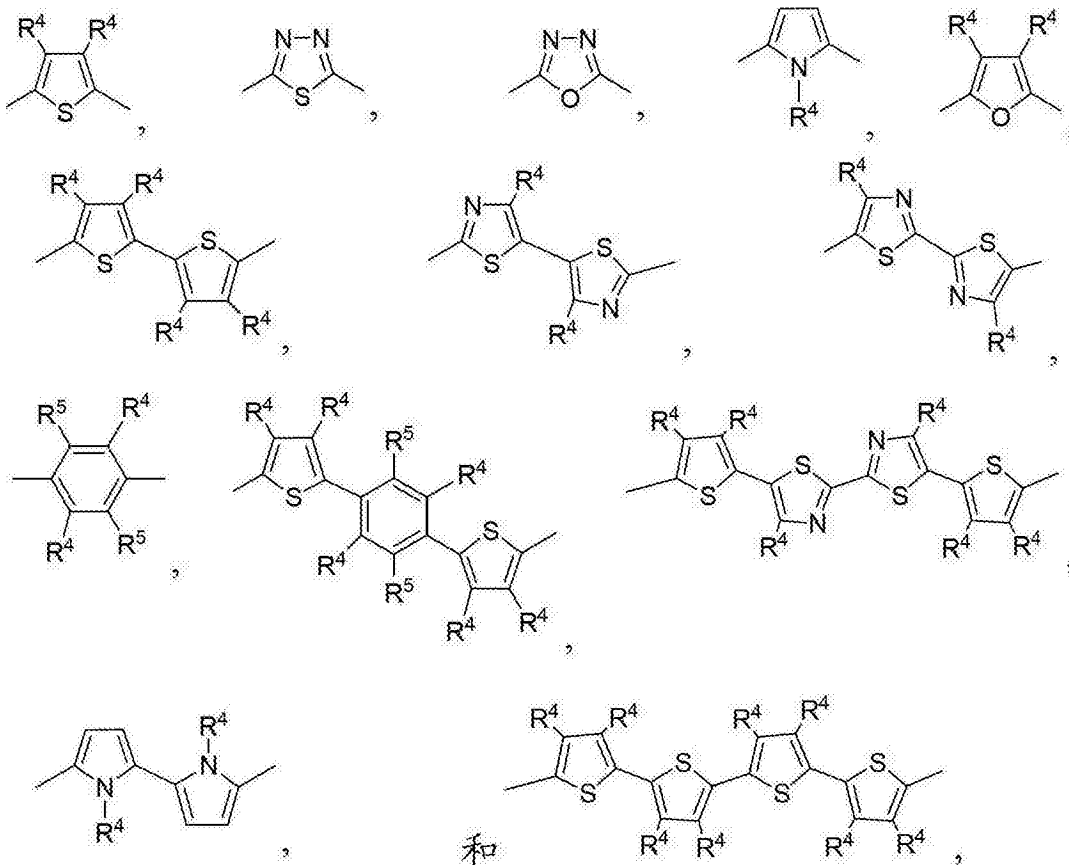


[0200] 其中每一个 R⁸可以独立地选自 H、卤素和 CN。在某些实施方案中, Z 可以选自:
 [0201]



[0202] 在一些实施方案中, M²可以是 -(Ar)_m-, 其中 m 可以是 1、2、3 或 4; 每一个 Ar 可以独立地为被 1-2 个 R³基团选择性取代的 5- 或 6- 元芳基或杂芳基, 其中 R³每次独立地选自卤素、-CN、-(OCH₂CH₂)_tOCR^e、C₁₋₂₀烷基、C₁₋₂₀烷氧基、C₁₋₂₀烷硫基和 C₁₋₂₀卤烷基, 并且 R^e和 t 同本文中的定义。例如, M²可以选自:

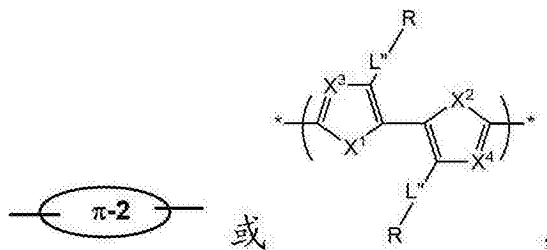
[0203]



[0204] 其中, R⁴及 R⁵同本文中的定义。

[0205] 在一些实施方案中, M²可以具有如下的化学式:

[0206]



[0207] 其中：

[0208] 每一个 L' 独立地选自 -CH₂- 和 -O-；

[0209] 每一个 R 独立地选自 C₁₋₄₀烷基、C₂₋₄₀烯基、C₂₋₄₀炔基和 C₁₋₄₀卤烷基，其中一个或多个不相邻的 CH₂基团可以独立地选择性地被 -O- 所替换，条件是 O 原子彼此不直接相连；

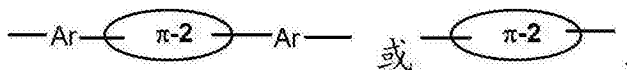
[0210] X¹和 X²中的每一个独立地选自 S、O 和 Se；

[0211] X³和 X⁴中的每一个独立地选自 N、CH 和 CF；以及

[0212] π-2 为可选择性地被取代的 C₈₋₂₄芳基或 8-24 元杂芳基。

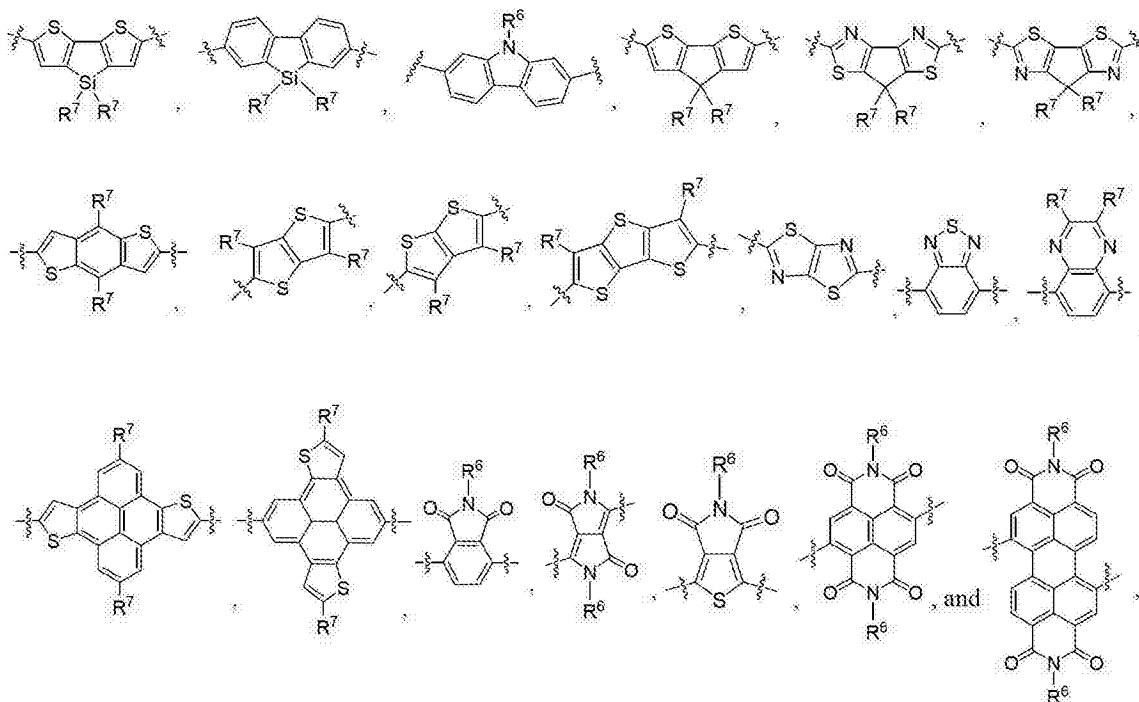
[0213] 在一些实施方案中，M²可以具有如下的化学式：

[0214]



[0215] 其中每一个 Ar 独立地为可选择性地被 1-2 个 R³基团取代的噻吩基，其中 R³每次独立地选自卤素、C₁₋₂₀烷基、C₁₋₂₀卤烷基、C₁₋₂₀烷氧基和 C₁₋₂₀烷硫基；并且 π-2 选自：

[0216]

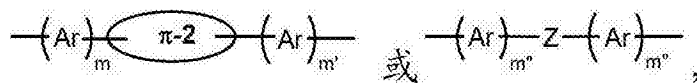


[0217] 其中每一个 R⁶独立地为 H、C₁₋₄₀烷基、C₁₋₄₀卤烷基、-(CH₂CH₂O)_tR^e、-(CF₂CF₂O)_tR^e、-(CH₂CF₂O)_tR^e或 -(CF₂CH₂O)_tR^e；并且每一个 R⁷独立地为 H、卤素、CN、C₁₋₄₀烷基、C₁₋₄₀烷氧基、C₁₋₄₀烷硫基、C₁₋₄₀卤烷基、-(OCH₂CH₂)_tOR^e、-(OCF₂CF₂)_tOR^e、-(OCH₂CF₂)_tOR^e、-(OCF₂CH₂)_tOR^e、-(CH₂CH₂O)_t-R^e、-(CF₂CF₂O)_tR^e、-(CH₂CF₂O)_tR^e，或 (CF₂CH₂O)_tR^e；其中 t 是

1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 或 10 ;以及 R^o 是 C₁₋₂₀ 烷基, 或 C₁₋₂₀ 卤烷基。

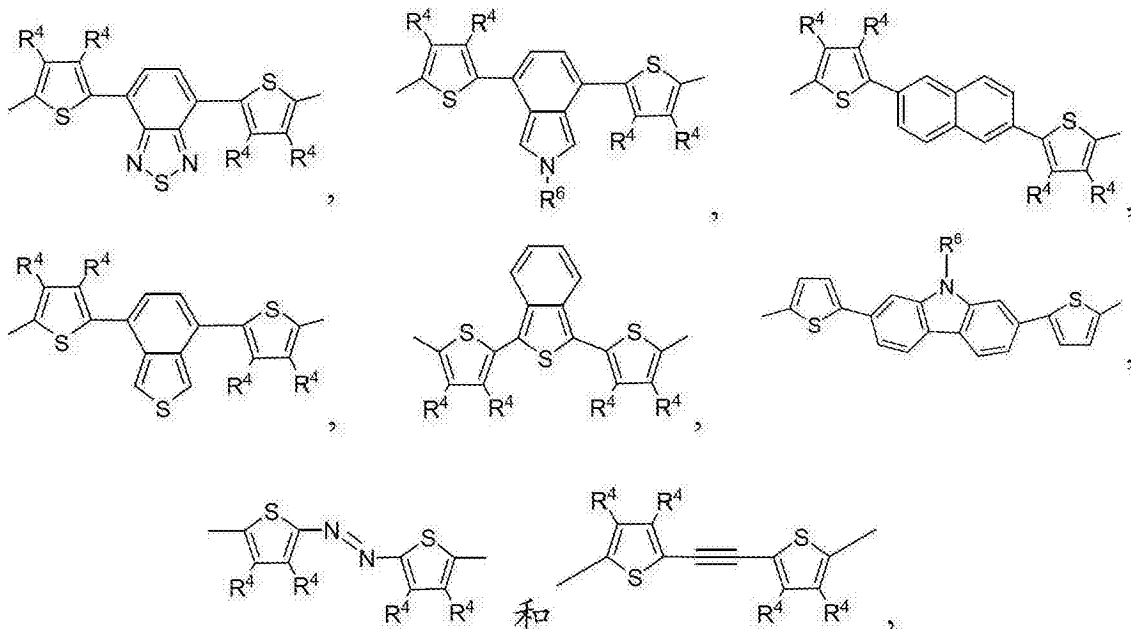
[0218] 在一些实施方案中, M² 可以具有如下的化学式:

[0219]



[0220] 其可以选自:

[0221]



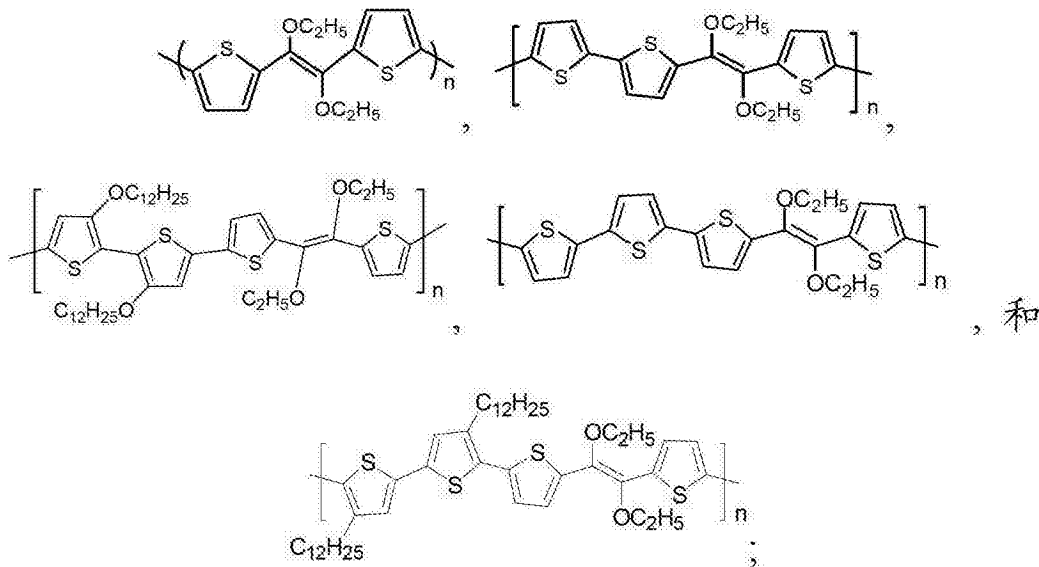
[0222] 其中:

[0223] 每一个 R⁴ 可以独立地选自 H、卤素、-CN、C₁₋₂₀ 烷基、C₁₋₂₀ 烷氧基、C₁₋₂₀ 烷硫基和 C₁₋₂₀ 卤烷基; 以及

[0224] 每一个 R⁶ 可以独立地为选自 H、C₁₋₂₀ 烷基和 C₁₋₂₀ 卤烷基。

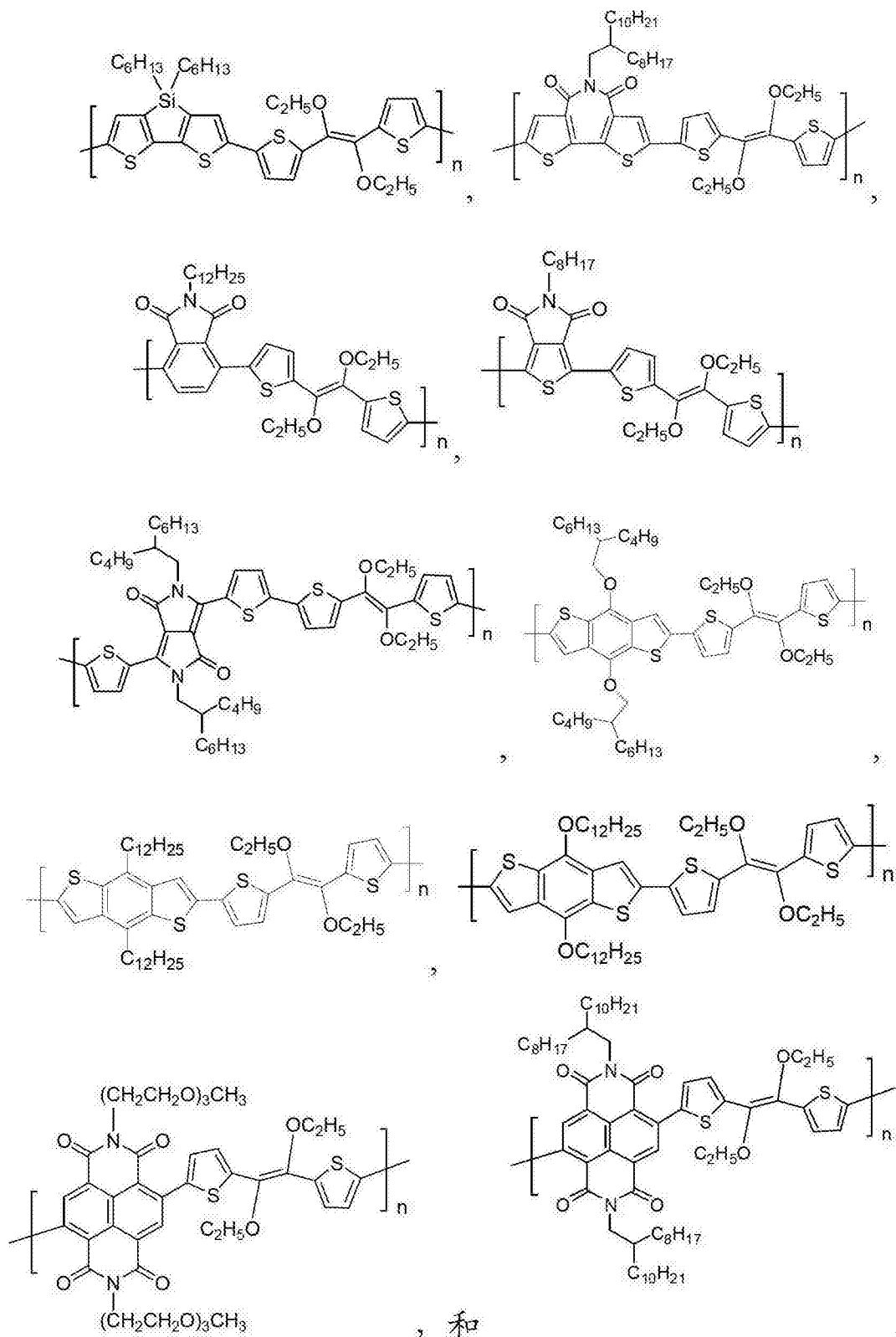
[0225] 本发明示例性的化合物包括诸如下列的聚噻吩:

[0226]



[0227] 以及诸如下列的共聚物:

[0228]



[0229] 其中n是在3-10,000范围内的整数。其他的示例性聚合物包括由M¹和重复单元M²形成的无规共聚物,其中M²可以包括例如前面所述的可选择性地被取代的(例如,N,N'-二烷基-取代的)萘四羧基二酰亚胺部分、可选择性地被取代的(例如,3,3'-二烷基-取代的)亚甲硅基-2,2'-联噻吩部分、可选择性地被取代的(例如,N-烷基-取代的)邻苯二甲酰亚胺部分或可选择性地被取代的(例如,2,5-二烷基-取代的)吡咯并[3,4-c]吡

咯-1,4-二酮部分。

[0230] 本发明的化合物可以按照与实施例中所描述的相似的步骤进行制备。具体来说,Stille 偶合反应可被用于制备本发明的具有高分子量的共聚化合物,并且产率高($\geq 75\%$),纯度高,这可以通过 ^1H NMR 光谱、元素分析和 GPC 测量所证实。

[0231] 替代地,本发明的化合物可由可购得的起始材料、文献中已知的化合物或经由其它制备容易的中间产物,通过本领域普通技术人员所熟知的标准合成方法及程序制备。用于制备有机分子的标准合成方法和程序以及官能团的转换和操控方法可从相关科学文献或本领域的教科书中容易地获得。可以理解的是,若给出了典型或优选的工艺条件(即,反应温度、时间、反应物的摩尔比、溶剂、压力等),则除特别说明以外,其它工艺条件也可被使用。最优的反应条件可随使用的具体反应物或溶剂而改变,但这些条件可由本领域普通技术人员通过常规的最优化程序确定。有机合成领域的普通技术人员会了解,所呈现的合成步骤的性质及顺序可为了使本文中所述化合物的形成达最优化的目的而改变。

[0232] 本文中所述的方法可按照本领域所知的任何适合的方法监控。例如,产物的形成可借由光谱手段监测,如核磁共振光谱(NMR,例如, ^1H 或 ^{13}C)、红外光谱(IR)、分光光度法(例如,UV-可见光)、质谱(MS),或通过色谱监控,如高压液相色谱(HPLC)、气相色谱(GC)、凝胶渗透色谱(GPC),或薄层色谱(TLC)。

[0233] 本文中所述的反应或方法可以在有机合成领域的普通技术人员容易选择的、适合的溶剂中进行。适合的溶剂通常是在反应进行时的温度(即,从溶剂的凝点至溶剂的沸点范围内的温度)下与反应物、中间产物和/或产物基本上不反应的溶剂。一给定的反应可在一种溶剂或由多于一种溶剂形成的混合物中进行。可根据具体反应步骤选择适合于具体反应步骤的适合溶剂。

[0234] 本文中公开的一些实施方案在环境条件下是稳定的(“环境稳定”),可溶于一般的溶剂中,并进而可以在溶液中被加工成各种制品、结构件或器件。在本文中使用时,在该化合物暴露于环境条件(例如空气、环境温度和湿度)下一段时间后,当该化合物的载流子迁移率或还原电势仍能保持其最初的测量值,则这种化合物可以被认为是“环境温度的”或“在环境条件下稳定”。例如,根据本发明的聚合物,如果将其暴露于环境条件(包括空气、湿度及温度)下3天、5天,或10天后,与起始值相比,它的载流子迁移率或还原电势的变化不多于20%或不多于10%,则该化合物可被描述为环境稳定的。并不希望受到任何具体理论的束缚,可以认为,噻吩并晕苯部分的强耗电子的电子结构以及对于聚合物而言的区域等规高度 π -共轭的聚合骨架可以使得本发明化合物成为环境稳定的n-通道半导体材料,而不需要具有强吸电子功能的其他 π -核功能化(即,噻吩并晕苯部分的核取代)。

[0235] 在本文中使用时,当至少0.1毫克的化合物可溶于1毫升的溶剂时,该化合物可被认为可溶于该溶剂。一般的有机溶剂的例子包括:石油醚;乙腈;芳香烃,如苯、甲苯、二甲苯和三甲苯;酮,如丙酮和甲乙酮;醚,如四氢呋喃、二恶烷、双(2-甲氧基乙基)醚、二乙醚、二异丙醚和叔丁基甲基醚;醇,如甲醇、乙醇、丁醇和异丙醇;脂肪烃,如己烷;酯,如乙酸甲酯、乙酸乙酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、乙酸异丙酯和乙酸丁酯;酰胺,如二甲基甲酰胺及二甲基乙酰胺;亚砷,例如,二甲基亚砷;卤化脂肪烃及卤化芳香烃,如二氯甲烷、氯仿、1,2-二氯乙烷、氯苯、二氯苯和三氯苯;及环状物溶剂,如环戊酮、环己酮和2-甲基吡咯烷酮。

[0236] 在本文中使用时，“溶液可加工性”是指可被用于各种溶液相处理方法中的化合物（例如，噻吩并晕苯-酰亚胺共聚物）、材料或组合物，所述溶液相处理方法包括旋转涂覆、印刷（例如，喷墨印刷、丝网印刷、移印、胶版印刷、凹版印刷、柔版印刷、石印、批量印刷等）、喷涂、电喷涂、滴落涂布、浸渍涂覆，及刮刀涂覆。

[0237] 因此，本发明进一步提供了制备半导体材料的方法。所述方法可包括制备一种组合物，所述组合物包括了溶解或分散于液体介质（例如溶剂或溶剂混合物）中的一或多种在本文中公开的化合物；将所述组合物沉积在衬底（substrate）上以生成半导体材料前体；以及将所述半导体前体加工（例如，加热）生成包括了本文中所公开的化合物的半导体材料（例如，薄膜半导体）。在各种实施方案中，所述液体介质可为有机溶剂、无机溶剂（如水），或它们的组合。在一些实施方案中，所述组合物可以进一步包括一种或多种独立地选自如下物质的添加剂：粘性调节剂、去垢剂、分散剂、粘合剂、相容剂、固化剂、引发剂、湿润剂、消泡剂、润湿剂、pH调节剂、杀菌剂和抑菌剂。例如，表面活性剂和/或聚合物（例如，聚苯乙烯、聚乙烯、聚- α -甲基苯乙烯、聚异丁烯、聚丙烯、聚甲基丙烯酸甲酯等等）可被归入分散剂、粘合剂、相容剂和/或消泡剂中。在一些实施例中，所述沉积步骤可通过印刷而进行，包括喷墨印刷和各种接触印刷技术（例如，丝网印刷、凹版印刷、胶版印刷、压印、石印、橡皮版印刷和微接触印刷）。在其它的实施方案中，所述沉积步骤可通过旋转涂覆、滴落涂布、区域涂布、浸渍涂覆、刮刀涂覆或喷涂来实行。

[0238] 本发明的化合物可被用于制备半导体材料（例如，组合物和复合物），这些半导体材料可进一步用于生产各种制品、结构件和器件。在有些实施方案中，采用了一种或多种本发明的化合物的半导体材料可展现p-型半导体活性、双极活性、光吸收性和/或光发射性。

[0239] 因此，本发明进一步提供了制备半导体材料的方法。所述方法可包括制备一种组合物，所述组合物包括了溶解或分散于液体介质（例如溶剂或溶剂混合物）中的一或多种在本文中公开的化合物；将所述组合物沉积在衬底上以生成半导体材料前体；以及将所述半导体前体加工（例如，加热）生成包括了本文中所公开的化合物的半导体材料（例如，薄膜半导体）。在各种实施方案中，所述液体介质可为有机溶剂、无机溶剂（如水），或它们的组合。在一些实施方案中，所述组合物可以进一步包括一种或多种独立地选自如下物质的添加剂：粘性调节剂、去垢剂、分散剂、粘合剂、相容剂、固化剂、引发剂、湿润剂、消泡剂、润湿剂、pH调节剂、杀菌剂（biocide）和抑菌剂。例如，表面活性剂和/或聚合物（例如，聚苯乙烯、聚乙烯、聚- α -甲基苯乙烯、聚异丁烯、聚丙烯、聚甲基丙烯酸甲酯等等）可被归入分散剂、粘合剂、相容剂和/或消泡剂中。在某些实施方案中，沉积步骤可通过印刷—包括喷墨印刷及各种接触印刷技术（例如，丝网印刷、凹版印刷、胶版印刷、移印、石印、柔版印刷及微接触印刷）来实行。在其它的实施方案中，所述沉积步骤可通过旋转涂覆、滴落涂布、区域涂布、浸渍涂覆、刮刀涂覆或喷涂来实行。

[0240] 包括利用了本申请所公开的化合物的电子器件、光学器件和光电子器件的各种制品均落入本发明的范围内，电子器件、光学器件和光电子器件例如为薄膜半导体、场效应晶体管（例如，薄膜晶体管）、光电池、光电探测器、有机发光器件（例如有机发光二极管（OLEDs）和有机发光晶体管（OLETs））、互补（complementary）金属氧化物半导体（CMOSs）、互补倒相器、二极管、电容器、传感器、D触发器、整流器和环形振荡器，同样生产这些制品的方法也在本发明的范围内。本发明的化合物可在制造和/或使用这些器件时具有加工处理

和操作方面的优势。

[0241] 例如,诸如在本文中描述的各种器件的制品可以是电子或光电子器件,所述器件包括第一电极、第二电极以及与所述第一电极和第二电极接触的半导体组件,其中所述半导体组件包括本发明的化合物。这些器件可包含具有本发明的半导体组件(或半导体材料)及衬底组件和/或介电组件的复合物。所述衬底组件可选自掺杂的硅、氧化铟锡(ITO)、涂覆ITO的玻璃、涂覆ITO的聚酰亚胺或其它塑料、单独存在或涂覆于聚合物或其它衬底上的铝或其它金属、掺杂的聚噻吩等。所述介电组件可由无机介电材料(如各种氧化物(例如, SiO₂、Al₂O₃、HfO₂))、有机介电材料(如各种聚合物材料(例如,聚碳酸酯、聚酯、聚苯乙烯、聚卤乙烯、聚丙烯酸酯))及自组装的超晶格/自组装的纳米介电(SAS/SAND)材料(例如,如 Yoon, M-H. 等人, PNAS(美国科学院院报), 102(13):4678-4682(2005)所述,其全部内容通过引用并入本文),以及杂化的有机/无机介电材料(例如美国专利申请序号 11/642,504 所述,其全部内容通过引入并入本文)制得。在某些实施方案中,所述介电组件可包含美国专利申请 11/315,076、60/816,952 和 60/861,308 所述的交联聚合物共混物,它们的全部内容均通过应用并入本文。所述复合物还可含有一个或多个电接触。用于源极、漏极和栅极的适合材料包括金属(例如, Au、Al、Ni、Cu)、透明导电氧化物(例如, ITO、IZO、ZITO、GZO、GIO、GITO)以及导电聚合物(例如聚(3,4-乙烯二氧噻吩):聚(苯乙烯磺酸酯)(PEDOT:PSS)、聚苯胺(PANI)、聚吡咯(PPy))。本文中描述的一种或多种复合物可以应用于各种有机电子、光学和光电子器件中,例如有机薄膜晶体管(OTFTs),具体地,有机场效应晶体管(OFETs),以及传感器、电容器、单极电路、补码电路(例如,倒相电路)等等。

[0242] 因此,本发明的一方面涉及采用了本发明的半导体材料制造有机场效应晶体管的方法。本发明的半导体材料可被用于制造各种类型的场效应晶体管,包括顶栅极顶接触电容器结构、顶栅极底接触电容器结构、底栅极顶接触电容器结构和底栅极底接触电容器结构。

[0243] 图1显示了四种常见类型的OFET结构:(a)底栅极顶接触结构,(b)底栅极底接触结构,(c)顶栅极底接触结构和(d)顶栅极顶接触结构。如图1中所示,OFET可以包括栅极电介质组件(例如,8,8',8''和8'''所示)、半导体组件或半导体层(例如,6,6',6''和6'''所示)、栅极或接触(例如,10,10',10''和10'''所示)、衬底(例如,12,12',12''和12'''所示),以及源极和漏极或接触(例如,2,2',2'',2''' ,4,4',4'' ,和4'''所示)。如同所示的那样,在每种结构中,所述半导体组件与源极和漏极以及栅极电介质组件相接触。

[0244] 在某些实施方案中,OTFT器件可用位于掺杂硅衬底上的本发明的化合物进行制造,在顶接触几何结构中使用SiO₂作为电介质。在具体实施方案中,采用了本发明的至少一种化合物的活性半导体层可在室温下或高温下进行沉积。在其他的实施方案中,采用了本发明的至少一种化合物的所述活性半导体层可通过如本文中所描述的旋转涂覆或印刷进行使用。对于顶接触器件,可使用荫罩将金属接触点设置在薄膜顶端。

[0245] 在某些实施方案中,OTFT器件可用位于塑料箔上的本发明的化合物进行制造,在顶栅极底接触几何结构中使用聚合物作为电介质。在具体实施方案中,采用了本发明的至少一种化合物的活性半导体层可在室温下或高温下进行沉积。在其他的实施方案中,采用了本发明的至少一种化合物的所述活性半导体层可通过如本文中所描述的旋转涂覆或印

刷进行使用。栅极接点和源极/漏极接触点可由 Au、其他金属或导电聚合物所制成,并由蒸汽沉积和/或印刷进行沉积。

[0246] 在各种实施方案中,采用了本发明化合物的半导体组件可以表现出半导体活性,例如,载流子迁移率为 $10^4 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{秒}$ 或更大和/或电流的开关比 ($I_{\text{开}}/I_{\text{关}}$) 为 10^3 或更大。

[0247] 使用了本发明化合物的其他制品是光电池或太阳能电池。本发明的化合物可表现出宽光学吸收和/或经调整的氧化还原性质以及本体载流子迁移率,使其适于这些应用领域。因此,本文中描述的化合物在光电池设计中可被用作供体 (p-型) 半导体材料,所述光电池包括形成 p-n 结合的相邻的 n-型半导体材料。所述化合物可以为薄膜半导体的形式,其可沉积在衬底上形成复合物。在这种器件中开发本发明的化合物属于本领域技术人员已知的知识。

[0248] 在各种实施方案中,采用了本发明化合物的半导体组件可以使得光电池具有大约 1% 或更大的功率换能效率。

[0249] 因此,本发明的另一方面涉及制造采用了本发明的一或多种半导体材料的有机发光晶体管、有机发光二极管 (OLED)、或有机光伏器件的方法。图 2 示出了本体异质结有机光伏器件 (也称为太阳能电池) 的一种代表性结构,所述光伏器件可采用本发明的一或多种化合物作为供体和/或受体材料。如同所示的那样,代表性的太阳能电池通常包括衬底 20 (例如,玻璃)、阳极 22 (例如,ITO)、阴极 26 (例如,铝或钙) 以及位于所述阳极和阴极之间的光敏层 24,所述光敏层可采用本发明的一种或多种化合物作为电子供体 (p-通道) 和/或电子受体 (n-通道) 材料。图 3 示出了 OLED 的一种代表性结构,OLED 可以采用本发明的一种或多种化合物作为电子输送和/或发射和/或空穴输送材料。如同所示的那样,OLED 通常包括衬底 30 (未示出)、透明阳极 32 (例如,ITO)、阴极 40 (例如,金属),以及一个或多个有机层,所述有机层能够采用本发明的一或多种化合物作为空穴输送 (n-通道) (如层 34 所示) 和/或发射 (如层 36 所示) 和/或电子输送 (p-通道) 材料 (如层 38 所示)。在本发明的化合物仅具有空穴输送、电子输送和发射特性中的一种或两种特性时的实施方案中,本发明的化合物可与一种或多种其它的、具有其余所需的一种或多种特性的有机化合物共混。

[0250] 提供了下列实施例以进一步说明并帮助对于本发明的理解,并不意味着对本发明任何形式的限制。

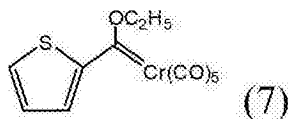
[0251] 实施例 1: 化合物合成

[0252] 在氩气下通过合适的干燥剂蒸馏得到无水四氢呋喃 (THF)、乙腈和甲苯,并将上述物质储存在分子筛上。区域规则聚 (3-己基噻吩) (rr-P3HT) 从美国染料源股份有限公司 (加拿大魁北克) 购得。按照郭和沃森,有机化学通讯,10:5333-5336 (2008) 中描述的方法合成 5,5'-双(三丁基甲锡烷基)-3,3'-双(十二烷基氧)-2,2'-联噻吩。除非另行注明,否则所有其他的试剂按照收到的原样使用。除非另作说明,否则所有的操作和反应均在氩气环境下使用标准 Schlenk 技术进行。由 Varian INOVA 400MHz 光谱仪记录 ^1H 和 ^{13}C 谱图。化学位移以残留的质子溶剂信号作为参比。采用安捷伦科技公司的 6890N GC/5973MSD 收集 GC-MS 数据。使用沃特斯 600E HPLC 系统 (由沃特斯授权的软件驱动并配备了串联的两个线形混合床 GPC 柱 (美国聚合物标准公司, AM 凝胶线形 /15)) 测量聚合物的相对分子量。洗脱聚合物由折射率和光电二极管阵列检测器二者同时进行检测,并且该系统由 11 个

在 580Da 到 2×10^6 Da 范围内的窄 PDI 的聚苯乙烯样品所校准, THF 流速为 1mL/min。采用 Varian Cary 1 型 UV- 可见光分光光度计记录 UV- 可见光吸收光谱数据。由罗伯特森·麦可利实验室进行元素分析和 ICP。

[0253] 实施例 1A :合成铬-碳烯复体 $[(C_4H_3S)C(OC_2H_5)]Cr(CO)_5$ (7)

[0254]

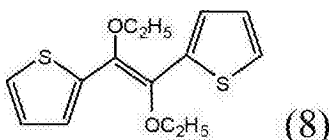


[0255] 在 -78°C 下将正丁基锂的己烷溶液 (10mL, 25mmol) 在 5 分钟内逐滴加入到噻吩 (2.1g, 25mmol) 的 THF 溶液 (40mL) 中。将该混合物缓慢加热到室温, 并在室温下搅拌 30 分钟。然后, 将该溶液冷却至 -78°C , 分批加入六羰基化铬 $(Cr(CO)_6, 5.5g, 25mmol)$ 。将该混合物再次加热至室温, 混合物的颜色逐渐变为暗褐色。在室温下放置 30 分钟后, 在真空条件下去除溶剂, 加入 CH_2Cl_2 (40mL)。将溶液冷却至 -78°C , 通过注射器逐滴加入 Et_3OBF_4 (6.0g, 31.6mmol) 的 CH_2Cl_2 溶液 (20mL) 中。过夜, 去除溶剂, 获得暗红色固体。该固体利用柱色谱法, 以己烷作为洗脱液。在所述柱中观察到三条带 (黄色、红色和紫色)。收集红色带, 去除溶剂, 获得暗红色结晶固体 (5.8g, 产率 70%)。

[0256] ^1H NMR ($CHCl_3, 500M, 25^\circ\text{C}$) δ 8.27 (H, d, $J=4\text{Hz}$, Th-H); 7.71 (H, d, $J=5\text{Hz}$, Th-H); 7.23 (H, t, $J=4\text{Hz}, J=5\text{Hz}$, Th-H); 5.19 (2H, q, $J=7\text{Hz}$, CH_2); 1.69 (2H, t, $J=7\text{Hz}$, CH_3)。 ^{13}C NMR ($CHCl_3, 125.7M, 25^\circ\text{C}$) δ 217.1; 211.6; 155.3; 141.2; 134.9; 129.0; 76.1; 15.2。

[0257] 实施例 1B :合成 (E)-1,2-二乙氧基-1,2-二(噻吩-2-基)乙烯 (8)

[0258]

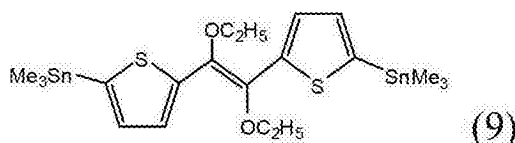


[0259] 将化合物 7 (1.0g, 3.0mmol) 和 $Pd(PPh_3)_4$ (350mg, 0.30mmol) 的 THF 溶液 (40mL) 加热回流 3-4 小时。使反应冷却至室温。用水 (50mL) 淬灭该反应, 并用乙醚 (100mL \times 3) 萃取。除去溶剂, 获得灰白色固体, 对其进行柱色谱, 洗脱液为乙酸乙酯:己烷为 1:8 的混合物, 获得无色溶液。除去溶剂, 获得无色的结晶固体 (250mg, 产率 60%)。

[0260] $C_{14}H_{16}O_2S_2$; 分析计算值: C, 59.97; H, 5.75; 实际值: C, 60.05; H, 5.78。 ^1H NMR ($CHCl_3, 500M, 25^\circ\text{C}$) δ 7.36 (H, dd, $J=1\text{Hz}, J=5\text{Hz}$, Th-H); 7.33 (H, dd, $J=1\text{Hz}, J=4\text{Hz}$, Th-H); 7.08 (H, dd, $J=4\text{Hz}, J=5\text{Hz}$, Th-H); 3.88 (2H, q, $J=7\text{Hz}$, CH_2); 1.43 (3H, t, $J=7\text{Hz}$, CH_3)。 ^{13}C NMR ($CHCl_3, 125.7M, 25^\circ\text{C}$) δ 140.5; 136.2; 126.6; 125.5; 67.5; 15.5。

[0261] 实施例 1C :合成双三甲基锡-2 (9)

[0262]



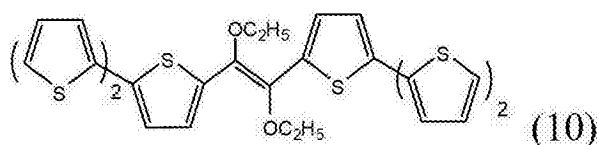
[0263] 将正丁基锂的己烷溶液 (0.45mL, 1.1mmol) 在 -78°C 下内逐滴加入到化合物 8 (120mg, 0.42mmol) 的乙醚溶液 (20mL) 中。将该混合物在 -78°C 下搅拌 30 分钟。将该混合

物缓慢加热至室温,搅拌 1 小时,生成棕色混合物,将其冷却至 -78°C 。逐滴加入三甲基氯化锡 (Me_3SnCl , 1.1 mL, 1.1 mmol), 将混合物搅拌过夜,生成淡褐色黄色混合物。加入饱和的水性 NH_4Cl 以淬灭该反应,然后用乙醚 ($100\text{mL}\times 3$) 进行萃取。有机物部分用水 ($100\text{mL}\times 3$) 洗涤,在 MgSO_4 上干燥。过滤该混合物,并去除溶剂,获得淡黄色结晶固体 (220mg, 产率 88%)。

[0264] $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{S}_2\text{Sn}_2$; 分析计算值 :C, 40.90;H, 5.15; 实际值 :C, 39.64;H, 5.32。 ^1H NMR(CHCl_3 , 500M, 25°C) δ 7.44 (H, d, $J=4\text{Hz}$, Th-H); 7.17 (H, d, $J=4\text{Hz}$, Th-H); 3.88 (2H, q, $J=7\text{Hz}$, CH_2); 1.45 (3H, t, $J=7\text{Hz}$, CH_3); 0.47 (9H, s)。 ^{13}C NMR(CHCl_3 , 125.7M, 25°C) δ 142.2; 140.6; 134.6; 126.4; 67.6; 15.6; 8.2。

[0265] 实施例 1D :合成寡聚物 2T-2-2T (10)

[0266]

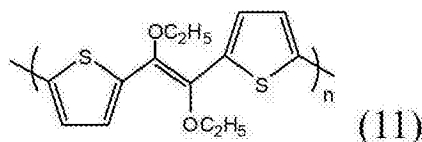


[0267] 将溴代联噻吩 (82mg, 0.33 mmol) 和化合物 9 (101mg, 0.17 mmol) 的 DMF 溶液加热至 110°C 持续 2 天,生成暗红色溶液,将所述溶液冷却至室温,生成红色固体。将得到的混合物过滤,并用己烷洗涤。收集红色固体并干燥 (60mg, 产率 60%)。

[0268] $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{S}_6$; 分析计算值 :C, 59.18;H, 3.97; 实际值 :C, 58.41;H, 4.27。 ^1H NMR(CHCl_3 , 500M, 25°C) δ 7.25 (2H, m, Th-H); 7.21 (H, d, $J=4\text{Hz}$, Th-H); 7.17 (H, d, $J=4\text{Hz}$, Th-H); 7.13 (2H, m, Th-H); 7.05 (H, q, $J=4\text{Hz}$, $J=5\text{Hz}$); 3.95 (2H, q, $J=4\text{Hz}$, CH_2); 1.51 (3H, t, $J=4\text{Hz}$, CH_3)。 ^{13}C NMR(CHCl_3 , 125.7M, 25°C) δ 140.6; 137.9; 137.2; 136.3; 136.3; 134.9; 127.9; 126.4; 124.5; 124.4; 124.2; 123.7; 123.3; 68.0; 15.6。

[0269] 实施例 1E :合成 8 的同聚物 (11)

[0270]

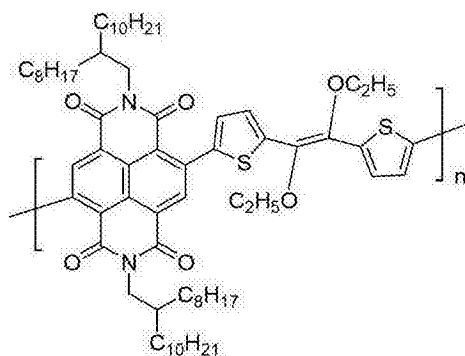


[0271] 将化合物 8 (180mg, 6.4 mmol) 的干燥 CHCl_3 (10mL) 溶液逐滴加入到 FeCl_3 (200mg, 1.2 mmol) 的 CHCl_3 (20mL) 悬浮液中。将上述混合物加热至 50°C 并搅拌 2 天。将混合物冷却至室温并用水 (200mL) 洗涤。将有机层在氨的水溶液中搅拌 1 小时,生成暗红色溶液,用水 ($200\text{mL}\times 3$) 洗涤所述溶液,并在 MgSO_4 上干燥。将混合物过滤并浓缩。将该溶液逐滴加入到甲醇 (200mL) 中,生成大量沉淀,将这些沉淀过滤并收集,在空气中干燥 (35mg, 产率 20%)。

[0272] $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}_2$; 分析计算值 :C, 60.47;H, 5.08; 实际值 :C, 59.90;H, 4.81。 ^1H NMR(CHCl_3 , 500M, 25°C) δ 7.26-7.12 (2H, mbr); 3.88-3.81 (2H, mbr); 1.42-1.39 (3H, mbr)。 $M_n=3.0\text{K}$; $\text{PDI}=1.14$ 。

[0273] 实施例 1F :合成共聚物 P (NDI20D-EtOTVT)

[0274]

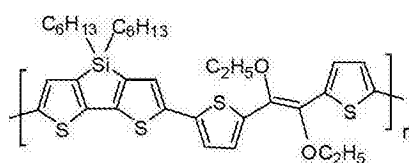


[0275] 在氩气下, 将 $\text{NDI}_2\text{OD-Br}_2$ (91.2mg, 0.093mmol)、5,5'-双(三甲基锡烷基)-(1,2-双(2'-噻吩基)-1,2-二乙氧基乙烯基) (51.6mg, 0.085mmol)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (3.0mg, 0.004mmol) 溶于无水甲苯 (10mL) 形成的混合物在 90°C 下搅拌 21 小时。然后加入溴苯 (0.5mL), 并对获得的混合物搅拌 10 小时。在冷却至室温后, 加入氟化钾 (1.5g) 的水 (3mL) 溶液。将混合物在室温下搅拌并摇动 1 小时, 然后用氯仿 (100mL) 稀释。将获得的混合物用水 ($60\text{mL} \times 3$) 洗涤, 在无水 Na_2SO_4 上干燥, 并在旋转蒸发仪上浓缩。用氯仿 (10mL) 萃取残渣并在甲醇 (100mL) 中沉淀。过滤收集沉淀, 并将所述沉淀再次溶于氯仿 (10mL) 中。该氯仿溶液在丙酮 (100mL) 中再次沉淀, 生成作为粗产物的深蓝色固体。利用索克利特 (Soxhlet) 萃取法, 用甲醇和丙酮对该粗产物提纯 48 小时。将分离出的固体溶解于氯仿 (30mL) 中, 随后加热至沸。冷却至室温后, 将氯仿溶液通过注射过滤器 ($5\ \mu\text{m}$), 并使滤出液在甲醇 (60mL) 中沉淀。过滤收集沉淀, 用甲醇洗涤该沉淀并在真空中干燥, 得到深蓝色固体 (85.0mg, 产率 90.5%)。

[0276] $^1\text{H NMR}$ ($\text{CDCl}_2\text{CDCl}_2$, 500MHz): δ : 8.83 (s, br, 2H), 7.44 (s, br, 2H), 7.39 (s, br, 4H), 4.10 (br, 8H), 2.00 (br, 2H), 1.54 (pseudo-t, br, 6H), 1.18-1.46 (m, br, 64H), 0.82-0.89 (m, br, 12H). GPC: $M_n=14.8\text{K Da}$, $M_w=46.5\text{K Da}$, PDI=3.1。元素分析 (计算值 C, 74.00; H, 8.95; N, 2.54): 实际值: C, 74.30; H, 8.98; N, 2.68。

[0277] 实施例 1G: 合成共聚物 P(TS6-EtOTVT)

[0278]

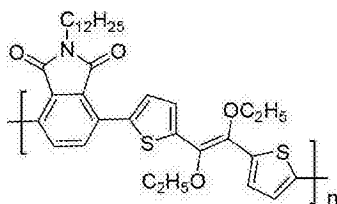


[0279] 在氩气下, 将 5,5'-双溴代-3,3'-二-正己基亚硅基-2,2'-联噻吩 (56.6mg, 0.11mmol)、5,5'-双(三甲基锡烷基)-(1,2-双(2'-噻吩基)-1,2-二乙氧基乙烯基) (65.9mg, 0.11mmol)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (5.8mg, 0.008mmol) 溶于无水 THF (8mL) 形成的混合物回流搅拌 8.5 小时。然后加入溴苯 (0.5mL), 并将该混合物搅拌回流过夜。在冷却至室温后, 将反应混合物倒入甲醇 (100mL) 中。通过过滤收集沉淀, 用甲醇洗涤所述沉淀, 并在甲醇中再次沉淀。将分离出的固体用甲醇进行索克利特萃取 24 小时, 然后在甲醇中沉淀, 得到作为产物的暗色固体 (59.0mg, 84.9%)。

[0280] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 500MHz): δ : 7.10-7.30 (m, br, 6H), 3.96 (br, 4H), 1.15-1.51 (m, br, 22H), 0.96 (m, br, 4H), 0.87 (m, br, 6H)。GPC: $M_n=308.1\text{KDa}$, $M_w=1350\text{K Da}$, PDI=4.4。元素分析 (计算值 C, 63.90; H, 6.62; N, 0.00): 实际值: C, 63.35; H, 6.62; N, 0.00。

[0281] 实施例 1H :合成共聚物 P (PH12-EtOTVT)

[0282]

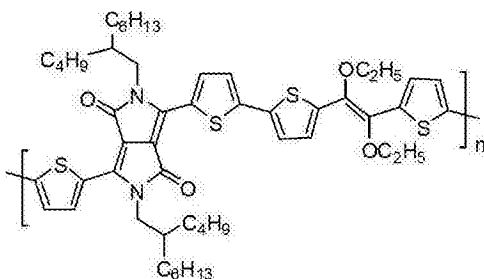


[0283] 在氩气下,将 N-十二烷基-3,6-二溴代邻苯二甲酰亚胺 (37.6mg, 0.079mmol)、5,5'-双(三甲基锡烷基)-(1,2-双(2'-噻吩基)-1,2-二乙氧基乙烯基) (48.2mg, 0.079mmol) 和 Pd(PPh₃)₂Cl₂ (2.8mg, 0.004mmol) 溶于无水甲苯 (5mL) 形成的混合物回流搅拌 43 小时。然后加入溴苯 (0.3mL), 并将该混合物搅拌回流过夜。在冷却至室温后,将反应混合物倒入甲醇 (100mL) 和浓 HCl 溶液 (5mL) 的混合物中。过滤收集沉淀,用甲醇洗涤所述沉淀,并在甲醇中再次沉淀。将分离出的固体用甲醇进行索克利特萃取 24 小时,然后在甲醇中沉淀,生成作为产物的橙色/红色固体 (39.1mg, 83.2%)。

[0284] ¹H NMR (CDCl₃, 500MHz): δ : 7.90 (d, br, 2H), 7.87 (s, br, 2H), 7.42 (d, br, 2H), 4.02 (m, br, 4H), 3.71 (m, br, 2H), 1.70 (br, 2H), 1.54 (m, br, 6H), 1.21-1.40 (m, br, 18H), 0.86 (t, br, 3H)。GPC: M_n=5.7K Da, M_w=8.4K Da, PDI=1.5。元素分析 (计算值 C, 69.00; H, 6.98; N, 2.37): 实际值 C, 68.66; H, 7.07; N, 2.41。

[0285] 实施例 1I :合成共聚物 P (DPP2B0-EtOTVT)

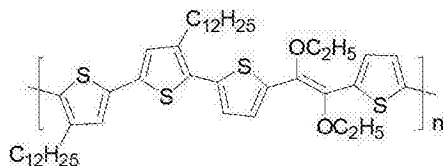
[0286]



[0287] 在氩气下,将 3,6-二(2-溴代噻吩-5-基)-2,5-二(2-丁辛基)-吡咯并[3,4-c]吡咯-1,4-二酮 (65.1mg, 0.082mmol)、5,5'-双(三甲基锡烷基)-(1,2-双(2'-噻吩基)-1,2-二乙氧基乙烯基) (50.7mg, 0.084mmol)、三(正甲苯基)膦 (8.45mg, 0.027mmol) 和三(二亚苄基丙酮)二钯 (0) (3.1mg, 0.0033mmol) 溶于无水氯苯 (15mL) 形成的混合物在 130℃ 下搅拌 18 小时。在冷却至室温后,将所述反应混合物倒入甲醇中,过滤收集沉淀。将分离出的粗产物用甲醇 (5 小时)、乙酸乙酯 (3 小时) 和二氯甲烷 (24 小时) 进行索克利特萃取。最后,将产物用氯仿萃取 (5 小时)、然后用氯苯萃取 (5 小时)。使所述氯仿和氯苯的萃取物均在甲醇中沉淀,得到两部分作为终产物的暗色固体 (4mg 的氯仿萃取物和 26mg 的氯苯萃取物)。

[0288] 实施例 1J :合成共聚物 P (C12T2-EtOTVT)

[0289]

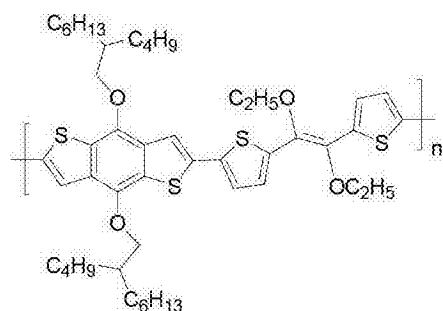


[0290] 在氩气下,将 2,2'-双溴代-3,3'-双十二烷基-5,5'-联噻吩 (68.1mg, 0.10mmol)、5,5'-双(三甲基锡烷基)-(1,2-双(2'-噻吩基)-1,2-二乙氧基乙烯基 (62.5mg, 0.10mmol)、三(正甲苯基)膦 (5.0mg, 0.016mmol) 和三(二亚苄基丙酮)二钯(0) (3.8mg, 0.004mmol) 溶于无水甲苯 (15mL) 形成的混合物回流搅拌 48 小时。然后加入溴苯 (0.3mL), 并将该混合物加热回流 10 小时。在冷却至室温后,将反应混合物倒入甲醇 (100mL) 和浓 HCl 溶液 (5mL) 的混合物中, 过滤收集沉淀。将分离出的粗产物用甲醇、丙酮和己烷分别进行 24 小时的索克利特萃取。最后,将产物用氯仿萃取, 并对萃取物进行浓缩, 随后再次在甲醇 (100mL) 中沉淀, 生成作为产物的暗红色固体 (63.0mg, 78.5%)。

[0291] $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, 500\text{MHz})$: δ : 7.28(s, br, 2H), 7.13(s, br, 2H), 7.04(s, br, 2H), 3.97(m, br, 4H), 2.82(m, br, 4H), 1.73(m, br, 4H), 1.51(m, br, 6H), 1.44(m, br, 4H), 1.22-1.38(m, br, 32H), 0.85-0.91(t, $J=7.0\text{Hz}$, 6H)。GPC: $M_n=34.3\text{K Da}$, $M_w=78.0\text{K Da}$, $\text{PDI}=2.3$ 。元素分析(计算值 C, 70.90; H, 8.54; N, 0.00): 实际值 C, 70.55; H, 8.39; N, 0.00。

[0292] 实施例 1K: 合成共聚物 P(2B00TBT-EtOTVT)

[0293]

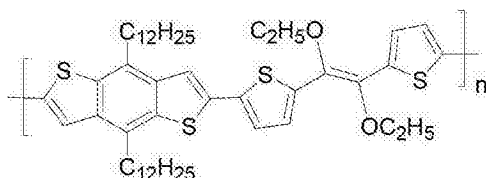


[0294] 在氩气下,将 2,6-二碘代-4,8-双(2-丁辛基氧)苯并[1,2-b;3,4-b]二噻吩 (109.3mg, 0.14mmol)、5,5'-双(三甲基锡烷基)-(1,2-双(2'-噻吩基)-1,2-二乙氧基乙烯基 (81.7mg, 0.14mmol)、三(正甲苯基)膦 (4.9mg, 0.016mmol) 和三(二亚苄基丙酮)二钯(0) (3.7mg, 0.004mmol) 溶于无水甲苯 (15mL) 形成的混合物回流搅拌 48 小时。然后加入溴苯 (0.4mL), 将该混合物加热回流 12 小时。在冷却至室温后,将反应混合物倒入甲醇 (100mL) 和浓 HCl 溶液 (5mL) 的混合物中, 过滤收集沉淀。将分离出的粗产物用甲醇、丙酮和己烷分别进行 24 小时的索克利特萃取。最后,将产物用氯仿萃取, 并对萃取物进行浓缩, 随后再次在甲醇 (100mL) 中沉淀, 生成作为产物的暗红色固体 (71.0mg, 63.1%)。

[0295] $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, 500\text{MHz})$: δ : 7.55(s, br, 2H), 7.32(s, br, 4H), 4.21(s, br, 4H), 3.99(s, br, 4H), 1.92(s, br, 2H), 1.69(s, br, 4H), 1.20-1.60(m, br, 34H), 1.00(m, br, 6H), 0.92(m, br, 6H)。GPC: $M_n=13.5\text{K Da}$, $M_w=72.1\text{K Da}$, $\text{PDI}=5.3$ 。元素分析(计算值 C, 69.02; H, 7.96; N, 0.00): 实际值 C, 68.84; H, 7.88; N, 0.00。

[0296] 实施例 1L: 合成共聚物 P(C12TBT-ETOTVT)

[0297]

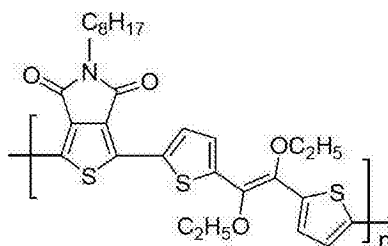


[0298] 在氩气下,将 2,6-双溴代-4,8-双十二烷基苯并[1,2-b;3,4-b]二噻吩(214.6mg,0.313mmol)、5,5'-双(三甲基锡烷基)-(1,2-双(2'-噻吩基))-1,2-二乙氧基乙烯基(189.9mg,0.313mmol)和PdCl₂(PPh₃)₂(9.0mg,0.0128mmol)溶于无水甲苯(20mL)形成的混合物回流搅拌 2 天。然后加入溴苯(0.5mL),将该混合物继续回流 7 小时。在冷却至室温后,将反应混合物倒入甲醇(150mL)中。该混合物在室温下搅拌 30 分钟,过滤收集沉淀。将分离出的粗品产物用甲醇、丙酮和己烷进行索克利特萃取。最后,将产物用氯仿和氯苯依次萃取。将这两份萃取物浓缩至大约 50mL,并使生成的混合物在甲醇(150mL)中沉淀,获得作为产物的暗红色固体(从氯仿萃取物获得的部分 A:113.5g,45.1%;从氯苯萃取物获得的部分 B:100.0mg,39.8%)。

[0299] ¹H NMR(部分 A)(CDCl₃,500MHz):δ:7.54(s,br,2H),7.34(s,br,4H),4.02(s,br,4H),3.16(s,br,4H),1.86(s,br,4H),1.20-1.60(m,br,42H),0.84-0.91(m,br,6H)。GPC(部分 A):M_n=12.4K Da,M_w=25.0K Da,PDI=2.02。元素分析(部分 A)(计算值 C,71.77;H,8.28;N,0.00):实际值:C,71.53;H,8.01;N,0.00。元素分析(部分 B)(计算值 C,71.77;H,8.28;N,0.00):实际值:C,71.29;H,8.33;N,0.00。

[0300] 实施例 1I:合成共聚物 P(C8TPD-ETOTVT)

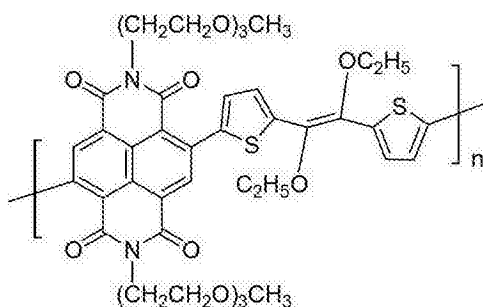
[0301]



[0302] 在氩气下,将 1,3-双溴代-5-辛基噻吩并[3,4-c]吡咯-4,6-二酮(92.2mg,0.22mmol)、5,5'-双(三甲基锡烷基)-(1,2-双(2'-噻吩基))-1,2-二乙氧基乙烯基(132.0mg,0.22mmol)和PdCl₂(PPh₃)₂(6.1mg,0.0087mmol)溶于无水甲苯(5mL)形成的混合物在 90℃下搅拌 1 小时。然后加入溴苯(0.5mL),将该混合物在 90℃下搅拌 14 小时。在冷却至室温后,将反应混合物倒入甲醇(100mL)中。该混合物在室温下搅拌 30 分钟,过滤收集沉淀,并用甲醇和丙酮洗涤。将分离出的粗产物用甲醇、丙酮和己烷进行索克利特萃取。最后,将产物用氯仿萃取。以及,将萃取物浓缩至大约 10mL,使获得的混合物在甲醇(100mL)中沉淀,获得暗红色的固体(36.2mg,30.7%)。

[0303] 实施例 1N:合成共聚物 P(NDIEG3-ETOTVT)

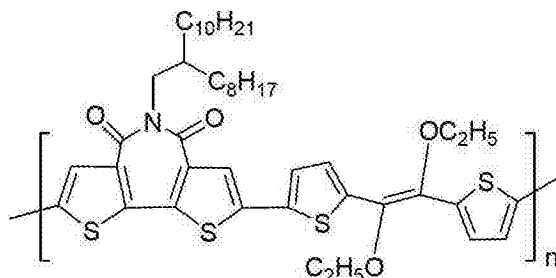
[0304]



[0305] 在氩气下,将N,N'-双(2-1-乙氧基-2-(2-甲氧基乙氧基)乙基)-1,4,5,8-萘二甲酰亚胺(90mg,0.12mmol)、5,5'-双(三甲基锡烷基)-(1,2-双(2'-噻吩基)-1,2-二乙氧基乙烯基)(69.8mg,0.12mmol)和Pd(PPh₃)₂Cl₂(4.0mg,0.0057mmol)溶于无水甲苯(15mL)形成的混合物在90℃下搅拌20小时。然后加入溴苯(0.5mL),在90℃下对生成的混合物搅拌16小时。在冷却至室温后,加入氟化钾(1.0g)的水(2mL)溶液。将混合物在室温下搅拌并摇动1小时,然后用氯仿(100mL)稀释。将生成的混合物用水(80mL×3)洗涤,在无水Na₂SO₄上干燥,并在旋转蒸发仪上浓缩。用氯仿(30mL)萃取残渣并在甲醇(100mL)中沉淀。过滤收集沉淀,再使所述沉淀溶于氯仿(30mL)中。该氯仿溶液在丙酮(100mL)中再次沉淀,生成作为粗产物的深蓝色固体,对该粗产物用甲醇和丙酮通过索克利特萃取法进行纯化。将分离出的固体溶解于氯仿(40mL)中,并将溶液加热至沸。冷却至室温后,将氯仿溶液通过注射过滤器(5μm),滤出液在甲醇(100mL)中沉淀。过滤收集沉淀,用甲醇洗涤并在真空中干燥,获得深蓝色固体(100mg,82%)。

[0306] 实施例10:合成共聚物P(BTI20D-ETOTVT)

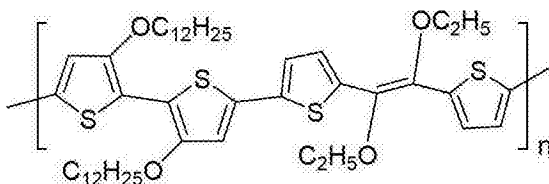
[0307]



[0308] 在氩气下,将2,8-双溴代-5-二十烷基-4H-双噻吩并[3,2-c:2',3'-e]吡庚因-4,6(5H)-二酮(85mg,0.12mmol)、5,5'-双(三甲基锡烷基)-(1,2-双(2'-噻吩基)-1,2-二乙氧基乙烯基)(69.8mg,0.12mmol)和Pd(PPh₃)₂Cl₂(4.0mg,0.0057mmol)溶于无水甲苯(15mL)形成的混合物在90℃下搅拌20小时。然后加入溴苯(0.5mL),在90℃下对获得的混合物搅拌16小时。在冷却至室温后,加入氟化钾(1.0g)的水(2mL)溶液。将该混合物在室温下搅拌并摇动1小时,然后用氯仿(100mL)稀释。将得到的混合物用水(80mL)洗涤,在无水Na₂SO₄上干燥,并在旋转蒸发仪上浓缩。用氯仿(30mL)萃取残渣并在甲醇(100mL)中沉淀。过滤收集沉淀,再使所述沉淀溶于氯仿(30mL)中。该氯仿溶液在丙酮(100mL)中再次沉淀,生成深紫色固体的粗产物,对该粗产物用甲醇和丙酮通过索克利特萃取法进行纯化。将分离出的固体溶解于氯仿(40mL)中,并将该溶液加热至沸。冷却至室温后,将所述氯仿溶液通过注射过滤器,滤出液在甲醇(100mL)中沉淀。过滤收集沉淀,用甲醇洗涤并在真空中干燥,获得深紫色固体(85mg,80.0%)。

[0309] 实施例1P:合成共聚物P(C120T2-ETOTVT)

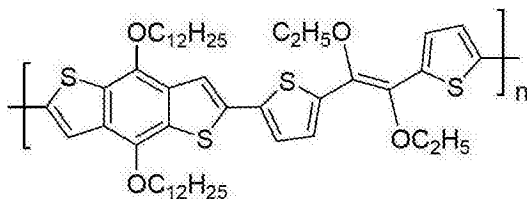
[0310]



[0311] 在氩气下,将5,5'-双溴代-3,3'-双(十二烷基氧)-2,2'-联噻吩(84mg, 0.12mmol)、5,5'-双(三甲基锡烷基)-(1,2-双(2'-噻吩基)-1,2-二乙氧基乙烯基(69.8mg, 0.12mmol)和Pd(PPh₃)₂Cl₂(4.0mg, 0.0057mmol)溶于无水甲苯(15mL)形成的混合物在90℃下搅拌20小时。然后加入溴苯(0.5mL),在90℃下对生成的混合物搅拌16小时。在冷却至室温后,加入氟化钾(1.0g)的水(2mL)溶液。将混合物在室温下搅拌并摇动1小时,然后用氯仿(100mL)稀释。将生成的混合物用水(80mL)洗涤,在无水Na₂SO₄上干燥,并在旋转蒸发仪上浓缩。用氯仿(30mL)萃取残渣并在甲醇(100mL)中沉淀。过滤收集沉淀,使所述沉淀再溶于氯仿(30mL)中。该氯仿溶液在丙酮(100mL)中再次沉淀,生成深紫色固体的粗产物,对该粗产物用甲醇和丙酮通过索克利特萃取法进行纯化。将分离出的固体溶解于氯仿(40mL)中,并将溶液加热至沸。冷却至室温后,将氯仿溶液通过注射过滤器,滤出液在甲醇(100mL)中沉淀。过滤收集沉淀,用甲醇洗涤并在真空中干燥,获得深紫色固体(80mg, 78%)。

[0312] 实施例1Q:合成共聚物P(C12OTBT-ETOTVT)

[0313]



[0314] 在氩气下,对2,6-双溴代-4,8-双十二烷基苯并[1,2-b;3,4-b]二噻吩(214.6mg, 0.31mmol)、5,5'-双(三甲基锡烷基)-(1,2-双(2'-噻吩基)-1,2-二乙氧基乙烯基(189.9mg, 0.31mmol)和PdCl₂(PPh₃)₂(9.0mg, 0.013mmol)溶于无水甲苯(20mL)形成的混合物回流搅拌2天。然后加入溴苯(0.5mL),将该混合物加热回流7小时。在冷却至室温后,将反应混合物倒入甲醇(150mL)中。将该混合物在室温下搅拌30分钟,然后过滤收集沉淀。将所分离出的粗产物用甲醇、丙酮和己烷进行索克利特萃取。最后,用氯仿萃取产物。将萃取物浓缩至大约50mL,并使该溶液在甲醇(150mL)中沉淀,生成作为产物的暗红色固体(113.5mg, 45.1%)。

[0315] 实施例2:聚合物特性

[0316] 实施例2A:光学性质

[0317] 本发明聚合物的实施方案的吸光度测量以氯仿溶液或薄膜的形式利用卡里(Cary)模型分光光度计来实施。吸光度数据用于预估各聚合物的带隙,所述数据总结在了下面的表1中。

[0318] 表1. 聚合物的UV-可见光和CV特性

	聚合物	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E _g (eV)*
[0319]	P(NDI2OD-EtOTVT)	-5.30	-3.88	1.42
	P(TS6-EtOTVT)	-5.21	-3.27	1.94
	P(PH12-EtOTVT)	-5.45	-3.32	2.13

[0320] * 根据初始吸收值确定的光学带隙。

[0321] 图 4 显示了 (a)P(NDI2OD-EtOTVT)、(b)P(TS6-EtOTVT) 和 (c)P(PH12-EtOTVT) 的光学吸收谱。

[0322] 实施例 2B: 电子性质

[0323] 一些聚合物的循环伏安测量通过在氮气下使用 BAS-CV-50W 伏安分析器以 0.1M 四-正丁基铵六氟磷酸盐的乙腈溶液作为支持电解质来进行。使用一铂盘工作电极、一铂丝对电极和一银丝参比电极,并且采用 Fc/Fc⁺ 作为所有测量的参比。扫描速率是 50mV/S。聚合物膜由 0.2%(w/w) 甲苯溶液通过滴落涂布法形成。支持电解质溶液在所有 CV 测量前以 N₂充分吹扫。

[0324] 图 5 显示了 (a)P(NDI2OD-EtOTVT)、(b)P(TS6-EtOTVT) 和 (c)P(PH12-EtOTVT) 的循环伏安图。

[0325] 实施例 3:器件的制造

[0326] 在玻璃 (PGO 玻璃或其他来源) 上制造顶栅极底接触 TFTs。将所述玻璃衬底摊平,随后热蒸发 Au 源-漏触点 (30nm 厚)。槽钢的长度和宽度分别大约为 25-75mm 和大约 0.5-1.5mm。随后将这些衬底涂覆上通过旋转涂覆 (浓度大约为溶剂中 5-10mg/ml) 沉积的半导体层。通常半导体膜厚度大约为 40-120nm。接下来,使用下列条件旋转涂覆聚合的电介质层:PMMA (浓度大约为 EtOAc 或 PrOAc 中 60-80mg/ml, 1,000-2,000r.p.m.)。在真空烘箱 (5 毫托) 中在 110°C 下干燥所述半导体和电介质薄膜过夜。通过被设置的 Au 栅极触点 (30nm 厚) 经由荫罩 (shadow mask) 蒸汽沉积而完成器件的结构。

[0327] OTFT 特性:对于每一个器件而言,在真空下测量器件性能的 I-V 曲线图,并记录每个器件的转移和输出曲线图。使用 Keithley 6430 亚毫微微安计 (subfemtoammeter) 和 Keithly 2400 数字源表,通过局部 Labview 程序和 GPIB 通信操作,对器件的电流-电压 (I-V) 特性进行测量。使用标准方法,从源-漏电流 (I_{SD}) 对源-栅极电压 (V_{SG}) 的特性中提取出关键的器件参数,例如电荷载流子迁移率 (μ) 和开-到-关电流比 (I_开/I_关)。通过由转移曲线图中的饱和段所定义的公式 $\mu = 2I_{SD}L / [CiW(V_{SG} - V_T)^2]$ 得到迁移率,其中 I_{SD}是所述源-漏电流, V_{SG}是所述源-栅极电压, V_T是阈值电压。通过 V_{SG}对 I_{SD}^{1/2}曲线图的 x 截距获得阈值电压。在轻敲模式下使用 JEOL-显微镜 (日本 JEOL 有限公司) 进行 AFM 测量。

[0328] 图 6 显示了采用了 P(NDI2OD-EtOTVT) 作为半导体材料的顶栅极器件的代表性转移曲线图。观察到的平均迁移率大约为 0.15cm²/Vs。

[0329] 本发明包含了没有脱离本发明精神或本质特征的其他具体形式的实施例。因此,前述的实施方案在所有方面均应被认为是例示性的而并非对本文中所述的发明进行限制。本发明的范围因而是由所附的权利要求书而不是由前述的说明书指明的,并且在所述权利

要求书的等同的意义及范围内的所有变化是被包含在本发明中的。

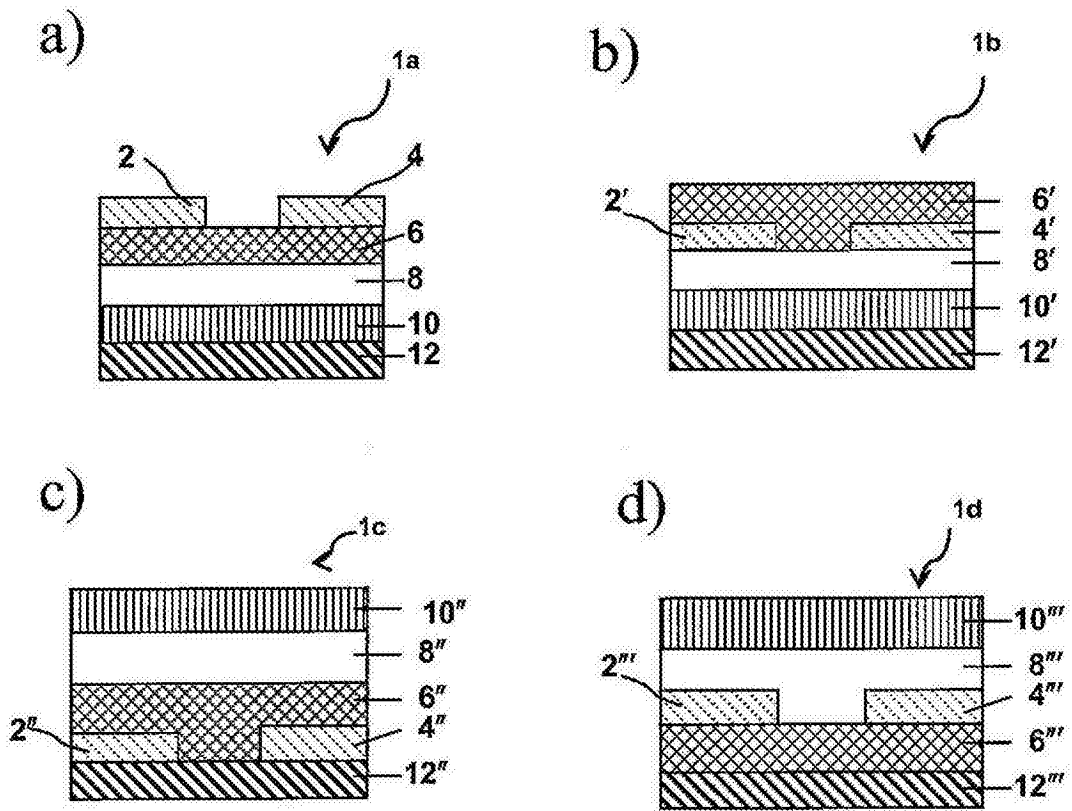


图 1

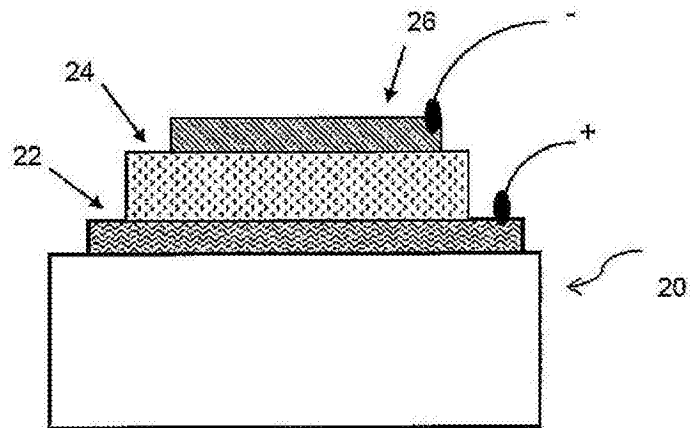


图 2

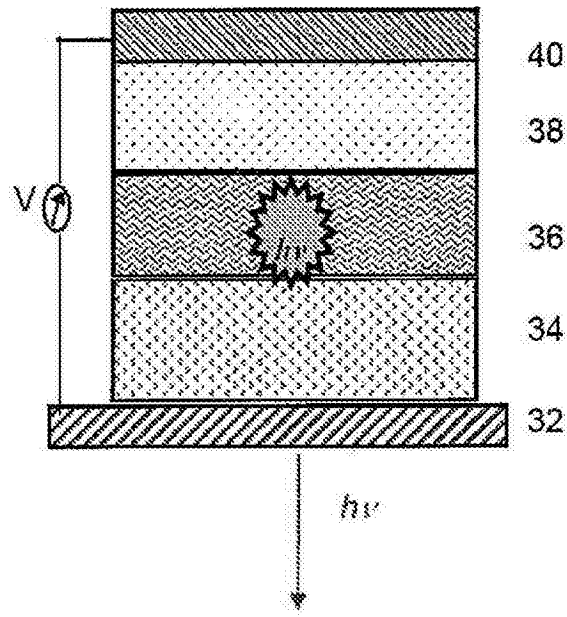


图 3

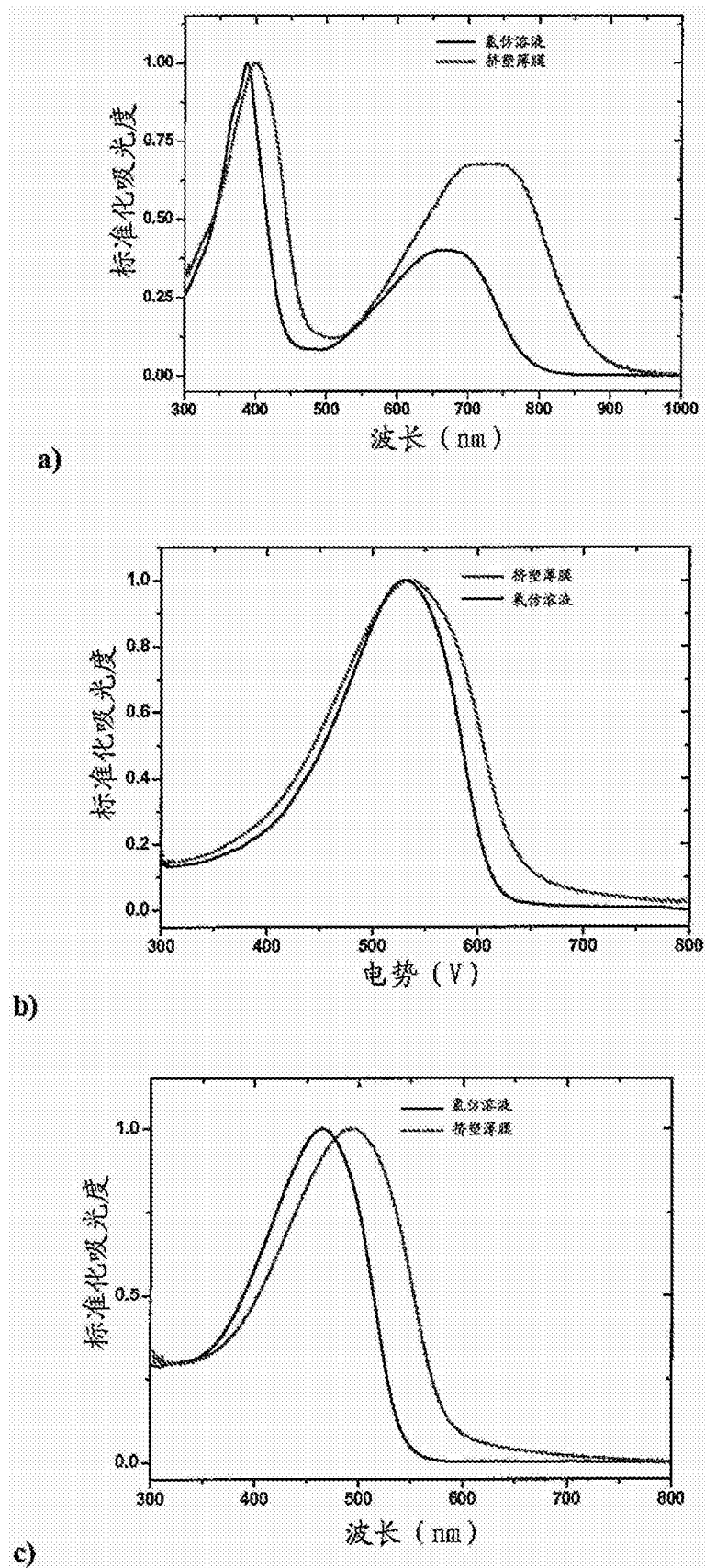


图 4

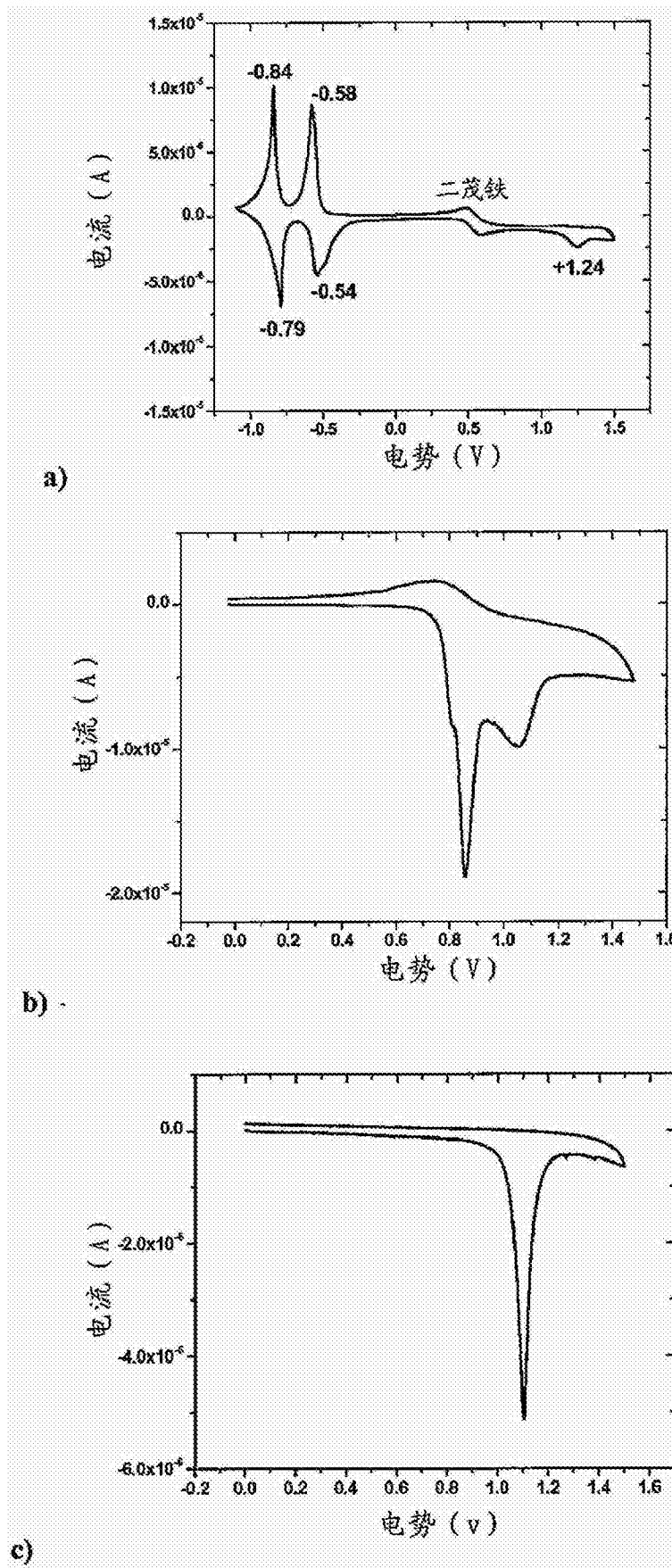


图 5

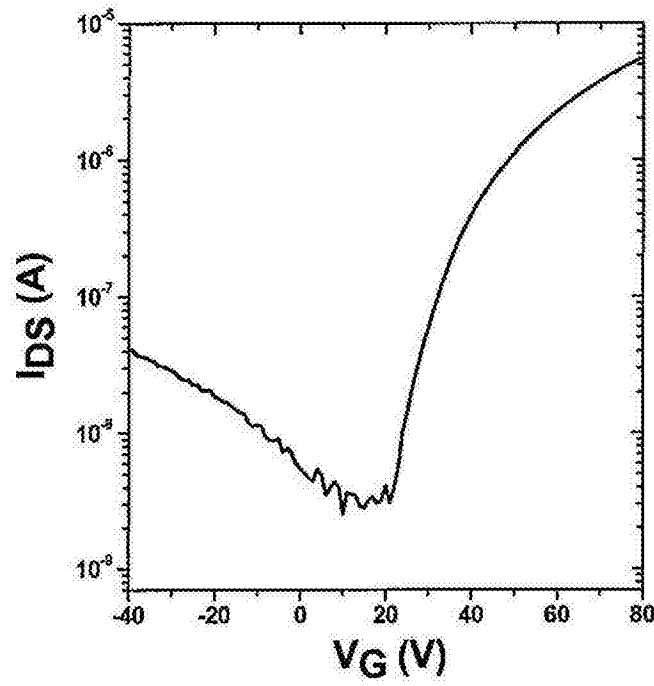


图 6