



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103687861 B

(45)授权公告日 2017.08.25

(21)申请号 201280035415.1

(22)申请日 2012.06.21

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103687861 A

(43)申请公布日 2014.03.26

(30)优先权数据

11005983.9 2011.07.21 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.01.17

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2012/002626 2012.06.21

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/010615 EN 2013.01.24

(73)专利权人 默克专利股份有限公司

地址 德国达姆施塔特

(72)发明人 A·托普雷 N·布劳因

W·米切尔 S·蒂尔尼

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 陈晰

(51)Int.Cl.

C07D 495/04(2006.01)

C08G 61/12(2006.01)

H01B 1/12(2006.01)

H01L 51/42(2006.01)

(56)对比文件

CN 101945917 A,2011.01.12,

WO 2011085004 A2,2011.07.14,

US 2005082525 A1,2005.04.21,

US 2005082525 A1,2005.04.21,

CN 102127210 A,2011.07.20,

WO 2011085004 A2,2011.07.14,

Jun Kumagai,等.Effect of the

Substitution Pattern of Alkyl Side Chain

in a Benzodithiophene Core π -System on

Intra and Inter-Molecular Charge Carrier

Mobility.《J. Phys. Chem. B》.2011,第115卷

(第26期),

审查员 孙静

(54)发明名称

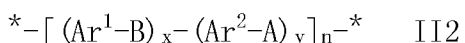
共轭聚合物

(57)摘要

本发明涉及含有一种或多种3,7-二烷基-苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩重复单元的新型聚合物,它们的制备方法和其中使用的单体、含有它们的共混物、混合物和组合物,所述聚合物、共混物、混合物和组合物作为半导体在有机电子(OE)器件中、尤其是在有机光伏(OPV)器件中的用途,并涉及包含这些聚合物、共混物、混合物或者组合物的OE和OPV器件。

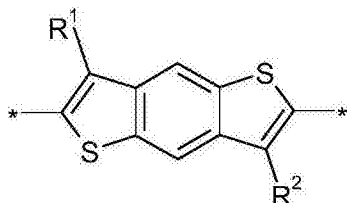
权利要求书3页 说明书29页

1. 共轭聚合物选自下式

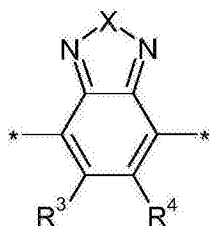


其中,

B是下式的二价基团,



A是下式的二价基团,



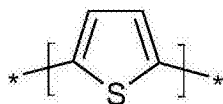
X是O或S,

R^1 、 R^2 彼此独立地并且在每次出现时相同或不同地表示具有1至20个C原子的直链或支链烷基,

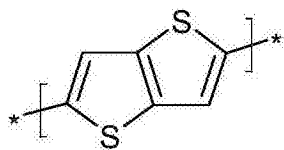
R^3 、 R^4 彼此独立地并且在每次出现时相同或不同地表示H、F或具有1至20个C原子的直链或支链烷基或烷氧基,

Ar^1 、 Ar^2 在每次出现时相同或不同地且彼此独立地

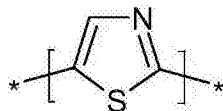
选自式I1、I3、I4和I5:



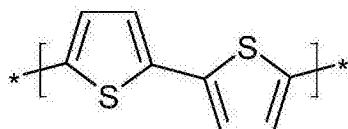
I1



I3



I4



I5

其中所述杂环未被取代,

其中,A和B不直接彼此连接,并且所述聚合物包括交替共聚物、无规共聚物、嵌段共聚物和它们的组合,

其中,x是 Ar^1 -B单元的摩尔分数并且为 >0 且 <1 ,

y是Ar²-A单元的摩尔分数并且为>0且<1,

x+y是1,

n是>1的整数。

2. 根据权利要求1的聚合物,其特征在于,

在所述二价基团A中,X是O或S,R³、R⁴彼此独立地并且在每次出现时相同或不同地表示F或具有1至20个C原子的直链或支链烷基或烷氧基。

3. 根据权利要求1或2的聚合物,其特征在于其选自式III

R⁵-链-R⁶ III

其中“链”表示如在权利要求1中所定义的式II1或II2的聚合物链,并且R⁵和R⁶彼此独立地表示H、F、Br、Cl、-CH₂Cl、-CHO、-CH=CH₂、-SiR'¹R''R'''、-SnR'¹R''R'''、-BR'¹R''、-B(OR') (OR'')、-B(OH)₂、-C≡CH、-C≡CSiR'¹₃、-ZnX⁰或C₁-C₂₀-烷基、C₁-C₂₀-烷氧基、C₂-C₂₀-烯基、C₁-C₂₀-氟烷基、苯基或噻吩基,X⁰是卤素,并且R'、R''和R'''彼此独立地选自H或C₁-₁₀烷基,并且R'、R''和R'''中的两个还可以与它们连接的杂原子一起形成环。

4. 根据权利要求1所述的聚合物,其特征在于,Ar¹和Ar²在每次出现时相同或不同地且彼此独立地选自式I1、I3和I5,其中所述杂环未被取代。

5. 根据权利要求1、2或6的聚合物,其特征在于,在所述二价基团A中,X是O或S,R³、R⁴彼此独立地并且在每次出现时相同或不同地表示具有1至20个C原子的直链或支链烷基或烷氧基。

6. 包含一种或多种根据权利要求1-5的任一项的聚合物和一种或多种具有半导体、电荷传输、空穴/电子传输、空穴/电子阻隔、导电、光导或发光性能的化合物或聚合物的混合物或共混物。

7. 根据权利要求6的混合物或共混物,其特征在于其包含一种或多种根据权利要求1-5任一项的聚合物和一种或多种n-型有机半导体化合物。

8. 根据权利要求7的混合物或共混物,其特征在于所述n-型有机半导体化合物是富勒烯或取代的富勒烯。

9. 包含一种或多种根据权利要求1-8任一项的聚合物、混合物或共混物和一种或多种溶剂的组合物,所述溶剂选自有机溶剂。

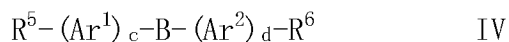
10. 根据权利要求1-9任一项的聚合物、混合物、共混物或组合物作为在光学、电光学、电子、电致发光或光致发光组件或器件中的电荷传输、半导体、导电、光导或发光材料的用途。

11. 包含一种或多种根据权利要求1-9任一项的聚合物、混合物、共混物或组合物的光学、电光学或电子组件或器件。

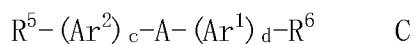
12. 根据权利要求11的组件或器件,其选自有机场效应晶体管、薄膜晶体管、集成电路、逻辑电路、电容器、射频识别标签、有机发光二极管、有机发光晶体管、平板显示器、显示器背光、有机光伏器件、有机太阳能电池、有机光电探测器、光二极管、激光二极管、光电导体、光电探测器、电子照相器件、电子照相记录器件、有机存储器件、传感器器件、聚合物发光二极管中的电荷传输层、中间层或电荷注入层、肖特基二极管、平面化层、抗静电膜、聚合物电解质膜、导电基材、导电图样、电池的电极材料、配向层、生物传感器、生物芯片、安全标记、安全器件和用于检测和区别DNA序列的组件或器件。

13. 根据权利要求11或12的组件或器件, 其是OFET、体异质结OPV器件或倒置式BHJ OPV器件。

14. 通过在芳基-芳基偶联反应中将一种或多种式IV的单体与一种或多种式C的单体和任选地与一种或多种式D和/或E的单体偶联制备根据权利要求1-5任一项的聚合物的方法,



其中在式IV中的B、 Ar^1 、 Ar^2 如在权利要求1或3中所定义, c和d彼此独立地为0、1、2或3, 和 R^5 和 R^6 选自Cl、Br、I、O-甲苯磺酸酯基、O-三氟甲磺酸酯基、O-甲磺酸酯基、O-全氟丁磺酸酯基、 $-SiMe_2F$ 、 $-SiMeF_2$ 、 $-O-SO_2Z^1$ 、 $-B(OZ^2)_2$ 、 $-CZ^3=C(Z^3)_2$ 、 $-C\equiv CH$ 、 $-C\equiv CSi(Z^1)_3$ 、 $-ZnX^0$ 和 $-Sn(Z^4)_3$, 其中 X^0 是卤素, Z^{1-4} 选自烷基和芳基, 其各自任选是被取代的, 并且两个基团 Z^2 还可以形成环状基团,



其中在式C、D和E中的A、 Ar^1 、 Ar^2 、 R^5 、 R^6 、a、b、c和d如在权利要求1或3中所定义。

15. 根据权利要求14所述的方法, 其中所述卤素为Cl、Br或I。

共轭聚合物

发明领域

[0001] 本发明涉及含有一种或多种3,7-二烷基-苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩重复单元的新型聚合物,它们的制备方法和其中使用的单体、含有它们的共混物、混合物和组合物,所述聚合物、共混物、混合物和组合物作为半导体在有机电子(OE)器件中、尤其是在有机光伏(OPV)器件中的用途,并涉及包含这些聚合物、共混物、混合物或者组合物的OE和OPV器件。

[0002] 发明背景

[0003] 近年来存在着对于共轭的、半导体聚合物用于电子应用日益增长的兴趣。一个特别重要的领域是有机光伏器件(OPV)。已经发现了共轭聚合物在OPV中的用途,因为它们容许通过溶液加工技术如旋转铸模、浸涂或喷墨印刷来制造器件。与用于制造无机薄膜器件的蒸发技术相比,溶液加工可以更廉价且更大规模地进行。目前,基于聚合物的光伏器件达到最高至8%的效率。

[0004] 共轭聚合物作为太阳能的主要吸收剂,因此低带隙是理想聚合物设计的基本要求以吸收最大值的太阳光谱。通常使用的为共轭聚合物提供窄带隙的策略是利用聚合物骨架内部的由富电子供体单元和缺电子受体单元组成的交替共聚物。

[0005] 然而,在现有技术中已建议的用于OPV器件中的共轭聚合物仍然遭受某些缺点。例如,许多聚合物在通常使用的有机溶剂中遭受有限的溶解度,这可能抑制它们用于基于溶液加工的器件生产方法中的适用性;或者在OPV体异质结器件中仅仅显示有限的功转换效率,或者仅仅具有有限的载流子迁移率;或者难于合成并要求不适合于大规模生产的合成方法。

[0006] 因此,仍存在着对于易于合成(尤其是通过适于大规模生产的方法)、显示良好的结构组织和成膜性质、显示出良好的电子性质(尤其是高载流子迁移率)、良好的加工性(尤其是在有机溶剂中的高溶解性)以及在空气中的高稳定性的有机半导体(OSC)材料的需求。尤其是对于在OPV电池中的用途,存在着对于具有低带隙的OSC材料的需求,与现有技术的聚合物相比,其使得能够通过光活化层产生改善的光捕获且可以导致较高的电池效率。

[0007] 本发明的目的是提供用作有机半导体材料的化合物,其不具有如上所述的现有技术材料的缺陷,易于合成,尤其是通过适于大规模生产的方法合成且尤其显示出良好的加工性、高稳定性,在有机溶剂中良好的溶解性,高载流子迁移率和低带隙。本发明的另一个目的是扩展专业人员可获得的OSC材料的范围。本发明的其它目的对专业人员将由以下详述而立即变得明显。

[0008] 本发明的发明人已经发现通过提供包含作为供体的3,7-二取代苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩(以下简称为“BDT”)重复单元和作为受体的一种或多种杂芳基单元的共轭聚合物可以实现上述目的中的一个或多个。

[0009] 已经发现这些共聚物是光伏应用有吸引力的候选物,尤其是在体异质结(BHJ)光伏器件中。通过将电子供体BDT单元和电子受体单元并入共聚物,即“供体-受体”聚合物,可以实现能带隙的降低,其使得能够改善体异质结(BHJ)光伏器件中的光捕获性能。此外,通过添加在3-和7-位上添加烷基官能度来改性BDT核单元,可以进一步优化共聚物的溶解度

和电性能。

[0010] US7,524,922B2公开了包含在4-和8-位上和/或在3-和7-位被任选取代基例如烷基或芳基取代的BDT单元的聚合物。

[0011] US2010/0078074A1公开了包含在4-和8-位上和/或在3-和7-位上被选自H、烷基、烷氧基、氰基、硝基和任选取代的芳基的基团取代的BDT单元的聚合物。

[0012] W02010/135701A1公开了包含在4-和8-位上和/或在3-和7-位上被选自宽范围的基团取代的BDT单元的聚合物,该宽范围包括H、CN、烷氧基、硫代烷基、酮、酯、磺酸酯、烷基、烯基、炔基、卤代烷基、环烷基、芳基、卤代芳基、环杂烷基和杂芳基。

[0013] US2011/049477A1公开了包含在4-和8-位上和/或在3-和7-位上被选自宽范围的基团取代的BDT单元的聚合物,该宽范围包括H、烷基、芳基、卤素、羟基、芳氧基、烷氧基、烯基、炔基、氨基、硫代烷基、膦基、甲硅烷基(silyl)、-COR、COOK、-PO₃R₂、-OP₃R₂和CN。

[0014] US2011/0040069A1公开了包含多环稠环基团的化合物和聚合物,其由一至五个稠合的苯环组成,所述稠合的苯环在每一侧面有一个苯并稠合的呋喃、噻吩或硒吩环,其可以被卤素、烷基或芳基取代,并且进一步公开了这些聚合物在有机晶体管中的用途。

[0015] 然而,这些文献没有公开本发明要求保护的具体共聚物或它们在OPV器件中的用途。

[0016] 发明概述

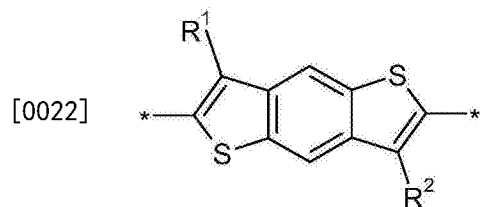
[0017] 本发明涉及包含式I1的重复单元和式I2的重复单元的共轭聚合物,优选由式I1的重复单元和式I2的重复单元组成的共轭聚合物。

[0018] $-(Ar^1)_a-B-$ I1

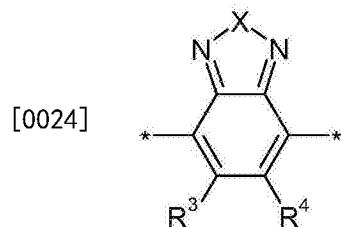
[0019] $-(Ar^2)_b-A-$ I2

[0020] 其中

[0021] B是下式的二价基团,



[0023] A是下式的二价基团,



[0025] X是O、Se、Te、NR⁰或S,

[0026] R¹、R²彼此独立地并且在每次出现时相同或不同地表示具有1至30个C原子、优选1至20个C原子的直链、支链或者环状烷基,

[0027] R³、R⁴彼此独立地并且在每次出现时相同或不同地表示H、F或具有1至30个C原子、优选1至20个C原子的直链或支链烷基或烷氧基,

[0028] Ar^1 、 Ar^2 在每次出现时相同或不同地和彼此独立地是不同于B和A的芳基或杂芳基，优选具有5-30个环原子，并且是任选取代的，优选被一个或多个 R^S 基团取代。

[0029] R^S 每次出现时相同或不同地是F、Br、Cl、-CN、-NC、-NCO、-NCS、-OCN、-SCN、-C(O)NR⁰R⁰⁰、-C(O)X⁰、-C(O)R⁰、-NH₂、-NR⁰R⁰⁰、-SH、-SR⁰、-SO₃H、-SO₂R⁰、-OH、-NO₂、-CF₃、-SF₅，任选取代的甲硅烷基，任选取代且任选包含一个或多个杂原子的具有1-40个C原子的碳基或烷基

[0030] R^0 、 R^{00} 彼此独立地是H或任选取代的C₁₋₄₀碳基或烷基，

[0031] X⁰是卤素，优选F、Cl或者Br，

[0032] a、b彼此独立地是1、2或3。

[0033] 在本发明的聚合物中，基团A和B不直接彼此连接(即，不存在A-A、B-B、A-B或B-A偶合)。

[0034] 本发明进一步涉及这些共轭聚合物作为p-型半导体的用途，优选作为在半导体材料、组合物、共混物、器件或器件的组件中作为电子供体组分的用途。

[0035] 本发明进一步涉及半导体材料、组合物、共混物、器件或者器件的组件，其包含如上下文所描述的共轭聚合物作为电子供体组分，并优选进一步包含一种或多种具有电子受体性质的化合物或者聚合物。

[0036] 本发明进一步涉及混合物或共混物，其包含一种或多种如上下文所描述的共轭聚合物和一种或多种优选选自具有半导体、电荷传输、空穴或者电子传输、空穴或者电子阻隔、导电、光导或发光性质中的一种或多种的化合物和聚合物的另外的化合物或聚合物。

[0037] 本发明进一步涉及如上下文所描述的混合物或者共混物，其包含一种或多种如上下文所描述的共轭聚合物和一种或多种n-型有机半导体化合物，优选选自富勒烯或者取代的富勒烯。

[0038] 本发明进一步涉及包含如上下文所描述的一种或多种聚合物、混合物或共混物以及任选地一种或多种溶剂的组合物，所述溶剂优选选自有机溶剂。

[0039] 本发明进一步涉及根据本发明的聚合物、混合物、共混物和组合物在光学、电光学、电子、电致发光或光致发光组件或器件中作为电荷传输、半导体、导电、光导或发光材料的用途。

[0040] 本发明进一步涉及包含根据本发明的一种或多种聚合物、聚合物共混物或组合物的电荷传输、半导体、导电、光导或发光材料或组件。

[0041] 本发明进一步涉及包含根据本发明的一种或多种聚合物、聚合物共混物、组合物、组分或材料的光学、电光或电子组件或器件。

[0042] 所述光学、电光学、电子、电致发光或光致发光器件包括但不限于有机场效应晶体管(OFET)、薄膜晶体管(TFT)、集成电路(IC)、逻辑电路、电容器、射频识别(RFID)标签、器件或组件、有机发光二极管(OLED)、有机发光晶体管(OLET)、平板显示器、显示器背光、有机光伏器件(OPV)、太阳能电池、激光二极管、光电导体、光电探测器、电子照相器件、电子照相记录器件、有机存储器件、感应器件、电荷注入层、聚合物发光二极管(PLED)中的电荷传输层或中间层、有机等离子发射二极管(OPED)、肖特二极管、平面化层、抗静电膜、聚合物电解质膜(PEM)、导电基材、导电图样、电池的电极材料、配向层、生物传感器、生物芯片、安全标记、安全器件和用于检测和区别DNA序列的组件或器件。

[0043] 发明详述

[0044] 本发明的单体和聚合物易于合成并且展现出有利的性质。本发明的共轭聚合物显示了器件制造工艺良好的可加工性、在有机溶剂中高的溶解度,并且尤其适于使用溶液加工方法的大规模生产。同时,它们在BHJ太阳能电池中显示了低能带隙、高载流子迁移率、高外部量子效率,当用于例如与富勒烯的p/n-型共混物中时显示了良好的形态,在电子器件中显示了高氧化稳定性和长的寿命,并且是有机电子OE器件,尤其是具有高功转化效率的OPV器件的有前途的材料。

[0045] 本发明的聚合物尤其适于制备可用于体异质结光伏器件中的应用的p-型和n-型半导体的共混物。

[0046] 此外,它们显示了以下有利的性质:

[0047] i) 与4,8-二取代-苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩相比,3,7-二取代-苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩核导致了另一种溶解度和形态的特征。这种差异对OPV器件制造工艺和性能具有影响。

[0048] ii) 与基于4,8-二取代-苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩的聚合物相比,基于3,7-二取代-苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩的聚合物显示了更高的开路电压 V_{oc} 。

[0049] 根据本发明的聚合物和单体的合成可以基于技术人员已知并且在文献中描述的方法获得,如将在本文进一步阐明的。

[0050] 在上下文中,术语“聚合物”通常指的是高相对分子质量的分子,其结构基本上包含多次重复的实际上或概念上衍生自低相对分子质量的分子的单元(PAC,1996,68,2291)。术语“低聚物”通常指的是中等相对分子质量的分子,其结构基本上包含少量多次(small plurality)实际上或概念上衍生自较低相对分子质量的分子的单元(PAC,1996,68,2291)。在根据本发明的优选意义上,聚合物指的是具有 >1 (即至少2个重复单元)、优选 ≥ 5 个重复单元的化合物,并且低聚物指的是具有 >1 并且 <10 、优选 <5 个重复单元的化合物。

[0051] 上下文中,在显示聚合物或重复单元的式中,星号(*)表示在聚合物链中与相邻重复单元或端基的连接。

[0052] 术语“重复单元”和“单体单元”指的是结构重复单元(CRU),所述结构重复单元是其重复构成规则的大分子、规则的低聚物分子、规则的嵌段或规则的链的最小结构单元(PAC,1996,68,2291)。

[0053] 术语“供体”和“受体”,除非另有说明,分别是指一种电子供体或电子受体。“电子供体”是指一种化学实体,其向另一种化合物或另一个化合物的原子的基团供给电子。“电子受体”是指一种化学实体,它接受从另一种化合物或另一个化合物的原子的基团向其转移的电子(见美国国家环境保护局,2009年,技术词汇,

[0054] <http://www.epa.gov/oust/cat/TUMGLOSS.HTM>)。

[0055] 术语“离去基团”指的是从在被视为参加指定反应的分子的剩余或主体部分中的原子上分离的原子或基团(带电荷的或不带电荷的)(还参见PAC,1994,66,1134)。

[0056] 术语“共轭”指的是主要包含具有 sp^2 -杂化作用(或任选还有 sp -杂化作用)的C原子的化合物,其还可以被杂原子代替。在最简单的情况下,这例如是具有交替的C-C单和双(或三)键的化合物,但是也包括具有单元如1,3-亚苯基的化合物。就此而论,“主要”指的是具有天然(自生)存在的缺陷(这可能导致共轭的中断)的化合物仍被视为共轭化合物。

[0057] 除非另有说明,分子量作为数均分子量 M_n 或重均分子量 M_w 给出,其通过凝胶渗透色谱法(GPC)针对聚苯乙烯标准物在洗脱溶剂如四氢呋喃、三氯甲烷(TCM,氯仿)、氯苯或1,2,4-三氯苯中测定。除非另有说明,将1,2,4-三氯苯用作溶剂。聚合度(n),也称为重复单元的总数,指的是数均聚合度,以 $n=M_n/M_0$ 给出,其中 M_n 是数均分子量并且 M_0 是单个重复单元的分子量,参见J.M.G.Cowie, *Polymers: Chemistry & Physics of Modern Materials*, Blackie, Glasgow, 1991。

[0058] 如上下文所用的术语“碳基”表示包含至少一个碳原子或者没有任何非碳原子(如 $-C\equiv C-$)或者任选与至少一个非碳原子如N、O、S、P、Si、Se、As、Te或Ge结合(例如羰基等等)的任何一价或多价有机基团。术语“烃基”表示另外包含一个或多个H原子且任选包含一个或多个杂原子如N、O、S、P、Si、Se、As、Te或者Ge的碳基。

[0059] 术语“杂原子”意指在有机化合物中不是H或者C原子的原子,并且优选意指N、O、S、P、Si、Se、As、Te或者Ge。

[0060] 包含3或更多个C原子的链的碳基或烃基还可以是直链的、支链和/或环状的,包括螺环和/或稠环。

[0061] 优选的碳基和烃基包括烷基、烷氧基、烷基羰基、烷氧基羰基、烷基羰基氧基和烷氧基羰基氧基,它们中每个是任选取代的且具有1-40、优选1-25、非常优选1-18个C原子,以及还有具有6-40、优选6-25个C原子的任选取代的芳基或芳氧基,以及还有烷基芳氧基、芳基羰基、芳氧基羰基、芳基羰基氧基和芳氧基羰基氧基,它们中每个是任选取代的且具有6-40、优选7-40个C原子,其中所有这些基团确实任选包含一个或多个杂原子,所述杂原子优选选自N、O、S、P、Si、Se、As、Te和Ge。

[0062] 碳基或烃基可以是饱和或不饱和的非环状基团,或者饱和或不饱和的环状基团。不饱和的非环状或环状基团是优选的,尤其是芳基、烯基和炔基(尤其是乙炔基)。在 C_1 - C_{40} 碳基或烃基是非环状的情况下,该基团可以是直链或支链的。 C_1 - C_{40} 碳基或烃基包括例如: C_1 - C_{40} 烷基、 C_1 - C_{40} 烷氧基或氧杂烷基、 C_2 - C_{40} 烯基、 C_2 - C_{40} 炔基、 C_3 - C_{40} 烯丙基、 C_4 - C_{40} 烷二烯基(alkyldienyl)、 C_4 - C_{40} 多烯基(polyenyl)、 C_6 - C_{18} 芳基、 C_6 - C_{40} 烷芳基、 C_6 - C_{40} 芳烷基、 C_4 - C_{40} 环烷基、 C_4 - C_{40} 环烯基等。上述基团中优选的分别是 C_1 - C_{20} 烷基、 C_2 - C_{20} 烯基、 C_2 - C_{20} 炔基、 C_3 - C_{20} 烯丙基、 C_4 - C_{20} 烷二烯基、 C_6 - C_{12} 芳基和 C_4 - C_{20} 多烯基。还包括具有碳原子的基团和具有杂原子的基团的结合,例如被甲硅烷基、优选三烷基甲硅烷基取代的炔基,优选乙炔基。

[0063] 芳基和杂芳基优选表示具有4-30个环C原子的且还可包括稠环的单-、二-或三环芳香族或杂芳族基团,并且其任选被一个或多个基团L取代,其中L选自卤素、 $-CN$ 、 $-NC$ 、 $-NCO$ 、 $-NCS$ 、 $-OCN$ 、 $-SCN$ 、 $-C(=O)NR^0R^{00}$ 、 $-C(=O)X^0$ 、 $-C(=O)R^0$ 、 $-NH_2$ 、 $-NR^0R^{00}$ 、 $-SH$ 、 $-SR^0$ 、 $-SO_3H$ 、 $-SO_2R^0$ 、 $-OH$ 、 $-NO_2$ 、 $-CF_3$ 、 $-SF_5$ 、P-Sp,任选取代的甲硅烷基、或任选取代的并且任选包含一个或多个杂原子的具有1至40个C原子的碳基或者烃基,并且优选任选氟化的具有1至20个C原子的烷基、烷氧基、硫烷基、烷基羰基、烷氧基羰基或者烷氧基羰基氧基,并且 R^0 、 R^{00} 、 X^0 、P和Sp具有上下文中给出的含义。

[0064] 非常优选的取代基L选自卤素,最优选F,或具有1-12个C原子的烷基、烷氧基、氧杂烷基、硫代烷基、氟代烷基和氟代烷氧基,或者具有2-12个C原子的烯基、炔基。

[0065] 尤其优选的芳基和杂芳基是其中此外一个或多个CH基团可被N代替的苯基、萘、噻吩、硒吩、噻吩并噻吩、二噻吩并噻吩、茚和吡唑,所有这些可以是未取代的、被如上定义的

L单或多取代的。非常优选的环选自吡咯(优选N-吡咯),呋喃,吡啶(优选2-或3-吡啶),噻吩,哒嗪,吡嗪,三唑,四唑,吡唑,咪唑,异噻唑,噻唑,噻二唑,异噁唑,噁唑,噁二唑,噻吩(优选2-噻吩),硒吩(优选2-硒吩),噻吩并[3,2-b]噻吩,吡啶,异吡啶,苯并呋喃,苯并噻吩,苯并二噻吩,醌醇(quinole),2-甲基醌醇,异醌醇(isoquinole),喹啉,喹唑啉,苯并三唑,苯并咪唑,苯并噻唑,苯并异噻唑,苯并异噁唑,苯并噁二唑,苯并噁唑,苯并噻二唑,所有这些可以是未取代的、被如上定义的L单或多取代的。杂芳基的进一步的实例是选自下式的那些。

[0066] 烷基或烷氧基(即其中末端CH₂基团被-O代替)可以是直链或支链的。其优选是直链的,具有2、3、4、5、6、7或8个碳原子并且因此优选为乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基或辛氧基,还有例如甲基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、壬氧基、癸氧基、十一烷氧基、十二烷氧基、十三烷氧基或十四烷氧基。

[0067] 烯基(即其中一个或多个CH₂基团被-CH=CH-代替)可以是直链或支链的。其优选是直链的,具有2-10个C原子并且因此优选是乙烯基、丙-1-或丙-2-烯基、丁-1-、2-或丁-3-烯基、戊-1-、2-、3-或戊-4-烯基、己-1-、2-、3-、4-或己-5-烯基、庚-1-、2-、3-、4-、5-或庚-6-烯基、辛1-、2-、3-、4-、5-、6-或辛-7-烯基、壬-1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-或壬-8-烯基、癸-1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-或癸-9-烯基。

[0068] 尤其优选的烯基是C₂-C₇-1E-烯基、C₄-C₇-3E-烯基、C₅-C₇-4-烯基、C₆-C₇-5-烯基和C₇-6-烯基,特别是C₂-C₇-1E-烯基、C₄-C₇-3E-烯基和C₅-C₇-4-烯基。特别优选的烯基的实例是乙烯基、1E-丙烯基、1E-丁烯基、1E-戊烯基、1E-己烯基、1E-庚烯基、3-丁烯基、3E-戊烯基、3E-己烯基、3E-庚烯基、4-戊烯基、4Z-己烯基、4E-己烯基、4Z-庚烯基、5-己烯基、6-庚烯基等。通常优选具有最多至5个C原子的基团。

[0069] 氧杂烷基(即其中一个CH₂基团被-O-代替),优选例如是直链2-氧杂丙基(=甲氧基甲基),2-(=乙氧基甲基)或3-氧杂丁基(=2-甲氧基乙基),2-、3-或4-氧杂戊基,2-、3-、4-、或5-氧杂己基,2-、3-、4-、5-或6-氧杂庚基,2-、3-、4-、5-、6-或7-氧杂辛基,2-、3-、4-、5-、6-、7-或8-氧杂壬基或者2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-或9-氧杂癸基。氧杂烷基(即其中一个CH₂基团被-O-代替),优选例如是直链的2-氧杂丙基(=甲氧基甲基),2-(=乙氧基甲基)或3-氧杂丁基(=2-甲氧基乙基),2-、3-或4-氧杂戊基,2-、3-、4-或5-氧杂己基,2-、3-、4-、5-或6-氧杂庚基,2-、3-、4-、5-、6-或7-氧杂辛基、2-、3-、4-、5-、6-、7-或8-氧杂壬基或2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-或9-氧杂癸基。

[0070] 在其中一个CH₂基团被-O-和一个被-C(O)-代替的烷基中,优选这些基团是相邻的。因此这些基团一起形成羰氧基-CO-O-或氧羰基-O-C(O)-。优选该基团是直链的且具有2-6个C原子。因此,其优选是乙酰氧基、丙酰氧基、丁酰氧基、戊酰氧基、己酰氧基、乙氧羰基、丙氧羰基、丁氧羰基、戊氧羰基、2-乙氧羰基乙基、2-丙氧羰基乙基、2-丁氧羰基乙基、3-乙氧羰基丙基、3-丙氧羰基丙基、4-乙氧羰基丁基、甲氧羰基、乙氧羰基、丙氧羰基、丁氧羰基、戊氧羰基、甲氧羰基甲基、乙氧羰基甲基、丙氧羰基甲基、丁氧羰基甲基、2-(甲氧羰基)乙基、2-(乙氧羰基)乙基、2-(丙氧羰基)乙基、3-(甲氧羰基)丙基、3-(乙氧羰基)丙基、4-(甲氧羰基)-丁基。

[0071] 其中两个或更多个CH₂基团被-O-和/或-C(O)O-代替的烷基可以是直链或支链的。

它优选是直链的并具有3-12个C原子。因此,它优选是双羧基-甲基、2,2-双羧基-乙基、3,3-双羧基-丙基、4,4-双羧基-丁基、5,5-双羧基-戊基、6,6-双羧基-己基、7,7-双羧基-庚基、8,8-双羧基-辛基、9,9-双羧基-壬基、10,10-双羧基-癸基、双(甲氧基羰基)-甲基、2,2-双(甲氧基羰基)-乙基、3,3-双(甲氧基羰基)-丙基、4,4-双(甲氧基羰基)-丁基、5,5-双(甲氧基羰基)-戊基、6,6-双(甲氧基羰基)-己基、7,7-双(甲氧基羰基)-庚基、8,8-双(甲氧基羰基)-辛基、双(乙氧基羰基)-甲基、2,2-双(乙氧基羰基)-乙基、3,3-双(乙氧基羰基)-丙基、4,4-双(乙氧基羰基)-丁基、5,5-双(乙氧基羰基)-己基。

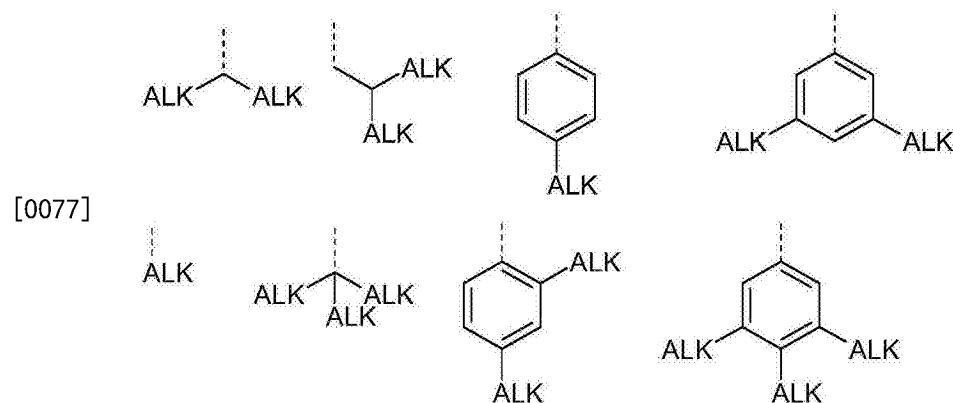
[0072] 硫代烷基(即其中一个CH₂基团由-S-代替)优选是直链硫代甲基(-SCH₃)、1-硫代乙基(-SCH₂CH₃)、1-硫代丙基(=-SCH₂CH₂CH₃)、1-(硫代丁基)、1-(硫代戊基)、1-(硫代己基)、1-(硫代庚基)、1-(硫代辛基)、1-(硫代壬基)、1-(硫代癸基)、1-(硫代十一烷基)或1-(硫代十二烷基),其中优选将与sp²杂化乙烯基碳原子相邻的CH₂基团代替。

[0073] 氟代烷基优选是直链全氟烷基C_iF_{2i+1},其中i为1-15的整数,特别为CF₃、C₂F₅、C₃F₇、C₄F₉、C₅F₁₁、C₆F₁₃、C₇F₁₅或C₈F₁₇,非常优选C₆F₁₃。

[0074] 上述烷基、烷氧基、烯基、氧杂烷基、硫代烷基、羰基和羰基氧基可以是非手性或手性的基团。尤其优选的手性基团是例如2-丁基(=1-甲基丙基)、2-甲基丁基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、2-乙基己基、2-丙基戊基,特别是2-甲基丁基、2-甲基丁氧基、2-甲基戊氧基、3-甲基戊氧基、2-乙基己氧基、1-甲基己氧基、2-辛基氧基、2-氧杂-3-甲基丁基、3-氧杂-4-甲基戊基、4-甲基己基、2-己基、2-辛基、2-壬基、2-癸基、2-十二烷基、6-甲氧基辛氧基、6-甲基辛氧基、6-甲基辛酰氧基、5-甲基庚氧基-羰基、2-甲基丁酰氧基、3-甲基戊酰氧基、4-甲基己酰氧基、2-氯丙酰氧基、2-氯-3-甲基丁酰氧基、2-氯-4-甲基戊酰氧基、2-氯-3-甲基戊酰氧基、2-甲基-3-氧杂戊基、2-甲基-3-氧杂己基、1-甲氧基丙基-2-氧基、1-乙氧基丙基-2-氧基、1-丙氧基丙基-2-氧基、1-丁氧基丙基-2-氧基、2-氟辛氧基、2-氟癸氧基、1,1,1-三氟-2-辛氧基、1,1,1-三氟-2-辛基、2-氟甲基辛氧基。非常优选的是2-己基、2-辛基、2-辛氧基、1,1,1-三氟-2-己基、1,1,1-三氟-2-辛基和1,1,1-三氟-2-辛氧基。

[0075] 优选的非手性支化基团是异丙基、异丁基(=甲基丙基)、异戊基(=3-甲基丁基)、叔丁基、异丙氧基、2-甲基-丙氧基和3-甲基丁氧基。

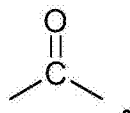
[0076] 在本发明的另一个优选实施方案中,R¹⁻⁴彼此独立地选自具有1-30个C原子的伯、仲或叔的烷基或烷氧基,其中一个或多个H原子任选地被F代替,或者任选地烷基化或烷氧基化并且具有4-30个环原子的芳基、芳氧基、杂芳基或杂芳氧基。非常优选的这类基团选自下式



[0078] 其中“ALK”表示任选氟化、优选线性的具有1-20、优选1-12个C原子，在叔基的情形中非常优选具有1-9个C原子的烷基或烷氧基，并且虚线表示与这些基团所连接的环的连接。在这些基团中尤其优选其中所有ALK子基团相同的那些。

[0079] $-\text{CY}^1=\text{CY}^2-$ 优选为 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 或 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})-$ 。

[0080] 卤素是F、Cl、Br或I，优选F、Cl或Br。

[0081] $-\text{CO}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 和 $-\text{C}(\text{O})-$ 表示羰基，即 .

[0082] 根据本发明的共轭聚合物优选选自式II：

[0083] $-\left[(\text{Ar}^1)_a\text{-B}\right]_x-\left[(\text{Ar}^2)_b\text{-A}\right]_y\text{-}$ II

[0084] 其中A、B、 Ar^1 、 Ar^2 、a和b如在式I1和I2中所定义，

[0085] x是 $(\text{Ar}^1)_a\text{-B}$ 单元的摩尔分数并且为 >0 且 <1 ，

[0086] y是 $(\text{Ar}^2)_b\text{-A}$ 单元的摩尔分数并且为 >0 且 <1 ，

[0087] $x+y$ 是1，

[0088] n是 >1 的整数，

[0089] 优选的式II的聚合物选自下式

[0090] $*-\left[\text{Ar}^1\text{-B-Ar}^2\text{-A}\right]_n*$ III

[0091] $*-\left[(\text{Ar}^1\text{-B})_x-(\text{Ar}^2\text{-A})_y\right]_n*$ II2

[0092] 其中A、B、 Ar^1 、 Ar^2 、x、y和n如在式II中所定义。

[0093] 在根据本发明的聚合物中，重复单元n的总数优选是从2到10000。重复单元n的总数优选 ≥ 5 ，非常优选 ≥ 10 ，最优选 ≥ 50 ，并且优选 ≤ 500 ，非常优选 ≤ 1000 ，最优选 ≤ 2000 ，包括上述n的下限和上限的任何组合。

[0094] 本发明的聚合物包括交替共聚物、无规共聚物、嵌段共聚物和它们的组合。

[0095] 进一步优选的聚合物选自式III

[0096] $\text{R}^5\text{-链-R}^6$ III

[0097] 其中“链”表示式II、III1或II2的聚合物链，并且 R^5 和 R^6 彼此独立地具有如上述定义的 R^1 的含义之一，和优选彼此独立地表示H、F、Br、Cl、 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{SiR}'\text{R}''\text{R}'''$ 、 $-\text{SnR}'\text{R}''\text{R}'''$ 、 $-\text{BR}'\text{R}''$ 、 $-\text{B}(\text{OR}')(\text{OR}'')$ 、 $-\text{B}(\text{OH})_2$ 、 $-\text{C}\equiv\text{CH}$ 、 $-\text{C}\equiv\text{CSiR}'_3$ 、 $-\text{ZnX}$ 或封端基，X是卤素，并且 R' 、 R'' 和 R''' 彼此独立地具有式I中给出的 R^0 的含义之一，并且 R' 、 R'' 和 R''' 中的两个还可以与它们连接的杂原子一起形成环。

[0098] 在式II、III1和II2的聚合物中，x表示 $(\text{Ar}^1)_a\text{-B}$ 单元的摩尔分数，y表示 $(\text{Ar}^2)_b\text{-A}$ 单元的摩尔分数，和n表示聚合度或重复总数。这些式包括通过 $(\text{Ar}^1)_a\text{-B}$ 和 $(\text{Ar}^2)_b\text{-A}$ 单元形成的嵌段共聚物、无规共聚物和交替共聚物。

[0099] 本发明的另一方面涉及式IV的单体

[0100] $\text{R}^5-(\text{Ar}^1)_c\text{-B}-(\text{Ar}^2)_d\text{-R}^6$ IV

[0101] 其中B、 Ar^1 、 Ar^2 如在式I1中所定义， R^5 和 R^6 如在式III中所定义，和c和d彼此独立地是0、1、2或3，其中 R^5 和 R^6 的至少一个，优选 R^5 和 R^6 二者不同于H。

[0102] 尤其优选的是下式的单体

[0103] $\text{R}^5\text{-Ar}^1\text{-B-Ar}^2\text{-R}^6$ IV1

[0104] R^5-B-R^6 IV2

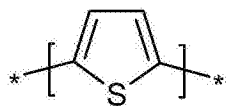
[0105] $R^5-Ar^1-B-R^6$ IV3

[0106] $R^5-B-Ar^2-R^6$ IV4

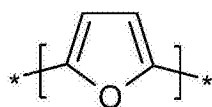
[0107] 其中B、 Ar^1 、 Ar^2 、 R^5 和 R^6 如在式IV中所定义。

[0108] 尤其优选的是式IV和IV1-IV4的单体,其中 R^5 和 R^6 优选彼此独立地选自Cl、Br、I、O-甲苯磺酸酯基、O-三氟甲磺酸酯基、O-甲磺酸酯基、O-全氟丁磺酸酯基、 $-SiMe_2F$ 、 $-SiMeF_2$ 、 $-O-SO_2Z^1$ 、 $-B(OZ^2)_2$ 、 $-CZ^3=C(Z^3)_2$ 、 $-C\equiv CH$ 、 $-C\equiv CSi(Z^1)_3$ 、 $-ZnX^0$ 和 $-Sn(Z^4)_3$,其中 X^0 是卤素, Z^{1-4} 选自烷基和芳基,其各自任选是被取代的,并且两个基团 Z^2 还可以形成环状基团。

[0109] 非常优选的是本发明的单体和聚合物,其中 Ar^1 和 Ar^2 选自下式:

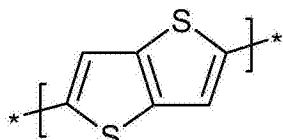


I1

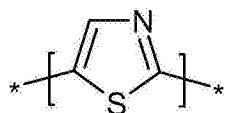


I2

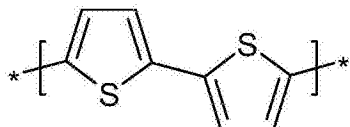
[0110]



I3

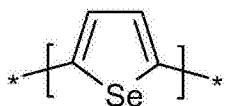


I4



I5

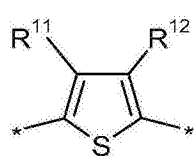
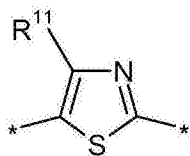
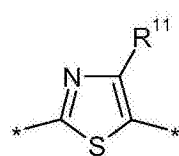
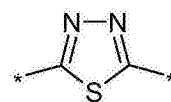
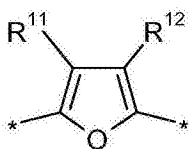
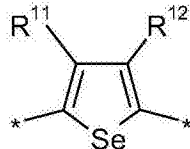
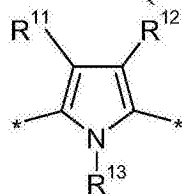
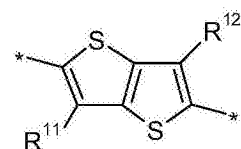
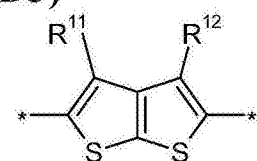
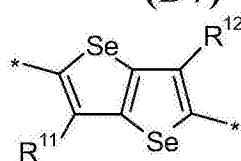
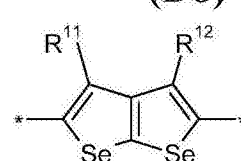
[0111]



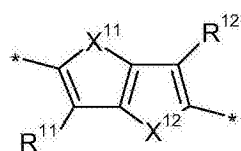
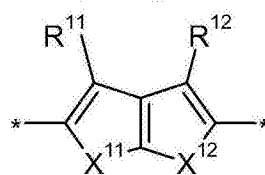
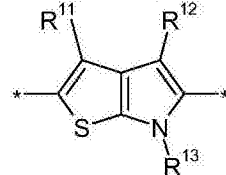
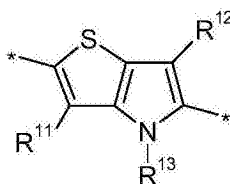
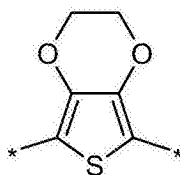
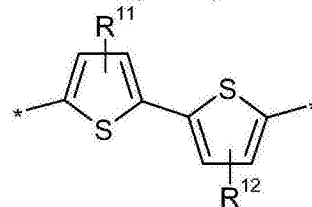
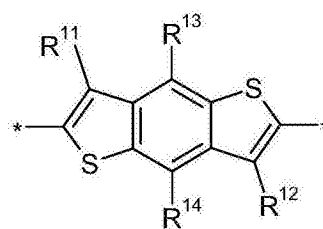
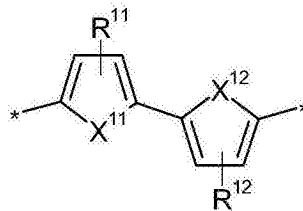
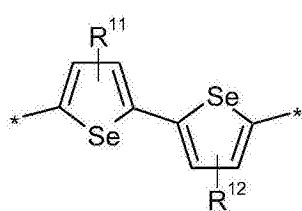
I6

[0112] 其中杂环任选被一个或两个如在式I中定义的 R^1 或 R^3 基团取代。

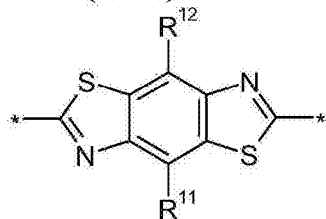
[0113] 进一步优选的是本发明的单体和聚合物,其中 Ar^1 和 Ar^2 的一个或多个表示芳基或杂芳基,优选具有电子供体性质,选自下式:

**(D1)****(D2)****(D3)****(D4)****(D5)****(D6)****(D7)****(D8)****(D9)****(D10)****(D11)**

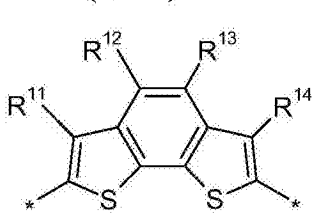
[0114]

**(D12)****(D13)****(D14)****(D15)****(D16)****(D17)**

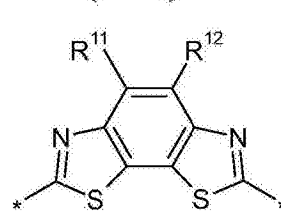
(D18)



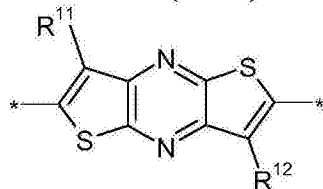
(D19)



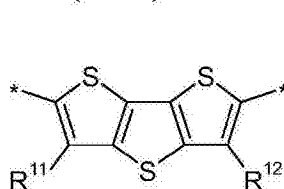
(D20)



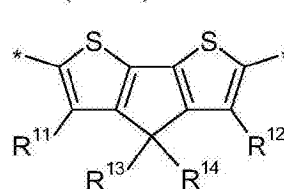
(D21)



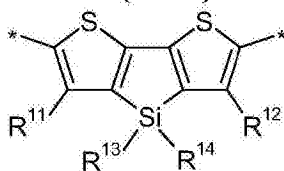
(D22)



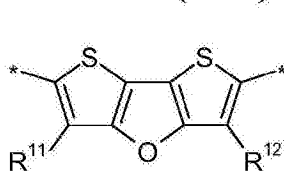
(D23)



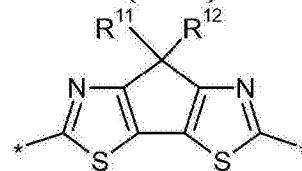
(D24)



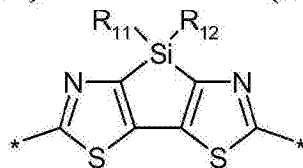
(D25)



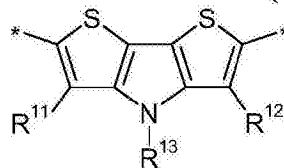
(D26)



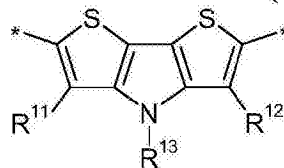
(D27)



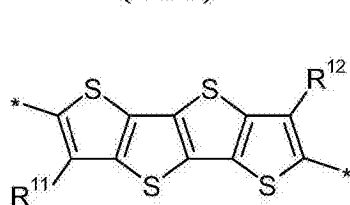
(D28)



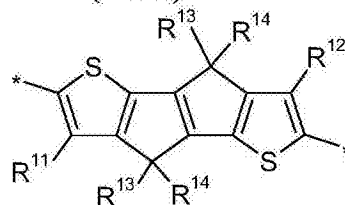
(D29)



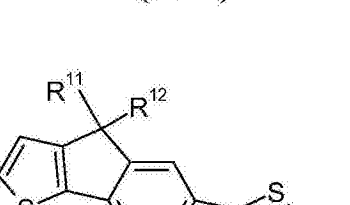
(D30)



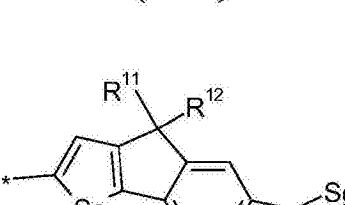
(D31)



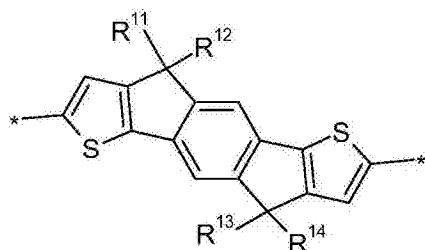
(D32)



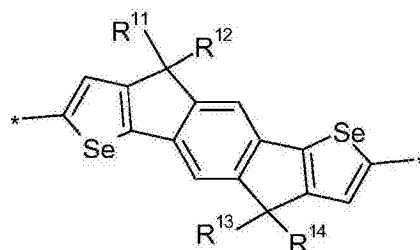
(D33)



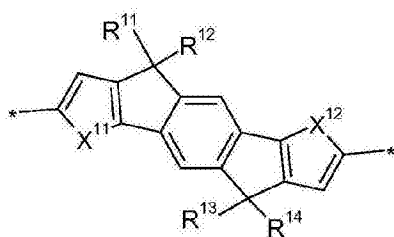
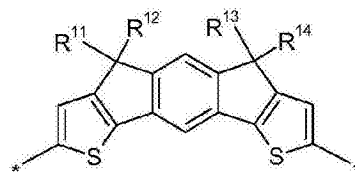
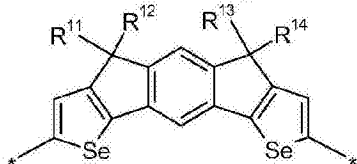
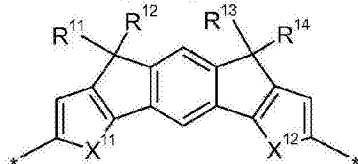
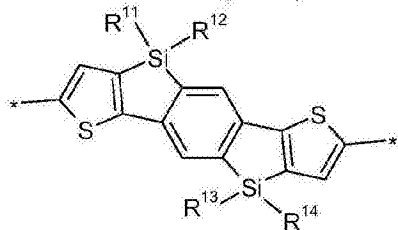
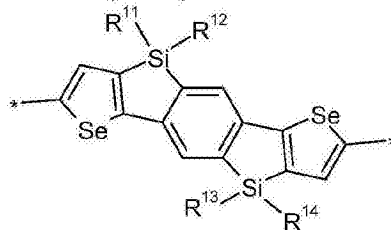
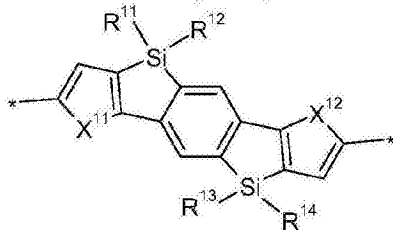
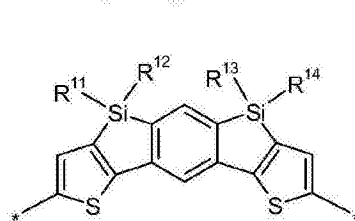
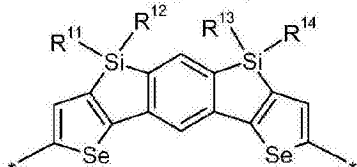
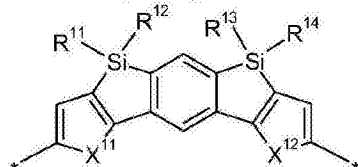
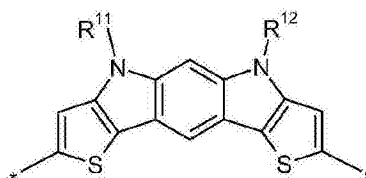
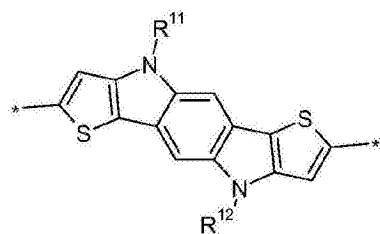
(D34)



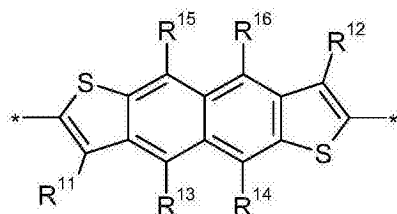
(D35)



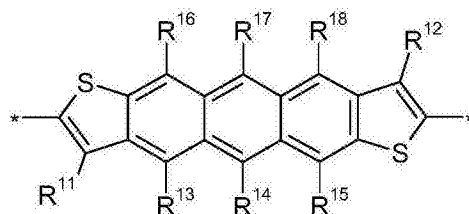
[0115]

**(D36)****(D37)****(D38)****(D39)****(D40)****(D41)****(D42)****(D43)****(D44)****(D45)****(D46)****(D47)**

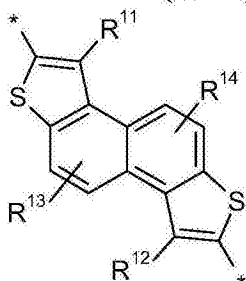
[0116]



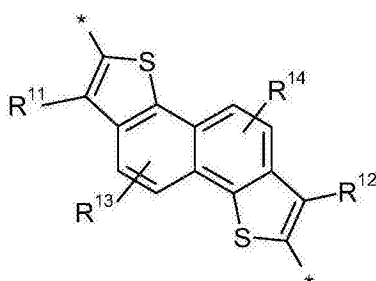
(D48)



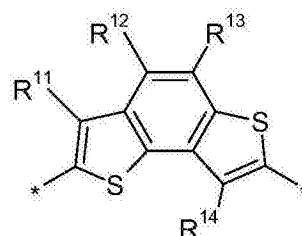
(D49)



(D50)

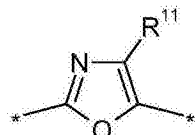


(D51)

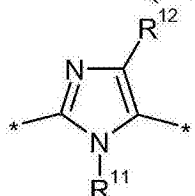


(D52)

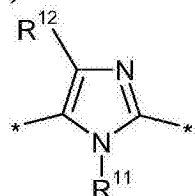
[0117]



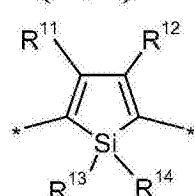
(D53)



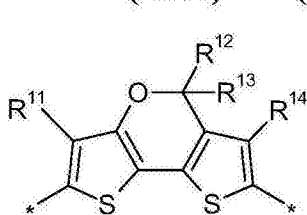
(D54)



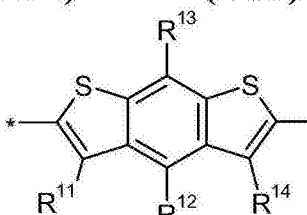
(D55)



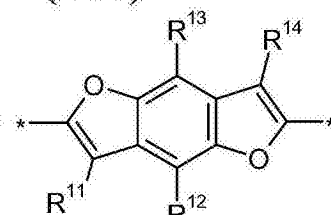
(D56)



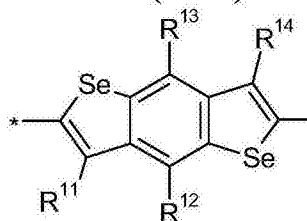
(D57)



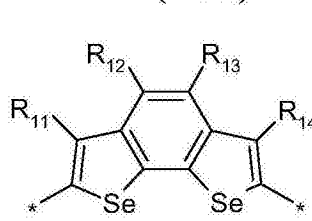
(D58)



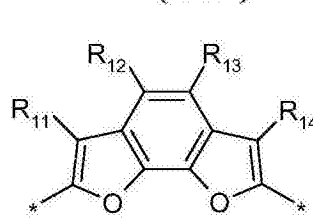
(D59)



(D60)



(D61)



(D62)

[0118] 其中 X^{11} 和 X^{12} 的一个是S而另一个是Se,和 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 和 R^{18} 彼此独立地表示H或具有如上下文所定义的含义之一。

[0119] 在本发明优选的实施方案中,在式D1中, R^{11} 和 R^{12} 表示H或F。在本发明另一个优选的实施方案中,在式D2、D5、D6、D8、D9和D17中, R^{11} 和 R^{12} 表示H或F。

[0120] 进一步优选的是选自以下优选的实施方案的列表的本发明的单体和聚合物。

[0121] $-a=b=1$, 优选在所有的重复单元中,

[0122] $-a=1$ 和 $b=2$, 优选在所有的重复单元中,

- [0123] $-a=2$ 和 $b=1$,优选在所有的重复单元中,
- [0124] $-a=b=2$,优选在所有的重复单元中,
- [0125] $-a$ 和 b 具有相同的含义,优选在所有的重复单元中,
- [0126] $-\text{Ar}^1$ 和 Ar^2 具有相同的含义,优选在所有的重复单元中,
- [0127] $-n$ 至少为5,优选至少为10,非常优选至少为50,和最多至2000,优选最多500。
- [0128] $-M_w$ 至少为5,000,优选为至少8,000,非常优选至少为10,000,和优选最多300,000,非常优选最多100,000,
- [0129] $-\text{R}^3$ 和/或 R^4 表示H,
- [0130] $-\text{R}^3$ 和/或 R^4 彼此独立地选自具有1-30个C原子的伯烷基或烷氧基,具有3-30个C原子的仲烷基或烷氧基,和4-30个C原子的叔烷基或烷氧基,其中在所有这些基团中,一个或多个H原子任选被F代替,
- [0131] $-\text{R}^0$ 和 R^{00} 选自H或 C_1 - C_{10} -烷基,
- [0132] $-\text{R}^5$ 和 R^6 选自卤素、 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{SiR}'\text{R}''\text{R}'''$ 、 $-\text{SnR}'\text{R}''\text{R}'''$ 、 $-\text{BR}'\text{R}''$ 、 $-\text{B}(\text{OR}')(\text{OR}'')$ 、 $-\text{B}(\text{OH})_2$,
- [0133] $-\text{R}^5$ 和 R^6 表示选自H、 C_1 - C_{20} -烷基、 C_1 - C_{20} -烷氧基、 C_2 - C_{20} -烯基、 C_1 - C_{20} -氟烷基和任选取代的芳基或杂芳基的封端基,
- [0134] $-\text{R}^5$ 和 R^6 优选彼此独立地选自Cl、Br、I、O-甲苯磺酸酯基、O-三氟甲磺酸酯基、O-甲磺酸酯基、O-全氟丁磺酸酯基、 $-\text{SiMe}_2\text{F}$ 、 $-\text{SiMeF}_2$ 、 $-\text{O}-\text{SO}_2\text{Z}^1$ 、 $-\text{B}(\text{OZ}^2)_2$ 、 $-\text{CZ}^3=\text{C}(\text{Z}^4)_2$ 、 $-\text{C}\equiv\text{CH}$ 、 $-\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{Z}^1)_3$ 、 $-\text{ZnX}^0$ 和 $-\text{Sn}(\text{Z}^4)_3$,其中 X^0 是卤素, Z^{1-4} 选自烷基和芳基,各自任选取代,并且两个基团 Z^2 还可以形成环状基团。
- [0135] 本发明的聚合物可根据技术人员已知的以及描述在文献中的方法或类似于这些方法的方法而合成。其它制备方法可来自实施例。例如它们可适当地通过芳基-芳基偶联反应如Yamamoto偶联、Suzuki偶联、Stille偶联、Sonogashira偶联、Heck偶联或Buchwald偶联来制备。Suzuki偶联、Stille偶联和Yamamoto偶联是尤其优选的。
- [0136] 被聚合以形成聚合物的重复单元的单体可根据本领域技术人员已知的方法制备。
- [0137] 优选地,该聚合物由式Ia的单体或如上下文所述的其优选的实施方案制备。
- [0138] 本发明的另一方面是用于通过在聚合反应、优选芳基-芳基偶联反应中将一种或多种相同或不同的选自式IV或选自式IV1-IV4的单体单元与一种或多种共聚单体偶联来制备聚合物的方法。
- [0139] 合适和优选的共聚单体选自下式:
- [0140] $\text{R}^5-(\text{Ar}^2)_d-\text{A}-(\text{Ar}^1)_c-\text{R}^6$ C
- [0141] $\text{R}^5-(\text{Ar}^1)_a-\text{R}^6$ D
- [0142] $\text{R}^5-(\text{Ar}^2)_b-\text{R}^6$ E
- [0143] 其中 Ar^1 、 Ar^2 、A、 R^5 、 R^6 、a、b、c和d如在式I2、II和IV中所定义。
- [0144] 非常优选的是通过在芳基-芳基偶联反应中将一种或多种选自式IV或式IV1-IV4的单体与一种或多种式C的单体,和任选地与一种或多种选自式D和E的单体偶联制备聚合物的方法。
- [0145] 例如,本发明第一优选的实施方案涉及通过在芳基-芳基偶联反应中将式IV1的单体与式C1的单体偶联制备聚合物的方法

[0146] $R^5-Ar^1-B-Ar^2-R^6$ IV1

[0147] R^5-A-R^6 C1

[0148] 本发明第二优选的实施方案涉及通过在芳基-芳基偶联反应中将式IV2的单体与式C2的单体偶联制备聚合物的方法,

[0149] R^5-B-R^6 IV2

[0150] $R^5-Ar^2-A-Ar^1-R^6$ C2

[0151] 本发明第三优选的实施方案涉及在芳基-芳基偶联反应中将式IV2的单体与式C1的单体和式D1的单体偶联制备聚合物的方法,

[0152] R^5-B-R^6 IV2

[0153] R^5-A-R^6 C1

[0154] $R^5-Ar^1-R^6$ D1

[0155] 优选的聚合方法是导致C-C偶联或C-N偶联的那些,如Suzuki聚合,如例如描述在W000/53656中的,Yamamoto聚合,如例如描述在T.Yamamoto等,Progress in Polymer Science1993,17,1153-1205或W02004/022626A1中的,以及Stille偶联,如描述在Z.Bao等,J.Am.Chem.Soc.,1995,117,12426-12435中的。例如,当通过Yamamoto聚合合成线型聚合物时,优选使用如上所述的具有两个反应性卤化基团 R^5 和 R^6 的单体。当通过Suzuki聚合合成线型聚合物时,优选使用如上所述的单体,其中至少一个反应性基团 R^5 或 R^6 为硼酸或硼酸衍生物基团,当通过Stille聚合合成线性聚合物时,优选使用如上所描述的单体,其中至少一个反应性基团 R^7 或 R^8 是烷基锡烷衍生物基团。

[0156] Suzuki和Stille聚合可用于制备均聚物以及统计、交替的和嵌段无规的共聚物。统计共聚物或嵌段共聚物可例如由上述式V或其子式的单体制备,其中反应性基团 R^5 和 R^6 中的一个为卤素,而另一个反应性基团是硼酸、硼酸衍生物基团或和烷基锡烷。统计、交替和嵌段共聚物的合成详细描述在例如W003/048225A2或W02005/014688A2中。

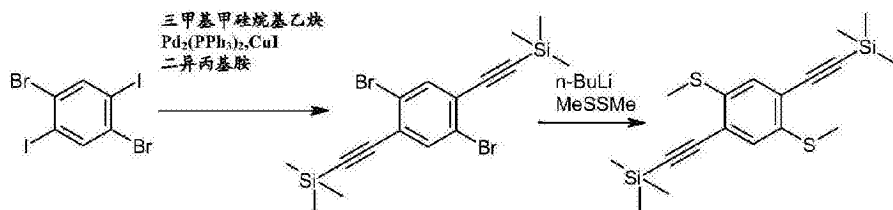
[0157] Suzuki和Stille聚合采用Pd(0)复合物或Pd(II)盐。优选的Pd(0)复合物是带至少一个膦配位体的那些,如Pd(Ph_3P)₄。另一种优选的膦配位体是三(邻甲苯基)膦,即Pd(o-Tol₃P)₄。优选的Pd(II)盐包括乙酸钯,即Pd(OAc)₂。供选择地,Pd(0)复合物可以通过将Pd(0)二亚苄基丙酮复合物如三(二亚苄基丙酮)二钯(0)、双(二亚苄基丙酮)钯(0)或Pd(II)盐(例如乙酸钯)与膦配体(例如三苯基膦、三(邻甲苯基)膦或三(叔丁基)膦)混合制备。Suzuki聚合是在碱例如碳酸钠、碳酸钾、氢氧化锂、磷酸钾或者有机碱如碳酸四乙铵或者四乙基氢氧化铵的存在下进行。Yamamoto聚合采用Ni(0)复合物,例如双(1,5-环辛二烯基)镍(0)。

[0158] 作为如上所述的卤素的替代物,可使用式-O-SO₂Z¹的离去基团,其中Z¹如上所述。这样的离去基团的特定实例是甲苯磺酸根、甲磺酸根和三氟甲磺酸根。

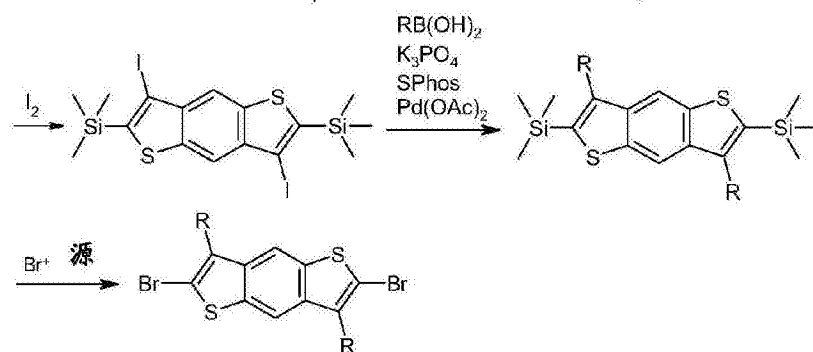
[0159] 尤其合适和优选的合成方法在以下显示的合成方案中示出,其中R是烷基,Ar是Ar¹并且Ar¹、R¹、R²、R³、R⁴、x、y和n如在式I和II中所定义。

[0160] 3,7-二取代的苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩单体的合成如在方案1中所示。3,7-二碘-2,6-双-三甲基甲硅烷基-苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩的合成可以遵循先前报道的步骤进行,例如在C.-H.Wang,R.-R.Hu,S.Liang,J.-H.Chen,Z.Yang,J.Pei,Tet.Lett.2005,46,8153-8157中。

[0161] 方案1

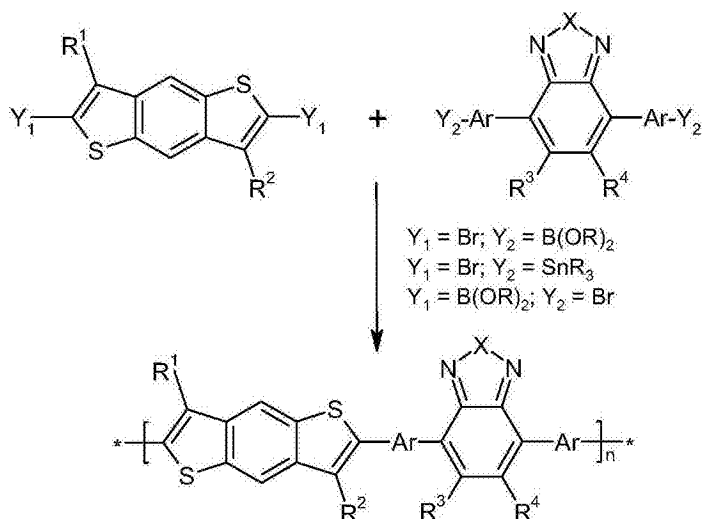


[0162]

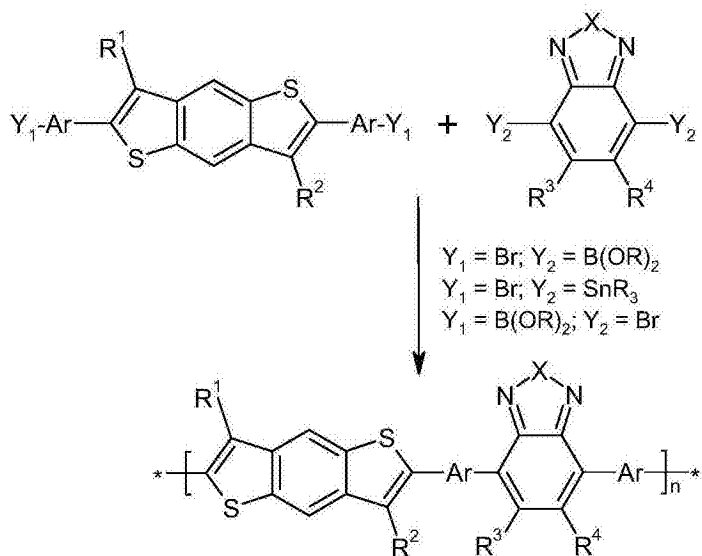


[0163] 交替共聚3,7-二取代的苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩单元的合成方案如在方案2中所示。

[0164] 方案2



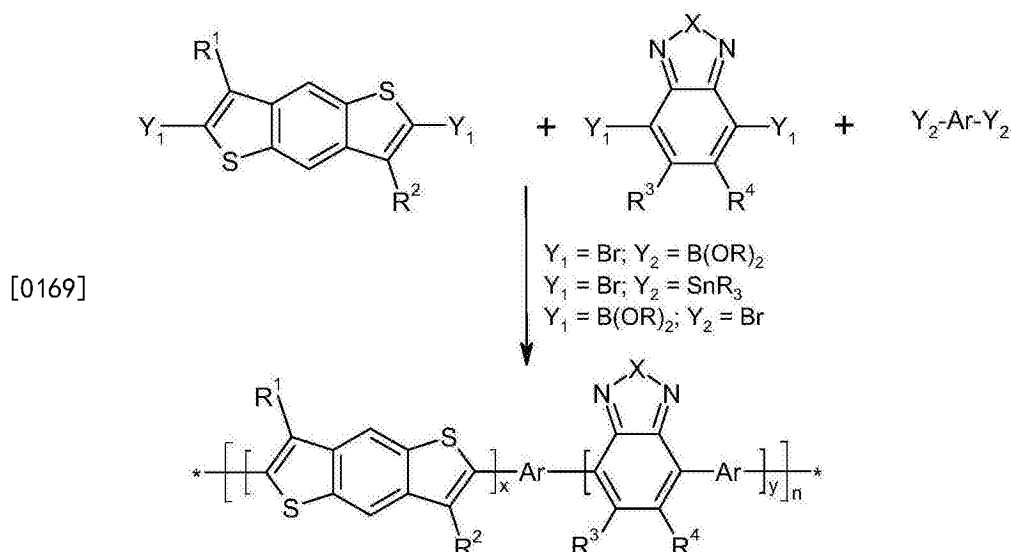
[0165]



[0166] 其中X是O或S,和 R^{1-4} 如在式I中所定义。

[0167] 3,7-二取代的苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩单元的统计嵌段共聚的合成方案如在方案3中所示。

[0168] 方案3



[0170] 制备如上下文所述的单体和聚合物的新型方法是本发明的另一方面。

[0171] 根据本发明的聚合物也可以用于混合物或聚合物共混物,例如与单体化合物一起或者与具有电荷传输、半导体、导电、光导和/或发光半导体性质的其它聚合物一起,或例如与在OLED器件中用作夹层或电荷阻隔层的具有空穴阻隔或电子阻隔性质的聚合物一起。因此,本发明的另一方面涉及包含一种或多种根据本发明的聚合物和一种或多种具有一种或多种上述性质的另外聚合物的聚合物共混物。这些共混物可通过描述在现有技术中的且为技术人员已知的常规方法制备。一般,将聚合物彼此混合或溶于合适的溶剂中并且将溶液合并。

[0172] 本发明的另一方面涉及包含一种或多种如上下文所述的聚合物、混合物或聚合物共混物以及一种或多种有机溶剂的组合物。

[0173] 优选的溶剂是脂族烃、氯化烃、芳香烃、酮、醚及其混合物。可使用的另外的溶剂包括1,2,4-三甲基苯、1,2,3,4-四甲基苯、戊基苯、均三甲苯、枯烯、伞花烃、环己基苯、二乙基苯、四氢化萘、十氢化萘、2,6-二甲基吡啶、2-氟-间二甲苯、3-氟邻二甲苯、2-氯三氟甲苯、二甲基甲酰胺、2-氯-6-氟甲苯、2-氟苯甲醚、苯甲醚、2,3-二甲基吡嗪、4-氟苯甲醚、3-氟苯甲醚、3-三氟-甲基苯甲醚、2-甲基苯甲醚、苯乙醚、4-甲基苯甲醚、3-甲基苯甲醚、4-氟-3-甲基苯甲醚、2-氟苯甲醚、4-氟邻二甲氧基苯(fluoroveratrol)、2,6-二甲基苯甲醚、3-氟苯基醚、2,5-二甲基苯甲醚、2,4-二甲基苯甲醚、苯基醚、3,5-二甲基苯甲醚、N,N-二甲基苯胺、苯甲酸乙酯、1-氟-3,5-二甲氧基苯、1-甲基萘、N-甲基吡咯烷酮、3-氟三氟甲苯、三氟甲苯、三氟甲苯、二噁烷(diosane)、三氟甲氧基苯、4-氟三氟甲苯、3-氟吡啶、甲苯、2-氟甲苯、2-氟三氟甲苯、3-氟甲苯、4-异丙基联苯、苯基醚、吡啶、4-氟甲苯、2,5-二氟甲苯、1-氯-2,4-二氟苯、2-氟吡啶、3-氯氟苯、3-氯氟苯、1-氯-2,5-二氟苯、4-氯氟苯、氯苯、邻二氯苯、2-氯氟苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯或邻-、间-和对-异构体的混合物。通常优选具有相对低极性的溶剂。对于喷墨印刷而言,优选具有高沸点温度的溶剂和溶剂混合物。对于旋

涂而言,优选烷基化苯如二甲苯和甲苯。

[0174] 尤其优选的溶剂的实例包括但不限于,二氯甲烷、三氯甲烷、一氯苯、邻二氯苯、四氢呋喃、苯甲醚、吗啉、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、1,4-二噁烷、丙酮、甲乙酮、1,2-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、乙酸乙酯、乙酸正丁酯、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、四氢化萘、十氢化萘、茚满、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、均三甲苯和/或其他的混合物。

[0175] 在溶液中聚合物的浓度优选是0.1—10重量%,更优选0.5—5重量%。任选地,溶液还包含一种或多种粘结剂以调节流变性质,例如描述在W02005/055248A1中的。

[0176] 在适当混合和老化后,将溶液评价为以下种类之一:完全溶液、边界溶液(borderline solution)或不溶。用轮廓线(contour line)来描绘划分溶解性和不可溶性的溶解度参数-氢键合限度的轮廓。落入溶解性区域的‘完全’溶剂可以选自文献值,如发表在“Crowley, J.D., Teague, G.S. Jr and Lowe, J.W. Jr., Journal of Paint Technology, 1966, 38 (496), 296”中的。溶剂共混物也可使用并且可如描述在“Solvents, W.H. Ellis, Federation of Societies for Coatings Technology, 第9-10页, 1986”中的来识别。这样一种方法可产生将溶解本发明聚合物的‘非’溶剂的共混物,尽管在共混物中具有至少一种真溶剂是合乎需要的。

[0177] 根据本发明的聚合物也可用于在如上下文所述的器件中的图案化OSC层。为了在现代微电子中的应用,产生小结构或图案以降低成本(更多的器件/单元区域)和能量消耗通常是合乎需要的。包含根据本发明的聚合物的薄层的图案化可以例如通过光刻法、电子束平板印刷或激光图案化来进行。

[0178] 为了在电子或电光器件中用作薄层,可将本发明的聚合物、聚合物共混物或组合物通过任何合适的方法沉积。器件的液体涂覆比真空沉积技术更合乎需要。尤其优选溶液沉积方法。本发明的组合物使得能够利用多种液体涂覆技术。优选的沉积技术包括但不限于,浸涂、旋涂、喷墨印刷、喷嘴印刷、凸版(letter-press)印刷、丝网印刷、凹版印刷、刮刀涂覆、辊印刷、反向辊印刷、平版印刷、干式平版印刷、柔性版印刷、卷筒纸(web)印刷、喷涂、浸涂、幕涂、刷涂、槽染料涂布或凹版转印。

[0179] 当需要制备高分辨率的层和器件时,特别优选喷墨印刷。本发明的选定的组合物可通过喷墨印刷或微量分配(microdispensing)施加到预制器件基底上。优选可将工业压电印刷头,例如但不限于由Aprion, Hitachi-Koki, InkJet Technology, On Target Technology, Picojet, Spectra, Trident, Xaar供给的那些,用于将有机半导体层施加到基底。另外可使用准工业头如由Brother, Epson, Konica, Seiko Instruments Toshiba TEC制造的那些,或单喷嘴微分配器如由Microdrop和Microfab生产的那些。

[0180] 为了通过喷墨印刷或微量分配施加,应当将聚合物首先溶解到合适的溶剂中。溶剂必须满足上述条件且必须不能对所选定的印刷头有任何不利影响。此外,溶剂应当具有>100℃、优选>140℃以及更优选>150℃的沸点,以防止由溶液在印刷头内干掉导致的可操作性问题。除上面所提及的溶剂,合适的溶剂包括取代和未取代的二甲苯衍生物,二-C₁₋₂-烷基甲酰胺,取代和未取代的苯甲醚和其他苯酚-醚衍生物,取代的杂环如取代的吡啶、吡嗪、嘧啶、吡咯烷酮、取代和未取代的N,N-二-C₁₋₂-烷基苯胺和其他氟化或氯化的芳烃。

[0181] 用于通过喷墨印刷沉积根据本发明的聚合物的优选溶剂包含具有被一个或多个

取代基取代的苯环的苯衍生物,其中一个或多个取代基中的碳原子的总数为至少三。例如,苯衍生物可用丙基或三个甲基取代,在每一种情况下都有总共至少三个碳原子。这样的溶剂使得包含具有聚合物的溶剂的喷墨流体得以形成,这减少或防止了喷射期间喷嘴的堵塞和各组分的分离。该溶剂(一种或多种)可包括选自以下实例列表的那些:十二烷基苯、1-甲基-4-叔丁基苯、萘品醇柠檬烯、异杜烯、萘品油烯、伞花烃、二乙基苯。该溶剂可以是溶剂混合物,其为两种或更多种溶剂的组合,每种溶剂优选具有 $>100^{\circ}\text{C}$ 、更优选 $>140^{\circ}\text{C}$ 的沸点。这样的溶剂(一种或多种)还提高在沉积的层中的薄膜形成且减少该层中的缺陷。

[0182] 喷墨流体(其为溶剂、粘合剂和半导体化合物的混合物)优选具有在 20°C 下1-100mPa.s、更优选1-50mPa.s以及最优选1-30mPa.s的粘度。

[0183] 根据本发明的聚合物或组合物可另外包含一种或多种其它组分或添加剂,其例如选自表面活性化合物、润滑剂、润湿剂、分散剂、疏水剂、粘合剂、流动改进剂、消泡剂、除气剂、可以是反应性或非反应性的稀释剂、助剂、着色剂、染料或颜料、敏化剂、稳定剂、纳米颗粒或抑制剂。

[0184] 根据本发明的聚合物可用作在光学、电光学、电子、电致发光或光致发光组件或器件中的电荷传输、半导体、导电、光导或发光的材料。在这些器件中,本发明的聚合物一般施用作薄层或薄膜。

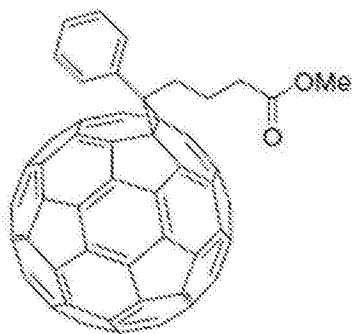
[0185] 因此,本发明还提供了半导体聚合物、聚合物共混物、组合物或层在电子器件中的用途。所述组合物可用作在各种器件和设备中的高迁移率半导体材料。该组合物例如可以半导体层或膜的形式使用。因此,在另一方面,本发明提供了用于电子器件中的半导体层,该层包含根据本发明的聚合物、聚合物共混物或组合物。该层或膜可小于约30微米。对于不同的电子器件应用而言,厚度可小于约1微米厚。该层可通过上述的溶液涂覆或印刷技术的任何一种沉积到例如电子器件的一部分上。

[0186] 本发明另外提供了包含根据本发明的聚合物、聚合物共混物、组合物或有机半导体层的电子器件。尤其优选的器件是OFET、TFT、IC、逻辑电路、电容器、RFID标签、OLED、OLET、OPED、OPV、太阳能电池、激光二极管、光电导体、光电探测器、电子照相器件、电子照相记录器件、有机存储器件、感应器件、电荷注入层、肖特基二极管、平坦化层、抗静电膜、导电基底和导电图案。

[0187] 尤其优选的电子器件是OFET、OLED和OPV器件、特别是体异质结(BHJ) OPV器件。在OFET中,例如,在漏极和源极之间的有源半导体沟道可以包含本发明的层。作为另一个实例,在OLED器件中,电荷(空穴或电子)注入或传输层可以包含本发明的层。

[0188] 对于在OPV器件中的用途而言,根据本发明的聚合物优选用作光活性层。这意味着在这样的组合物中使用,其包含或含有、更优选基本上由、非常优选仅由p-型(电子供体)半导体以及n-型(电子受体)半导体组成。p-型半导体由根据本发明的聚合物构成。n-型半导体可以是无机材料如氧化锌或硒化镉或有机材料如富勒烯衍生物,例如(6,6)-苯基-丁酸甲酯衍生化的桥亚甲基 C_{60} 富勒烯,也被称为“PCBM”或“ C_{60}PCBM ”,如公开在例如G.Yu, J.Gao, J.C.Hummelen, F.Wudl, A.J.Heeger, Science 1995, 第270卷, 第1789页中的并具有下示的结构,或者具有例如 C_{70} 富勒烯基团的结构类似的化合物(C_{70}PCBM),或聚合物(参见例如Coakley, K.M. and McGehee, M.D. Chem. Mater. 2004, 16, 4533)。

[0189]

**C₆₀PCBM**

[0190] 根据本发明的聚合物与C₆₀或C₇₀富勒烯或改性的富勒烯如C₆₀PCBM或者C₇₀PCBM的共混物或混合物是要用于OPV器件的组合物中的优选材料组合。优选地,聚合物:富勒烯的比例以重量计为5:1-1:5,更优选以重量计1:1-1:3,最优选以重量计1:1-1:2。还可以包括5-95wt%的聚合物粘合剂。粘合剂的实例包括聚苯乙烯(PS)、聚丙烯(PP)和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)。

[0191] 为了制备BHJ OPV器件中的薄层,可以将本发明的聚合物、聚合共混物或组合物通过任何合适的方法沉积。器件的液体涂覆比真空沉积技术更合乎需要。尤其优选溶液沉积方法。本发明的组合物使得能够利用多种液体涂覆技术。优选的沉积技术包括但不限于,浸涂、旋涂、喷墨印刷、喷嘴印刷、凸版(letter-press)印刷、丝网印刷、凹版印刷、刮刀涂覆、辊印刷、反向辊印刷、平版印刷、干式平版印刷、柔性版印刷、卷筒纸(web)印刷、喷涂、浸涂、幕涂、刷涂、槽染料涂或凹版转印。为了制造OPV器件和模块区域,优选与柔性基底相容的印刷方法,例如槽染料涂布、喷涂等。

[0192] 必须制备含有根据本发明的聚合物和C₆₀或C₇₀富勒烯或改性富勒烯例如PCBM的共混物或混合物的合适的溶液或组合物。在组合物的制备中,必须选择合适的溶剂以保证两种组分p-型和n-型的完全溶解,并且考虑由选择的印刷方法引入的边界条件(例如流变性能)。

[0193] 为了该目的通常使用有机溶剂。典型的溶剂可以是芳族溶剂、卤化溶剂或氯化溶剂,包括氯化的芳族溶剂。实例包括但不限于氯苯、1,2-二氯苯、氯仿、1,2-二氯乙烷、二氯甲烷、四氯化碳、甲苯、环己酮、乙酸乙酯、四氢呋喃、苯甲醚、吗啉、邻-二甲苯、间-二甲苯、对-二甲苯、1,4-二噁烷、丙酮、甲乙酮、1,2-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、乙酸乙酯、乙酸正丁酯、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲亚砜、四氢化萘、十氢化萘、茚满、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、均三甲苯和它们的组合。

[0194] OPV器件例如可以是文献中已知的任何类型(参见例如Waldau等, Appl.Phys.Lett., 2006, 89, 233517)。

[0195] 根据本发明的第一种优选的OPV器件包括下列层(从下到上的顺序):

[0196] -任选地基底,

[0197] -高功函数电极,优选包含金属氧化物如ITO,作为阳极,

[0198] -任选的导电聚合物层或者空穴传输层,优选包含有机聚合物或者聚合物共混物,例如PEDOT:PSS(聚(3,4-亚乙基二氧噻吩):聚(苯乙烯磺酸盐)),或TBD(N,N'-二苯基-N-N'-双(3-甲基苯基)-1,1'-二苯基-4,4'-二胺)或NBD(N,N'-二苯基-N-N'-双(1-萘基苯基)-

1,1'-二苯基-4,4'-二胺),

[0199] -层,也称为“活化层”,包含p-型和n-型有机半导体层,其可例如作为p-型/n-型双层或两个截然不同的p-型和n-型层,或者作为共混物或p-型和n-型半导体而存在,形成BHJ,

[0200] -任选具有电子传输性质的层,例如包含LiF,

[0201] -低功函数电极,优选包含金属例如铝,作为阴极,

[0202] 其中电极的至少一个是对可见光透明的,优选阳极,并且,

[0203] 其中p-型半导体是根据本发明的聚合物。

[0204] 根据本发明的第二种优选的OPV器件是倒置型OPV器件,并且包含下列层(从下到上的顺序):

[0205] -任选地基底,

[0206] -高功函数金属或金属氧化物电极,包含例如ITO作为阴极,

[0207] -具有空穴阻挡性质的层,优选包含金属氧化物如TiO_x或者Zn_x,

[0208] -包含p-型和n-型有机半导体层的活化层,其位于电极之间,其可例如作为p-型/n-型双层或两个截然不同的p-型和n-型层,或者作为共混物或p-型和n-型半导体而存在,形成BHJ,

[0209] -任选的导电聚合物层或者空穴传输层,优选包含有机聚合物或者聚合物共混物,例如PEDOT:PSS或TBD或NBD,

[0210] -包含高功函数金属例如银作为阳极的电极,

[0211] 其中电极的至少一个是对可见光透明的,优选阴极,并且

[0212] 其中p-型半导体是根据本发明的聚合物。

[0213] 在本发明的OPV器件中,p-型和n-型半导体材料优选选自类似如上所述的聚合物/富勒烯体系的材料。

[0214] 当活性层沉积在基底上时,它形成了以纳米尺度水平相分离的BHJ。关于纳米尺度相分离的讨论,参见Dennler等,Proceedings of the IEEE,2005,93(8),1429或Hoppe等,Adv.Func.Mater,2004,14(10),1005。随后任选的退火步骤可以是必须的以优化共混物形态和最终OPV器件的性能。

[0215] 另一种优化器件性能的方法是制备用于制造OPV(BHJ)器件的组合物,其可以包括高沸点添加剂以正确的方式促进相分离。已经使用了1,8-辛二硫醇、1,8-二碘辛烷、硝基苯、氯苯和其它添加剂以获得高效率的太阳能电池。实例公开在J.Peet等,Nat.Mater.,2007,6,497或Fréchet等,J.Am.Chem.Soc.,2010,132,7595-7597中。

[0216] 本发明的化合物组合物和层也适用于在OFET中作为半导体沟道。因此,本发明也提供包含栅电极、绝缘(或栅绝缘体)层、源电极、漏电极和连接源和漏电极的有机半导体沟道的OFET,其中该有机半导体沟道包含根据本发明的聚合物、聚合物共混物、组合物或有机半导体层。OFET的其他特征对本领域那些技术人员是熟知的。

[0217] 其中OSC材料作为薄膜布置在栅电介质与漏和源电极之间的OFET是普遍已知的且描述在例如US5,892,244、US5,998,804、US6,723,394以及在背景部分中引用的参考文献中。由于这些优点,如利用根据本发明的化合物的溶解性质的低成本生产以及由此的大表面的加工性,这些FET的优选应用是如集成电路、TFT显示器和安全应用。

[0218] 在OFET器件中栅、源和漏电极以及绝缘和半导体层可以任何顺序布置,只要源电极和漏电极通过绝缘层与栅电极隔开,栅电极和半导体层均与绝缘层接触,以及源电极和漏电极二者均与半导体层接触。

[0219] 根据本发明的OFET器件优选包含:

[0220] -源电极,

[0221] -漏电极,

[0222] -栅电极,

[0223] -半导体层,

[0224] -一个或多个栅绝缘层,

[0225] -任选地基底。

[0226] 其中该半导体层优选包含如上下文所述的聚合物、聚合物共混物或者组合物。

[0227] OFET器件可以是顶栅器件或底栅器件。OFET器件的合适结构和制造方法对本领域技术人员是已知的且描述在文献中,例如在US2007/0102696A1中。

[0228] 栅绝缘层优选包含含氟聚合物,如例如可商购获得的Cytop 809M®或Cytop 107M®(来自Asahi Glass)。优选将栅绝缘层沉积,例如通过旋转涂覆、刮刀涂覆、绕线棒涂覆、喷涂或浸涂或其他已知方法,由包含绝缘材料和具有一个或多个氟原子的一种或多种溶剂(全氟溶剂)、优选全氟溶剂的组合物进行沉积。合适的全氟溶剂是例如FC75®(可从Acros获得,产品目录号12380)。其他合适的含氟聚合物和含氟溶剂在现有技术中是已知的,如例如全氟聚合物Teflon AF®1600或2400(来自DuPont)或Fluoropel®(来自Cytonix)或全氟溶剂FC43®(Acros, No. 12377)。尤其优选的是具有1.0—5.0、非常优选1.8—4.0的低电容率(或介电常数)的有机介电材料(“低k材料”),如例如公开在US2007/0102696A1或US7,095,044中的。

[0229] 在安全应用中,具有根据本发明的半导体材料的OFET和其它器件如晶体管或二极管可用于RFID标签或安全标记以用于有价证券如钞票、信用卡或ID卡、国家ID文件、执照或任何具有货币价值的产品如邮票、票、股票、支票等的鉴定和防止伪造。

[0230] 或者,根据本发明的材料可用于OLED中,例如在平板显示器应用中作为有源显示器材料或作为例如液晶显示器的平板显示器的背光照明。普通的OLED采用多层结构来实现。发射层通常夹在一个或多个电子传输和/或空穴传输层之间。通过施加电压,电子和空穴作为载流子向发射层移动,在那里它们的再组合导致包含在发射层中的发光团(lumophor)单元的激发并因此发光。本发明的化合物、材料和膜可相应于它们的电学和/或光学性质用于一个或多个电荷传输层和/或发射层中。此外,它们在发射层内的用途是尤其有利的,如果根据本发明的化合物、材料和膜本身显示出电致发光性质或包含电致发光的基团或化合物的话。用于OLED中的合适的单体、低聚和聚合化合物或材料的选择、表征以及加工是本领域的技术人员通常已知的,参见例如Müller等, Synth. Metals, 2000, 111-112, 31-34, Alcalá, J. Appl. Phys., 2000, 88, 7124-7128和其中引用的文献。

[0231] 根据另一种用途,根据本发明的材料,尤其是显示出光致发光性质的那些可用作光源的材料,例如在显示器件中,如在EP0889350A1或C. Weder等, Science, 1998, 279, 835-837中描述的。

[0232] 本发明的进一步的方面涉及根据本发明的化合物的氧化和还原形式两者。失去或

得到电子导致形成高度离域的离子形式,其具有高导电性。这可以在暴露于常规的掺杂剂时发生。合适的掺杂剂和掺杂方法对本领域技术人员是已知的,例如从EP0528662、US5,198,153或W096/21659获知。

[0233] 掺杂工艺通常意味着用氧化或还原剂在氧化还原反应中处理半导体材料,以在材料中形成具有衍生自所用掺杂剂的相应的抗衡离子的离域的离子中心。合适的掺杂方法包括例如在大气压或在减压下暴露于掺杂蒸气中、在含有掺杂剂的溶液中电化学掺杂、使掺杂剂与要热扩散的半导体材料接触以及掺杂剂离子植入(implantation)半导体材料中。

[0234] 当将电子用作载流子时,合适的掺杂剂是例如卤素(例如I₂、Cl₂、Br₂、ICl、ICl₃、IBr和IF)、路易斯酸(例如PF₅、AsF₅、SbF₅、BF₃、BCl₃、SbCl₅、BBr₃和SO₃)、质子酸、有机酸或氨基酸(例如HF、HCl、HNO₃、H₂SO₄、HClO₄、FSO₃H和ClSO₃H)、过渡金属化合物(例如FeCl₃、FeOCl、Fe(ClO₄)₃、Fe(4-CH₃C₆H₄SO₃)₃、TiCl₄、ZrCl₄、HfCl₄、NbF₅、NbCl₅、TaCl₅、MoF₅、MoCl₅、WF₅、WCl₆、UF₆和LnCl₃(其中Ln是镧系元素)、阴离子(例如Cl⁻、Br⁻、I⁻、I₃⁻、HSO₄⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻、ClO₄⁻、BF₄⁻、PF₆⁻、AsF₆⁻、SbF₆⁻、FeCl₄⁻、Fe(CN)₆³⁻,和各种磺酸阴离子,例如芳基-SO₃⁻)。当将空穴用作载流子时,掺杂剂的实例是阳离子(例如H⁺、Li⁺、Na⁺、K⁺、Rb⁺和Cs⁺)、碱金属(例如Li、Na、K、Rb和Cs)、碱土金属(例如Ca、Sr和Ba)、O₂、XeOF₄、(NO₂⁺)(SbF₆⁻)、(NO₂⁺)(SbCl₆⁻)、(NO₂⁺)(BF₄⁻)、AgClO₄、H₂IrCl₆、La(NO₃)₃·6H₂O、FSO₂OOSO₂F、Eu、乙酰胆碱、R₄N⁺(R是烷基)、R₄P⁺(R是烷基)、R₆As⁺(R是烷基),和R₃S⁺(R是烷基)。

[0235] 本发明的化合物的导电形式可在包括但不限于在OLED应用中的电荷注入层和ITO平坦化层、用于平板显示器和触屏的膜、抗静电膜、印刷的传导基底、电子应用如印刷电路板和集光器中的图案或区域的应用中用作有机“金属”。

[0236] 根据本发明的化合物和组合物也可适用于有机等离子体激元发射二极管(OPED),如描述于例如Koller等,Nat.Photonics,2008,2,684。

[0237] 根据另一种用途,根据本发明的材料可单独使用或与其它材料一起使用,用于在LCD或OLED器件中的配向层中或用作该配向层,如例如描述于US2003/0021913中的。根据本发明的电荷传输化合物的使用可以增加配向层的导电性。当用于LCD中时,该增加的导电性可以降低在可转换的LCD盒中的不利的残余dc影响和抑制图像粘滞,或例如在铁电LCD中降低由铁电液晶的自发极化电荷的转换所产生的残余电荷。当用于包含提供在配向层上的发光材料的OLED器件中时,该提高的导电性可以提高发光材料的电致发光性。根据本发明的具有介晶或液晶性质的化合物或材料可形成如上所述的经取向的各向异性膜,它尤其可用作配向层以诱发或提高提供在所述各向异性膜上的液晶介质中的配向。根据本发明的材料还可以与可光异构化的化合物和/或生色团结合用于或者用作为光配向层,如US2003/0021913A1中所述的。

[0238] 根据另一种用途,根据本发明的材料、尤其是它们的水溶性衍生物(例如具有极性侧基的)或离子掺杂形式,可用于检测或区别DNA序列的化学传感器或材料。这样的用途例如描述在L.Chen,D.W.McBranch,H.Wang,R.Helgeson,F.Wudl和D.G.Whitten,Proc.Natl.Acad.Sci.U.S.A.1999,96,12287;D.Wang,X.Gong,P.S.Heeger,F.Rininsland,G.C.Bazan和A.J.Heeger,Proc.Natl.Acad.Sci.U.S.A.2002,99,49;N.DiCesare,M.R.Pinot,K.S.Schanze和J.R.Lakowicz,Langmuir 2002,18,7785;D.T.McQuade,A.E.Pullen,T.M.Swager,Chem.Rev.2000,100,2537中。

[0239] 除非上下文另有明确说明,本文所用的本文中的术语的复数形式将视为包括单数形式,反之亦然。上下文中,除非另有说明,百分数是重量百分数和温度以摄氏度给出。

[0240] 贯穿本申请的说明书和权利要求,措辞“包含”和“含有”以及该词的变形例如“包含着”和“包括”指的是“包括但不限于”,并不旨在(以及不)排除其他组分。

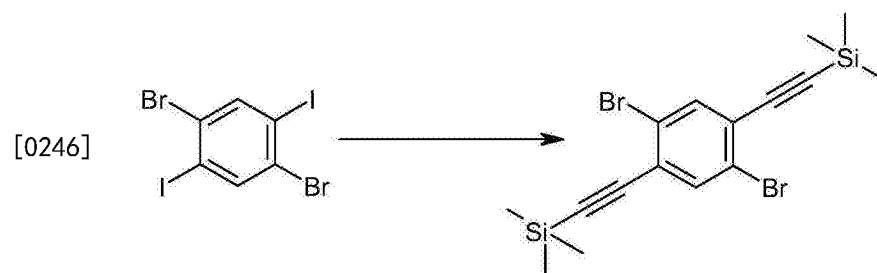
[0241] 将理解的是可以对前述本发明的实施方案做出更改,而仍然落入本发明的范围。除非另有说明,公开在本说明书的每个特征可由起到相同、等同或类似目的的替代性的特征所替代。因此,除非另有说明,所公开的每个特征只是一般系列等同或类似特征的一个实例。

[0242] 在本说明书中公开的所有特征可以任何组合结合,除了其中至少一些这样的特征和/或步骤是互相排斥的组合之外。特别是,本发明的优选特征适用于本发明的所有方面且可以任何组合使用。同样地,非必要的组合中描述的特征可单独使用(不以组合形式)。

[0243] 本发明现在将参照以下实施例更为详细地描述,其仅仅是示例性的,不限制本发明的范围。

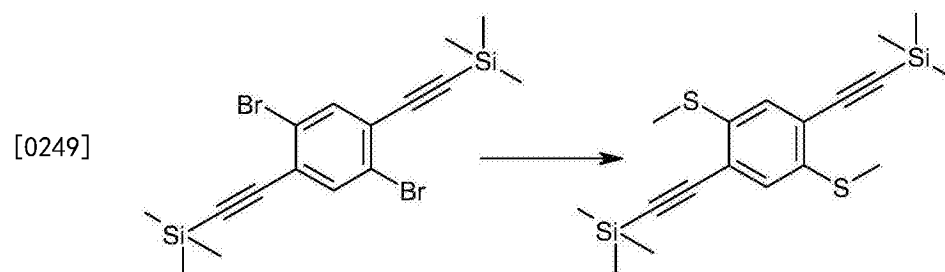
[0244] 实施例1:单体

[0245] 1,4-二溴-2,5-双-三甲基硅烷基(ethyl)乙炔基-苯



[0247] 在23℃下,向1,4-二溴-2,5-二碘-苯(60.0g,123mmol)在二异丙基胺(174cm³,1230mmol)和THF(600cm³)的脱气溶液中加入三甲基甲硅烷基乙炔(35cm³,250mmol)和Pd₂(PPh₃)₂Cl₂(433mg,0.615mmol),随后加入CuI(234mg,1.23mmol)。将反应混合物在23℃下搅拌24小时,之后倒入柠檬酸水溶液(250cm³,10%w/w)并用二乙醚(3x300cm³)萃取。用水和盐水洗涤合并的有机层、在硫酸镁上干燥并且真空浓缩以得到暗橙色油状残留物,其通过硅胶色谱柱纯化(洗脱液:石油醚40-60)。得到的淡黄色油在室温下变成固体并且在冷却的石油醚40-60中磨碎以得到淡黄色固体(38.00g,88.72mmol,72%)。¹H NMR(300MHz,CDCl₃): 0.28(18H,s,CH₃),7.68(2H,s,ArH)。

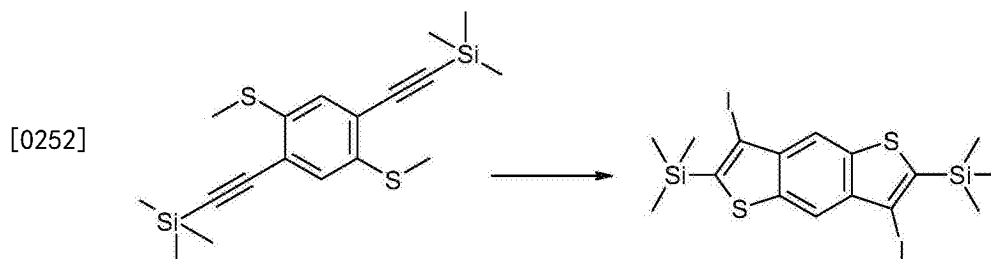
[0248] 1,4-双-甲基磺酰基-2,5-双-三甲基硅烷基乙炔-苯



[0250] 在-78℃下,向1,4-二溴-2,5-双-三甲基硅烷基乙炔基苯(5.00g,11.7mmol)在二乙醚(300cm³)中的溶液滴加n-BuLi(16.3cm³,在己烷中2.5M,40.8mmol)并且将反应搅拌10分钟,之后允许温热至23℃并且随后搅拌另外1小时。滴加甲基二磺酰基甲烷(4.2cm³,

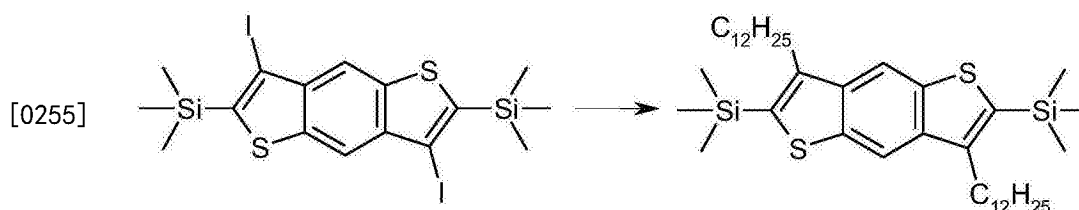
46mmol) 并且将溶液在23℃下搅拌过夜。将反应混合物倒入氯化铵(饱和水溶液),用氯化铵和盐水洗涤有机层,在硫酸钠上干燥并且真空浓缩。通过硅胶色谱柱纯化残留物(洗脱液:0-20%的二氯甲烷/石油醚40-60)以得到黄色固体(3.22g,8.88mmol,76%)。¹H NMR (300MHz, CDCl₃): 0.29 (18H, s, Si (CH₃)₃), 2.48 (6H, s, SCH₃), 7.17 (2H, s, ArH)。

[0251] 3,7-二碘-2,6-双(三甲基甲硅烷基)苯并[1,2-b;4,5-b']二噻吩



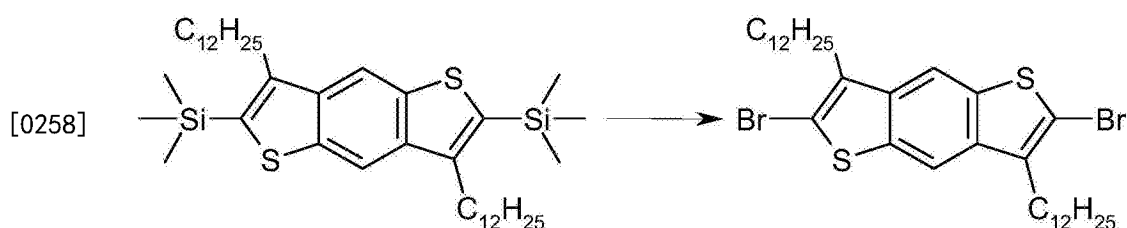
[0253] 向1,4-双(甲基磺酰基)-2,5-双(三甲基甲硅烷基乙炔基)苯(3.20g,8.82mmol)在CH₂Cl₂(300cm³)中的溶液添加碘(8.96g,35.3mmol)并且将反应混合物用氮冲洗30分钟并且随后在23℃下搅拌4小时。通过用硫代硫酸钠洗涤去除过量的碘并且用二乙醚(2x50cm³)萃取含水层。在硫酸镁上干燥有机层并且真空浓缩。随后将残留物通过用二乙醚洗脱的硅塞以得到白色固体(4.50g,7.67mmol,87%)。¹H NMR (300MHz, CDCl₃): 0.55 (18H, s, Si (CH₃)₃), 8.26 (2H, s, ArH)。

[0254] 3,7-双十二烷基-2,6-双(三甲基甲硅烷基)苯并[1,2-b;4,5-b']二噻吩



[0256] 将3,7-二碘-2,6-双(三甲基甲硅烷基)苯并[1,2-b;4,5-b']二噻吩(2.16g,3.68mmol)、十二烷基硼酸(3.94g,18.4mmol)、K₃PO₄·H₂O(6.79g,29.5mmol)和SPhos(121mg,0.295mmol)溶解在甲苯中(150cm³),并且将混合物用氮脱气30分钟。随后加入Pd(OAc)₂(33mg,0.15mmol)并且在剧烈搅拌下在100℃将溶液加热过夜。将冷却的反应混合物过滤通过硅胶垫并且用二乙醚洗脱。真空浓缩滤液并且将残留物由甲醇重结晶以得到淡黄色固体(1.26g,1.83mmol,50%)。¹H NMR (300MHz, CDCl₃): 0.43 (18H, s, Si (CH₃)₃), 0.89 (6H, dd, CH₃, J=6.9,6.5Hz), 1.20-1.43 (32H, m, CH₂), 1.44-1.61 (4H, m, CH₂), 1.63-1.76 (4H, m, CH₂), 2.94 (4H, dd, ArCH₂, J=8.3,8.0Hz), 8.15 (2H, s, ArH)。

[0257] 2,6-二溴-3,7-双十二烷基苯并[1,2-b;4,5-b']二噻吩



[0259] 向3,7-双十二烷基-2,6-双(三甲基甲硅烷基)苯并[1,2-b;4,5-b']二噻吩(1.10g,1.63mmol)在四氢呋喃中的溶液(40cm³)加入溴(0.17cm³,3.3mmol)并且将反应避光

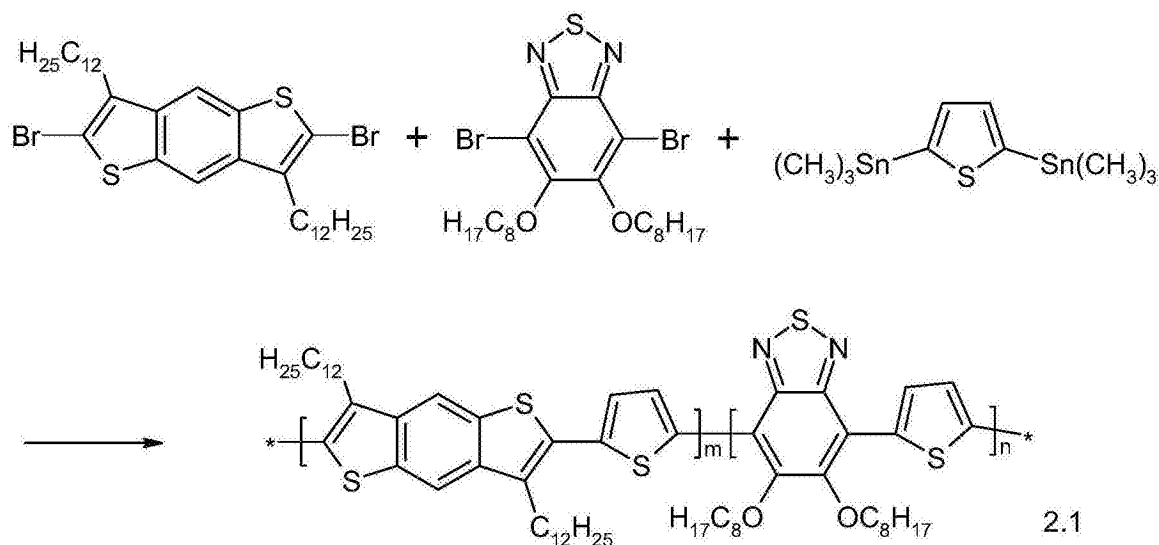
并且在23℃下搅拌30分钟。将反应混合物倒入水中并且萃取入二乙醚。将合并的有机层在硫酸镁上干燥并且真空浓缩。通过色谱柱(硅胶,洗脱液石油醚)和由四氢呋喃和乙腈的混合物重结晶来纯化残留物以得到白色结晶固体(650mg,0.949mmol,58%)。¹H NMR(300MHz, CDCl₃):0.89(6H,t,CH₃,J=6.9Hz),1.13-1.51(36H,m,CH₂),1.58-1.74(4H,m,CH₂),2.87(4H,dd,ArCH₂,J=7.9,7.5Hz),7.98(2H,s,ArH)。

[0260] 实施例2:聚合物

[0261] 根据以下一般步骤合成聚合物2.1-2.4:将2,6-二溴-3,7-双十二烷基-苯并[1,2-b;4,5-b']二噻吩(0.5eq)、基于噻吩的共聚单体1.0eq)、4,7-二溴-5,6-双-辛氧基-苯并-2,1,3-噻二唑或4,7-二溴-5,6-双-辛氧基-苯并-2,1,3-噻二唑(0.5eq)、P(o-tol)₃(0.08eq)和Pd₂(dba)₃(0.02eq)置于微波管中,随后将该管用氮清洗3次。加入脱气氯苯(6.25cm³/eq)并且将混合物用氮清洗5分钟。将反应混合物置于微波反应器中(Biotage AG Initiator)并且依序在140℃(60秒)、160℃(60秒)和170℃(1800秒)加热。在完成反应后立即允许反应混合物冷却至室温并且沉淀到搅拌的甲醇(100cm³)中,伴随着反应器管的甲醇洗涤(2×10cm³)。将混合物搅拌10分钟并且通过过滤收集聚合物并且用甲醇(100cm³)洗涤以得到黑色固体。将粗产物经受用丙酮、石油醚40-60、环己烷、氯仿和氯苯的索氏提取。将氯仿或氯苯馏分沉淀入搅拌的甲醇中(400cm³)并且通过过滤收集聚合物。

[0262] 聚{[2,6-(2-噻吩基)-3,7-双(十二烷基)苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩]-共-4,7-(2-噻吩-5-基)-5,6-二辛氧基-2,1,3-苯并噻二唑}(2.1)

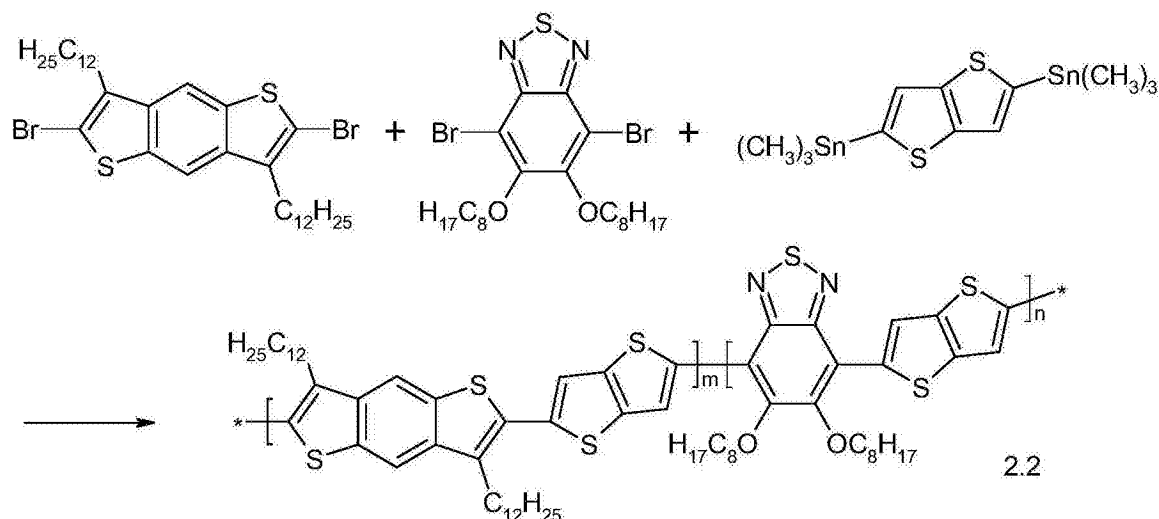
[0263]



[0264] 在一般步骤中使用2,6-二溴-3,7-双十二烷基-苯并[1,2-b;4,5-b']二噻吩(410.8mg,0.6000mmol)、2,5-双-三甲基锡烷基(stannanyl)-噻吩(491.7mg,1.200mmol)、4,7-二溴-5,6-双-辛氧基-苯并-2,1,3-噻二唑(330.2mg,0.6000mmol)、P(o-tol)₃(29.2mg,0.0800mmol)、Pd₂(dba)₃(22.0mg,0.0240mmol)和氯苯(7.5cm³)并且将氯仿馏分沉淀以得到黑色固体(548mg,85%)。GPC(140℃,三氯苯):M_n=39.6kg/mol,M_w=60.1kg/mol,PD=1.52。

[0265] 聚{[2,6-(2-噻吩基)-3,7-双(十二烷基)苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩]-共-4,7-(2-噻吩并[3,2-b]-噻吩-5-基)-5,6-二辛氧基-2,1,3-苯并噻二唑}(2.2)

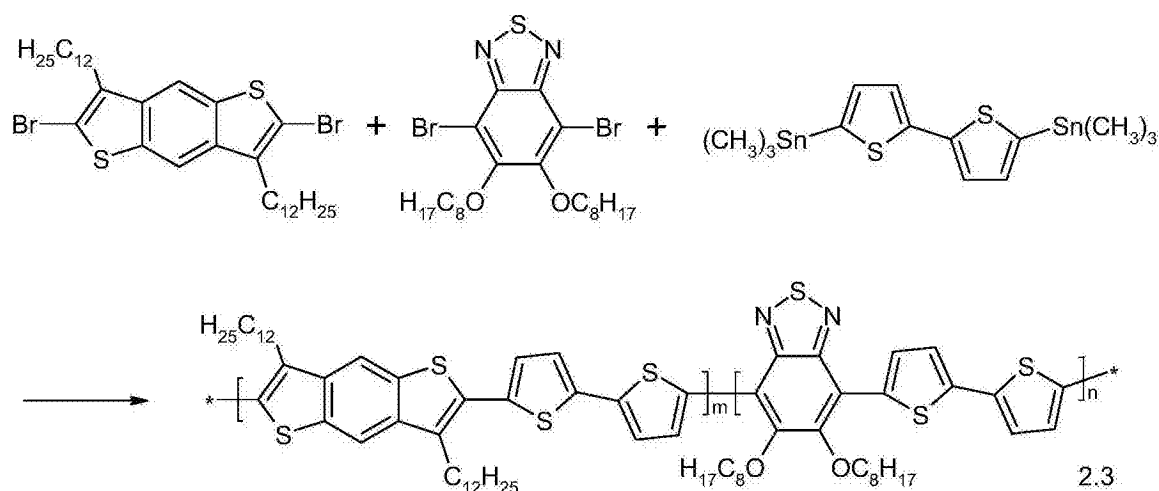
[0266]



[0267] 在一般步骤中使用2,6-二溴-3,7-双十二烷基-苯并[1,2-b;4,5-b']二噻吩 (316.0mg, 0.4620mmol), 2,5-双-三甲基锡烷基-噻吩并[3,2-b]-噻吩 (430.0mg, 0.9230mmol)、4,7-二溴-5,6-二-辛氧基-苯并-2,1,3-噻二唑 (254.0mg, 0.4620mmol)、P(o-tol)₃ (22.5mg, 0.0740mmol)、Pd₂(dba)₃ (16.9mg, 0.0180mmol) 和氯苯 (15.0cm³), 并且将氯苯馏分沉淀以得到黑色固体 (122mg, 22%)。GPC (140℃, 三氯苯): M_n=12.7kg/mol, M_w=21.5kg/mol, PD=1.69。

[0268] 聚{[2,6-(2-噻吩基)-3,7-双(十二烷基)苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩]-共-4,7-5-(2,2'-二噻吩-5'-基)-5,6-二辛氧基-2,1,3-苯并噻二唑} (2.3)

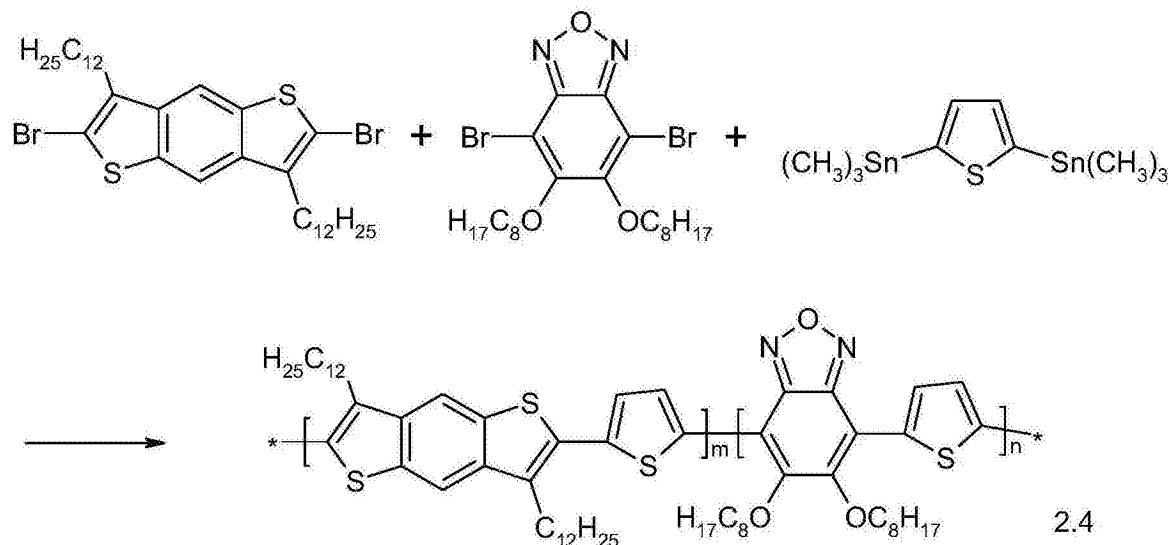
[0269]



[0270] 在一般步骤中使用2,6-二溴-3,7-双十二烷基-苯并[1,2-b;4,5-b']二噻吩 (410.8mg, 0.6000mmol)、2,5-双-三甲基锡烷基-[2,2']-并噻吩 (590.3mg, 1.2000mmol)、4,7-二溴-5,6-双-辛氧基-苯并-2,1,3-噻二唑 (330.2mg, 0.6000mmol)、P(o-tol)₃ (29.2mg, 0.0960mmol)、Pd₂(dba)₃ (22.0mg, 0.0240mmol) 和氯苯 (7.5cm³), 并且将氯苯馏分沉淀以得到黑色固体 (424mg, 57%)。GPC (140℃, 三氯苯): M_n=43.3kg/mol, M_w=68.8kg/mol, PD=1.59。

[0271] 聚{[2,6-(2-噻吩基)-3,7-双(十二烷基)苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩]-共-4,7-(2-噻吩-5-基)-5,6-二辛氧基-2,1,3-苯并噻二唑} (2.4)

[0272]



[0273] 在一般步骤中使用2,6-二溴-3,7-双十二烷基-苯并[1,2-b;4,5-b']二噻吩(410.8mg,0.6000mmol)、2,5-双-三甲基锡烷基-噻吩(491.7mg,1.200mmol)、4,7-二溴-5,6-双-辛氧基-苯并-[2,1,3]-噁二唑(320.6mg,0.6000mmol)、P(o-tol)₃(29.2mg,0.0800mmol)、Pd₂(dba)₃(22.0mg,0.0240mmol)和氯苯(7.5cm³),并且将氯仿馏分沉淀以得到黑色固体(596mg,93%)。GPC(140℃,三氯苯):M_n=36.7kg/mol,M_w=66.7kg/mol,PD=1.82。

[0274] 实施例3:光伏电池制造和测量

[0275] 在由LUMTEC Corporation购买的ITO-玻璃基板上(13Ω/sq)制造有机光伏(OPV)器件。使用普通的溶剂(丙酮、异丙醇、去离子水)在超声浴中清洁基板,之后进行的常规的光刻工艺以限定底部电极(阳极)。将用聚(苯乙烯磺酸)[Clevios VPAI4083(H.C.Starck)]掺杂的导电聚合物聚(乙烯二氧基噻吩)与去离子水以1:1的比例混合。将该溶液超声20分钟以保证合适的混合并且使用0.2μm过滤器过滤,而后旋涂以实现20nm的厚度。在旋涂工艺之前将基板暴露于臭氧以保证良好的润湿性能。随后将膜在130℃下在氮气气氛中退火30分钟,其中它们被保留为工艺的残留物。制备了活性材料溶液(即,聚合物+PCBM)并且搅拌过夜以完全溶解溶质。在氮气气氛中将膜旋涂或刮刀涂覆以获得使用表面光度仪测量的100和200nm之间的活性层厚度。接着是短期干燥时间以保证任何残留溶剂的去除。

[0276] 通常,在热板上在23℃下干燥旋涂膜10分钟和在70℃下干燥刮刀涂覆的膜3分钟。对于器件制造的最后一个步骤,将Ca(30nm)/Al(200nm)阴极通过障板热蒸发以限定电池。电流-电压特性使用Keithley 2400 SMU测量,而太阳能电池通过Newport太阳模拟器在100mW·cm⁻²的白光下照明。太阳模拟器装配有AM1.5G滤光器。照明强度使用Si光敏二极管校准。器件制备和表征在干燥氮气气氛中进行。

[0277] 功率转化效率使用以下表达式计算:

$$[0278] \quad \eta = V_{oc} \times J_{sc} \times FF / P_{in}$$

[0279] 其中FF被定义为:

$$[0280] \quad FF = V_{max} \times J_{max} / V_{oc} \times J_{sc}$$

[0281] 1:1.5的聚合物(2):PC₆₁BM的共混物(以30mg·cm⁻³的总固体含量由邻-二氯苯溶液涂覆)的OPV器件特性在表1中示出。

[0282] 表1. 光伏电池特性

[0283]

共混物	η (%)	FF (%)	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)
聚合物 (2.1) :PC ₆₁ BM	3.78	53	943	7.58
聚合物 (2.2) :PC ₆₁ BM	1.75	44	744	5.31
聚合物 (2.3) :PC ₆₁ BM	2.29	67	676	5.05
聚合物 (2.4) :PC ₆₁ BM	3.20	69	877	5.31