



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102317345 B

(45) 授权公告日 2013. 07. 10

(21) 申请号 200980156788. 2

(22) 申请日 2009. 12. 16

(30) 优先权数据

08172061. 7 2008. 12. 18 EP

09169242. 6 2009. 09. 02 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 08. 16

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2009/067330 2009. 12. 16

(87) PCT申请的公布数据

W02010/079064 EN 2010. 07. 15

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

专利权人 破立纪元有限公司

(72) 发明人 A·K·米什拉 S·瓦伊迪耶纳森

H·诺古基 F·德兹 S·克勒

M·卡斯特勒

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘金辉 林柏楠

(51) Int. Cl.

C08G 61/12 (2006. 01)

C09K 11/06 (2006. 01)

(续)

(56) 对比文件

US 2008003422 A1, 2008. 01. 03, 说明书第 2-3, 64 段和权利要求 1.

WO 2009098253 A1, 2009. 08. 13, 说明书第 88-103 段.

Dae Sung Chung, etc.. High Performance Amorphous Polymeric Thin-Film Transistors Based on Poly[(1, 2-bis-(2' -thienyl)vinyl-5' , 5' ' -diyl)-alt-(9, 9-dioctylfluorene-2,

7-diyl] Semiconductors. 《Chem. Mater. 》. 2008, 第 20 卷第 3450-3456 页.

J. Pina, etc.. Spectral and Photophysical Studies of Poly[2, 6-(1, 5-dioctylnaphthalene)]thiophenes. 《J. Phys. Chem. C》. 2007, 第 111 卷第 7185-7191 页.

Serge Beaupr, etc.. Fluorene-Based Copolymers for Red-Light-Emitting Diodes. 《Adv. Funct. Mater. 》. 2002, 第 12 卷第 192-196 页.

Jonghee Lee, etc.. Emission color tuning of new fluorene-based alternating copolymers containing low band gap dyes. 《Synthetic Metals》. 2005, 第 155 卷第 73-79 页.

FRANCESCA GOLDONI, etc.. Synthesis and Characterization of New Copolymers of Thiophene and Vinylene: Poly(thienylenevinylene)s and Poly(terthienylenevinylene)s with Thioether Side Chains. 《Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry》. 1999, 第 37 卷第 4629-4639 页.

Youjun He, etc.. Poly(thienylene-benzot hiadiazole-thienylene-vinylene): A narrow bandgap polymer with broad absorption from visible to infrared region. 《Polymer》. 2009, 第 50 卷第 5055-5058 页.

Chen-Jen Yang, etc.. Electronic energy transfer in new polymer nanocomposite assemblies. 《Supramolecular Science》. 1994, 第 1 卷第 91-101 页.

审查员 沙柯

权利要求书2页 说明书74页 附图6页

(54) 发明名称

由二噻吩基亚乙烯基共聚物制备的半导体材料

(57) 摘要

公开了由具有芳族或杂芳族 π -共轭体系的

二噻吩基亚乙烯基共聚物制备的新半导体材料。这些聚合物几乎不进行或不进行沉积后热处理即可表现出高载流子迁移率和 / 或良好的电流调节特性。此外,本教导的聚合物可具有某些加工优点,如改善的可溶液加工型和低退火温度。

[转续页]

[接上页]

(51) Int. Cl.

H01L 51/00 (2006. 01)

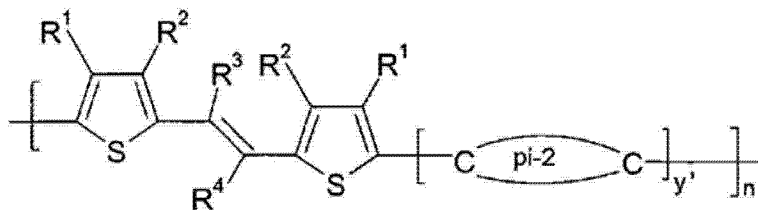
H01B 1/12 (2006. 01)

H01L 51/42 (2006. 01)

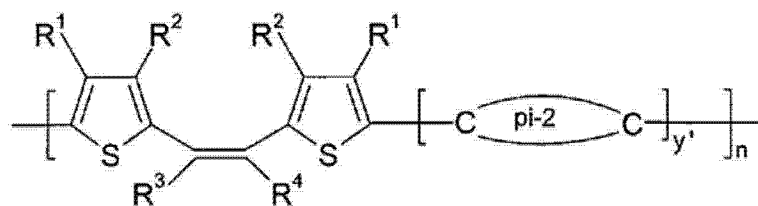
H01L 51/50 (2006. 01)

H01L 51/05 (2006. 01)

1. 式 I 或式 I' 的聚合物：



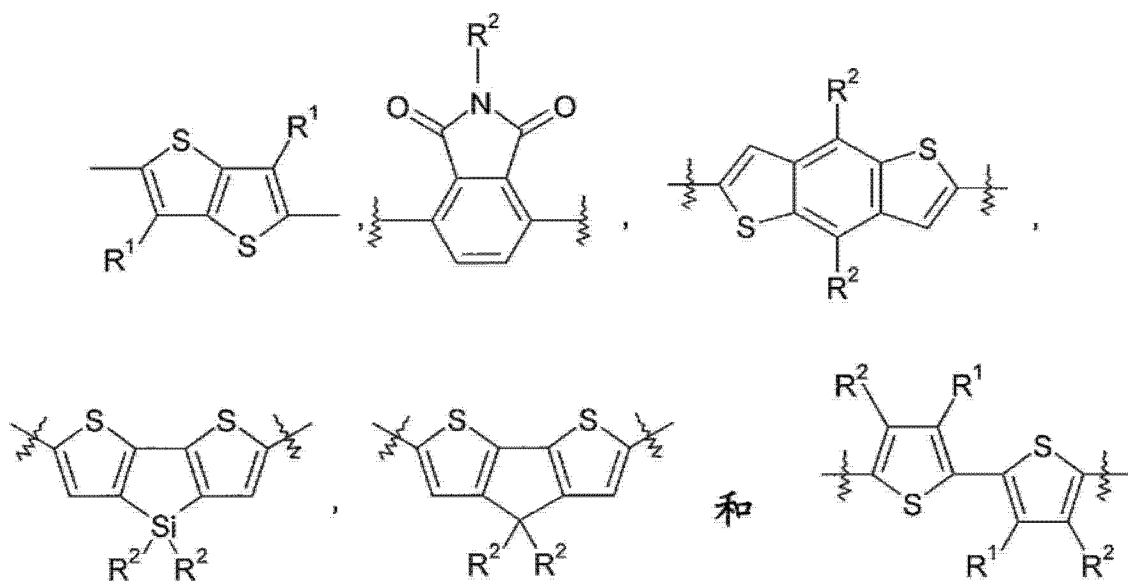
I



I'

其中：

pi-2 选自下式的重复单元：

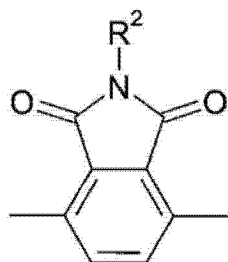


其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 选自 H、卤素、CN、 C_{1-30} 烷基、 C_{2-30} 链烯基、 C_{1-20} 烷氧基和 C_{1-20} 烷硫基；

其中 n 为 2-5000 的整数；

y' 为 1 或 2。

2. 根据权利要求 1 的聚合物，其中 pi-2 为：



3. 一种组合物,其包含一种或多种溶解或分散在液体介质中的权利要求 1 的聚合物。
4. 根据权利要求 3 的组合物,其中所述液体介质包括水或有机溶剂。
5. 根据权利要求 3 的组合物,所述组合物进一步包含一种或多种添加剂。
6. 根据权利要求 5 的组合物,其中所述添加剂独立地选自粘度调节剂、洗涤剂、分散剂、粘合剂、相容性试剂、固化剂、引发剂、保湿剂、消泡剂、润湿剂、pH 调节剂、生物杀伤剂和抑菌剂。
7. 一种薄膜半导体,其包含一种或多种权利要求 1 的聚合物。
8. 一种复合体,其包含基底和沉积在所述基底上的权利要求 7 的薄膜半导体。
9. 一种场效应晶体管器件,其包含权利要求 7 的薄膜半导体。
10. 一种场效应晶体管器件,其包含权利要求 8 的复合体。
11. 一种光伏器件,其包含权利要求 7 的薄膜半导体。
12. 一种光伏器件,其包含权利要求 8 的复合体。
13. 一种有机发光器件,其包含权利要求 7 的薄膜半导体。
14. 一种有机发光器件,其包含权利要求 8 的复合体。

由二噻吩基亚乙烯基共聚物制备的半导体材料

背景技术

[0001] 自从电子时代开始以来,电子和微电子器件中的主要结构单元为基于无机电极、绝缘体和半导体的场效应晶体管(FET)。已证明这些材料可靠且高效,并提供根据摩尔定律连续改善的性能。最近,已开发出将有机材料用作电子电路中的活性和钝化材料。并非是与常规硅技术竞争,基于分子和聚合物材料的有机FET(OFET)是细分(niche)应用所需要的,例如低端射频技术、传感器和光发射,以及集成光电子器件如显示器中的像素驱动和开关元件。这些系统由于其具有的优点而被广泛应用,所述优点包括经由蒸气/溶液相制造的可加工性、与不同基底(例如柔性塑料)的良好相容性以及结构可调性。这种趋势进一步受对低成本、大面积、柔性和轻量器件的持续需求以及在与无机半导体相比低得多的基底温度下加工这些材料的可能性的驱动。

[0002] 最简单且最常见的OFET器件构造为薄膜晶体管(TFT)构造,其中将有机半导体薄膜沉积在具有下层栅(G)电极的电介质顶部。具有触点的电荷注入漏-源(D-S)电极位于有机膜的顶部(顶构造)或在半导体沉积之前位于FET电介质的表面(底构造)。当不在G与D电极之间施加电压(V_g)时,S与D电极之间的电流低,该器件处于所谓的“关闭”状态。当施加 V_g 时,可在半导体中在与介电层的界面处诱发电荷。因此,当施加源-漏偏压(V_d)时,电流(I_d)在S与D电极之间的沟道中流动,从而提供晶体管的“开”状态。表征FET性能的关键参数为场效应迁移率(μ),其量化了每单位电场的平均载流子漂移速度,以及开/关电流比($I_{\text{开}}:I_{\text{关}}$),其为“开”与“关”状态的D-S电流比。对于高性能OFET而言,场效应迁移率和开/关比都应尽可能高,例如具有至少 $\mu \sim 0.1\text{--}1\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 和 $I_{\text{开}}/I_{\text{关}} \sim 10^6$ 。

[0003] 大多数OFET以p型累积模式运行,这意味着半导体充当空穴传输材料。对于大多数实际应用而言,场致电荷的迁移率应大于约 $0.01\text{cm}^2/\text{Vs}$ 。为获得高性能,有机半导体应满足与注入和载电流能力有关的严格标准;特别是:(i)材料的HOMO/LUMO能应适于实际电压下的空穴/电子注入;(ii)材料的晶体结构应提供足够的前线轨道重叠(例如 π -堆积和边面接触),以使得电荷在相邻分子间迁移;(iii)由于杂质可阻碍载流子迁移,所述化合物应非常纯;(iv)材料的共轭核应优先定向,从而在TFT基底平面内进行电荷传输(最有效的电荷传输沿着分子间 π - π 堆积进行);和(v)结晶半导体的畴应均匀覆盖源与漏触点之间的区域,因此膜应具有单晶状形貌。

[0004] 在用于OFET的有机p型半导体中,(低聚、聚)噻吩类和并苯类是研究最多的。例如,有关聚杂环基FET的首次报导是关于聚噻吩的,聚(3-己基)噻吩和 α,ω -二烷基低聚噻吩分别为第一种高迁移率聚合物和小分子物质。多年来, π -共轭核的化学改性、环环连通性和取代方式的变化结果是合成和测试了大量具有改进迁移率的半导体材料。

[0005] 为了充分利用溶液加工方法如旋涂、压印、喷墨印刷或批量印刷(mass printing)如凹版印刷和胶版印刷的成本效率优势,聚合物有机半导体似乎是必选材料。对OTFT应用而言,在聚噻吩类中,可溶性区域规整的聚噻吩类如聚(3-己基噻吩)(P3HT)或聚(3,3''-双十二烷基四噻吩)、聚(2,5-双(3-十二烷基噻吩-2-基)噻吩并(3,2-b)噻吩)、聚(4,8-双十二烷基-2,6-双(3-甲基噻吩-2-基)苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩)和

它们的变体由于具有高载流子迁移率,是最有前景的。例如参见 Ong, B. S. 等, J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 3378-3379 ; McCulloch, I. 等, Nat. Mater. 2006, 5, 328-333 和 Pan, H. 等, Adv. Funct. Mater. 2007, 17, 3574-3579。

[0006] 尽管近年来有所进展,这些聚合物的主要缺点之一是需要沉积后退火以获得其高迁移率。退火温度可为 120-200℃,时间为 15 分钟至数小时。对柔性电子器件而言,如果有机半导体的退火温度高于塑料基底的玻璃化转变温度或熔点,则基底在半导体迁移率得以优化之前软化。另外,在双卷轴法中,即使是作出在相对低的退火温度处理更长时间的改变也会导致成本的显著增加和产率降低。

[0007] 现有技术的高性能半导体的另一缺点是在室温下在常规有机溶剂中的溶解性差。这些聚合物仅在高沸点氯化溶剂如二氯苯中且有时仅在升高的温度下才能充分溶解。

[0008] 因此,对于有机电子器件的双卷轴低成本生产,需要可以以合理的高浓度配制于常规有机溶剂中且不需高且大范围退火的聚合物半导体。

[0009] 聚合物中的亚乙烯结构部分是有利的,因为其降低了主链的芳香性并因此改善了电荷离域,导致更低的带隙、更好的共轭和改善的电荷传输。还预期在半导体主链中引入乙烯基结构部分在其相邻芳族单元之间提供了一定程度的旋转自由度,这应先验地有助于改善所述聚合物的溶解性以及由此导致的可加工性,并进一步降低固态分子堆积所需的能量(退火温度/时间)。这又为溶液加工电子组件如 OTFT、OLED 和 OPV 的制造提供了优势。

[0010] 然而,乙烯基结构部分在聚合物中的应用限于聚苯乙炔类和聚噻吩乙炔类(PTV)以及已合成和开发的各变体。其中,半导体聚合物的最早报导为用作有机发光二极管(OLED)中活性材料的聚对苯乙炔类(PPV)及其衍生物。例如参见 Burroughes, J. H. 等, Nature 1990, 347, 539-541 和 Kraft, A. 等, Angew. Chem. Int. Ed. 1998, 37, 402-428。PPV 具有相对宽的带隙和差的空穴迁移率。为此,采用 PTV 及其衍生物以用于 OTFT 中。例如参见 Fuchigami, H. T. 等, Appl. Phys. Lett. 1993, 63, 1372 ; Prins, P. 等, Adv. Mater. 2005, 17, 718 ; Gillissen, S. 等, Synth. Met. 2003, 135-136, 255 和 Yamada, S. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1987, 1448。预期聚合物主链上的高乙烯键比例使得这些聚合物在固体状态下呈无序,且这还导致观察到的空穴迁移率仅为 1^{-4} - 10^{-2} cm²/Vs。

[0011] 发明概述

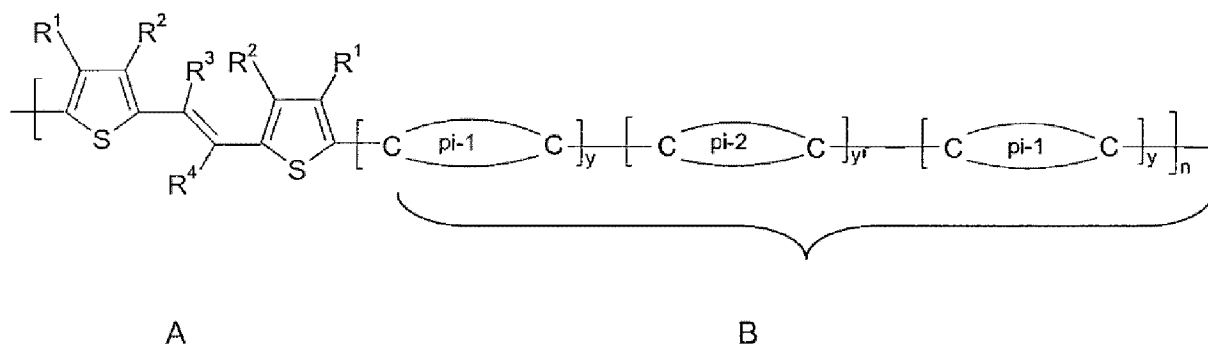
[0012] 鉴于前文所述,本教导提供可解决现有技术各种不足和缺点(包括上文所述的那些)的有机半导体材料和相关组合物、复合体和/或器件。

[0013] 更具体而言,本教导提供具有半导体活性的聚合物以及由这些聚合物制备的半导体材料,其中所述聚合物可为任选取代二噻吩亚乙烯类(单体 A)与芳族或杂芳族环状结构部分(单体 B)的 A-B 共轭共聚物。应当理解的是本教导的聚合物在本文中可称为聚合物或共聚物。另外,所述聚合物可掺有其它组分以用于其它半导体基器件。本教导的聚合物可用于制备 p 型或 n 型半导体材料,所述半导体材料又可用于制造各种有机电子制品、结构和器件,包括场效应晶体管、单极电路、互补电路、光伏器件和发光器件。

[0014] 本教导的聚合物可显示出半导体行为,如在场效应器件中的高载流子迁移率和/或良好的电流调节特性,以及在光伏器件中的光吸收/电荷分离。类似地,可用本文所述聚合物材料有效地制造其它有机半导体基器件如 OPV、OLET 和 OLED。此外,本发明聚合物可具有某些加工优点,如溶液可加工性和/或降低退火温度/时间。

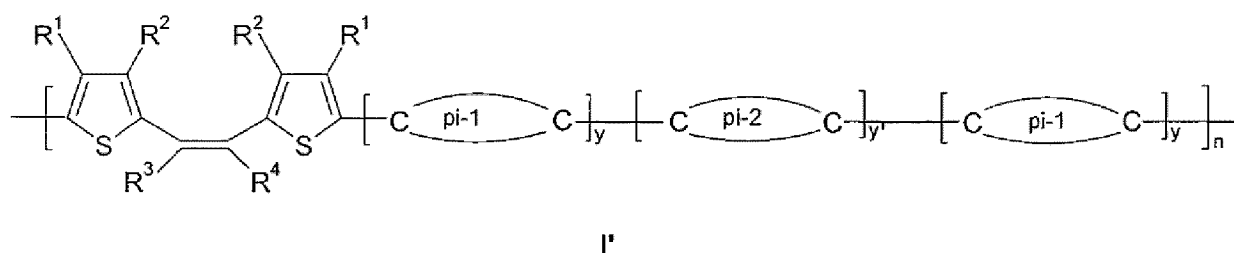
[0015] 本教导的聚合物具有式 I 结构：

[0016]



[0017] 或式 I' 结构：

[0018]



[0019] 其中 pi-1、pi-2、R¹、R²、R³、R⁴、y、y' 和 n 如下文所定义。

[0020] 本教导还提供制备这类聚合物和半导体材料的方法，以及掺有本文所公开的聚合物和半导体材料的各种组合物、复合体和器件。

[0021] 本教导的上文以及其它特征和优点将由以下附图、说明和权利要求而更充分地理解。

附图简介

[0022] 应当理解下文所述附图仅用于阐述。所述附图并不必然是按比例绘制的，且其目的绝不是限制本教导的范围。

[0023] 图 1 显示了本教导聚合物 (P(T2-12-TVT)) 在 CD₂Cl₂ 中的 ¹H NMR 谱。

[0024] 图 2 所示的是在氮气下以 10 °C / 分钟的扫描速率得到的本教导聚合物 (P(T2-12-TVT)) 的典型差示扫描量热法的差示热分析图。

[0025] 图 3 示意了薄膜晶体管的四种不同构造：a) 底栅顶接触，b) 底栅底接触，c) 顶栅底接触和 d) 顶栅顶接触；其各自可用于掺入本教导的聚合物。

[0026] 图 4 所示的是实施例 3A 中所用的晶体管结构。附图标记 1 表示基底，附图标记 2 表示介电层。

[0027] 图 5 所示的是 P(TS8TVT) 基晶体管的示例性传输图，其中活性层在 150 °C 下退火。

[0028] 图 6 所示的是实施例 3C-3E 中所用的晶体管结构。附图标记 1 表示基底，附图标记 2 表示介电层。

[0029] 图 7 所示的是干燥的 P(T2-12-TVT) 基晶体管（没有任何退火）的示例性传输图和提取的迁移率。

[0030] 图 8a 示意了可掺入一种或多种本教导聚合物作为给体和 / 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）的典型结构。附图标记 1 表示 ITO 阳极，附图标记 2 表示聚合物混合层，附图标记 3 表示金属阴极。

[0031] 图 8b 示意了可掺入一种或多种本教导聚合物作为电子传输和 / 或发射和 / 或空穴传输材料的有机发光器件的典型结构。附图标记 1 表示 ITO 阳极，附图标记 2 表示聚合物层，附图标记 3 表示金属阴极。

[0032] 表 1 汇总了掺有本教导典型聚合物的各种示例性 TFT 的结构、用于不同组件的材料和制造方法。

[0033] 表 2 汇总了在环境条件下对于不同半导体退火温度所测得的本教导示例性聚合物 (P(TS8TVT)) 的空穴迁移率，并将其与现有技术的聚合物结构 (P(TS8T2)) 比较。

[0034] 发明详述

[0035] 本教导涉及由二噻吩基亚乙烯基共聚物制备的半导体材料。本教导进一步涉及这些共聚物和半导体材料的制备方法，以及掺有这类共聚物和半导体材料的组合物、复合体、材料、制品、结构和器件。

[0036] 因此，本教导的一个方面提供具有半导体活性的聚合物以及由这些聚合物制备的半导体材料。更具体地，所述聚合物可为包含第一重复单元（结构部分 A）和第二重复单元（结构部分 B）的 A-B 共聚物，其中所述第一重复单元包含二噻吩基亚乙烯基衍生物，第二重复单元包含一个或多个受电子或给电子环状结构。结构部分 A 和结构部分 B 通常均包含芳族或高度共轭的环状（碳环或杂环）核，其中所述环状核可任选被一个或多个吸电子、给电子和 / 或加溶基取代或官能化。结构部分 A 和 B 的配对以及任一结构部分上的任何官能化可受一种或多种如下因素的影响：1) 取决于单体 A 和 B 的电子结构的大部分载流子类型的调节；2) 可能提供区域规整性聚合物的聚合区域化学；3) 聚合物链的核平面性和线性；4) π 共轭核的额外官能化能力；5) 对溶液加工而言，聚合物的溶解度具有提高潜力；6) 获得强 $\pi-\pi$ 相互作用 / 分子间电子耦合；和 7) 当由溶液加工时所得聚合物至少部分结晶的能力。所得聚合物和相关方法可用于提高有关器件（例如有机场效应晶体管、发光晶体管、太阳能电池等）的性能。

[0037] 在本说明书通篇中，当组合物描述为具有、包括或包含具体组分，或方法描述为具有、包括或包含具体工艺步骤时，其意指本教导的组合物也基本上由所述组分组成或由所述组分组成，且本教导的方法也基本上由所述工艺步骤组成或由所述工艺步骤组成。

[0038] 在本申请中，当提及要素或组分包含于和 / 或选自所列的所述要素或组分时，应当理解该要素或组分可为所述要素或组分中的任一种，且可选自由两种或更多种所述要素或组分组成的组。另外，应当理解本文中不论明示或暗示，本文所述的组合物、装置或方法的要素和 / 或特征可以以各种方式组合而不偏离本教导的精神和范围。

[0039] 除非另外具体说明，术语“包括”、“包含”或“具有”的使用通常应当理解为开放式的和非限制性的。

[0040] 除非另外具体说明，本发明单数的使用包括复数（反之亦然）。此外，除非另外具体说明，当术语“约”用于定量数值之前时，则本教导也包括该具体数值本身。

[0041] 应当理解步骤的顺序或执行某些操作的顺序并不重要，只要本教导仍可操作。此外，可同时进行两个或更多个步骤或操作。

[0042] 本文所用的“p 型半导体材料”或“p 型半导体”是指具有空穴作为主要载流子的

半导体材料,例如有机半导体材料。在一些实施方案中,当沉积在基底上时,p型半导体可提供超过约 $10^{-5}\text{cm}^2/\text{Vs}$ 的空穴迁移率。在场效应器件的情况下,p型半导体材料还应显示出大于约 1000 的电流开/关比。

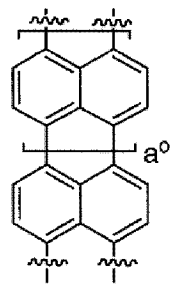
[0043] 本文所用的“n型半导体材料”或“n型半导体”是指具有电子作为主要载流子的半导体材料,例如有机半导体材料。在一些实施方案中,当沉积在基底上时,n型半导体可提供超过约 $10^{-5}\text{cm}^2/\text{Vs}$ 的电子迁移率。在场效应器件的情况下,n型半导体材料还应显示出大于约 1000 的电流开/关比。

[0044] 本文所用的“可溶液加工”是指化合物、材料或组合物可用于各种溶液相加工法,包括旋涂、印刷(例如喷墨印刷、凹版印刷、胶版印刷)、喷涂、电雾化涂覆、液滴流延、浸涂和刮涂。

[0045] 本文所用的“聚合物”或“聚合化合物”是指包含至少两个或更多个通过共价化学键连接的重复单元的分子。所述聚合物或聚合化合物可仅具有一种重复单元以及两种或更多种不同的重复单元。在前一情况下,所述聚合物可称作均聚物。在后一情况下,尤其是当所述聚合物包含化学上明显不同的重复单元时,本文中可替代地使用术语“共聚物”或“共聚化合物”。除非另有说明,共聚物中重复单元的组合可为头-尾、头-头或尾-尾。此外,除非另有说明,共聚物可为无规共聚物、交替共聚物或嵌段共聚物。

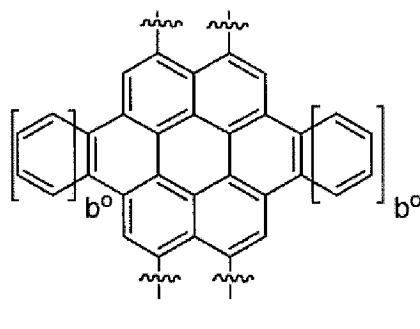
[0046] 本文所用的“稠环”或“稠环结构部分”是指具有至少两个环的多环体系,其中至少一个环为芳族的且该芳族环(碳环或杂环)具有与至少一个其它环共用的键,所述其它环可为芳族或非芳族的,且可为碳环或杂环。这些多环体系可为高度 π 共轭的且可包括多环芳族烃如具有下式的萘嵌苯类:

[0047]



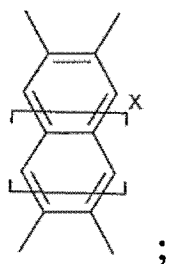
[0048] 其中 a° 可为 0-3 的整数;具有下式的蒽类:

[0049]



[0050] 其中 b° 可为 0-3 的整数;和具有下式的线性并苯类:

[0051]



[0052] 其中 x 可为 0-4 的整数。稠环结构部分可任选如本文所述被取代。

[0053] 本文所用的“环结构部分”可包括一个或多个（例如 1-6 个）碳环或杂环。在其中环结构部分为多环结构部分的实施方案中，所述多环体系可包括一个或多个相互耦合（即共有一个共用键）和 / 或经由螺原子相互连接的环。多环结构部分可为环烷基、杂环烷基、芳基或杂芳基，且可任选如本文所述被取代。

[0054] 本文所用的“卤”或“卤素”是指氟、氯、溴和碘。

[0055] 本文所用的“烷基”是指直链或支化饱和烃基。烷基的实例包括甲基 (Me)、乙基 (Et)、丙基（例如正丙基和异丙基）、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）等。在各个实施方案中，烷基可具有 1-20 个碳原子，即 C_{1-20} 烷基。在一些实施方案中，烷基可具有 1-6 个碳原子，且可称作“低级烷基”。低级烷基的实例包括甲基、乙基、丙基（例如正丙基和异丙基）和丁基（例如正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基）。在一些实施方案中，烷基可如本文所述被取代。烷基通常不被其它烷基或链烯基或炔基取代。

[0056] 本文所用的“卤代烷基”是指具有一个或多个卤素取代基的烷基。卤代烷基的实例包括 CF_3 、 C_2F_5 、 CHF_2 、 CH_2F 、 CCl_3 、 $CHCl_2$ 、 CH_2Cl 、 C_2Cl_5 等。全卤代烷基，即其中所有氢原子被卤原子替代的烷基（例如 CF_3 和 C_2F_5 ）涵盖于“卤代烷基”的定义范围内。例如 C_{1-20} 卤代烷基可具有式 $-C_mX_{2t}-$ 或 $-C_mH_{2m-t}X_t-$ ，其中 X 为 F、Cl、Br 或 I， m 为 1-20 的整数，且 t 为 0-40 的整数，条件是 m 小于或等于 $2t$ 。不为全卤代烷基的卤代烷基可任选如本文所述被取代。

[0057] 本文所用的“芳烷基”是指 - 烷基 - 芳基，其中芳烷基经由所述烷基共价连接至指定的化学结构。芳烷基涵盖于 $-Y-C_{6-14}$ 芳基的定义范围内，其中 Y 如本文所定义。芳烷基的实例为苄基 ($-CH_2-C_6H_5$)。芳烷基可任选被取代，即所述芳基和 / 或烷基可如本文所述被取代。

[0058] 本文所用的“链烯基”是指具有一个或多个碳 - 碳双键的直链或支化烃基。链烯基的实例包括乙烯基、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 - 碳双键可位于内部（例如在 2- 丁烯中）或末端（例如在 1- 丁烯中）。在各个实施方案中，链烯基可具有 2-20 个碳原子，即 C_{2-20} 链烯基。在一些实施方案中，链烯基可如本文所述被取代。链烯基通常不被其它链烯基或烷基或炔基取代。

[0059] 本文所用的“炔基”是指具有一个或多个碳碳三键的直链或支化烃基。炔基的实例包括乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基等。所述一个或多个碳碳三键可位于内部（例如在 2- 丁炔中）或末端（例如在 1- 丁炔中）。在各个实施方案中，炔基可具有 2-20 个碳原子，即 C_{2-20} 炔基。在一些实施方案中，炔基可如本文所述被取代。炔基通常不被其它炔基或烷基或链烯基取代。

[0060] 本文所用的“环烷基”是指非芳族碳环基团，包括环化烷基、烯基和炔基。环烷基可

为单环的（例如环己基）或多环的（例如含稠环、桥环和 / 或螺环体系），其中碳原子位于环体系的内部或外部。环烃基的任何合适环位置可共价连接至指定的化学结构。环烃基的实例包括环丙基、环丙基甲基、环丁基、环戊基、环己基、环己基甲基、环己基乙基、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、降蒎烷基、降莰烷基、金刚烷基和螺 [4.5] 癸烷基及其同系物、异构体等。在一些实施方案中，环烃基可如本文所述被取代。

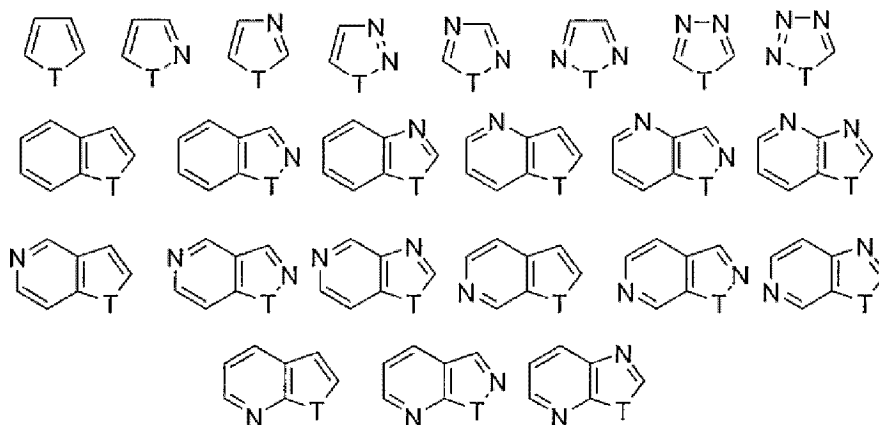
[0061] 本文所用的“杂原子”是指碳或氢以外的任何元素的原子且例如包括氮、氧、硅、硫、磷和硒。

[0062] 本文所用的“环杂烃基”是指含有至少一个选自 O、N 和 S 的环杂原子且任选含有一个或多个双键或叁键的非芳族环烃基。环杂烃基环中的一个或多个 N 或 S 原子可被氧化（例如吗啉 N-氧化物、硫吗啉 S-氧化物、硫吗啉 S,S-二氧化物）。在一些实施方案中，环杂烃基的氮原子可具有取代基，例如氢原子、烷基或本文所述的其他取代基。环杂烃基还可含有一个或多个氧代基团，如哌啶酮、噁唑烷酮、嘧啶-2,4-(1H,3H)-二酮、吡啶-2(1H)-酮等。环杂烃基的实例尤其包括吗啉基、硫吗啉基、吡喃基、咪唑烷基、咪唑啉基、噁唑烷基、吡唑烷基、吡唑啉基、吡咯烷基、吡咯啉基、四氢呋喃基、四氢噻吩基、哌啶基、哌嗪基等。在一些实施方案中，环杂烃基可如本文所述被取代。

[0063] 本文所用的“芳基”是指其中两个或更多个芳族烃环稠合在一起（即具有共同的键）或至少一个芳族单环烃环与一个或多个环烃基和 / 或环杂烃基环稠合的芳族单环烃环体系或多环环体系。芳基可在可包含多个稠合环的其环体系中具有 6-30 个碳原子。在一些实施方案中，多环芳基可具有 8-14 个碳原子。芳基的任何合适的环位置可共价连接至指定的化学结构。仅具有芳族碳环的芳基实例包括苯基、1-萘基（双环）、2-萘基（双环）、蒽基（三环）、菲基（三环）和类似基团。其中至少一个芳族碳环与一个或多个环烃基和 / 或环杂烃基环稠合的多环环体系的实例尤其包括环戊烷的苯并衍生物（即为 5,6-双环环烃基 / 芳族环体系的 2,3-二氢化茚基），环己烷的苯并衍生物（即为 6,6-双环环烃基 / 芳族环体系的四氢萘基），咪唑啉的苯并衍生物（即为 5,6-双环环杂烃基 / 芳族环体系的苯并咪唑啉基）和吡喃的苯并衍生物（即为 6,6-双环环杂烃基 / 芳族环体系的苯并吡喃基）。芳基的其他实例包括苯并二噁烷基、苯并间二氧杂环戊烯基 (benzodioxolyl)、苯并二氢吡喃基、二氢吲哚基等。在一些实施方案中，芳基可如本文所述被取代。在一些实施方案中，芳基可具有一个或多个卤素取代基并且可称为“卤代芳基”。全卤代芳基，即其中所有氢原子被卤原子替代的芳基（例如 $-C_6F_5$ ）涵盖于“卤代芳基”的定义范围内。在某些实施方案中，芳基被另一芳基取代且可称为联芳基。联芳基中的芳基各自可如本文所述被取代。

[0064] 本文所用的“杂芳基”是指含有至少一个选自氧 (O)、氮 (N)、硫 (S)、硒 (Se) 和砷 (As) 的环杂原子的芳族单环环体系或其中存在于环体系中的至少一个环为芳族的且含有至少一个环杂原子的多环体系。多环杂芳基包括两个或更多个稠合在一起的杂芳基环和与一个或多个芳族碳环、非芳族碳环和 / 或非芳族环杂烃基环稠合的单环杂芳基环。杂芳基总共可具有例如 5-14 个环原子且含有 1-5 个环杂原子。杂芳基可在任何杂原子或碳原子处与指定的化学结构连接，从而获得稳定结构。杂芳基环通常不含 O-O、S-S 或 S-O 键。然而，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）。杂芳基的实例包括例如如下所示的 5 元单环体系和 5,6 双环体系：

[0065]



[0066] 其中 T 为 O、S、NH、N- 烷基、N- 芳基、N- (芳基烷基) (例如 N- 苄基)。这类杂芳基环的实例包括吡咯基、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、异噁唑基、噁唑基、噁二唑基、𫏓𫏐𫏑基、异氮杂茛基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、喹啉基、2- 甲基喹啉基、异喹啉基、喹喔啉基、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、苯并异噁唑基、苯并噁二唑基、苯并噁唑基、噌啉基、1H- 𫏓𫏐𫏑基、2H- 𫏓𫏐𫏑基、中氮茛基、异苯并呋喃基、1,5- 二氮杂萘基、2,3- 二氮杂萘基、蝶啶基、嘌呤基、噁唑并吡啶基、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、噻吩并噁唑基、噻吩并咪唑基等。杂芳基的其他实例包括 4,5,6,7- 四氢𫏓𫏐𫏑基、四氢喹啉基、苯并噻吩并吡啶基、苯并呋喃并吡啶基等。在一些实施方案中,杂芳基可如本文所述被取代。

[0067] 本文所用的“加溶基”是指与若占据分子中相同位置的氢原子相比（对于相同分子-溶剂组合），使所得分子更可溶于最常用有机溶剂中的官能团。加溶基的实例包括但不限于烷基（例如甲基、乙基、异丙基、正丙基、异丁基、仲丁基、正丁基、己基、2-甲基己基、辛基、3,7-二甲基辛基、癸基、十二烷基、十四烷基、十六烷基）、烷氧基（例如甲氧基、乙氧基、异丙氧基、正丙氧基、异丁氧基、仲丁氧基、正丁氧基、己氧基、2-甲基己氧基、辛氧基、3,7-二甲基辛氧基、癸氧基、十二烷氧基、十四烷氧基、十六烷氧基）、硫代烷基（例如硫代辛基）、烷基醚、硫代醚。

[0068] 已经确定、量化并公开了反映所有常用取代基类别的数百种最常用取代基的给电子或吸电子性能。给电子和吸电子性能的最常用量化参数是 Hammett σ 值。氢的 Hammett σ 值为 0, 而其它取代基具有与其吸电子或给电子特性直接相关的沿正或负方向增大的 Hammett σ 值。具有负 Hammett σ 值的取代基被认为是给电子的, 而具有正 Hammett σ 值的那些被认为是吸电子的。参见 Lange's Handbook of Chemistry, 第 12 版, McGraw Hill, 1979, 表 3-12, 第 3-134 至 3-138 页, 其列出了大量常见取代基的 Hammett σ 值, 将其通过引用并入本文中。

[0069] 应当理解术语“受电子基团”在本文中可与“电子受体”和“吸电子基团”同义使用。特别地，“吸电子基团”(“EWG”)或“受电子基团”或“电子受体”是指与若占据分子中相同位置的氢原子相比,将电子更多地吸引至自身一侧的官能团。吸电子基团的实例包括但不限于卤素或卤(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} 卤代烷基、 C_{6-14} 芳基和 5-14 元贫电子杂芳基;其中 R^0 为 C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 链烯基、 C_{2-20} 炔基、 C_{1-20} 卤代烷基、 C_{1-20} 烷

氧基、C₆₋₁₄ 芳基、C₃₋₁₄ 环烷基、3-14 元环杂烷基和 5-14 元杂芳基,其各自可任选如本文所述被取代。例如,所述 C₁₋₂₀ 烷基、C₂₋₂₀ 链烯基、C₂₋₂₀ 炔基、C₁₋₂₀ 卤代烷基、C₁₋₂₀ 烷氧基、C₆₋₁₄ 芳基、C₃₋₁₄ 环烷基、3-14 元环杂烷基和 5-14 元杂芳基各自可任选被 1-5 个小吸电子基团如 F、Cl、Br、-NO₂、-CN、-NC、-S(R⁰)₂⁺、-N(R⁰)₃⁺、-SO₃H、-SO₂R⁰、-SO₃R⁰、-SO₂NHR⁰、-SO₂N(R⁰)₂、-COOH、-COR⁰、-COOR⁰、-CONHR⁰、-CON(R⁰)₂ 取代。

[0070] 应当理解在本文中术语“给电子基团”可与“电子给体”同义使用。特别地,“给电子基团”或“电子给体”是指与占据分子中相同位置的氢原子相比,更多地给予相邻原子电子的官能团。给电子基团的实例包括 -OH、-OR⁰、-NH₂、-NHR⁰、-N(R⁰)₂ 和 5-14 元富电子杂芳基,其中 R⁰ 为 C₁₋₂₀ 烷基、C₂₋₂₀ 烯基、C₂₋₂₀ 炔基、C₆₋₁₄ 芳基或 C₃₋₁₄ 环烷基。

[0071] 各种未被取代的杂芳基可描述为富电子(或 π 过量)或贫电子(或 π 不足)的。这种分类基于与苯环中的碳原子相比各环原子上的平均电子密度。富电子体系的实例包括具有 1 个杂原子的 5 元杂芳基,例如呋喃、吡咯和噻吩;和它们的苯并稠合对应物,例如苯并呋喃、苯并吡咯和苯并噻吩。贫电子体系的实例包括具有 1 个或多个杂原子的 6 元杂芳基,例如吡啶、吡嗪、哒嗪和嘧啶;以及它们的苯并稠合对应物如喹啉、异喹啉、喹喔啉、噌啉、2,3-二氮杂萘、1,5-二氮杂萘、喹唑啉、菲啶、吡啶和嘌呤。取决于环中所述一个或多个杂原子的种类、数量和位置,混杂杂芳环可归入任一类种。参见 Katritzky, A. R 和 Lagowski, J. M., *Heterocyclic Chemistry* (John Wiley & Sons, New York, 1960)。

[0072] 本文所用的“半结晶聚合物”是指当由熔体冷却或由溶液沉积时,当处于动力学有利条件如缓慢冷却或缓慢溶剂蒸发速率等时,具有至少部分结晶的固有倾向的聚合物。结晶或不结晶可容易地由本领域技术人员通过使用若干种分析方法,例如差示扫描量热法(DSC)和/或 X 射线衍射(XRD)确认。

[0073] 本文所用的“退火”是指在环境或在降低/升高的压力下对半结晶聚合物膜进行沉积后热处理达超过 100 秒的持续时间,“退火温度”是指在该退火过程中聚合物膜暴露在其下至少 60 秒的最高温度。不希望被任何具体理论所束缚,据信退火导致聚合物膜中可能的结晶度提高,由此提高场效应迁移率。结晶度的提高可通过若干种方法监控,例如通过将所沉积的膜和退火的膜的差示扫描量热法(DSC)或 X 射线衍射(XRD)测量结果加以对比。

[0074] 在本说明书中任何位置,化合物的取代基以基团或范围的形式公开。特别地,其目的是所述描述包括这类基团和范围的成员的每一种和每种单独的子组合。例如术语“C₁₋₆ 烷基”尤其旨在单独公开 C₁、C₂、C₃、C₄、C₅、C₆、C₁-C₆、C₁-C₅、C₁-C₄、C₁-C₃、C₁-C₂、C₂-C₆、C₂-C₅、C₂-C₄、C₂-C₃、C₃-C₆、C₃-C₅、C₃-C₄、C₄-C₆、C₄-C₅ 和 C₅-C₆ 烷基。其它实例为 0-40 范围内的整数尤其旨在单独公开 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 范围内的整数尤其旨在单独公开 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19 和 20。其它实例包括,措辞“任选被 1-5 个取代基取代”尤其旨在单独公开可包括 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、3-4、3-5 和 4-5 个取代基的化学基团。

[0075] 本文所述的聚合物含有不对称原子(也称作手性中心),且一些化合物可含有两个或更多个不对称原子或中心,这可因此产生旋光异构体(对映异构体)和非对映异构体(几何异构体)。本教导包括这类旋光异构体和非对映异构体,包括它们各自拆分的对映或非对映纯异构体(例如(+)或(-)立体异构体)和它们的外消旋混合物,以及对映异构体和

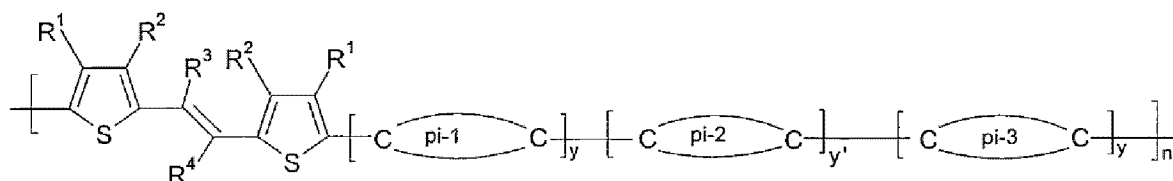
非对映异构体的其它混合物。在一些实施方案中,旋光异构体可通过本领域技术人员已知的标准程序以对映体富含或纯形式得到,所述标准程序例如包括手性分离、形成非对映异构盐、动力学拆分和不对称合成。本教导还包括含链烯基结构部分(例如链烯烃、偶氮和亚胺类)的聚合物的顺式和反式异构体。还应当理解本教导的聚合物包括所有可能的纯形式的位置异构体及其混合物。也可例如使用本领域技术人员已知的标准分离程序,例如柱层析法、薄层色谱法、模拟移动床色谱法和高效液相色谱法将这些异构体分离。然而,位置异构体的混合物可与本教导各单独位置异构体的使用类似地使用。例如,本教导基于二噻吩基亚乙烯基的聚合物可包括纯形式的二噻吩基亚乙烯基的任何几何异构体(例如顺式和/或反式)或其混合物。

[0076] 除非另外特别说明,特别设想的是一种位置异构体的描述包括任何其它位置异构体和任何位置异构体混合物。

[0077] 在本说明书通篇中,结构可由或可不由化学名表示。在命名出现问题时,以结构为准。

[0078] 本教导提供了 A-B 共聚物,其中该聚合物可为任选被取代的二噻吩基亚乙烯基(单体 A)与芳族和/或杂芳族环结构部分(单体 B)的 A-B 共轭共聚物。本教导提供了 A-B 共聚物,其中单体 A 为任选被取代的二噻吩基亚乙烯基,且单体 B 为任选用一个或多个吸电子、给电子或加溶基团官能化的 π -共轭结构部分。单体 A 与单体 B 的环状核 π -1(π -1)通常经由碳原子相互连接。具体而言,本教导的聚合物具有式 I 结构:

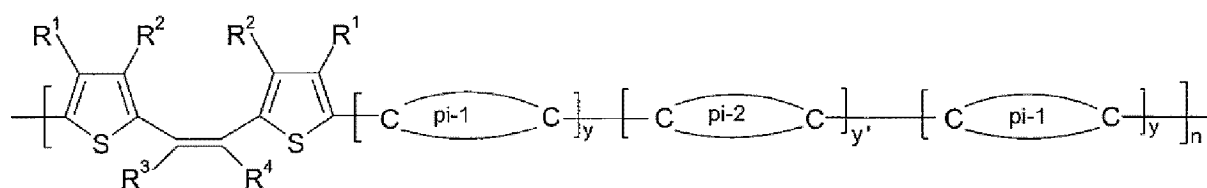
[0079]



I

[0080] 或式 I' 结构:

[0081]



I'

[0082] 其中:

[0083] π -1、 π -2 独立地为任选被 1-4 个基团 R^a 取代的单环或多环结构部分;

[0084] 其中:

[0085] R^a 每次出现时独立地为 a) 卤素、b) $-\text{CN}$ 、c) $-\text{NO}_2$ 、d) 氧代、e) $-\text{OH}$ 、f) $=\text{C}(\text{R}^b)_2$; g) C_{1-20} 烷基、h) C_{2-20} 链烯基、i) C_{2-20} 炔基、j) C_{1-20} 烷氧基、k) C_{1-20} 烷硫基、l) C_{1-20} 卤代烷基、m) $-\text{Y}-\text{C}_{3-10}$ 环烷基、n) $-\text{Y}-\text{C}_{6-14}$ 芳基、o) $-\text{Y}-3-12$ 元环杂烷基或 p) $-\text{Y}-5-14$ 元杂芳基,其中 C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 链烯基、 C_{2-20} 炔基、 C_{3-10} 环烷基、 C_{6-14} 芳基或卤代芳基、3-12 元环杂烷基和 5-14 元杂芳基各自任选被 1-4 个基团 R^b 取代;

[0086] R^b 每次出现时独立地为 a) 卤素、b) $-CN$ 、c) $-NO_2$ 、d) 氧代、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) $-S(O)_mH$ 、l) $-S(O)_m-C_{1-20}$ 烷基、m) $-S(O)_2OH$ 、n) $-S(O)_m-OC_{1-20}$ 烷基、o) $-S(O)_m-OC_{6-14}$ 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) $-S(O)_mNH_2$ 、ai) $-S(O)_mNH(C_{1-20}$ 烷基)、aj) $-S(O)_mN(C_{1-20}$ 烷基)₂、ak) $-S(O)_mNH(C_{6-14}$ 芳基)、al) $-S(O)_mN(C_{1-20}$ 烷基) $-C_{6-14}$ 芳基、am) $-S(O)_mN(C_{6-14}$ 芳基)₂、an) $-SiH_3$ 、ao) $-SiH(C_{1-20}$ 烷基)₂、ap) $-SiH_2(C_{1-20}$ 烷基)、ar) $-Si(C_{1-20}$ 烷基)₃、as) C_{1-20} 烷基、at) C_{2-20} 链烯基、au) C_{2-20} 炔基、av) C_{1-20} 烷氧基、aw) C_{1-20} 烷硫基、ax) C_{1-20} 卤代烷基、ay) C_{3-10} 环烷基、az) C_{6-14} 芳基或卤代芳基、ba) 3-12 元环杂烃基或 bb) 5-14 元杂芳基；

[0087] Y 每次出现时独立地为二价 C_{1-6} 烷基、二价 C_{1-6} 卤代烷基或共价键；且 m 每次出现时独立地为 0、1 或 2；

[0088] R^1 、 R^2 每次出现时独立地为 H、卤素、CN、 C_{1-30} 烷基、 C_{2-30} 链烯基、 C_{1-30} 卤代烷基、 $-L-Ar^1$ 、 $-L-Ar^1-Ar^1$ 、 $-L-Ar^1-R^{11}$ 或 $-L-Ar^1-Ar^1-R^{11}$ ；

[0089] 其中：

[0090] L 每次出现时独立地为 $-O-$ 、 $-Y-O-Y-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)-$ 、 $-Y-S-Y-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NR^cC(O)-$ 、 $-NR^c-$ 、 $-SiR^c_2-$ 、 $-Y-[SiR^c_2]-Y-$ 、二价 C_{1-30} 烷基、二价 C_{1-30} 链烯基、二价 C_{1-30} 卤代烷基或共价键；

[0091] 其中：

[0092] R^c 每次出现时为 H、 C_{1-20} 烷基或 $-Y-C_{6-14}$ 芳基；

[0093] Ar^1 每次出现时独立地为 C_{6-14} 芳基或 5-14 元杂芳基，其各自任选被 1-5 个选自卤素、 $-CN$ 、 C_{1-6} 烷基、 C_{1-6} 烷氧基和 C_{1-6} 卤代烷基的取代基取代；且

[0094] R^{11} 每次出现时独立地为 C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 链烯基、 C_{1-20} 卤代烷基、 C_{1-20} 烷氧基、 $-L'-Ar^2$ 、 $-L'-Ar^2-Ar^2$ 、 $-L'-Ar^2-R^{12}$ 或 $-L'-Ar^2-Ar^2-R^{12}$ ，

[0095] 其中：

[0096] L' 每次出现时独立地为 $-O-$ 、 $-Y-O-Y-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)-$ 、 $-Y-S-Y-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NR^cC(O)-$ 、 $-NR^c-$ 、 $-SiR^c_2-$ 、 $-Y-[SiR^c_2]-Y-$ 、二价 C_{1-20} 烷基、二价 C_{1-20} 链烯基、二价 C_{1-20} 卤代烷基或共价键；

[0097] Ar^2 每次出现时独立地为 C_{6-14} 芳基或 5-14 元杂芳基，其各自任选被 1-5 个选自卤素、 $-CN$ 、 C_{1-6} 烷基、 C_{1-6} 烷氧基和 C_{1-6} 卤代烷基的取代基取代；且

[0098] R^{12} 每次出现时独立地为 C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 链烯基、 C_{1-20} 卤代烷基或 C_{1-20} 烷氧基；

[0099] R^3 、 R^4 每次出现时独立地为 H、CN、 C_{1-30} 烷基、 C_{2-30} 链烯基、 C_{1-30} 卤代烷基或 $-L-R^{11}$ ；

[0100] 其中：

[0101] L 每次出现时独立地为 $-O-$ 、 $-Y-O-Y-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)-$ 、 $-Y-S-Y-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NR^{c'}C(O)-$ 、 $-NR^{c'}-$ 、二价 C_{1-30} 烷基、二价 C_{1-30} 链烯基、二价 C_{1-30} 卤代烷基或共价键；

[0102] 其中：

[0103] $R^{c'}$ 每次出现时为 H、 C_{1-20} 烷基；

[0104] R^{11} 每次出现时独立地为 C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 链烯基、 C_{1-20} 卤代烷基；

[0105] Y 每次出现时独立地为二价 C_{1-6} 烷基、二价 C_{1-6} 卤代烷基或共价键；

[0106] y 和 y' 每次出现时独立地为 0、1 或 2，条件是 $y+y' > 0$ ，

[0107] n 为大于 1 的整数。

[0108] 在一些优选实施方案中， R^1 和 R^2 选自 H、卤素、CN、 C_{1-30} 烷基、 C_{2-30} 链烯基、 C_{1-30} 卤代烷基、 C_{1-20} 烷氧基和 C_{1-20} 烷硫基。

[0109] 在一些优选实施方案中， R^3 、 R^4 每次出现时独立地为 H、CN、卤素、 C_{1-30} 烷基、 C_{2-30} 链烯基、 C_{1-30} 卤代烷基、 C_{1-20} 烷氧基和 C_{1-20} 烷硫基。

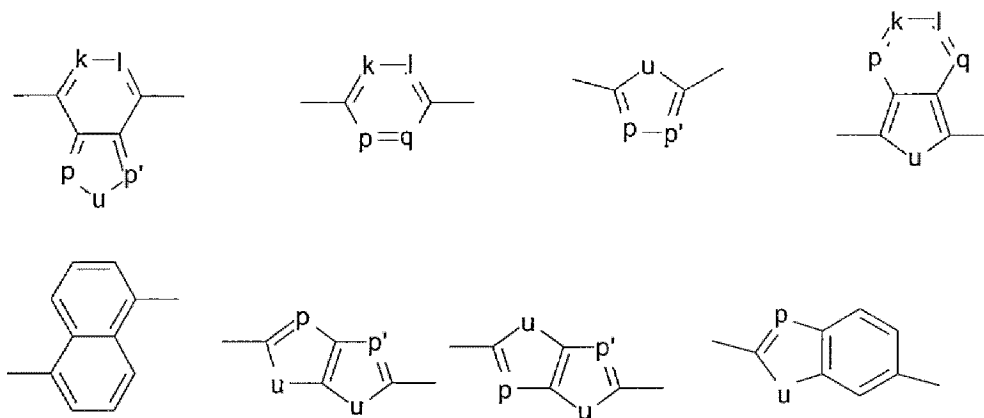
[0110] 在优选实施方案中，本教导的聚合物可为如上文所定义的式 I，条件是如果 $y+y' = 1$ 且如果 $R^3 = R^4 = H$ ，则 pi-1 和 pi-2 都不是未被取代、N- 单取代或 N,N'- 二取代的 1,4,5,8- 萘二酰亚胺 -2,6- 二基，或不是未被取代或 N- 单取代的 1,8- 萘单酰亚胺 -2,6- 二基，或不是单取代或 N,N'- 二取代的 1,4,5,8- 萘二酰亚胺 -2,7- 二基，或不是未被取代或 N- 单取代的 1,8- 萘单酰亚胺 -3,6- 二基，或不是未被取代、N- 单取代或 N,N'- 二取代的 3,4,9,10- 茚二酰亚胺 -1,7- 二基，或不是未被取代、N- 单取代或 N,N'- 二取代的 3,4,9,10- 茚二酰亚胺 -1,6- 二基，或不是未被取代或 N- 单取代和 / 或 9,10 二取代的 3,4- 茚单酰亚胺 -1,7- 二基或不是未被取代或 N- 单取代和 / 或 9,10 二取代的 3,4- 茚单酰亚胺 -1,6- 二基。

[0111] 此外，为了有助于溶解且不导致链内 π 共轭和链间堆叠的中断，烷基链（以及类似基团如卤代烷基、芳烷基、杂芳烷基等）可在噻吩环的一个或两个位置上和 / 或在乙烯基连接链上对称地被取代。因此，在某些优选实施方案中， R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 可独立地为线性或支化 C_{1-20} 烷基或线性或支化 C_{2-20} 链烯基。例如 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 每次出现时可独立地选自正己基、正辛基、正癸基、正十二烷基、正十四烷基和正十六烷基。在某些实施方案中， R^1 和 R^2 中至少一个可为 H。

[0112] 在一些实施方案中，pi-1 和 pi-2 可独立地为平面的且高度共轭的环状核，其中环原子与交替的单和双键共价键合。该核的高度共轭性质和平面性质可促进 π 电子离域（从而提高稳定性并降低 LUMO 能），并提供良好的分子间 π 堆叠。合适的环状核实例包括苯、萘、蒽、并四苯、并五苯、花、茼、蔻、芴、indacene、茚并芴和亚四苯基，以及其中一个或多个碳原子被杂原子如 O、S、Si、Se、N 或 P 替代的它们的类似物。

[0113] 在一些实施方案中，pi-1 可为选自如下的任选被取代的单环、双环或杂环结构部分：

[0114]

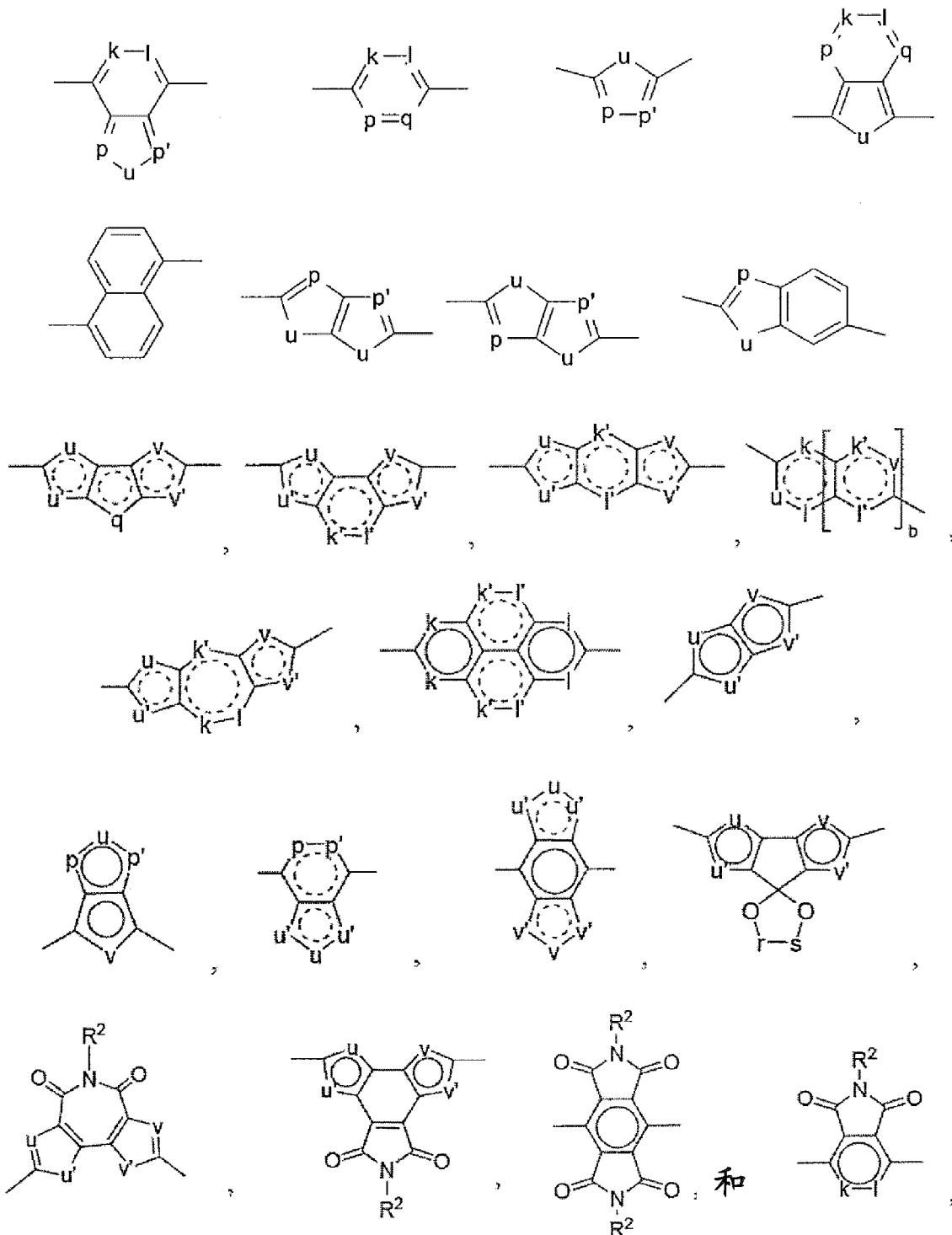


[0115] 其中：

[0116] k 、 l 、 p 、 p' 和 u 独立地选自 $-S-$ 、 $-O-$ 、 $-CH=$ 、 $=CH-$ 、 $-CR^{13}=$ 、 $=CR^{13}-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(C(CN)_2)-$ 、 $-N=$ 、 $=N-$ 、 $-NH-$ 和 $-NR^{13}-$ ；

[0117] 且 $pi-2$ 可为选自如下的任选被取代的单环、杂环或多环结构部分：

[0118]



[0119] 其中：

[0120] k 、 k' 、 l 、 l' 、 p 、 p' 、 q 、 u 、 u' 、 v 和 v' 独立地选自 $-S-$ 、 $-O-$ 、 $-CH=$ 、 $=CH-$ 、 $-CR^{13}=$ 、 $=CR^{13}-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(C(CN)_2)-$ 、 $-N=$ 、 $=N-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^{13}-$ 、 $-SiR^{14}=$ 、 $=SiR^{14}-$ 和 $-SiR^{14}R^{14}-$ ；

[0121] R^{13} 每次出现时独立地选自 a) 卤素、b) $-\text{CN}$ 、c) $-\text{NO}_2$ 、d) $\text{N}(\text{R}^c)_2$ 、e) $-\text{OR}^c$ 、f) $-\text{C}(\text{O})\text{R}^c$ 、g) $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^c$ 、h) $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}^c)_2$ 、i) C_{1-40} 烷基、j) C_{2-40} 链烯基、k) C_{2-40} 炔基、l) C_{1-40} 烷氧基、m) C_{1-40} 烷硫基、n) C_{1-40} 卤代烷基、o) $-\text{Y}-\text{C}_{3-14}$ 环烷基、p) $-\text{Y}-\text{C}_{6-14}$ 芳基、q) $-\text{Y}-3-14$ 元环杂烷基和 r) $-\text{Y}-5-14$ 元杂芳基, 其中 C_{1-40} 烷基、 C_{2-40} 链烯基、 C_{2-40} 炔基、 C_{3-14} 环烷基、 C_{6-14} 芳基和 3-14 元环杂烷基和 Y 和 R^c 各自如本文所定义,

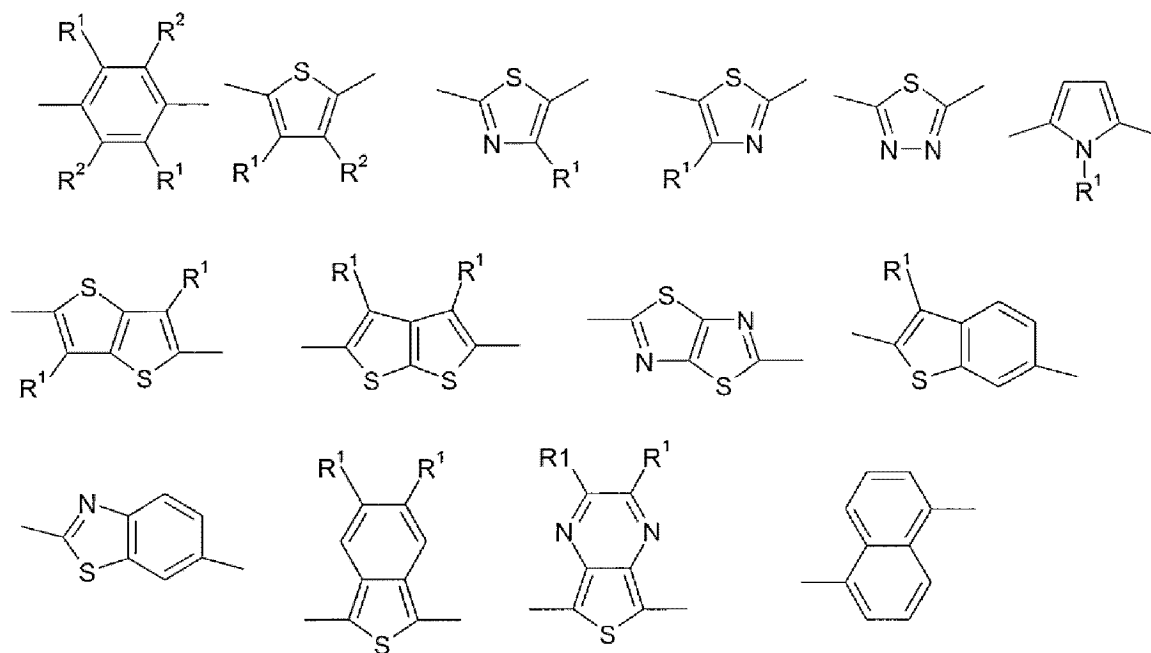
[0122] R^{14} 每次出现时可独立地为 H 或 R^c , 其中 R^c 如本文所定义;

[0123] r 和 s 可独立地为 $-\text{CR}^2\text{R}^2-$ 或 $-\text{C}(\text{C}(\text{CN})_2)-$; 且

[0124] b 为 1、2、3 或 4。

[0125] 在某些实施方案中, $\text{pi-1}(\pi-1)$ 可为包含一个或多个噻吩基、噻唑基或苯基的单环、双环或杂环结构部分, 其中这些基团各自可任选如本文所述被取代。例如 pi-1 可选自:

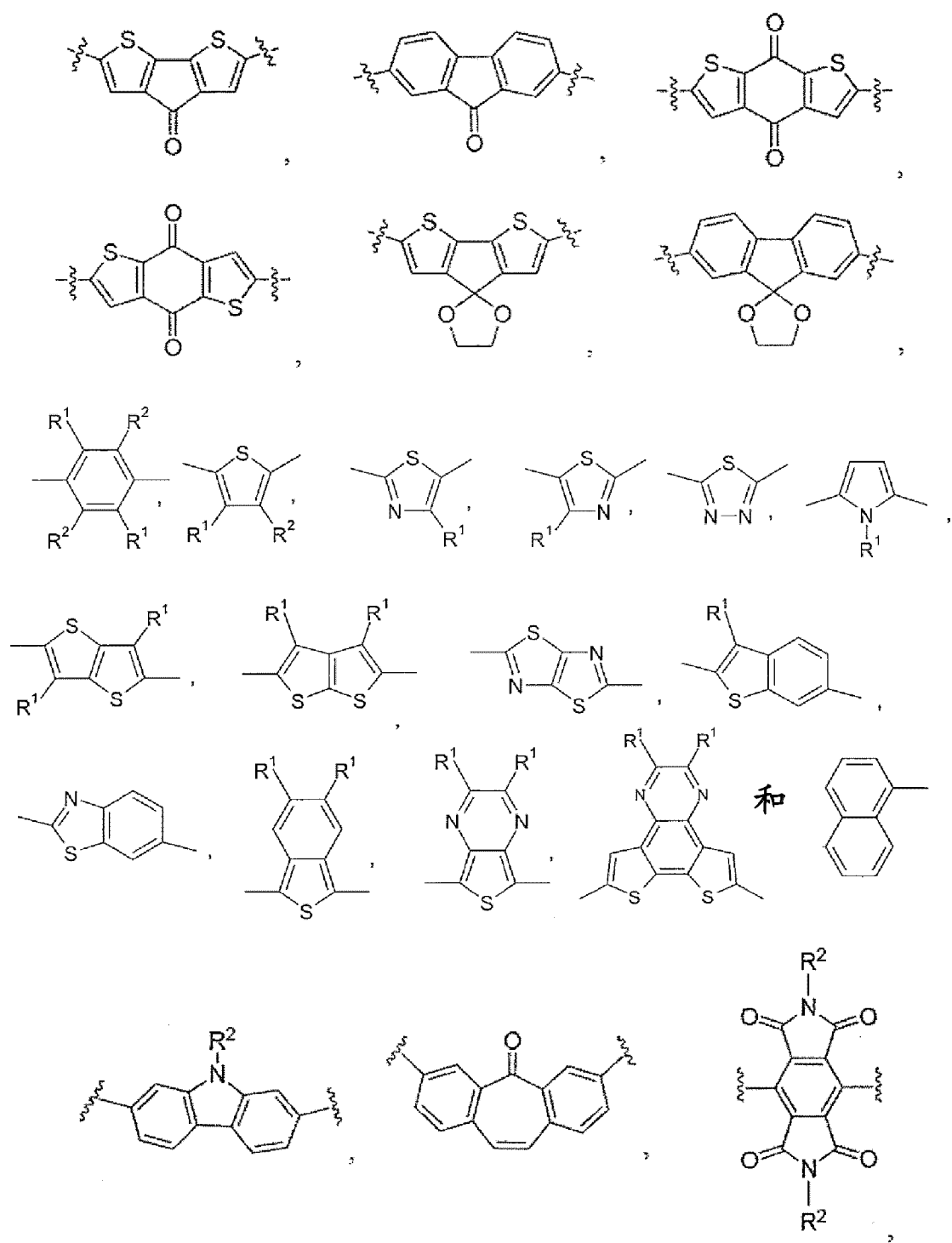
[0126]



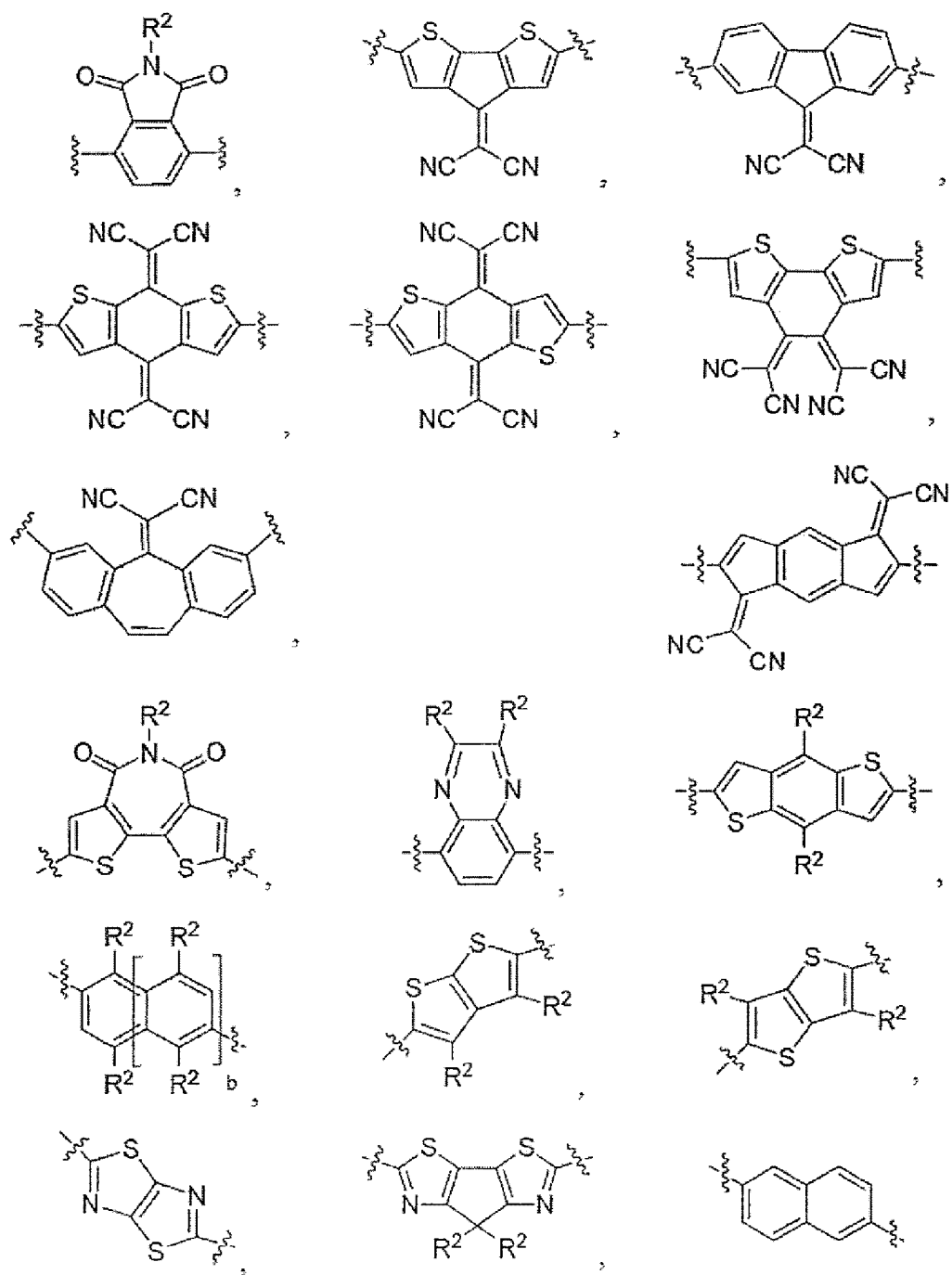
[0127] 其中 R^1 和 R^2 每次出现时如本文所定义。

[0128] 在某些实施方案中, $\text{pi-2}(\pi-2)$ 可为包含一个或多个噻吩基、噻唑基或苯基的单环、多环或杂环结构部分, 其中这些基团各自可任选如本文所述被取代。例如 pi-2 可选自:

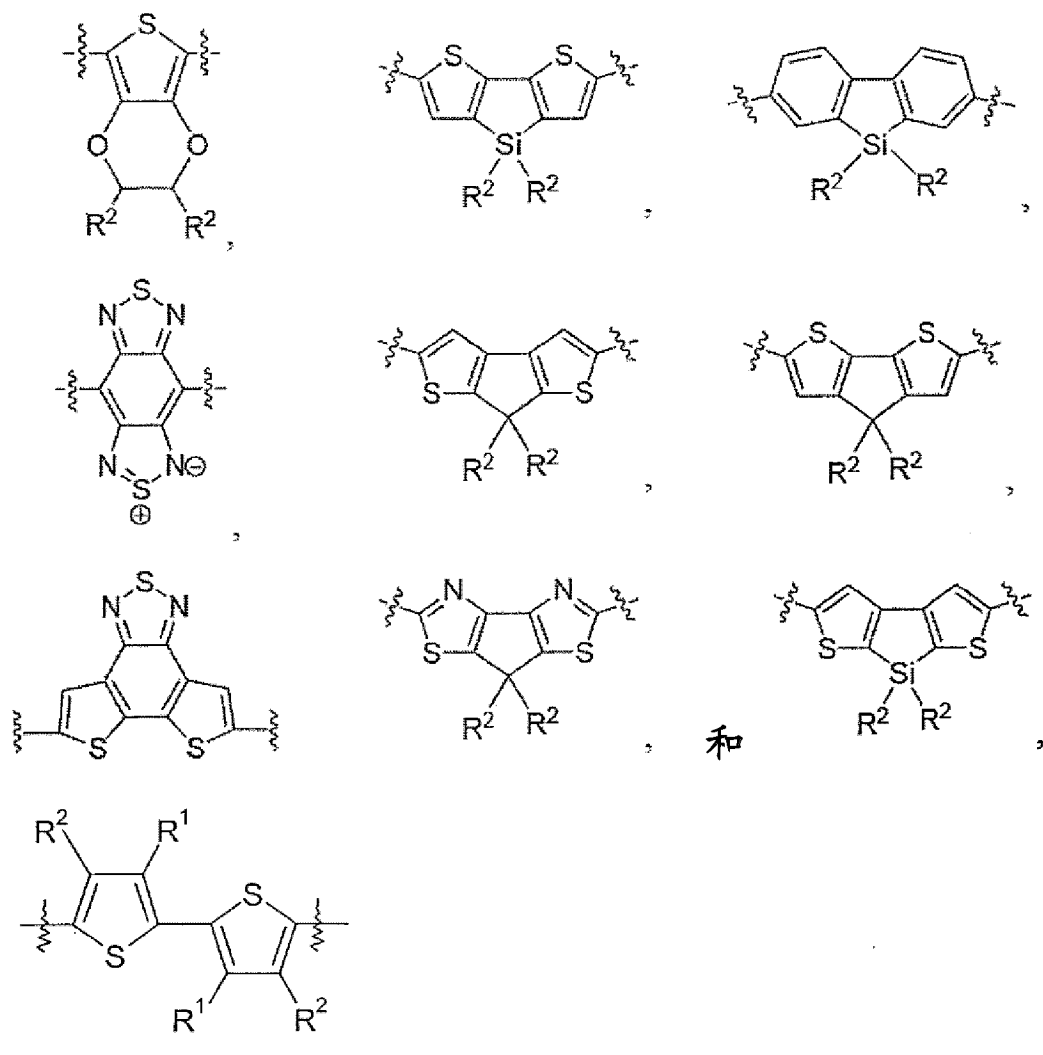
[0129]



[0130]



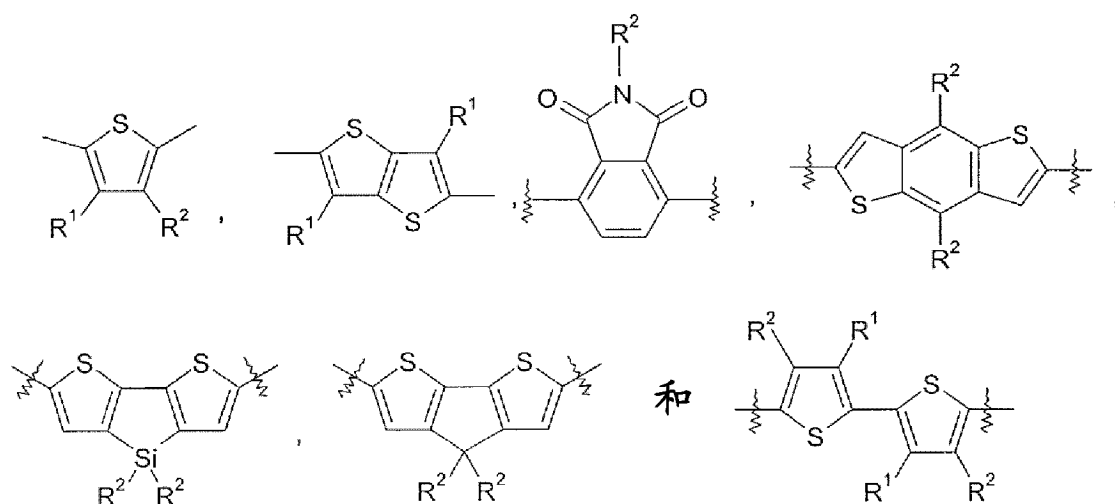
[0131]



[0132] 其中 R^1 和 R^2 每次出现时如本文所定义。

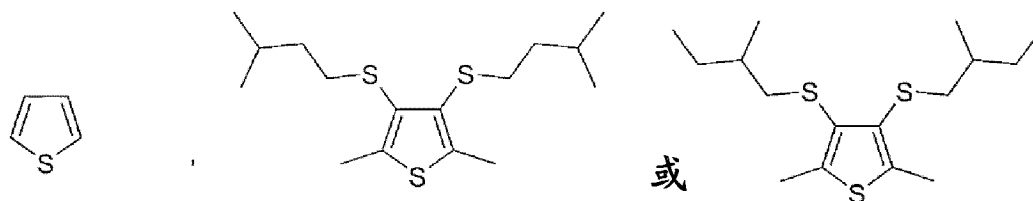
[0133] 在一些优选的实施方案中, $y = 0$ 且 $pi-2$ 选自:

[0134]



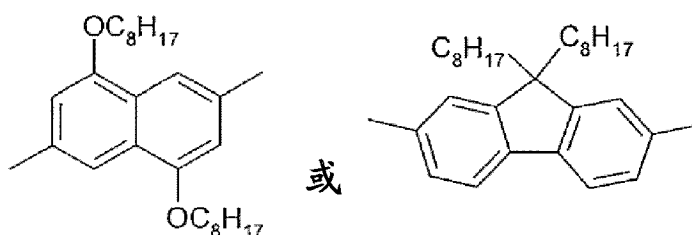
[0135] 应当理解本教导可排除在上述式 I 化合物类别中的某些化合物实施方案。例如应当理解本教导的实施方案可排除其中共聚单体 B 为一个单环单元的式 I 聚合物。作为实例, 本教导的实施方案可排除其中共聚单体 B 为下式的式 I 聚合物:

[0136]



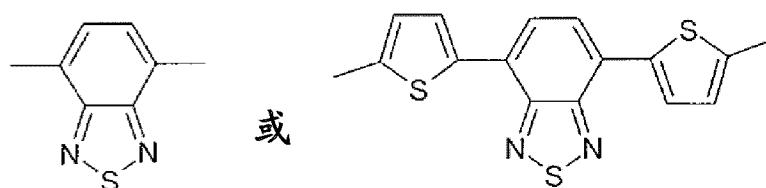
[0137] 作为另一实例,应当理解本教导的实施方案可排除其中单体 B 为在环结构部分中不具有氮原子且不具有硫原子的双环或三环单元的式 I 聚合物。作为实例,本教导的实施方案可排除其中单体 B 为下式的式 I 聚合物:

[0138]



[0139] 作为另一实例,应当理解本教导的实施方案可排除其中共聚单体 B 由苯并噻唑结构部分构成的式 I 聚合物。尤其是本教导的实施方案可排除其中 B 为下式的式 I 聚合物:

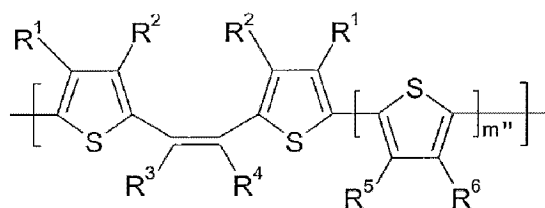
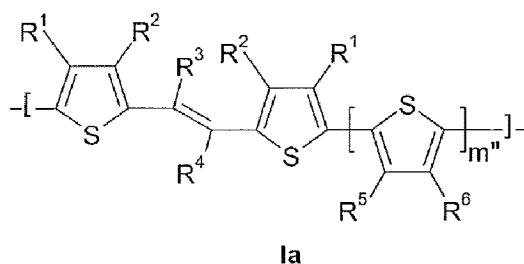
[0140]



[0141] 对于上述各聚合物, n 可为 2-5000 的整数。在一些实施方案中, n 可为 4-5000、5-5000、6-5000、7-5000、8-5000、9-5000 或 10-5000。例如 n 可为 8-4000、8-2000、8-500 或 8-200。在某些实施方案中, n 可为 8-100。

[0142] 因此,在某些实施方案中,本教导聚合物可包括式 Ia 或 Ia' 的重复单元:

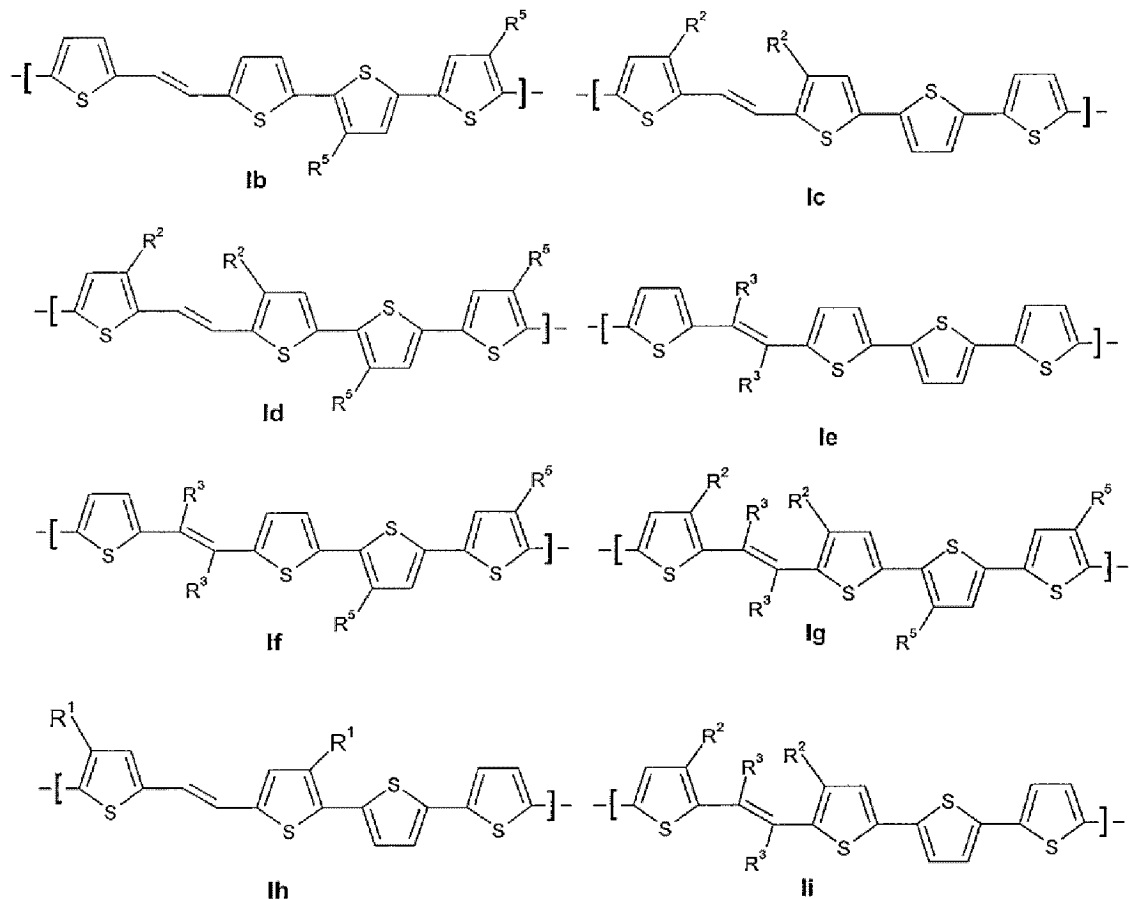
[0143]



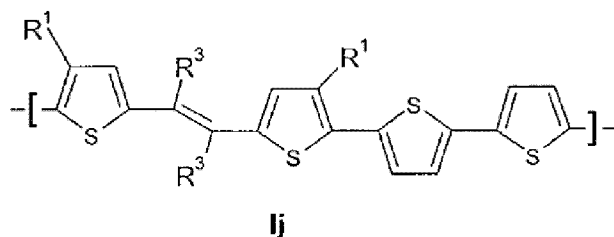
[0144] 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 如本文所定义, R^5 和 R^6 如 R^1 所定义, 且 m'' 为 1、2、3、4、5、6、7、8、9 或 10。

[0145] 例如在某些实施方案中, 本教导的聚合物可包含一个或多个式 Ib、Ic、Id、Ie、If、Ig、Ih、Ii 和 Ij 重复单元:

[0146]



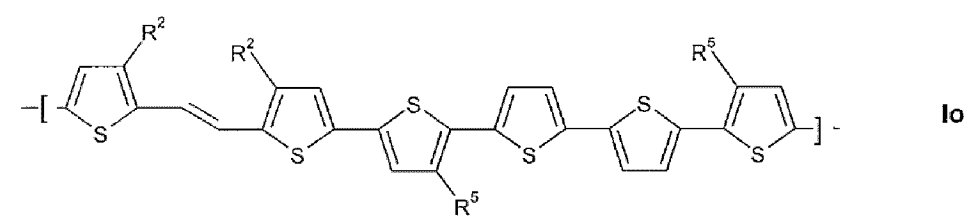
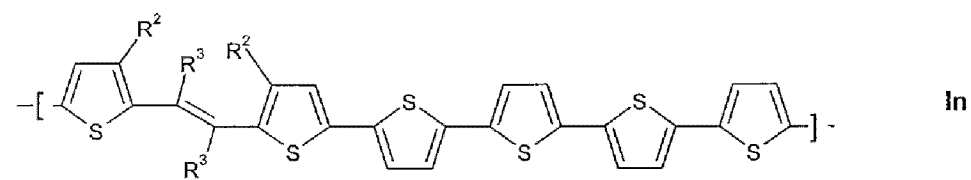
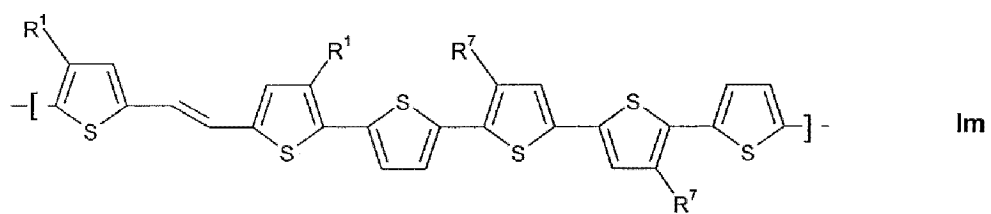
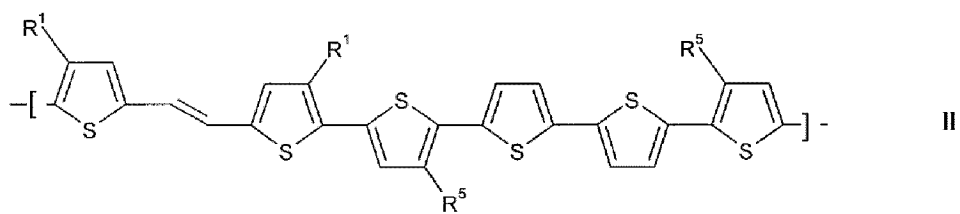
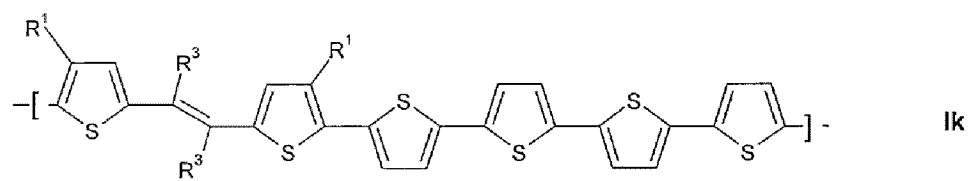
[0147]



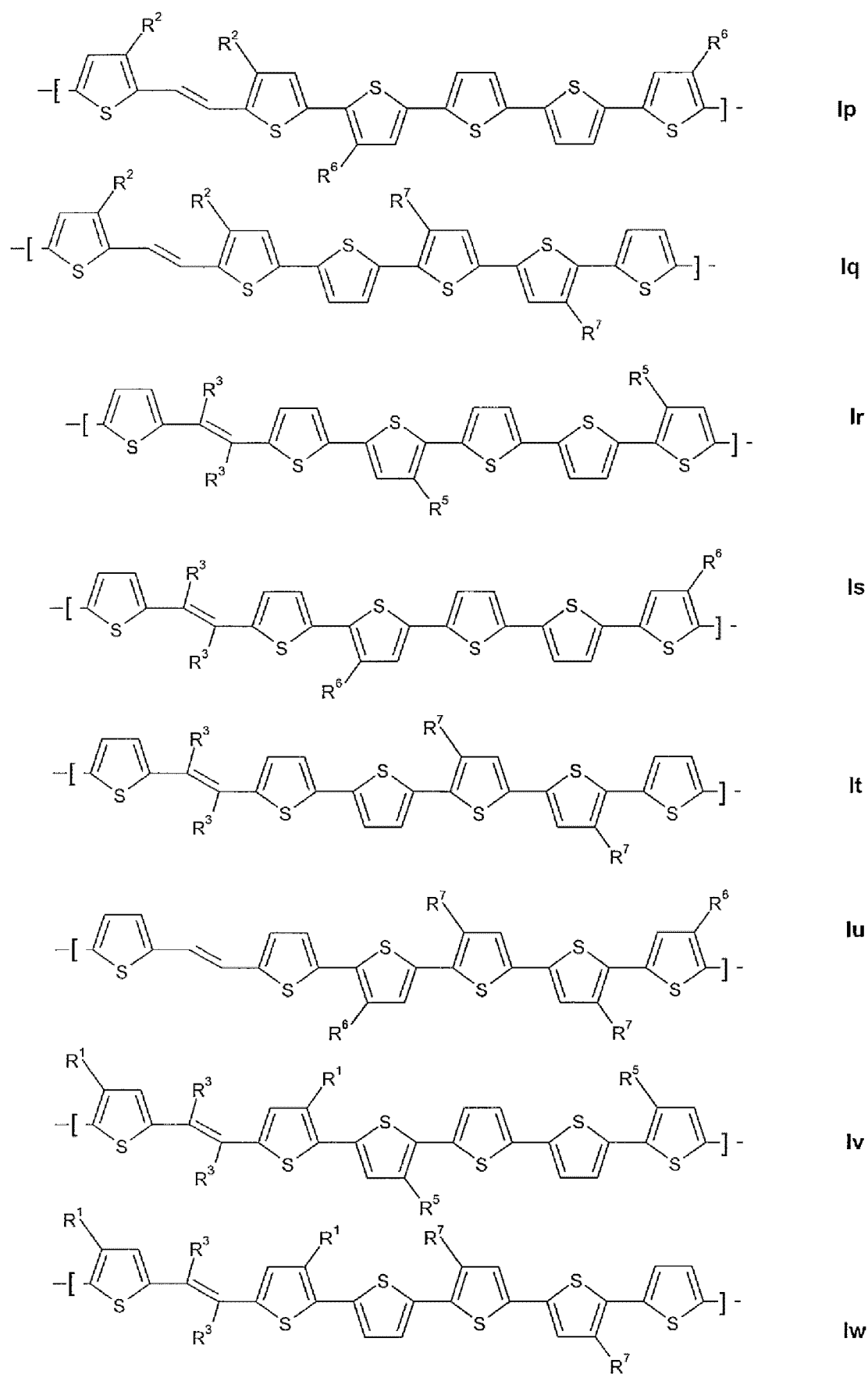
[0148] 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^5 如本文所定义。例如 R^3 每次出现时可独立地选自 $-\text{CN}$ 、 C_{1-40} 烷基、 C_{1-40} 烷氧基和 C_{1-40} 烷硫基。

[0149] 作为另一实例, 本教导聚合物的某些实施方案中可包含一个或多个式 Ik、Il、Im、In、Io、Ip、Iq、Ir、Is、It、Iu、Iv、Iw、Ix、Iy、Iz、Iaa、Iab 和 Iac 重复单元:

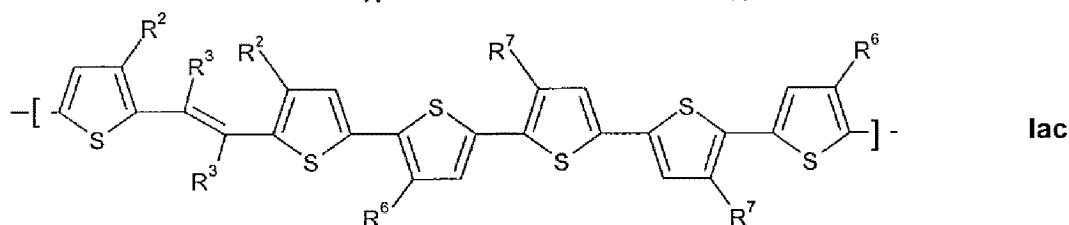
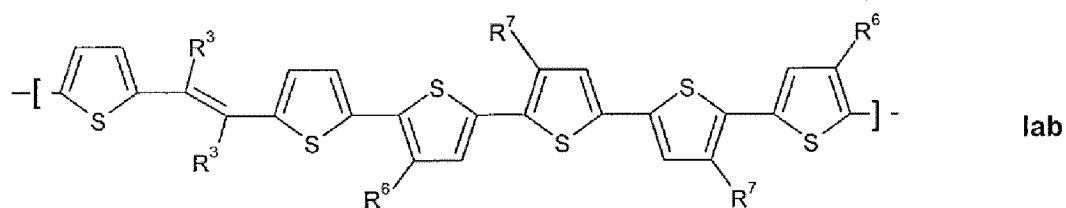
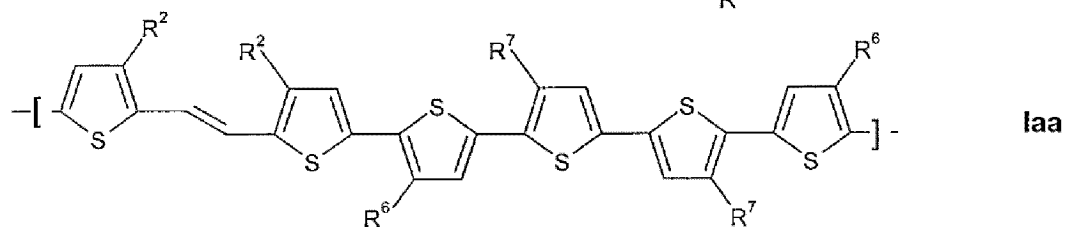
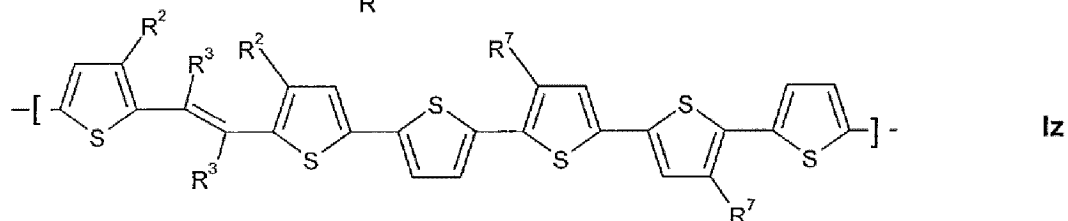
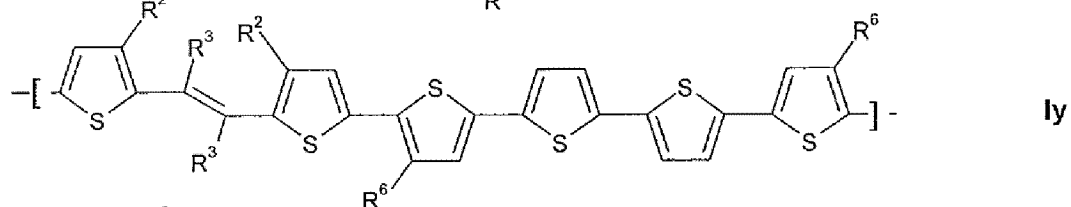
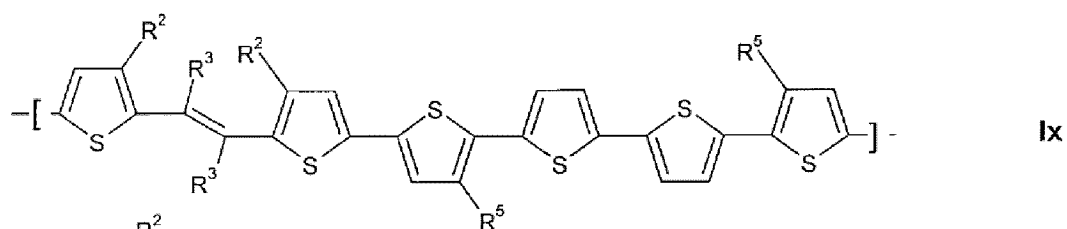
[0150]



[0151]



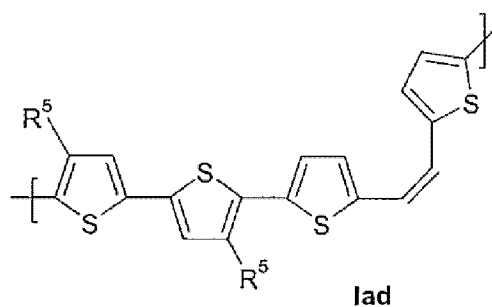
[0152]



[0153] 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^5 和 R^6 如本文所定义。 R^7 如 R^1 所定义。例如 R^3 每次出现时可独立地选自 $-\text{CN}$ 、 C_{1-30} 烷基、 C_{1-20} 烷氧基和 C_{1-20} 烷硫基。

[0154] 作为另一实例，本教导聚合物的某些实施方案包含式 Iad 重复单元：

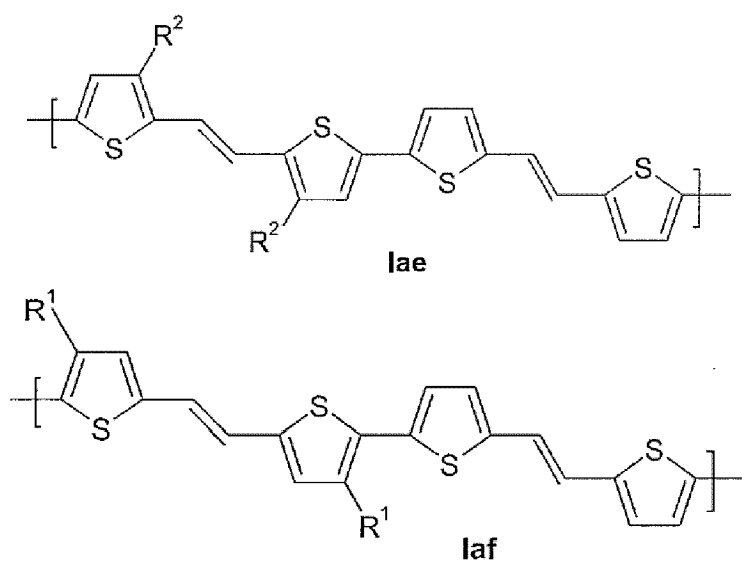
[0155]



[0156] 其中 R^5 如本文所定义。

[0157] 作为又一实例,本教导聚合物的某些实施方案包含式 Iae 和 Iaf 重复单元:

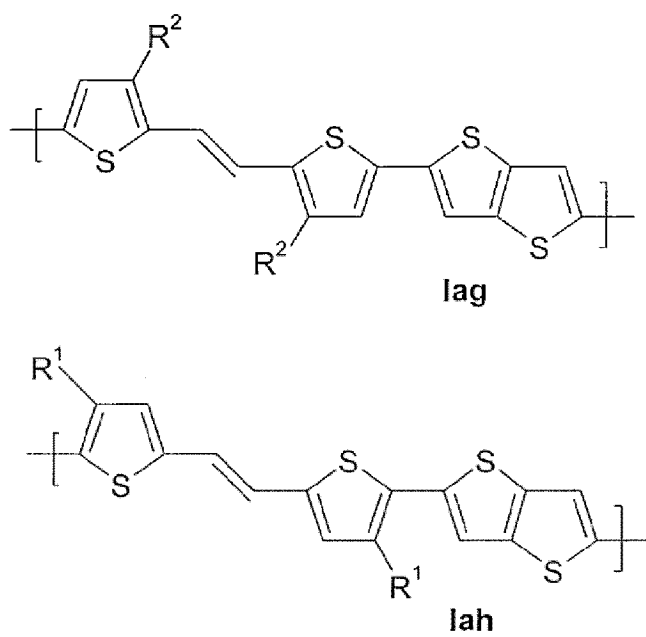
[0158]



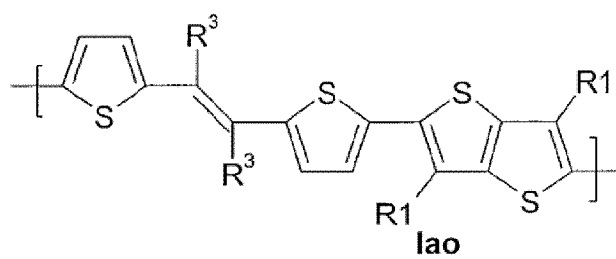
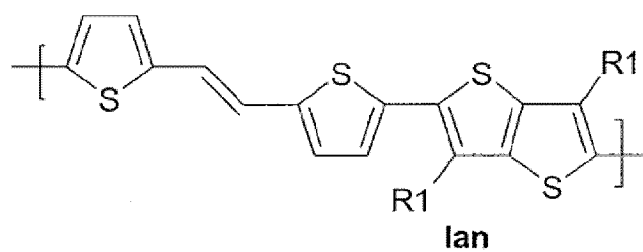
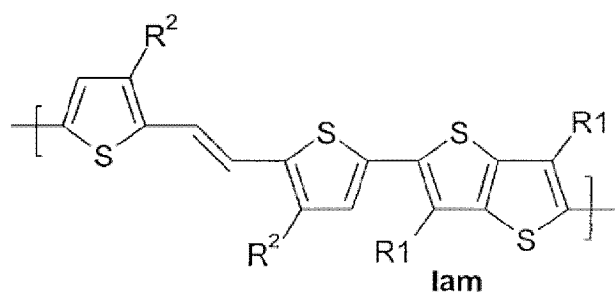
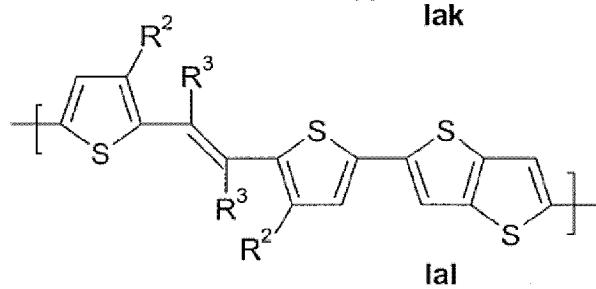
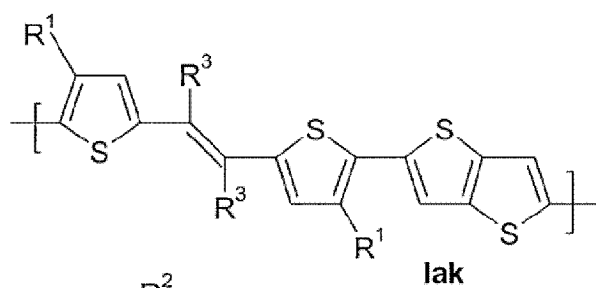
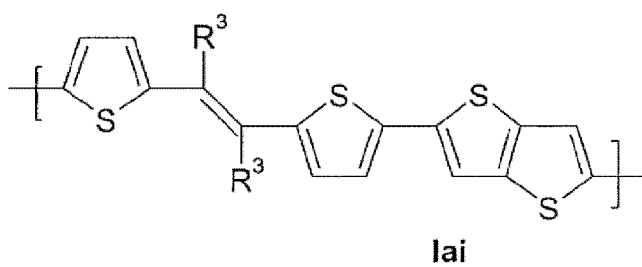
[0159] 其中 R¹ 和 R² 如本文所定义。

[0160] 作为又一实例,本教导聚合物的某些实施方案包含式 Iag、Iah、Iaj、Iak 和 Ial 重复单元:

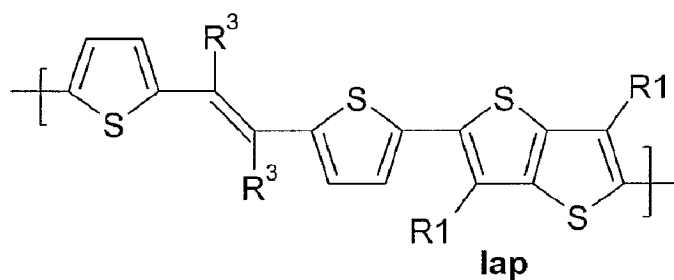
[0161]



[0162]



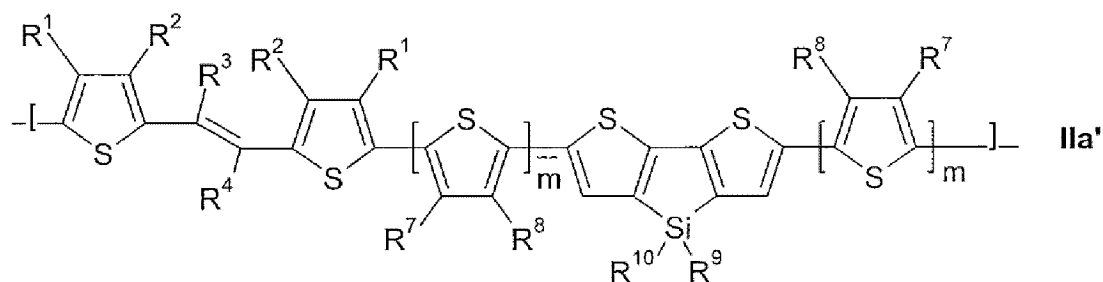
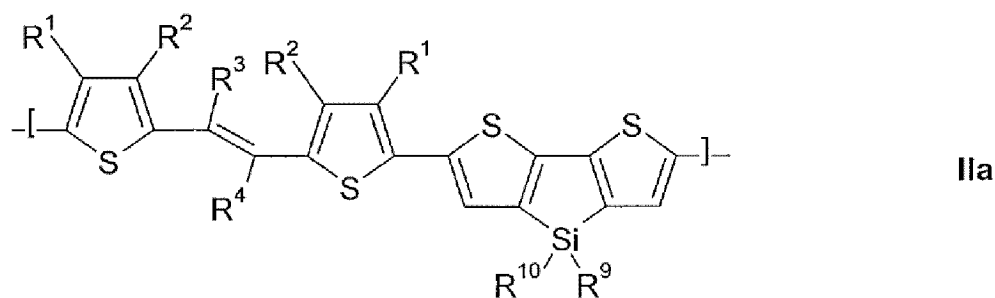
[0163]



[0164] 其中 R^1 、 R^2 和 R^3 如本文所定义。

[0165] 此外,在某些实施方案中,本教导聚合物可包含式 IIa 和 IIa' 重复单元:

[0166]



[0167] 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^7 如本文所定义,

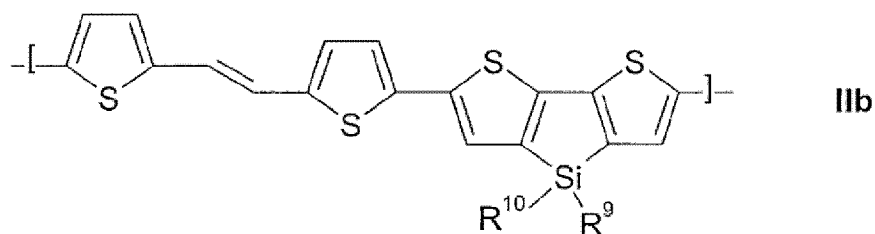
[0168] R^8 如 R^1 所定义,

[0169] R^9 和 R^{10} 可独立地选自 $-H$ 或 C_{1-40} 烷基、卤代烷基或烷硫基。例如 R^3 每次出现时可独立地选自 $-CN$ 、 C_{1-30} 烷基、 C_{1-20} 烷氧基和 C_{1-20} 烷硫基。

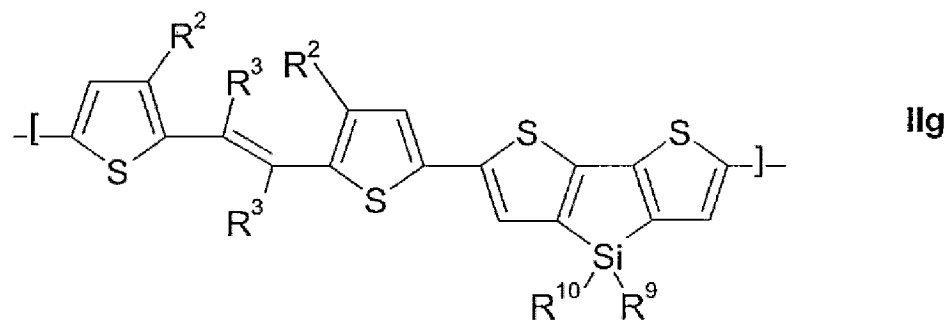
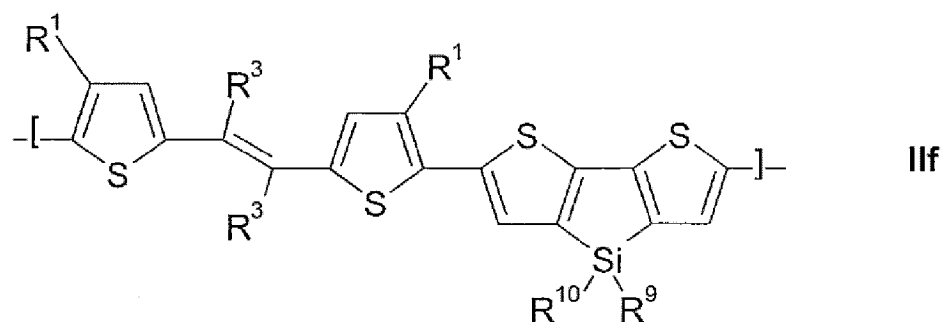
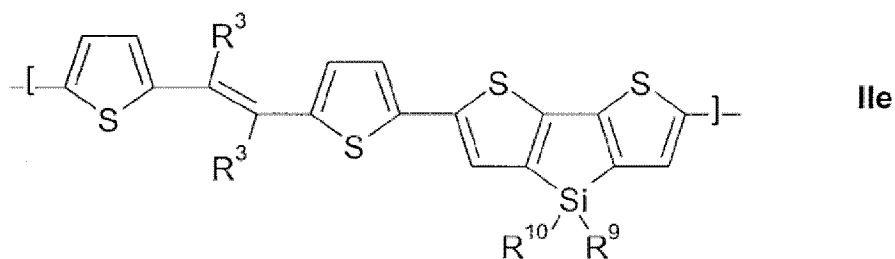
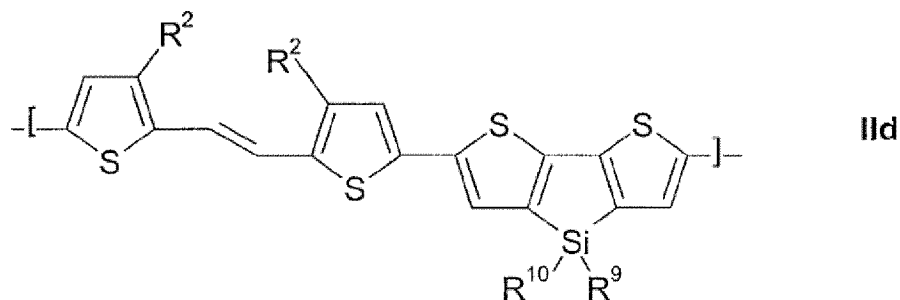
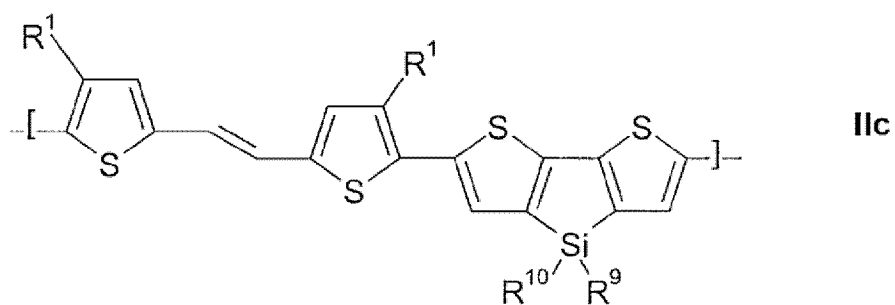
[0170] 且 m 为 1、2、3、4、5 或 6。

[0171] 例如在某些实施方案中,本教导聚合物可包含一个或多个式 IIb、IIc、IIId、IIe、IIIf 和 IIg 重复单元:

[0172]



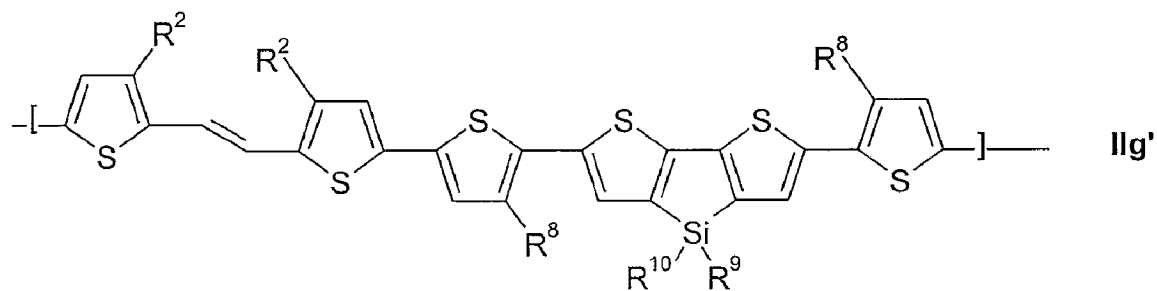
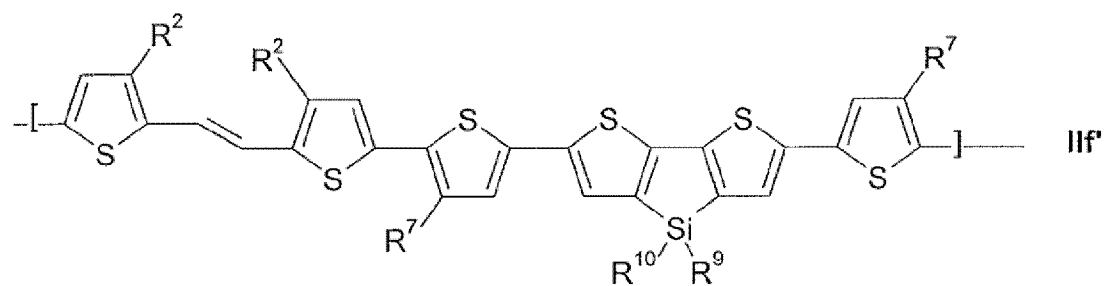
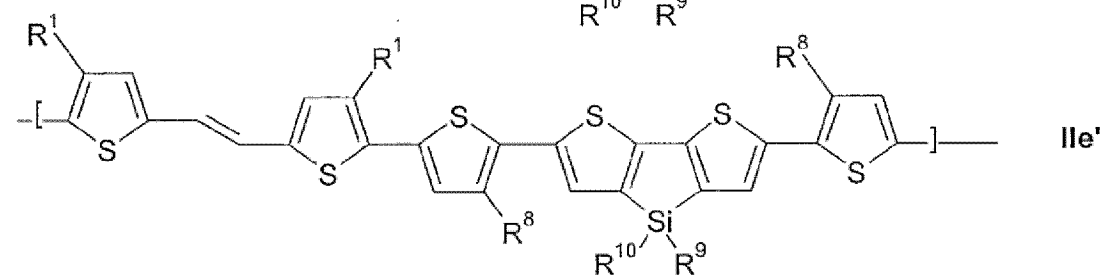
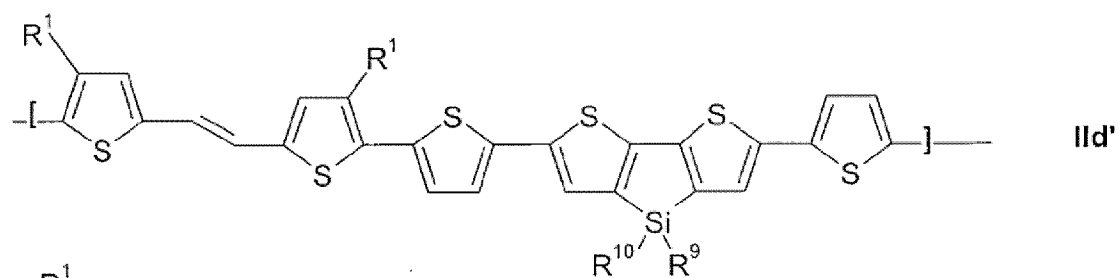
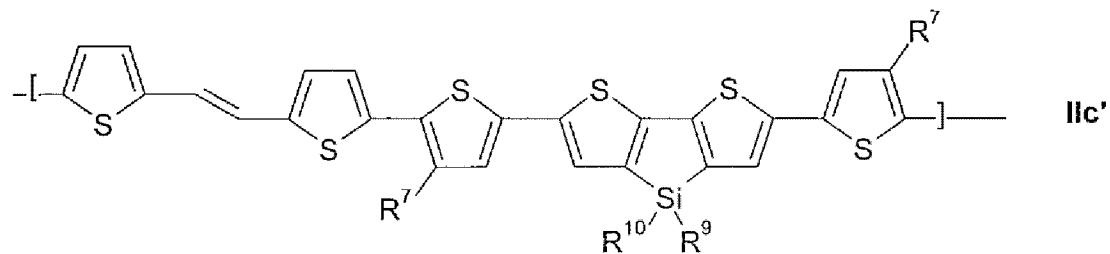
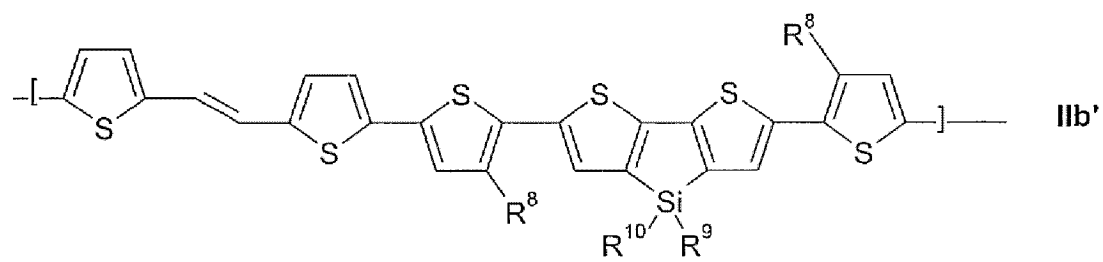
[0173]



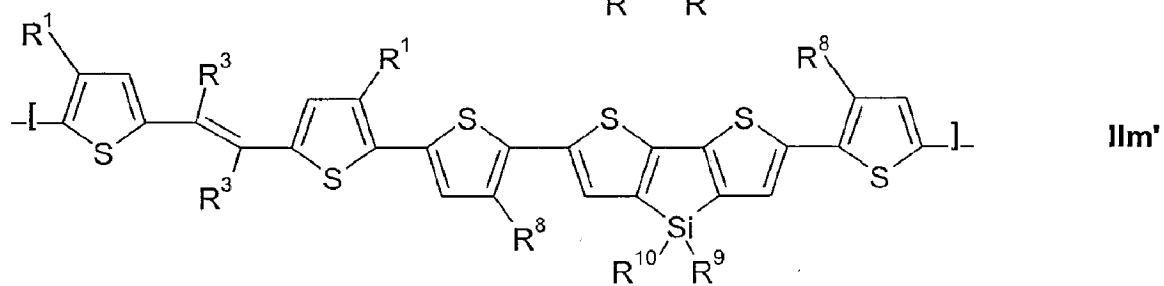
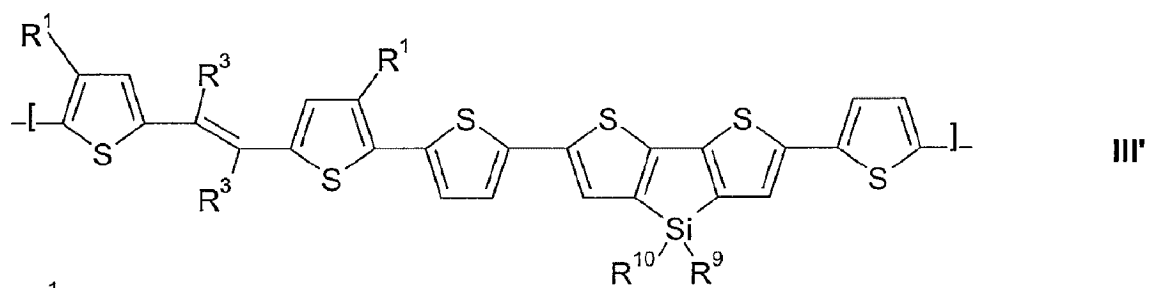
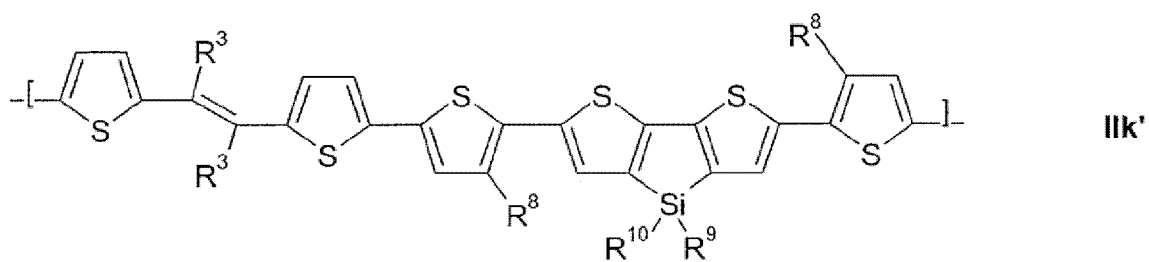
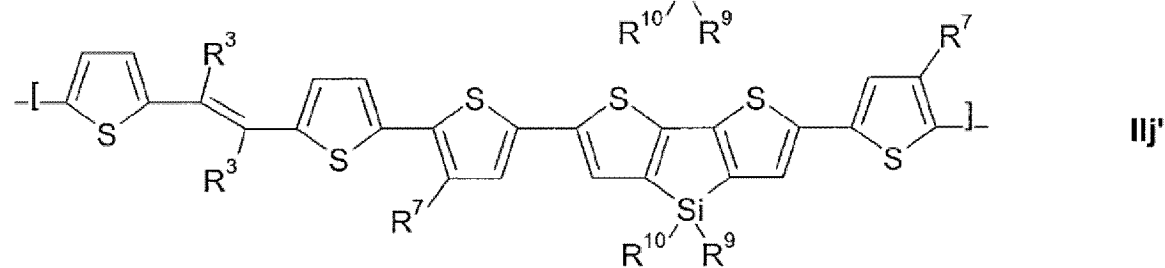
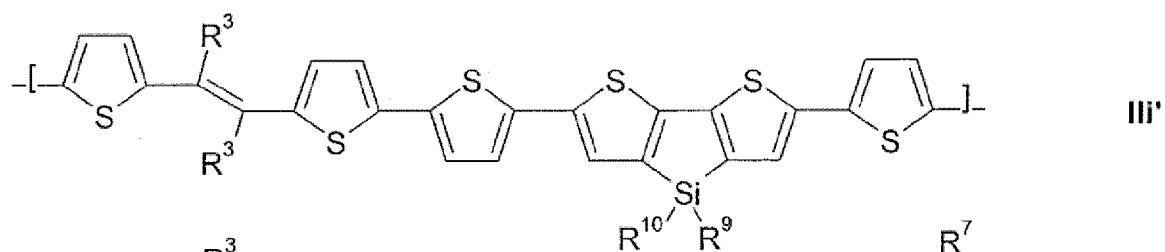
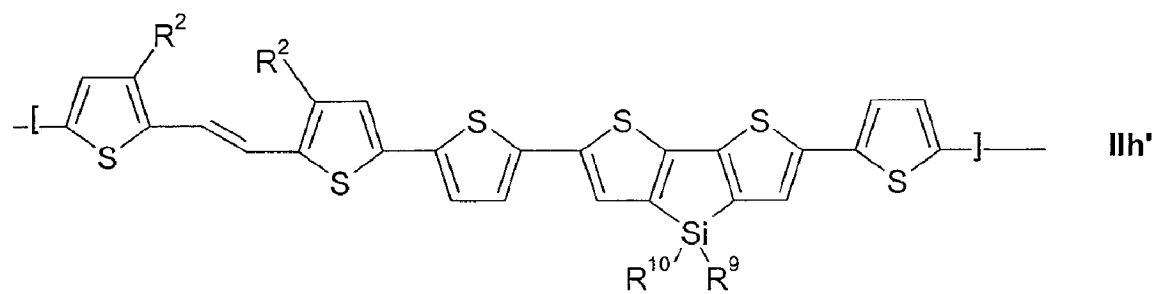
[0174] 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^9 和 R^{10} 如本文所定义。例如 R^3 每次出现时可独立地选自 $-\text{CN}$ 、 C_{1-30} 烷基、 C_{1-20} 烷氧基和 C_{1-20} 烷硫基。

[0175] 作为另一实例，在某些实施方案中，本教导聚合物可包含一个或多个式 IIb'、IIc'、IIId'、IIe'、IIIf'、IIg'、IIh'、IIi'、IIj'、IIk'、IIl'、IIm'、IIn'、IIo' 和 IIp' 重复单元：

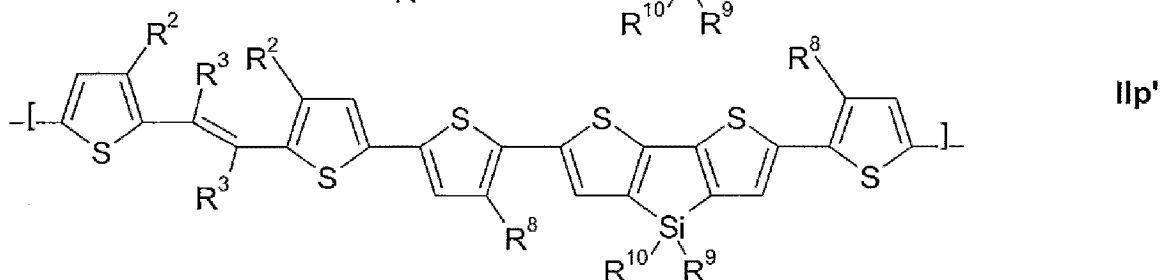
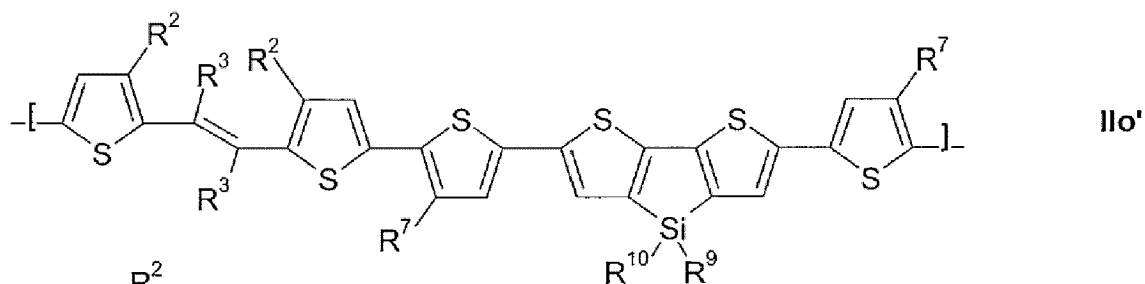
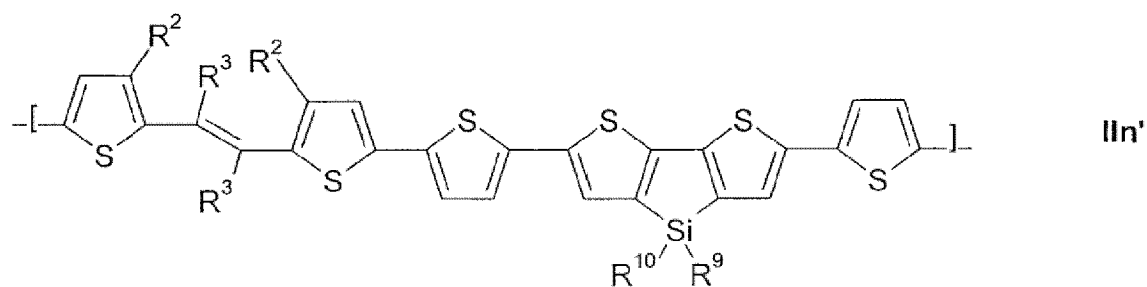
[0176]



[0177]



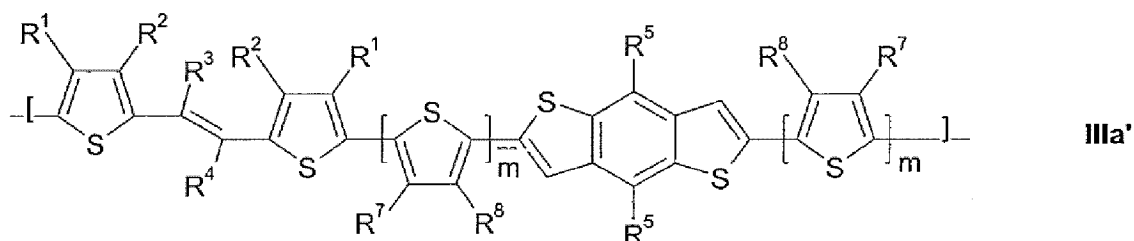
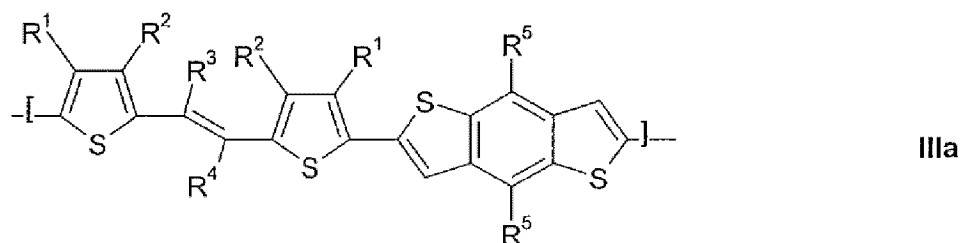
[0178]



[0179] 其中 R¹、R²、R³、R⁷、R⁸、R⁹ 和 R¹⁰ 如本文所定义。

[0180] 此外,在某些实施方案中,本教导聚合物可包含式 IIIa 和 IIIa' 重复单元:

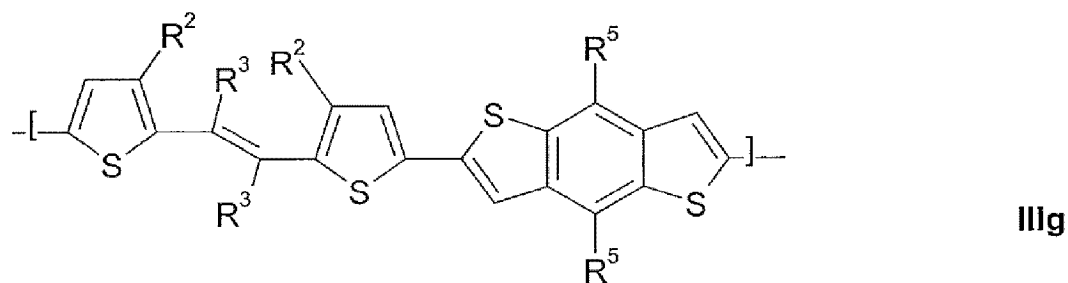
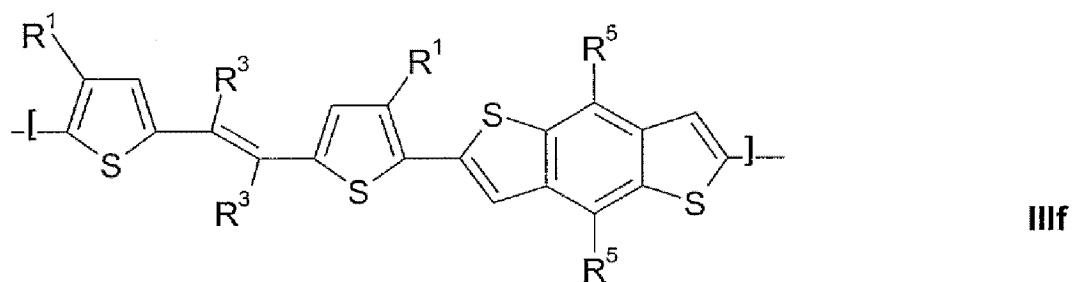
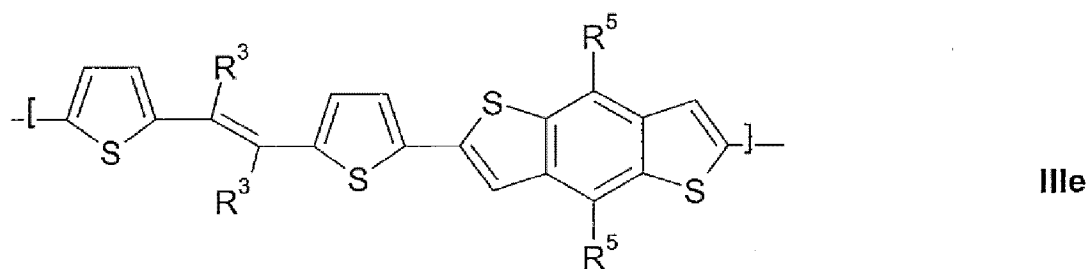
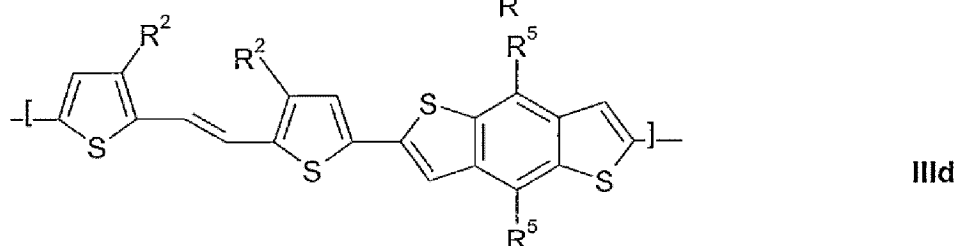
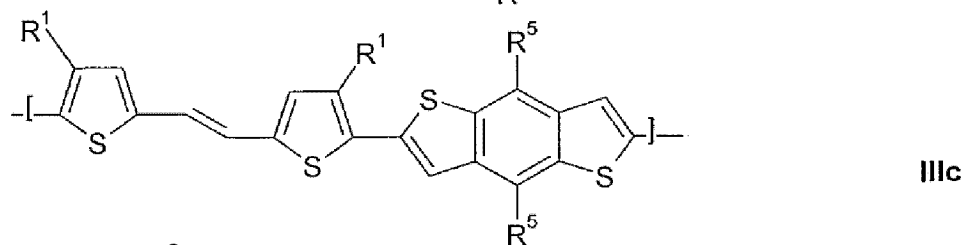
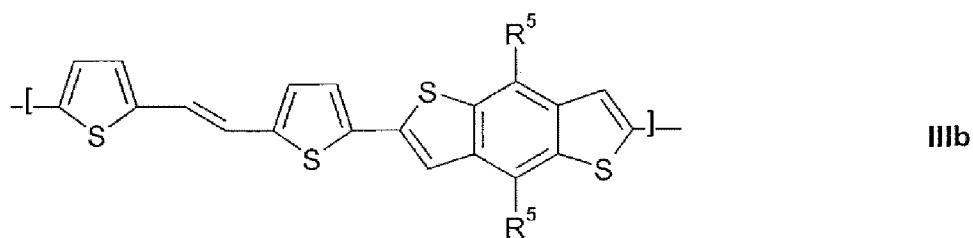
[0181]



[0182] 其中 R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸ 和 m 如本文所定义。

[0183] 例如,在某些实施方案中,本教导聚合物可包含一个或多个式 IIIb、IIIc、IIId、IIIe、IIIf 和 IIIg 重复单元:

[0184]

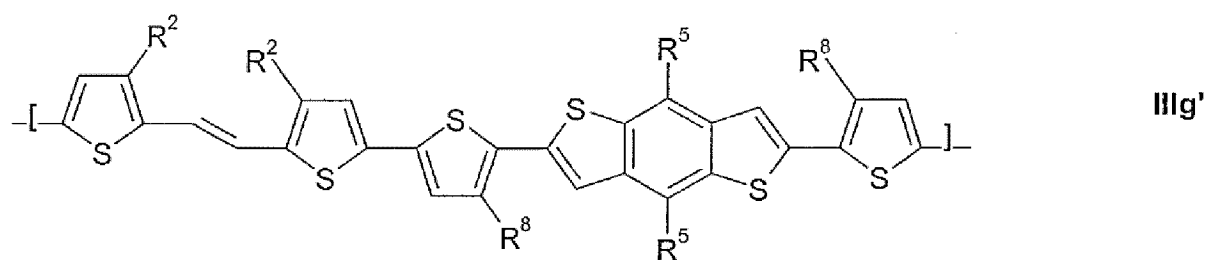
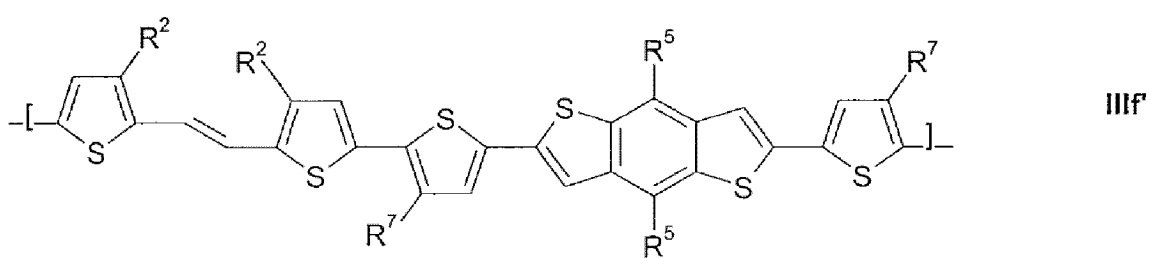
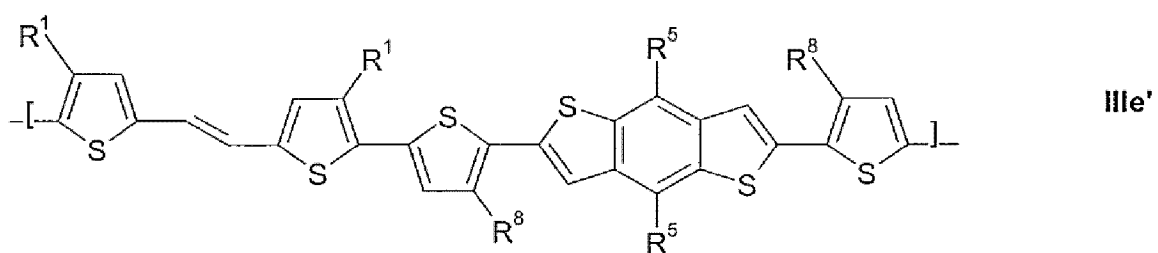
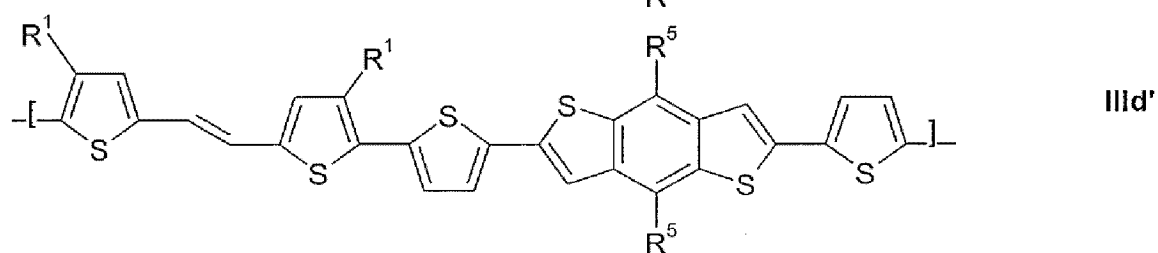
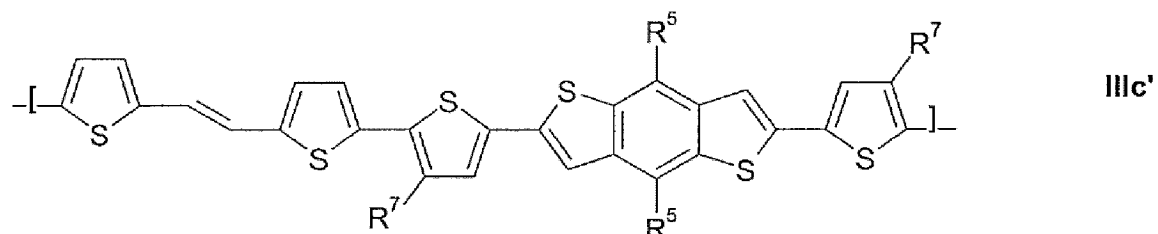
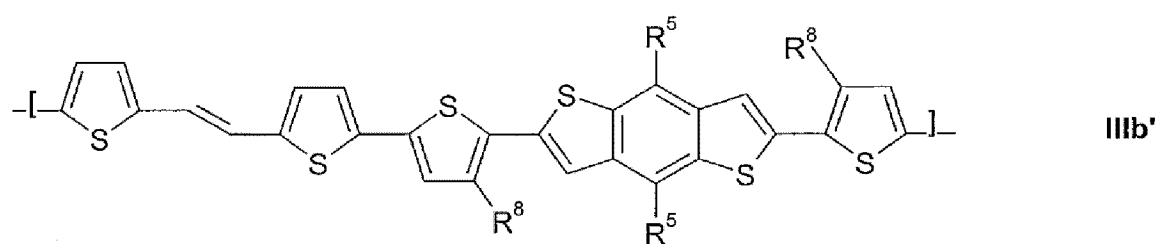


[0185] 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^5 如本文所定义。例如 R^3 每次出现时可独立地选自 $-\text{CN}$ 、 C_{1-30} 烷基、 C_{1-20} 烷氧基和 C_{1-20} 烷硫基。

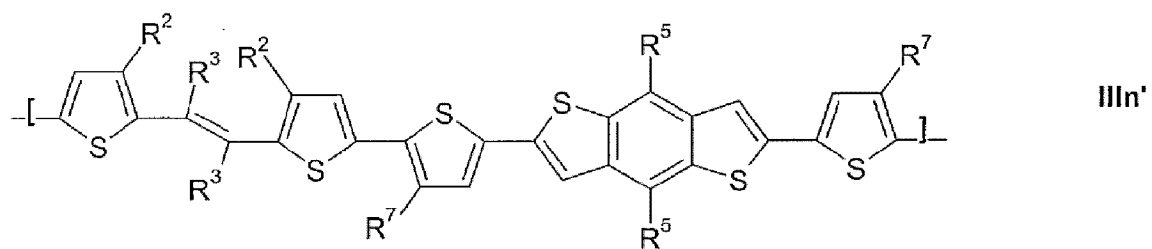
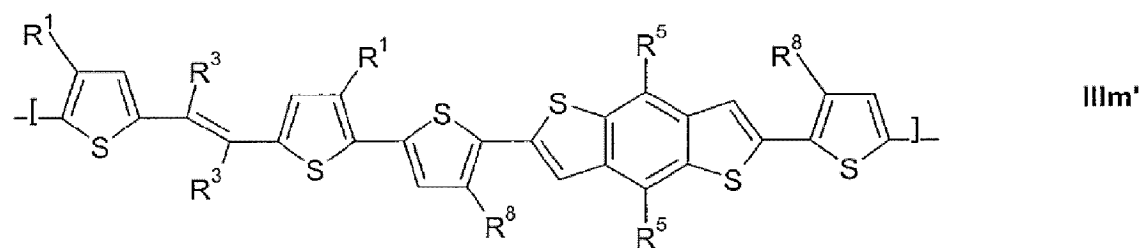
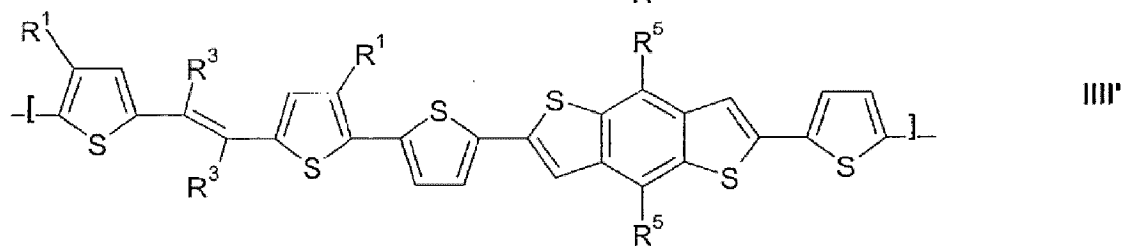
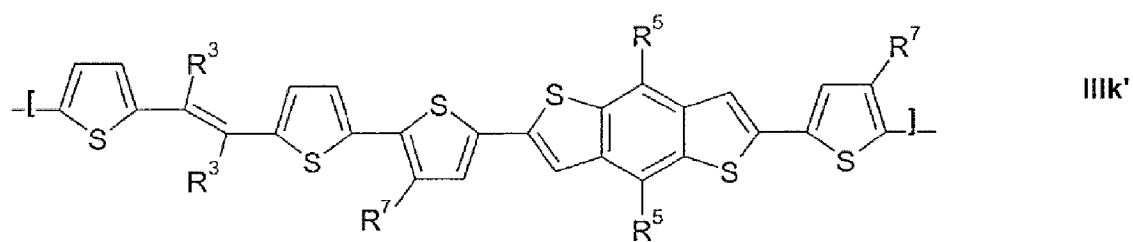
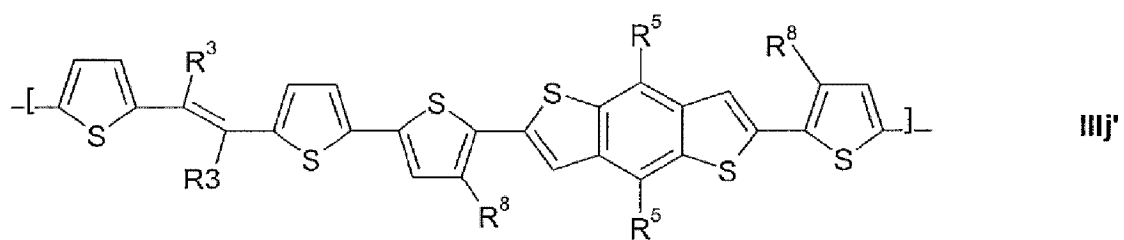
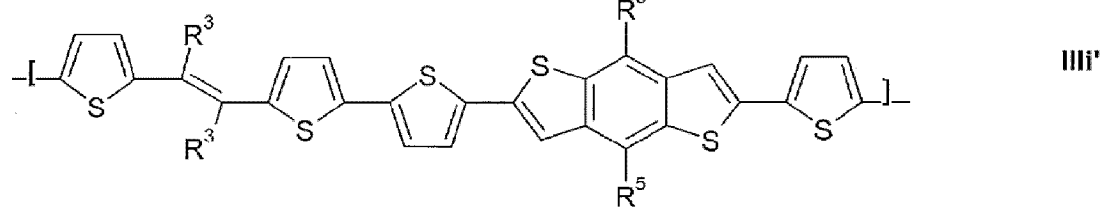
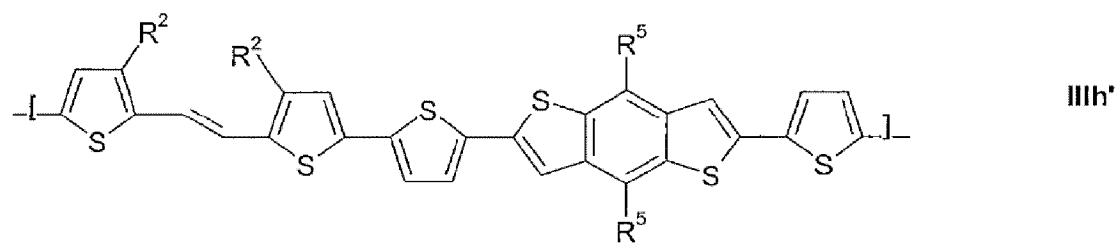
[0186] 作为另一实例，在某些实施方案中，本教导聚合物可包含一个或多个式 IIIb'、IIIc'、IIId'、IIIe'、IIIf'、IIIg'、IIIh'、IIIi'、IIIj'、IIIk'、IIIl'、IIIIm'、IIIn'、IIIo'

和 IIIp' 重复单元：

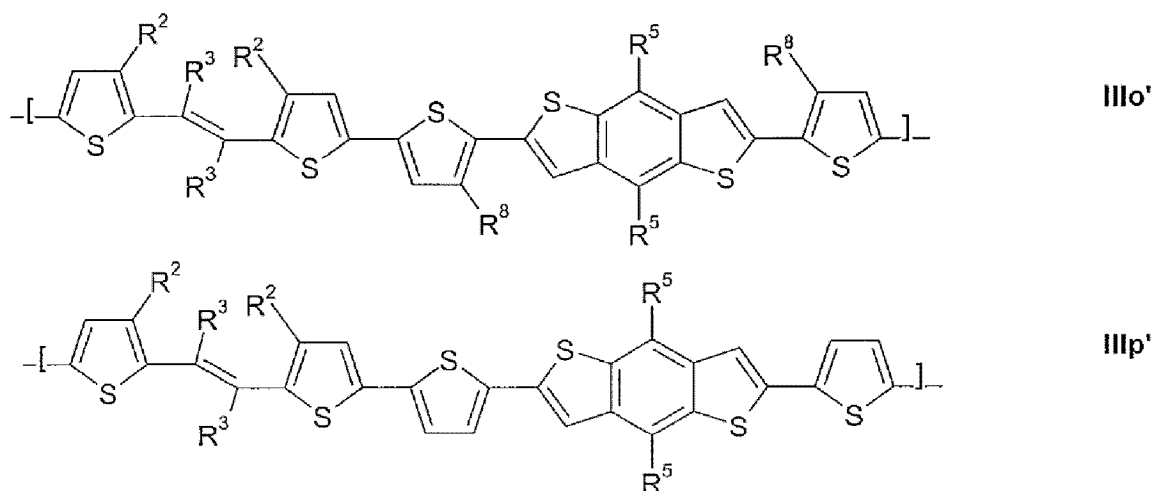
[0187]



[0188]



[0189]

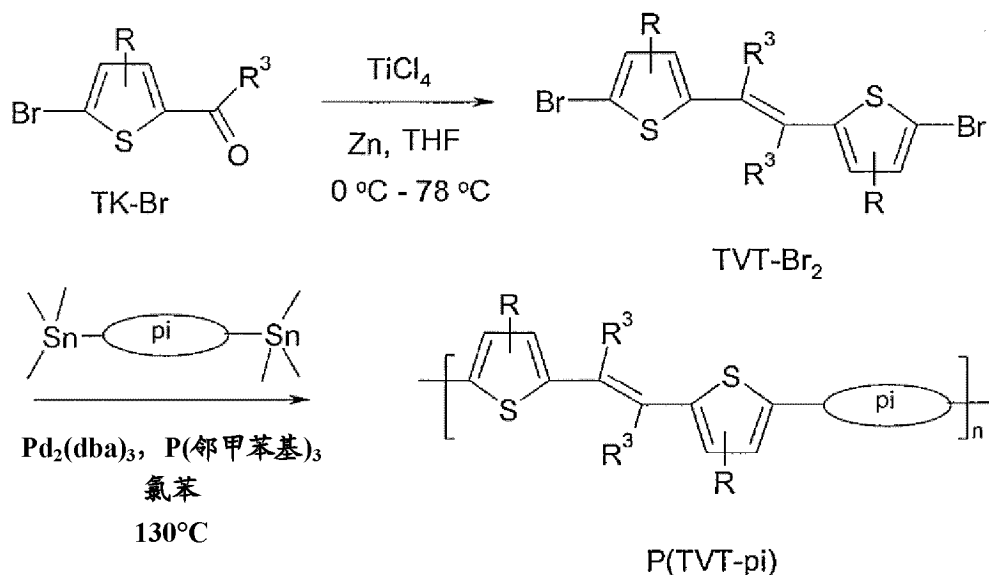


[0190] 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^5 、 R^7 和 R^8 如本文所定义。例如 R^3 每次出现时可独立地选自 $-\text{CN}$ 、卤素、 C_{1-20} 卤代烷基、 C_{1-30} 烷基、 C_{1-20} 烷氧基和 C_{1-20} 烷硫基。

[0191] 本发明聚合物的某些实施方案可按照以下方案 1 所述程序制备：

[0192] 方案 1

[0193]

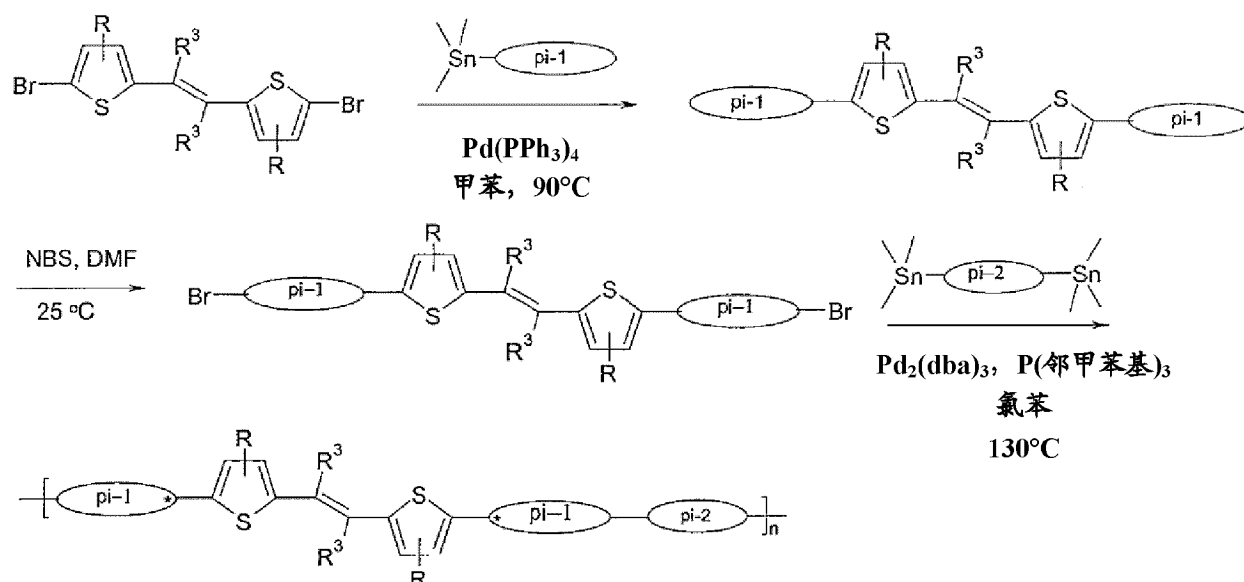


[0194] 参考方案 1, 本发明聚合物的某些实施方案可经由金属催化 Stille 聚合反应合成。特别地, 可使酰基氯与烷基溴噻吩在 Friedel-Craft 反应条件下反应以得到噻吩的单溴-酮基衍生物 (TK-Br)。TK-Br 的 McMurray 均偶合提供了所需单体 TVT-Br₂。TVT-Br₂ 与合适的有机锡化合物在金属催化剂如三(二亚苺基丙酮)二钯 (0) Pd₂(dba)₃ 的存在下反应, 从而获得所需聚合物。聚合物链的封端可通过在聚合混合物后处理之前加入 1-10% 单溴或单(三烷基甲锡烷基)芳族或杂芳族单元而进行。

[0195] 以下方案 2 显示制备本发明聚合物某些实施方案的可选择合成方法：

[0196] 方案 2

[0197]



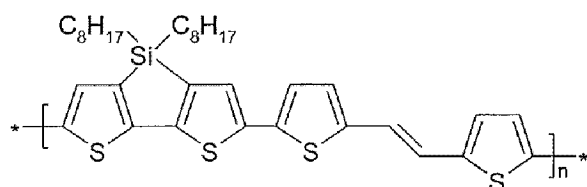
[0198] 本教导的其它聚合物可按照类似于方案 1 和 2 所述那些的程序制备。或者,本发明聚合物可通过使用本领域技术人员已知的标准合成方法和程序由市售原料、文献中已知的化合物或容易制备的中间体制备。有机分子的制备和官能团转变以及操作的标准合成方法和程序可容易地由相关科学文献或由本领域的标准教科书得到。应当理解在给出通常或优选的工艺条件(即反应温度、时间、反应物摩尔比、溶剂、压力等)时,也可使用其它工艺条件,除非另有说明。最佳反应条件可随所用具体反应物或溶剂变化,但这些条件可由本领域技术人员通过常规优化程序确定。有机合成领域的技术人员应认识到所述合成步骤的性质和顺序可加以改变,以优化本文所述化合物的形成。

[0199] 本文所述方法可根据本领域已知的任何合适方法监测。例如,产物的形成可通过光谱法如核磁共振光谱法(NMR,例如 ^1H 或 ^{13}C)、红外光谱法(IR)、分光光度法(例如UV-可见光)、质谱法(MS)或通过色谱法如高压液相色谱法(HPLC)、气相色谱法(GC)、凝胶渗透色谱法(GPC)或薄层色谱法(TLC)监测。

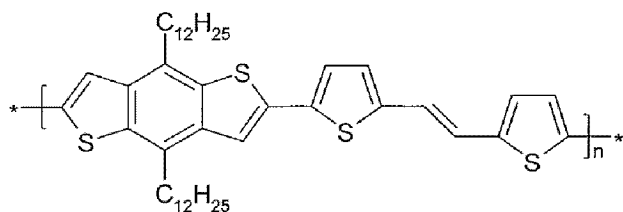
[0200] 本文所述反应或方法可在有机合成领域技术人员可容易地加以选择的合适溶剂中进行。合适的溶剂在反应实施的温度下(即可为溶剂冰点温度至溶剂的沸点温度的温度)通常基本上不与反应物、中间体和/或产物反应。给定的反应可在一种溶剂或多种溶剂的混合物中进行。取决于具体反应步骤,可选择适于具体反应步骤的溶剂。

[0201] 本教导的示例性聚合物包括P(TS8TVT)(P1)、P(BDT12TVT)(P2)、P(T2-14-TVT)(P3)和P(T2-12-TVT)(P4),其结构如下所示:

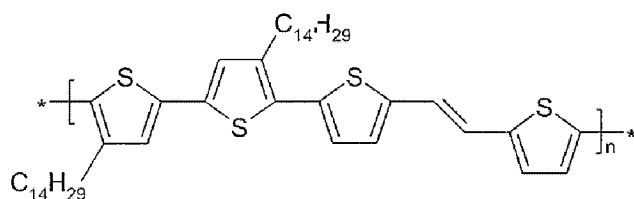
[0202]



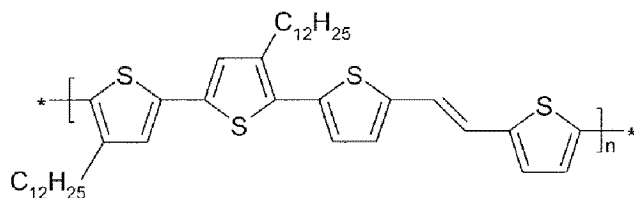
P(TS8TVT) (P1)



P(BDT12TVT) (P2)



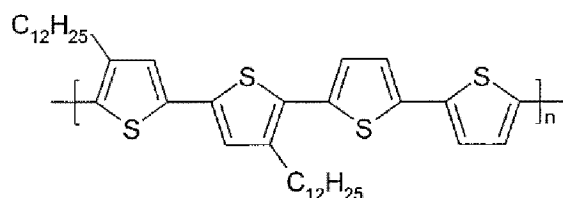
P(T2-14-TVT) (P3)



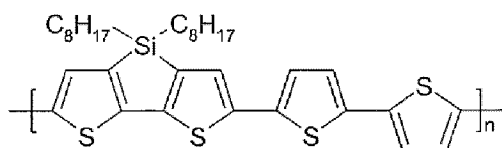
P(T2-12-TVT) (P4)

[0203] 不以任何方式限制本教导的范围且仅仅出于阐述目的,本教导聚合物的某些实施方案可通过一个和多个下文所述的物理性质加以表征。此外,为了进行比较,可与本教导聚合物一起讨论两种含并噻吩的共聚物。所述两种含并噻吩的共聚物如下:

[0204]



PQT-12 (P5)



P(TS8T2) (P6)

[0205] 本教导聚合物的分子量可使用尺寸排阻色谱法 (SEC) 测定。在其中 R⁵ 为 C₁₂H₂₅ 的式 Ib 聚合物,尤其是 P4 的实施方案中,通过 SEC 测得其分子量 (M_n) 为 1.6×10⁴g/mol。测得其多分散性指数 (PDI) 为 2.2。对于其中 R⁵ 为 C₁₄H₂₉ 的式 Ib 聚合物,尤其是 P3 的另一实施方案,通过 SEC 测得其分子量 (M_n) 为 1.7×10⁴g/mol。测得其多分散性指数 (PDI) 为 1.8。类似地,对于其中 R⁹ 和 R¹⁰ 为 C₈H₁₇ 的式 IIb 聚合物,尤其是 P1 的实施方案,通过 SEC 测得其分子量 (M_n) 为 4.1×10⁴g/mol。测得其多分散性指数 (PDI) 为 5.6。类似地,对于其中 R⁵ 为 C₁₂H₂₅ 的式 IIIb 聚合物,尤其是 P2 的实施方案,通过 SEC 测得其分子量 (M_n) 为 2.5×10⁴g/mol。测得其多分散性指数 (PDI) 为 1.4。还合成了具有 C₈H₁₇ 烷基链的聚合物 P6 以进行对

比,通过 SEC 测得其分子量 (M_n) 为 $1.05 \times 10^5 \text{ g/mol}$ 。测得其多分散性指数 (PDI) 为 4.0。

[0206] 本教导聚合物的热性能也可通过差示扫描量热法 (DSC) 测定。例如在氮气下使用 $10^\circ\text{C} / \text{分钟}$ 的扫描速率,观察到聚合物 P4 的实施方案显示出加热时在 117°C 处的吸热转变和冷却时在 77°C 和 124°C 处的放热转变,而聚合物 P3 的实施方案显示出加热时在 106°C 处的吸热转变和冷却时在 66°C 、 90°C 处的放热转变。聚合物 P1 显示出加热循环时在 256°C 处的吸热转变,而 P2 显示出加热时在 179°C 处的吸热转变,但这些聚合物不显示出冷却循环时的任何放热转变。聚合物 P6 显示出加热时在 247°C 处的吸热转变和冷却时在 241°C 处的放热转变。

[0207] 式 I 聚合物可用于制备半导体材料 (例如组合物和复合体),所述半导体材料又可用于制造各种制品、结构和器件。在一些实施方案中,掺有一种或多种本教导聚合物的半导体材料可显示出 n 型半导体活性,而在一些实施方案中,掺有一种或多种本教导聚合物的半导体材料可显示出 p 型半导体活性。

[0208] 由于其在常规溶剂中具有较高溶解度,当用于制造电子器件如薄膜半导体、场效应器件、有机发光二极管 (OLED)、有机光伏器件、光电探测器、电容器和传感器时,本教导化合物可提供加工优点。如本文所用的那样,当至少 0.1 mg 化合物可溶于 1 mL 溶剂中时,可认为该化合物可溶于所述溶剂中。常规有机溶剂的实例包括石油醚;乙腈;芳族烃类如苯、甲苯、二甲苯和 1,3,5-三甲基苯;酮类如丙酮和甲基乙基酮;醚类如四氢呋喃、二噁烷、双(2-甲氧基乙基)醚、二乙醚、二异丙基醚和叔丁基甲基醚;醇类如甲醇、乙醇、丁醇和异丙醇;脂族烃类如己烷;乙酸酯类如乙酸甲酯、乙酸乙酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、乙酸异丙酯和乙酸丁酯;卤代脂族和芳族烃类如二氯甲烷、氯仿、氯化乙烯、氯苯、二氯苯和三氯苯;和环状溶剂如环戊酮、环己酮和 2-甲基吡咯烷酮。

[0209] 各种沉积技术,包括各种溶液加工技术已用于有机电子器件。例如许多印刷电子器件技术关注于喷墨印刷,这主要是因为该技术提供对特征位置和多层套准的更大程度的控制。喷墨印刷为非接触方法,其提供了不需要预成型底版 (与接触印刷技术相比),以及油墨喷射的数字控制,由此提供按需液滴印刷的优点。然而,接触印刷技术的关键优点是适于非常快速的双卷轴加工。示例性的接触印刷技术包括丝网印刷、凹版印刷、胶版印刷、柔性版印刷和微接触印刷等。其它溶液加工技术包括例如旋涂、液滴流延、区域流延、浸涂和刮涂。

[0210] 本发明聚合物可显示出在其加工中的多方面适用性。包含本发明聚合物的配制剂可为可借助不同类型的印刷技术,包括凹版印刷、柔性版印刷和喷墨印刷而印刷的,提供光滑且均匀的膜,这例如能在其上形成无针孔的介电膜,并因此制造全印刷器件。

[0211] 因此,本教导进一步提供制备半导体材料的方法。所述方法可包括制备包含一种或多种溶解或分散在液体介质如溶剂或溶剂混合物中的本文所公开聚合物的组合物,将所述组合物沉积在基底上以提供半导体材料前体,以及对所述半导体前体进行加工 (例如加热) 以提供包含本文所公开的聚合物的半导体材料 (例如薄膜半导体)。在一些实施方案中,沉积步骤可通过印刷,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、凹版移印和微接触印刷) 而进行。在其它实施方案中,沉积步骤可通过真空气相沉积、旋涂、液滴流延、区域流延、浸涂、刮涂或喷涂而进行。

[0212] 本教导进一步提供包含本教导半导体材料和基底组分和 / 或介电组分的制品,例

如复合体。所述基底组分可选自如下材料,包括:掺杂硅、氧化铟锡(ITO)、ITO涂覆的玻璃、ITO涂覆的聚酰亚胺或其它塑料、单独或涂覆在聚合物或其它基底上的铝或其它金属、掺杂聚噻吩等。所述介电组分可由无机介电材料如各种氧化物(例如 SiO_2 、 Al_2O_3 、 HfO_2)、有机介电材料如各种聚合物材料(例如美国专利申请序列号11/315,076、60/816,952和60/861,308所述的交联聚合物共混物,其全部公开内容通过引用并入本文),和自组装超晶格/自组装纳米介电(SAS/SAND)材料(描述于Yoon, M-H.等,PNAS,102(13):4678-4682(2005)中,其全部公开内容通过引用并入本文),以及混杂有机/无机介电材料(例如如美国专利申请序列号11/642,504所述,其全部公开内容通过引用并入本文)制备。所述复合体也可包括一个或多个电触点。适于源、漏和栅电极的材料包括金属(例如Au、Al、Ni、Cu)、透明导电氧化物(例如ITO、IZO、ZITO、GZO、GIO、GITO)和导电聚合物(例如聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)聚苯磺酸盐(PEDOT:PSS)、聚苯胺(PANI)、聚吡咯(PPy))。一种或多种本文所述复合体可体现为各种有机电子、光学和光电子器件如有机薄膜晶体管(OTFT),尤其是有机场效应晶体管(OFET),以及传感器、太阳能电池、电容器、互补电路(例如转换器电路)等中。

[0213] 因此,本教导的一个方面涉及制造掺有本教导半导体材料的有机场效应晶体管的方法。本教导半导体材料可用于制造各种类型的有机场效应晶体管,包括顶栅顶接触电容器结构、顶栅底接触电容器结构、底栅顶接触电容器结构和底栅底接触电容器结构。图3示意了四种通常类型的OFET结构:(a)底栅顶接触结构,(b)底栅底接触结构,(c)顶栅底接触结构和(d)顶栅顶接触结构。如图3所示,OFET可包括介电层(例如在图3a、3b、3c和3d中分别以8、8'、8''和8'''表示)、半导体层(例如在图3a、3b、3c和3d中分别以6、6'、6''和6'''表示)、栅触点(例如在图3a、3b、3c和3d中分别以10、10'、10''和10'''表示)、基底(例如在图3a、3b、3c和3d中分别以12、12'、12''和12'''表示)以及源和漏触点(例如在图3a、3b、3c和3d中分别以2、2'、2''、2'''、4、4'、4''和4'''表示)。

[0214] 本教导聚合物可用于制备的其它制品为光伏器件或太阳能电池。本教导聚合物可表现出宽光吸收谱。因此,取决于共聚单体B的性质,本文所述聚合物可在分别包括相邻p型或n型半导体材料的光伏设计中用作n型或p型半导体,以形成p-n连接。聚合物可为薄膜半导体形式,其可为沉积在基底上的薄膜半导体的复合体。本教导聚合物在这种器件中的应用是本领域技术人员所已知的。

[0215] 因此,本教导的另一方面涉及制造掺有本教导半导体材料的有机场效应晶体管的方法。本教导半导体材料可用于制造各种类型的有机场效应晶体管,包括顶栅顶接触电容器结构、顶栅底接触电容器结构、底栅顶接触电容器结构和底栅底接触电容器结构。

[0216] 在某些实施方案中,可使用 SiO_2 作为电介质以顶接触几何构造在掺杂硅基底上制造本发明化合物的OTFT器件。在具体实施方案中,掺有至少一种本教导化合物的活性半导体层可通过旋涂或喷墨印刷施涂。对于顶接触器件,金属触点可使用障板图案化在膜的顶部。

[0217] 在某些实施方案中,可使用聚合物作为电介质以顶栅底接触几何构造在塑料箔上制造本发明聚合物的OTFT器件。在具体实施方案中,掺有至少一种本教导聚合物的活性半导体层可在室温下或在升高的温度下沉积。在其它实施方案中,掺有至少一种本教导聚合物的活性半导体层可通过如本文所述的旋涂或印刷施涂。栅和源/漏触点可由Au、其它金

属或导电聚合物制成并通过气相沉积和 / 或印刷沉积。

[0218] 提供以下实施例以进一步阐明并助于理解本教导,而非以任何方式限制本发明。

[0219] 实施例 1:聚合物的合成

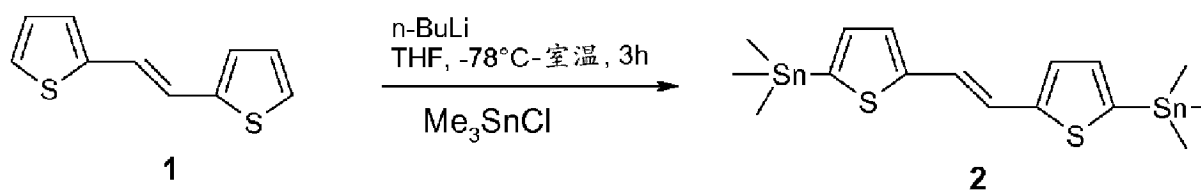
[0220] 以下实施例描述某些本教导某些聚合物和相关中间体的制备。

[0221] 除非另有说明,所有试剂购自商业来源且不再进一步提纯而使用。除非另有说明,使用常规 Schlenk 技术且反应在 N_2 下进行。NMR 谱在 Varian400MR 分光计 (1H , 400MHz) 上记录。聚合物分子量在 Agilent 1200 系列上用折射指数检测器在 THF 中于室温下相对于聚苯乙烯标样测定。聚合物的热特性使用差示扫描量热仪 (DSC) (Mettler Toledo, DSC/823e/500/404) 以 $10^\circ C$ / 分钟的扫描速率研究。元素分析在 National University of Singapore 进行。根据文献程序制备 5,5'-二溴-4,4'-双十二烷基-2,2'-并噻吩 (McCulloch, I. ;Heeney, M. ;Genevicius, K. ;MacDonald, I. ;Shkunov, M. ;Sparrowe, D. ;Tierney, S. ;Wagner, R. ;Zhang, W. ;Chabinc, M. L. ;Kline, R. J. ;McGehee, M. D. ;Toney, F. M. , Nat. Mater. 2006, 5, 328)、3,3'-二溴-2,2'-并噻吩 (Lu, G. ;Usta, H. ;Risko, C. ;Wang, L. ;Facchetti, A. ;Ratner, M. A. ;Marks, T. J. , J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 7670-7685) 和 2,6-二溴-4,8-双十二烷基苯并 [1,2-b:4,5-b'] 二噻吩 (H. Pan, Y. Li, Y. Wu, P. Liu, B. S. Ong, S. Zhu, G. Xu, Chem. Mater. 2006, 18, 3237)。

[0222] 实施例 1A:制备聚 [(1,2-双 (2'-噻吩基) 乙烯基 -5',5''-二基)-交替-(3,3'-二正辛基亚甲硅基-2,2'-并噻吩 -5,5'-二基)]

[0223] 制备 5,5'-双 (三甲基甲锡烷基)-[1,2-双 (2'-噻吩基) 乙烯基]

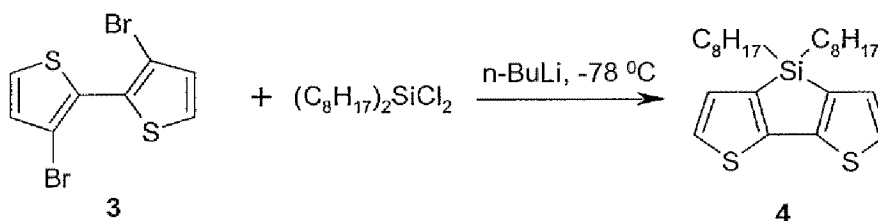
[0224]



[0225] 将反-1,2-二 (2-噻吩基) 乙烯 (1) (10.4mmol, 2.00g) 溶于无水 THF (43.2mL) 中并在氮气下冷却至 $-78^\circ C$ 。然后滴加正丁基锂 (21.84mmol, 13.7mL)。将所得溶液经 30 分钟温热至室温并在该温度下搅拌 3 小时。然后在滴加处于无水 THF (26mL) 中的三甲基氯化锡 (21.84mmol, 4.35g) 之前将该混合物冷却至 $-78^\circ C$ 。在加入后,将该混合物经 4 小时温热至室温,并在室温下再搅拌 20 小时。将反应混合物倒入饱和 NH_4Cl 溶液 (100mL) 中,将含水层用二乙醚萃取。合并的有机层用水洗涤,经 Na_2SO_4 干燥并在减压下浓缩。粗固体由乙醇重结晶,以 73% 收率获得所需化合物 2。 1H NMR ($CDCl_3$) : (400MHz) ppm 7.12 (d, 2H) ppm 7.09 (s, 2H) ppm 7.07 (d, 2H) ppm 0.38 (s, 18H)。

[0226] 制备 3,3'-二正辛基亚甲硅基-2,2'-并噻吩

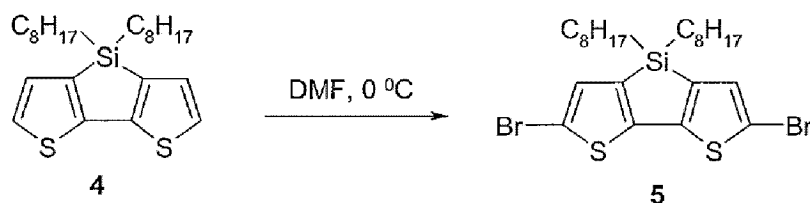
[0227]



[0228] 在 -78°C 下在剧烈搅拌下经 30 分钟向处于无水 THF (500mL) 中的正 $-\text{BuLi}$ 的己烷溶液 (60mmol, 24mL) 中滴加 3,3'-二溴-2,2'-并噻吩 (3) (30mmol, 9.720g) 的无水 THF (100mL) 溶液。然后将混合物在 -78°C 下搅拌 1 小时, 产生白色悬浮液。接下来滴加二氯二辛基硅烷 (30mmol, 9.76g) 的 THF (100mL) 溶液。将反应混合物在 -78°C 下再搅拌 5 小时, 使其温热至室温并搅拌过夜。接着通过加入饱和 NH_4Cl 水溶液 (300mL) 将反应猝灭。用醚萃取水层 ($3 \times 100\text{mL}$)。然后合并有机相, 用水洗涤并经 MgSO_4 干燥。过滤后除去溶剂, 将粗产物通过柱层析法提纯以得到浅黄色液体 4 (8.17g, 65%)。 ^1H NMR (CDCl_3): ppm 0.85-0.93 (m, 10H), ppm 1.24-1.41 (m, 24H), ppm 7.06 (d, 2H, $J = 5\text{Hz}$), ppm 7.21 (d, 2H, $J = 5\text{Hz}$)。

[0229] 制备 5,5'-二溴-3,3'-二正辛基亚甲硅基-2,2'-并噻吩

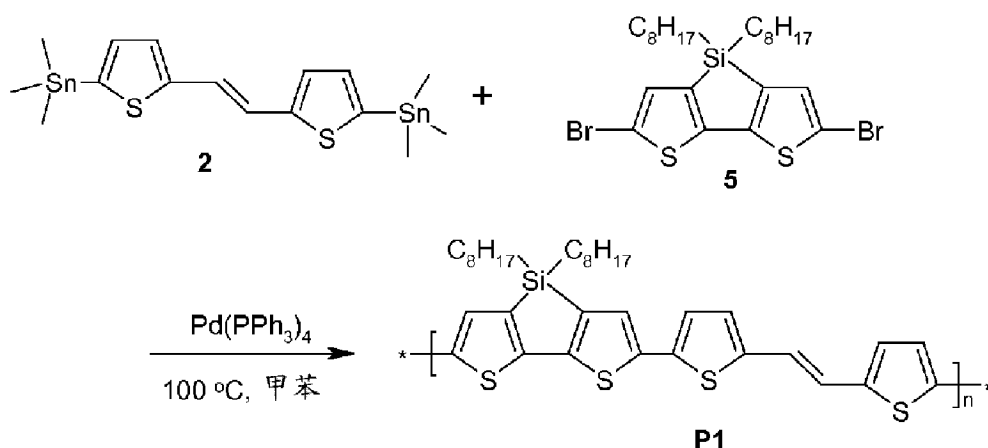
[0230]



[0231] 向 3,3'-二正辛基亚甲硅基-2,2'-并噻吩 (4) (1.63g, 5.0mmol) 的 DMF (40mL) 溶液中分成多份加入 NBS (1.98g, 11.0mmol)。将混合物在室温下搅拌 10 分钟, 然后加入水 (50mL) 以将反应猝灭。用醚 ($3 \times 50\text{mL}$) 萃取反应混合物。合并的有机相用水 (50mL) 洗涤并经 MgSO_4 干燥。过滤后除去醚, 将产物通过柱层析法使用己烷作为洗脱液提纯以得到绿色液体 5 (2.05g, 71%)。 ^1H NMR (CDCl_3): ppm 0.86-0.88 (m, 10H), ppm 1.32-1.22 (m, 24H), ppm 7.00 (s, 2H)。

[0232] 制备聚[(1,2-双(2'-噻吩基)乙烯基-5',5"-二基)-交替-(3,3'-二正辛基亚甲硅基-2,2'-并噻吩-5,5'-二基)] (聚合物 P1)

[0233]

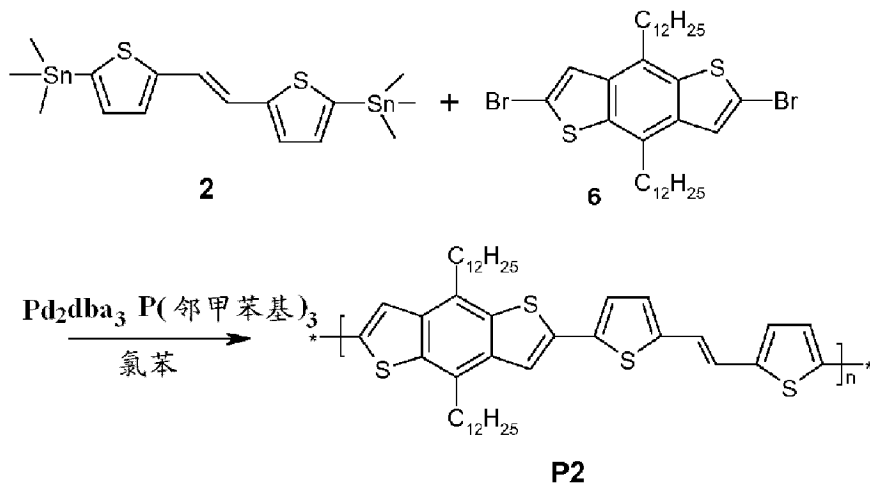


[0234] 将等摩尔量的双(三甲基甲锡烷基)反-1,2-二(2-噻吩基)乙烯 (2) (0.50mmol, 0.26g) 和二溴单体 5 (0.50mmol, 0.29g) 溶于无水甲苯 (10.0mL) 中, 其后在 N_2 下加入四(三苯基膦)钯 (0) (0.025mmol, 29mg)。将所得混合物在 N_2 下回流 2 天。其后以 3 小时间隔加入 2-(三甲基甲锡烷基)噻吩 (0.2mL) 和 2-溴噻吩 (0.2mL) 以将聚合物封端, 将反应混合物再回流 6 小时。在冷却至室温后, 将反应混合物沉淀到甲醇 (300mL) 的混合物中并在室温下搅拌 2 小时。将聚合物 P1 过滤, 用甲醇洗涤并在丙酮中索格利特萃取 24 小时。将聚合物 P1 再溶解在甲苯中并由甲醇中沉淀, 过滤, 用甲醇洗涤并干燥。 $M_n = 4.1 \times 10^4 \text{g/mol}$, $M_w =$

$2.3 \times 10^5 \text{ g/mol}$, $D = 5.6$ 。 ^1H NMR (THF- d_8) (400MHz) ppm 7.28-7.05 (m, 8H) ppm 1.54-1.16 (m, 24H) ppm 1.02 (m, 4H) ppm 0.87 (t, 6H, $J = 6.6\text{Hz}$)。元素分析 (计算值): C, 66.88 (67.27); H, 6.69 (6.97)。

[0235] 实施例 1B: 制备聚 [(1,2-双(2'-噻吩基)乙烯基-5',5''-二基)-交替-(4,8-双十二烷基苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩-2,6-二基)] (聚合物 P2)

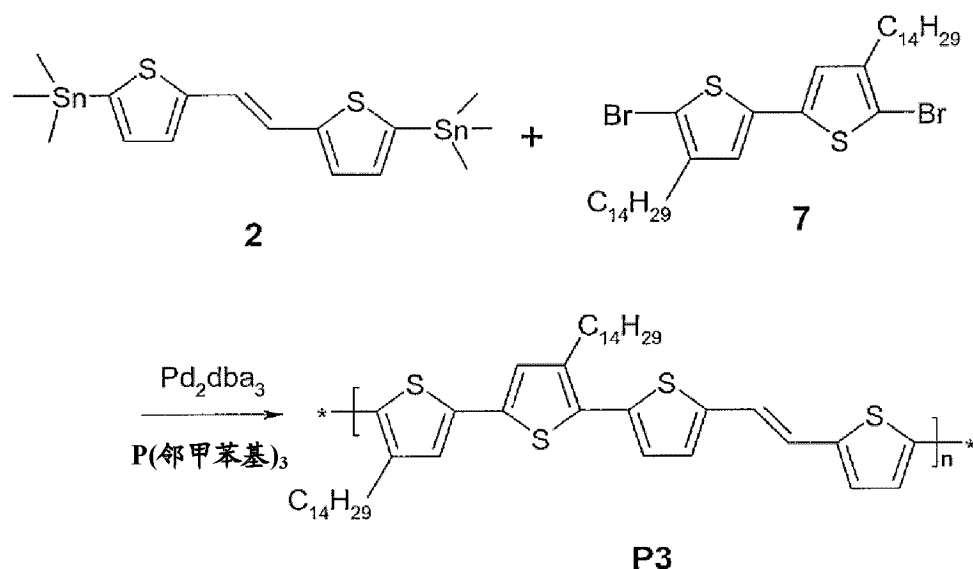
[0236]



[0237] 将等摩尔量的双(三甲基甲锡烷基)反-1,2-二(2-噻吩基)乙烯(2) (0.29mmol, 0.15g) 和二溴单体 6 (0.29mmol, 0.20g) 溶于无水氯苯 (10.0mL) 中, 其后在 N_2 下加入三(二亚苺基丙酮)二钯 (0) (0.009mmol, 8mg) 和三(邻甲苯基)膦 (0.022mmol, 6mg)。将所得混合物在 N_2 下回流 2 天。其后以 3 小时间隔加入 2-(三甲基甲锡烷基)噻吩 (0.1mL) 和 2-溴噻吩 (0.1mL) 以将聚合物封端, 将反应混合物再回流 6 小时。在冷却至室温后, 将反应混合物沉淀到甲醇 (300mL) 和盐酸 (10mL, 2N) 的混合物中并在室温下搅拌 2 小时。将聚合物 P2 过滤, 用甲醇洗涤并在丙酮中索格利特萃取 24 小时。将聚合物 P2 再溶解于甲苯中并由甲醇中沉淀, 过滤, 用甲醇洗涤并干燥。 $M_n = 2.5 \times 10^4$, $M_w = 3.5 \times 10^4 \text{ g/mol}$, $D = 1.4$ 。 ^1H NMR (1,1,2,2-四氯乙烷- d_2) (400MHz) ppm 7.54-7.00 (m, 8H) ppm 2.35 (t, 4H, $J = 7.5\text{Hz}$) ppm 1.36-1.21 (宽峰, 40H) ppm 0.89 (t, 6H, $J = 6.8\text{Hz}$)。元素分析 (计算值): C, 73.21 (73.89); H, 7.60 (8.17)。

[0238] 实施例 1C: 制备聚 [(1,2-双(2'-噻吩基)乙烯基-5',5''-二基)-交替-(5,5'-双(3-十四烷基噻吩-2-基)] (聚合物 P3)

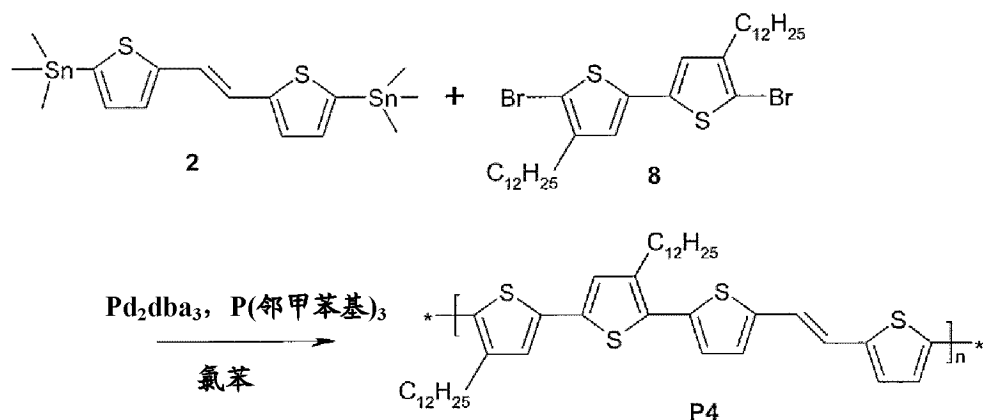
[0239]



[0240] 将等摩尔量的双(三甲基甲锡烷基)反-1,2-二(2-噻吩基)乙烯(2)(0.50mmol, 358mg)和5,5'-二溴-4,4'-双十四烷基[2,2']并噻吩(7)(0.50mmol, 259mg)溶于无水氯苯(16.7mL)中,其后在 N_2 下加入三(二亚苄基丙酮)二钯(0)(0.015mmol, 14mg)和三(邻甲苯基)膦(0.03mmol, 9mg)。将所得混合物在 N_2 下回流2天。其后以3小时间隔加入2-(三甲基甲锡烷基)噻吩(0.2mL)和2-溴噻吩(0.2mL)以将聚合物封端,将反应混合物再回流6小时。在冷却至室温后,将反应混合物沉淀到甲醇(300mL)和盐酸(10mL, 2N)的混合物中并在室温下搅拌2小时。将聚合物P3过滤,用甲醇洗涤并在丙酮中索格利特萃取24小时。将聚合物P3再溶解于甲苯中并由甲醇中沉淀,过滤,用甲醇洗涤并干燥。 $M_n = 1.7 \times 10^4$ g/mol, $D = 1.8$ 。 1H NMR(1,1,2,2-四氯乙烷- d_2)(400MHz) ppm 7.04(m, 8H) ppm 2.79(m, 4H) ppm 1.70(m, 4H) ppm 1.35(宽峰, 44H) ppm 0.88(t, 6H, $J = 6.6$ Hz)。元素分析(计算值): C, 74.25(73.94); H, 8.58(8.09)。

[0241] 实施例1D:制备聚[(1,2-双(2'-噻吩基)乙烯基-5',5''-二基)-交替-(5,5'-双(3-十二烷基噻吩-2-基))](聚合物P4)

[0242]

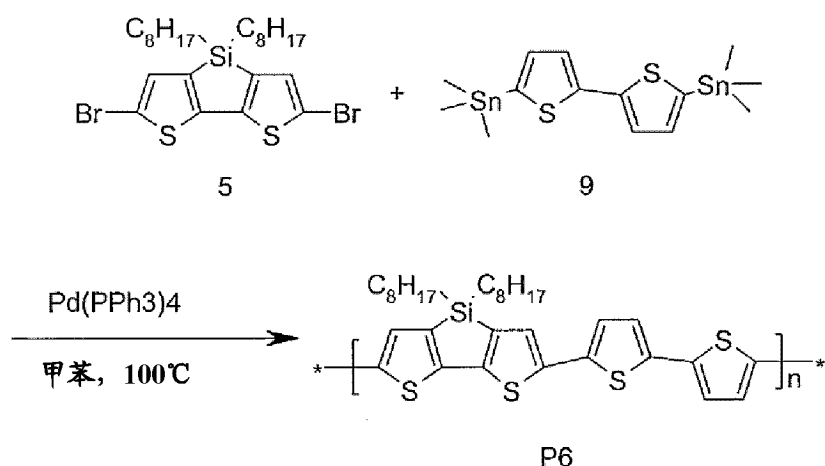


[0243] 将等摩尔量的双(三甲基甲锡烷基)反-1,2-二(2-噻吩基)乙烯(2)(0.18mmol, 120mg)和5,5'-二溴-4,4'-双十二烷基[2,2']并噻吩(8)(0.18mmol, 93mg)溶于无水氯苯(6mL)中,其后在 N_2 下加入三(二亚苄基丙酮)二钯(0)(0.005mmol, 4mg)和三(邻甲苯基)膦(0.01mmol, 13mg)。将所得混合物在 N_2 下回流2天。其后以3小时间隔加入2-(三

甲基甲锡烷基)噻吩 (0.1mL) 和 2-溴噻吩 (0.1mL) 以将聚合物封端,将反应混合物再回流 6 小时。在冷却至室温后,将反应混合物沉淀到甲醇 (300mL) 和盐酸 (10mL, 2N) 的混合物中并在室温下搅拌 2 小时。将聚合物 P4 过滤,用甲醇洗涤并在丙酮中索格利特萃取 24 小时。将聚合物 P4 再溶解于甲苯中并由甲醇中沉淀,过滤,用甲醇洗涤并干燥。 $M_n = 1.6 \times 10^4 \text{g/mol}$, $D = 2.2$ 。 ^1H NMR(1,1,2,2-四氯乙烷- d_2) (400MHz) ppm 7.03(m, 8H) ppm 2.78(m, 4H) ppm 1.70(m, 4H) ppm 1.35(宽峰, 36H) ppm 0.89(t, 6H, $J = 6.6\text{Hz}$)。元素分析(计算值): C, 73.30(72.99); H, 8.35(8.46)。

[0244] 实施例 1E:制备聚[(2,2'-并噻吩-2,5'-二基)-交替-(3,3'-二正辛基亚甲基-2,2'-并噻吩-5,5'-二基)](聚合物 P6)

[0245]



[0246] 将等摩尔量的 2,5'-双(三甲基甲锡烷基)-2,2'-并噻吩单体 (9) (0.50mmol, 0.246g) 和 5,5'-二溴-3,3'-二正辛基亚甲基-2,2'-并噻吩 (5) (0.50mmol, 0.288g) 溶于无水甲苯 (10.0mL) 中,其后在 N_2 下加入四(三苯基膦)钯 (0) (0.025mmol, 29mg)。将所得混合物在 N_2 下在 100°C 下加热 2 天。其后以 3 小时间隔加入 2-(三甲基甲锡烷基)噻吩 (0.2mL) 和 2-溴噻吩 (0.2mL) 以将聚合物封端,将反应混合物在 100°C 下加热另外 6 小时。在冷却至室温后,将反应混合物沉淀到甲醇 (300mL) 的混合物中并在室温下搅拌 2 小时。将聚合物 P6 过滤,用甲醇洗涤并依次在丙酮和二噁烷中索格利特萃取 24 小时。将聚合物 P6 再溶解于甲苯中并由甲醇中沉淀,过滤,用甲醇洗涤并干燥。 $M_n = 1.05 \times 10^5 \text{g/mol}$, $D = 4.05$ 。 ^1H NMR(四氯乙烷- d_2) (400MHz) ppm 7.17-7.00(m, 6H) ppm 1.48-1.16(m, 24H) ppm 0.94-0.83(m, 10H)。元素分析(计算值): C, 66.19(66.15); H, 6.93(6.94); S, 21.93(22.07)。

[0247] 实施例 2:器件制造

[0248] 在两个晶体管体系结构(底栅顶接触图 6a 和顶栅底接触图 6c 和 7a) 中评估本教导聚合物的半导体性能。除金属蒸发和薄膜干燥步骤外,所有器件制造工艺均在环境条件下进行。表 1 汇总了制得的各种器件的结构、不同组件的材料和制造方法。

[0249] 表 1

[0250]

编号	器件构造	基底	聚合物	退火温度	电介质	迁移率 (cm^2/Vs)
----	------	----	-----	------	-----	---------------------------------

1	TGBC	玻璃	P1	无退火	PMMA	$0.8-2 \times 10^{-2}$
2	TGBC	玻璃	P1	150℃	PMMA	$3-6 \times 10^{-2}$

[0251]

3	TGBC	玻璃	P1	250℃	PMMA	$0.1-5 \times 10^{-6}$
4	TGBC	玻璃	P6 (P1 的比较例)	无退火	PMMA	$1-4 \times 10^{-4}$
5	TGBC	玻璃	P6 (P1 的比较例)	150℃	PMMA	$2-5 \times 10^{-3}$
6	TGBC	玻璃	P6 (P1 的比较例)	250℃	PMMA	$0.5-2 \times 10^{-1}$
7	BGBC	硅	P2	无退火	SiO ₂	$3-6 \times 10^{-2}$
8	BGBC	硅	P3	无退火	SiO ₂	$1-3 \times 10^{-2}$
9	BGBC	硅	P4	无退火	SiO ₂	$0.8-1.1 \times 10^{-1}$

[0252] 实施例 2A :基于 P(TS8TVT) 制造顶栅底接触晶体管

[0253] 在玻璃 (PGO 玻璃) 上制造顶栅底接触 (TGBC) TFT 并直接使用。将 Au 源 - 漏触点 (30nm 厚) 热蒸发。将这些基底用通过旋涂沉积 (在 CHC 混合物中浓度 $\sim 5-10\text{mg/mL}$, 1500-2000rpm, 膜在 90℃ 下干燥 30 秒, 如表 1 所示直接使用或在 150℃ 下退火或在 250℃ 下退火 1 小时, 膜厚度 = 10-30nm) 的半导体层涂覆。将 20-60mg/ml 处于专用配制剂中的 PMMA 溶液旋涂 (1500-2000rpm) 并将介电膜在 100℃ 下干燥 1 分钟。所得电介质厚度为 300-400nm。器件结构通过经由障板气相沉积图案化的 Au 栅极触点 ($\sim 30\text{nm}$ 厚) 而完成。沟道长度和宽度分别为 $25-75\mu\text{m}$ 和 $0.5-1.5\text{mm}$ 以提供 $W/L = 20$ 。

[0254] 比较例 2B 基于 P(TS8T2) 制造顶栅底接触晶体管

[0255] 这些器件类似于具有 P(TS8TVT) 的 TGBC 器件制造。制备相同的具有图案化 S/D 触点的玻璃基底, 半导体层通过旋涂沉积 (在 2-MeTHF 中的浓度 $\sim 5\text{mg/mL}$, 1000-2000rpm, 膜在 90℃ 下干燥 30 秒, 然后如表 1 所示直接使用或在至多 250℃ 的温度下退火 1 小时, 膜厚度 = 10-30nm)。使用与上文所述相同的介电配制剂以得到具有相同厚度的类似膜, 器件如上所述用图案化 Au 栅极触点沉积完成。

[0256] 实施例 2C :基于 P(T2-12-TVT) 制造底栅顶接触晶体管

[0257] 在具有热生长 SiO₂ (200nm) 层的 n⁺⁺-Si 基底上, 用具有不同沟道尺寸的光刻图案化 Au S/D 电极制造底栅顶接触 (BGBC) 薄膜晶体管 (TFT), 其中对于 W/L 为 70, 沟道尺寸为 $W = 350\mu\text{m}$ 至 7mm , $L = 5\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$ 。在半导体沉积之前将这些基底用六甲基二硅氮烷蒸气处理过夜。所有 BGBC 器件用旋涂沉积 (在 DCB 中浓度 $\sim 5-10\text{mg/mL}$, 1000-2000rpm, 膜在 $\sim 90^\circ\text{C}$ 下于环境中干燥 30 秒, 膜厚度 = 10-50nm) 的 P(T2-12-TVT) 层而完成。

[0258] 实施例 2D :基于 P(T2-14-TVT) 制造底栅顶接触晶体管

[0259] 这些器件以与实施例 3C 相同的方法制造, 其中使用在与活性层相同的条件下沉积的 P(T2-14-TVT) 以得到具有类似厚度的膜。

[0260] 实施例 2E :基于 P(BDT12-TVT) 制造底栅顶接触晶体管

[0261] P(BDT12-TVT) 的 BGBC 器件类似于实施例 3C 和 3D 在同样制备的基底上制造。在用 HMDS 表面处理后,这些 BGBC 器件用旋涂沉积 (在 DCB 中浓度 $\sim 5\text{--}10\text{mg/mL}$, $2000\text{--}3000\text{rpm}$, 膜在 $\sim 90^\circ\text{C}$ 下于环境中干燥 30 秒,膜厚度 = $10\text{--}50\text{nm}$) 的 P(BDT12-TVT) 层而完成。

[0262] 实施例 3 :器件表征

[0263] 使用具有由前级放大器构成的三个源测量单元 (SMU) 的双沟道 Keithley 2612 或 Keithley 4200 半导体表征系统对所制造的晶体管进行所有电表征。测试系统的其它主要组件为 Signatone 探测台。使用黑色 / 金属箱包封以避免暴露于光中和降低环境噪音。

[0264] 晶体管载流子迁移率 (μ) 通过标准场效应晶体管方程计算。在传统金属 - 绝缘体 - 半导体 FET (MISFET) 中,在不同 V_G 下在 I_{DS} 相对于 V_{DS} 曲线中通常存在线性和饱和状态 (其中 I_{DS} 为源 - 漏饱和电流, V_{DS} 为源极与漏极之间的电势, V_G 为栅电压)。

[0265] 在大 V_{DS} 下,电流饱和且通过下式给出 :

$$[0266] \quad (I_{DS})_{sat} = (WC_i/2L) \mu (V_G - V_t)^2 \quad (1)$$

[0267] 其中 L 和 W 分别为器件沟道长度和宽度, C_i 为栅绝缘体的比电容, V_t 为阈电压。迁移率 (μ) 在饱和状态下通过重排方程 (2) 计算 :

$$[0268] \quad \mu_{sat} = (2I_{DS}L) / [WC_i (V_G - V_t)^2] \quad (2)$$

[0269] 阈电压 (V_t) 可作为 V_G 相对于 $(I_{DS})^{1/2}$ 的图中线性部分的 x 截距评估。

[0270] 表 2 汇总了在环境条件下测定 (对于半导体的不同退火温度) 的 P(TS8TVT) 的空穴迁移率,和作为对比的 P(TS8TVT) (实施例 2A 和 2B 的器件) 的空穴迁移率。

[0271] 表 2

[0272]

退火温度 聚合物	场效应迁移率(cm^2/Vs)		
	RT	150°C	250°C

[0273]

P(TS8TVT)	$0.8\text{--}2 \times 10^{-2}$	$3\text{--}6 \times 10^{-2}$	$0.1\text{--}5 \times 10^{-6}$
P(TS8T2)	$1\text{--}4 \times 10^{-4}$	$2\text{--}5 \times 10^{-3}$	$0.5\text{--}2 \times 10^{-1}$

[0274] P(TS8TVT) 旋涂膜的 TGBC TFT 的空穴迁移率可为 $0.8\text{--}2 \times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 。这些数据证明 P(TS8TVT) 作为 p 沟道聚合半导体可容易地由常规有机溶剂加工。更重要的是,发现器件性能通过 P(TS8TVT) 半导体层热退火 (T_a) 而获得可以忽略不计的改善。例如对于在 150°C 下退火的膜而言,所得 TFT 的迁移率为 $3\text{--}6 \times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{Vs}$, 仅比没有退火的膜好 2-4 倍。在更高温度如 250°C 下退火导致 FET 性能劣化,表现出非常小的场效应至不具有场效应。这些具有高 T_a 的器件产量很低,且记录的迁移率为 $0.1\text{--}5 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 。图 5 显示具有 P(TS8TVT) 的 TGBC 器件的典型传输图,其中半导体在 150°C 下退火。

[0275] 比较例 2B 的器件 (具有 TS8T2 作为活性半导体层) 对于直接使用的膜显示出差的空穴迁移率 ($1\text{--}4 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{Vs}$), 对于退火的膜显示出数量级的稳步改善 (对于 $T_a = 150^\circ\text{C}$, $2\text{--}5 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{Vs}$, 对于 $T_a = 250^\circ\text{C}$, $0.5\text{--}2 \times 10^{-1}$)。

[0276] 具有 P(BDT12-TVT) 的 BGBC 器件 (实施例 2E) 对于旋涂膜显示出至多 $0.06 \text{cm}^2/$

Vs 的空穴迁移率,并显示出在不同退火处理下几乎没有改善。在 60℃ 下退火 30 分钟的器件显示出至多 0.1cm²/Vs 的空穴迁移率,此外,在 100℃ 下退火 30 分钟的器件显示出至多 0.14cm²/Vs 的空穴迁移率,甚至更高的温度 (> 160℃) 导致所观察到的迁移率降低。

[0277] 作为另一实例,具有 P(T2-14-TVT) 的 BGBC 器件(实施例 2C 的器件)对于旋涂膜显示出至多 0.03cm²/Vs 的空穴迁移率,并显示出在至多 100℃ 温度下退火其空穴迁移率没有改善,超过该温度,器件性能劣化,且该性能的劣化与对该聚合物进行 DSC 追踪时所观察到的 106℃ 下的吸热转变有关。

[0278] 作为另一实例,具有 P(T2-12-TVT) 的 BGBC 器件(实施例 2D 的器件)对于旋涂膜显示出至多 0.11cm²/Vs 的空穴迁移率。典型传输图(p 型)如图 7 所示。应当注意的是,本领域技术人员本来就没有预期到旋涂膜具有高空穴迁移率,这是因为具有并噻吩而非二噻吩基亚乙烯基结构部分的类似结构聚合物(PQT12)的旋涂膜的迁移率要低一个数量级,并且仅在将该膜在 120-140℃ 下退火至少 30 分钟至 1 小时后才能获得该高迁移率。参见 Ong, B. S. 等, J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 3378-3379。

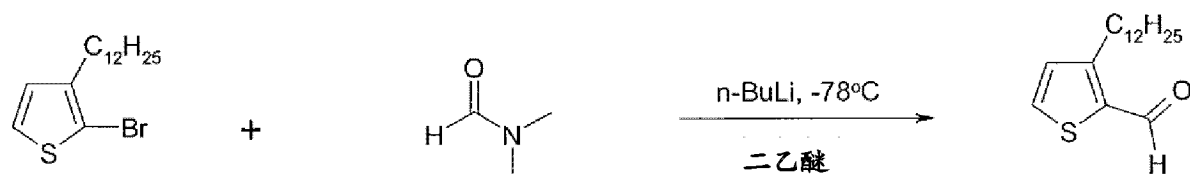
[0279] 本教导包括其它具体形式的实施方案而不偏离其精神或必要特征。因此,上述实施方案在各方面均应认为是说明性而非对本文所述的本教导的限制。因此,本发明的范围由所附的权利要求书,而不是上述描述指明,在权利要求的含义和等同范围内的所有变化均意欲包括在本文中。

[0280] 实施例 4:单体合成

[0281] 除非另有说明,所有试剂购自商业来源且不再进一步提纯而使用。除非另有说明,使用常规 Schlenk 技术且反应在 N₂ 下进行。NMR 光谱在 Varian400MR 分光计(¹H, 400MHz)上记录。聚合物分子量在 Agilent 1200 系列上用折射指数检测器在 THF 中于室温下相对于聚苯乙烯标样测定。聚合物的热特性使用差示扫描量热仪(DSC)(Mettler Toledo, DSC/823e/500/404)以 10℃ / 分钟的扫描速率研究。元素分析在 National University of Singapore 进行。根据文献程序制备 5,5'-二溴-4,4'-双十二烷基-2,2'-并噻吩; 5,5'-二溴-4,4'-双辛基-2,2'-并噻吩(McCulloch, I.; Heeney, M.; Genevicius, K.; MacDonald, I.; Shkunov, M.; Sparrowe, D.; Tierney, S.; Wagner, R.; Zhang, W.; Chabinc, M. L.; Kline, R. J.; McGehee, M. D.; Toney, F. M., Nat. Mater. 2006, 5, 328), 苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩-4,8-二酮(Beimling, P.; Kößmehl, G., Chem. Ber. 1986, 119, 3198), 5,5'-双(3-十二烷基-2-噻吩基)-2,2'-二噻吩(Ong, B. S.; Wu, Y.; Liu, P.; Gardner, S., J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 3378), 1,3-二溴-5-(2-己基癸基)噻吩并[3,4-c]吡咯-4,6-二酮(Nielsen, C. B.; **Bjørnholm**, T., Org. Lett. 2004, 6, 3381), 2,7-二溴-4,4-双十六烷基环戊二噻吩(Zhang, M.; Tsao, H. K.; Pisula, W.; Yang, C. D.; Mishra, A. K.; Müllen, K., J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 3472), 2,5-二溴-3,4-双十二烷基噻吩(Ashraf, R. S.; Klemm, E., J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. 2005, 43, 6445), 4,8-双十二烷基苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩(Pan, H.; Wu, Y.; Li, Y.; Liu, P.; Ong, B. S.; Zhu, S.; Xu, G., Adv. Funct. Mater. 2007, 17, 3574) 和 2,5-双(三甲基甲锡烷基)噻吩并[3,2-b]噻吩(Fuller, L. S.; Iddon, B.; Smith, K. A., J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 1997, 3465)。

[0282] 实施例 4a:制备 3-十二烷基-2-噻吩甲醛(11)

[0283]



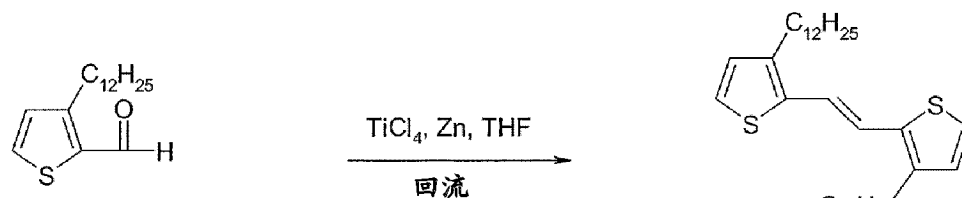
10

11

[0284] 在 -78°C 下在 N_2 下将正丁基锂（在己烷中 1.6M, 8mL, 12.67mmol）滴加至 2-溴-3-十二烷基噻吩（10）（4g, 12.07mmol, 在 96mL 醚中）的搅拌溶液中。在整个加入期间, 反应温度保持在 -78°C 。在该温度下缓慢加入 DMF (1.4mL, 18.11mmol) 并使混合物温热至室温。将混合物倒入 1M NH_4Cl 水溶液中并用 CH_2Cl_2 萃取。将有机层用水洗涤, 经 Na_2SO_4 干燥, 并在减压下蒸发。使残余物通过短柱（硅胶, 己烷/乙酸乙酯, 9 : 1）, 以 87% 收率得到的浅黄色液体化合物。 ^1H NMR (DCM-d_2 , 400MHz) ppm 0.88 (t, 3H, $J = 6.8\text{Hz}$) ppm 1.27 (m, 18H) ppm 1.67 (td, 2H, $J = 7.6\text{Hz}$, $J = 15.1\text{Hz}$) ppm 2.96 (t, 2H) ppm 7.04 (d, 1H, $J = 5.0\text{Hz}$) ppm 7.66 (d, 1H, $J = 5.0\text{Hz}$) ppm 10.04 (s, 1H)。

[0285] 实施例 4b : 制备 (E)-1,2-双(3-十二烷基噻吩基)乙烯 (12)

[0286]



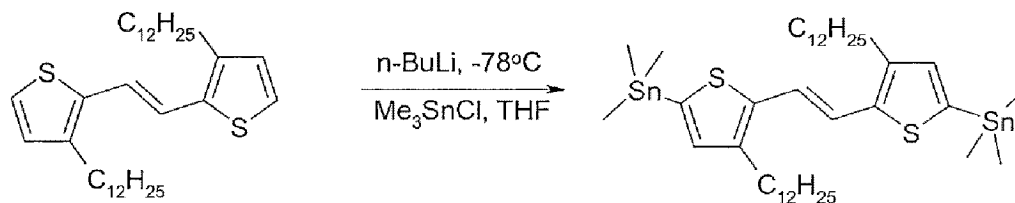
11

12

[0287] 在 N_2 下在 0°C 下向由 TiCl_4 制备的低价 Ti (0.94mL, 8.56mmol) 和 Zn (1.12g, 17.11mmol) 在 42mL 干 THF 中的悬浮液中加入处于 14mL 干 THF 中的 11 (2g, 7.13mmol) 干溶液。在回流 2 小时后, 将混合物冷却至室温, 过滤以除去过量 Zn, 蒸发, 倒入水中并用 CH_2Cl_2 萃取。将有机相用水洗涤, 经 MgSO_4 干燥。在除去溶剂以后, 将粗固体通过柱层析法（硅胶, 己烷）提纯, 以 75% 收率得到浅黄色固体化合物。 ^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz) ppm 0.88 (t, 6H, $J = 6.8\text{Hz}$) ppm 1.31 (m, 36H) ppm 1.59 (td, 4H, $J = 7.4\text{Hz}$, $J = 14.7\text{Hz}$) ppm 2.65 (m, 4H) ppm 6.84 (d, 2H, $J = 5.2\text{Hz}$) ppm 6.99 (s, 2H) ppm 7.07 (d, 2H, $J = 5.2\text{Hz}$)。

[0288] 实施例 4c : 制备 (E)-1,2-双[3-十二烷基-5-(三甲基甲锡烷基)-2-噻吩基]乙烯 (13)

[0289]



12

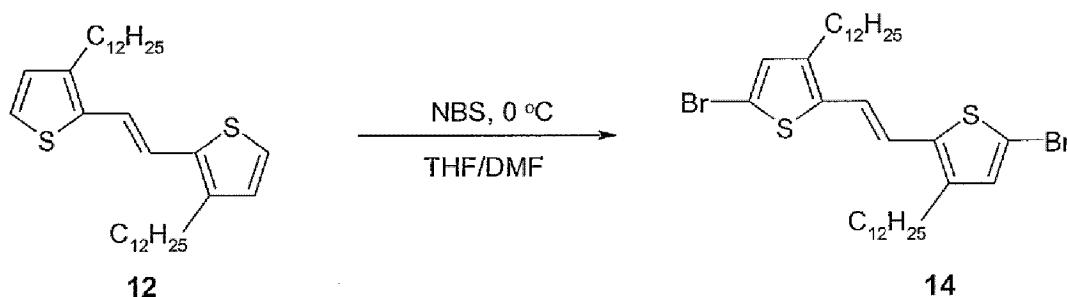
13

[0290] 将 (E)-1,2-双(3-十二烷基噻吩基)乙烯 (12) (10.4mmol, 2.00g) 溶于无水 THF (43.2mL) 中并在 N_2 下冷却至 -78°C 。然后滴加正丁基锂 (21.84mmol, 13.7mL)。使所得溶液经 30 分钟温热至室温并在该温度下搅拌 3 小时。然后在滴加处于无水 THF (26mL) 中的三

甲基氯化锡 (21.84mmol, 4.35g) 之前将该混合物冷却至 -78°C 。在加入后,使所述混合物经 4 小时温热至室温,并在室温下再搅拌 20 小时。将反应混合物倒入饱和 NH_4Cl 溶液 (100mL) 中,用二乙醚萃取水层。合并的有机层用水洗涤,经 Na_2SO_4 干燥,并在减压下浓缩。粗固体由乙醇中重结晶,以 73% 收率得到所需产物 13。 ^1H NMR(CDCl_3 , 400MHz) ppm 0.36(s, 18H) ppm 0.88(t, 6H, $J = 6.9\text{Hz}$) ppm 1.30(m, 36H) ppm 1.59(td, 4H, $J = 7.3\text{Hz}$, $J = 14.9\text{Hz}$) ppm 2.65(m, 4H) ppm 6.94(s, 2H) ppm 7.00(s, 2H)。

[0291] 实施例 4d:制备 (E)-1,2-双[3-十二烷基-5-溴-2-噻吩基]乙烯 (14)

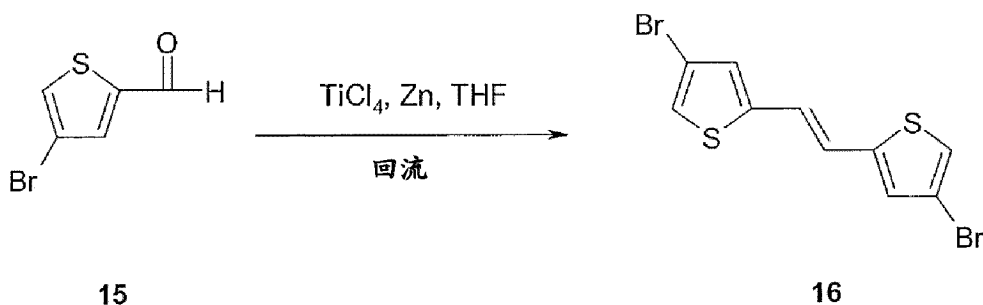
[0292]



[0293] 将 (E)-1,2-双(3-十二烷基噻吩基)乙烯 (12) (1.34g, 2.54mmol) 溶于 25/25mL 无水 DMF/THF 中并冷却至 0°C 。然后向该混合物滴加溶于 15mL 无水 DMF 中的 NBS (0.99g, 5.59mmol), 通过 TLC 监控反应。用水猝灭反应,并用二乙醚萃取。在用水洗涤后,有机相经 Na_2SO_4 干燥并浓缩。使用柱层析法(硅胶,己烷)提纯,以 78% 收率得到嫩黄色固体化合物 14。 ^1H NMR($\text{DCM}-d_2$, 400MHz) ppm 0.88(t, 6H, $J = 6.8\text{Hz}$) ppm 1.28(m, 40H) ppm 2.58(m, 4H) ppm 6.80(s, 2H) ppm 6.83(s, 2H)。

[0294] 实施例 4e:制备 (E)-1,2-双(4-溴噻吩基)乙烯 (16)

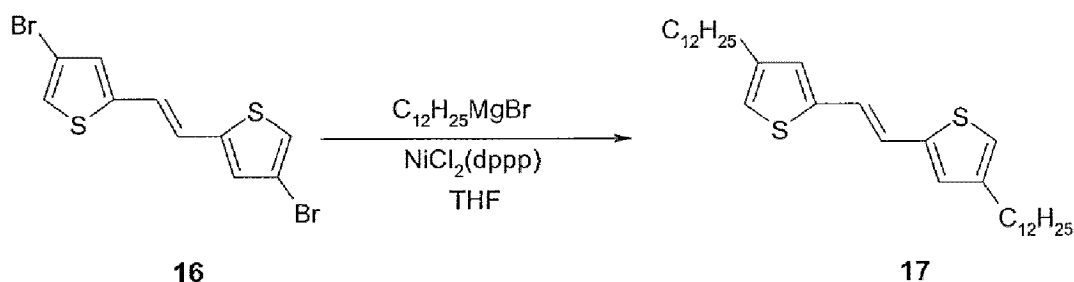
[0295]



[0296] 在 N_2 下在 0°C 下向由 TiCl_4 制备的低价 Ti (2.8mL, 25.13mmol) 和 Zn (3.29g, 50.26mmol) 在 126mL 干 THF 中的悬浮液中加入处于 42mL 干 THF 中的 15 (4g, 20.94mmol) 干溶液。在回流 2 小时后,将混合物冷却至室温,过滤以除去过量 Zn,蒸发,倒入水中并用 CH_2Cl_2 萃取。将有机相用水洗涤,经 MgSO_4 干燥。在除去溶剂后,将粗固体用温乙醇洗涤,以 80% 收率获得棕色固体化合物 16。 ^1H NMR(CDCl_3 , 400MHz) ppm 6.94(s, 2H) ppm 6.97(d, 2H, $J = 1.4\text{Hz}$) ppm 7.10(d, 2H, $J = 1.1\text{Hz}$)。

[0297] 实施例 4f:制备 (E)-1,2-双(4-十二烷基噻吩基)乙烯 (17)

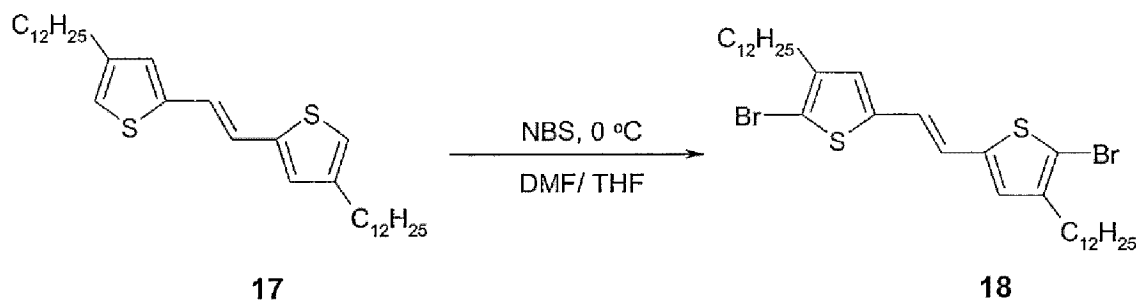
[0298]



[0299] 将 16 (1.1g, 3.14mmol) 和 $\text{NiCl}_2(\text{dppp})$ (0.17g, 0.31mmol) 的混合物在两颈圆底烧瓶中脱气。然后在该混合物中加入无水 THF (25mL)。将 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{MgBr}$ (在 THF 中 1M, 8mL, 8mmol) 滴加至反应混合物中并在 60°C 下加热过夜。用 2N 含水 HCl 将反应猝灭, 用 CH_2Cl_2 萃取并通过 C 盐过滤。将残余物通过柱层析法 (硅胶, 己烷/ CH_2Cl_2 , 4 : 1) 提纯, 并由己烷中重结晶, 以 38% 收率获得黄色固体化合物 17。 ^1H NMR ($\text{DCM}-d_2$, 400MHz) ppm 0.88 (t, 6H, $J = 6.8\text{Hz}$) ppm 1.29 (m, 36H) ppm 1.60 (td, 4H, $J = 7.2\text{Hz}$, $J = 14.6\text{Hz}$) ppm 2.55 (m, 4H) ppm 6.78 (s, 2H) ppm 6.88 (s, 2H) ppm 6.96 (s, 2H)。

[0300] 实施例 4g : 制备 (E)-1,2-双[4-十二烷基-5-溴-2-噻吩基]乙烯 (18)

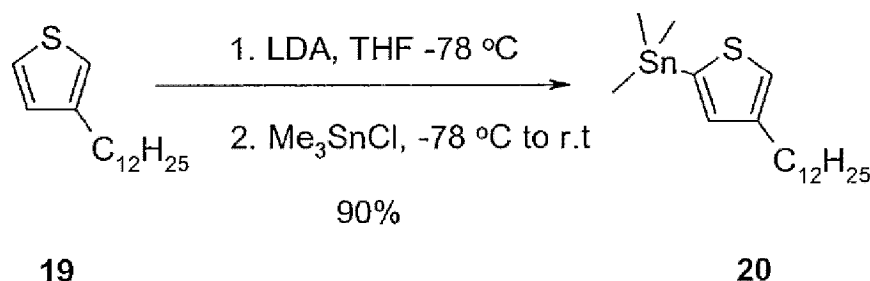
[0301]



[0302] 将 (E)-1,2-双(4-十二烷基噻吩基)乙烯 (17) (0.62g, 1.17mmol) 溶于 24/78mL 无水 DMF/THF 中并冷却至 0°C 。然后将溶于 15mL 无水 DMF 中的 NBS (0.46g, 2.57mmol) 滴加至该混合物中, 通过 TLC 监控反应。将反应用水猝灭, 并用二乙醚萃取。在用水洗涤后, 将有机相经 Na_2SO_4 干燥并浓缩。使用柱层析法 (硅胶, 己烷) 提纯, 以 93% 收率获得黄色固体化合物 18。 ^1H NMR ($\text{DCM}-d_2$, 400MHz) ppm 0.88 (t, 6H, $J = 6.8\text{Hz}$) ppm 1.29 (m, 36H) ppm 1.57 (dd, 4H, $J = 7.3\text{Hz}$, $J = 14.6\text{Hz}$) ppm 2.51 (m, 4H) ppm 6.75 (s, 2H) ppm 6.79 (s, 2H)。

[0303] 实施例 4h : 制备 2-(三甲基甲锡烷基)-4-十二烷基噻吩 (20)

[0304]

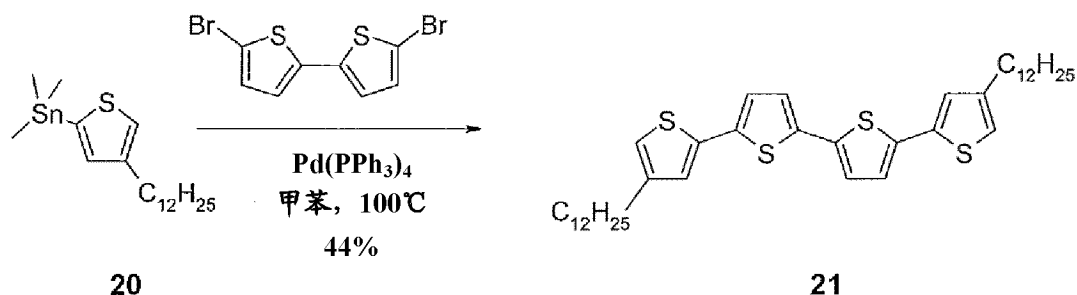


[0305] 在 -78°C 下向处于 THF 中的 3-十二烷基噻吩 (19) (2g, 7.92mmol) 搅拌脱气均相溶液中滴加 LDA (4.75mL, 9.51mmol)。将该混合物在 -78°C 下搅拌 1 小时, 然后加入溶于 9.5mL THF 中的三甲基甲锡烷基氯, 并将溶液温热至室温。在室温下连续搅拌 2 小时。将混合物用饱和 NaHCO_3 洗涤并用二乙醚萃取。分离有机层并经无水硫酸钠干燥并在减压下浓缩, 以

90%收率获得需产物 20。¹H-NMR(CD₂Cl₂, 400MHz) σ 7.19(s, 1H), 7.02(s, 1H), 2.63(t, 2H), 1.62(m, 2H), 1.2-1.4(m, 18H), 0.88(t, 3H), 0.34(s, 9H)。

[0306] 实施例 4i: 制备 4,4'''-双十二烷基-2,2':5',2'':5'',2'''-四噻吩 (21)

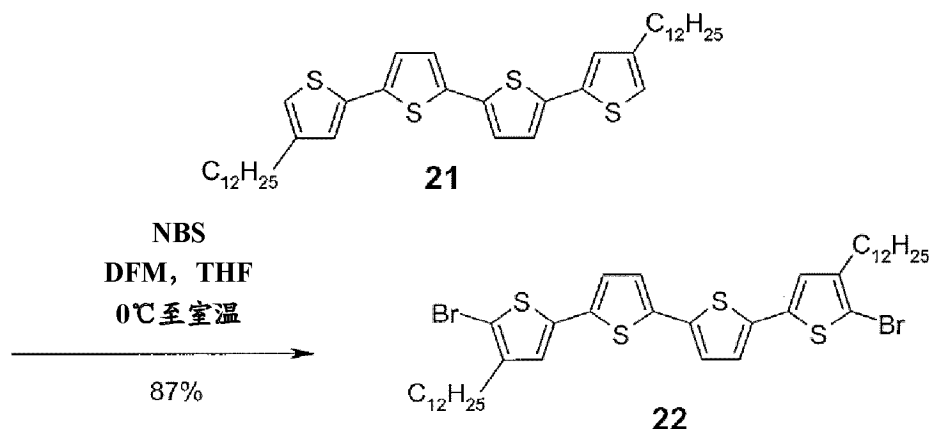
[0307]



[0308] 将 5,5'-二溴-2,2'-并噻吩和 4-十二烷基-3-(三甲基甲锡烷基)噻吩 (20) 在 100ml 两颈圆底烧瓶中脱气。将 10ml 无水甲苯加入反应混合物中并在 100°C 下回流。冷却后,使用 DCM 萃取反应混合物,用水、盐水洗涤,经无水硫酸钠干燥并在减压下浓缩。通过柱层析法使用己烷作为洗脱液将粗混合物提纯以得到作为橙色固体的所需产物 21。收率 44% (0.4852g)。¹H-NMR(CD₂Cl₂, 400MHz) σ 7.06(s, 2H), 6.86(s, 2H), 7.08-7.11(m, 4H), 2.60(t, 4H), 1.65(m, 4H), 1.2-1.4(m, 36H), 0.89(t, 6H)。

[0309] 实施例 4j: 制备 5,5'''-二溴-4,4'''-双十二烷基-2,2':5',2'':5'',2'''-四噻吩 (22)

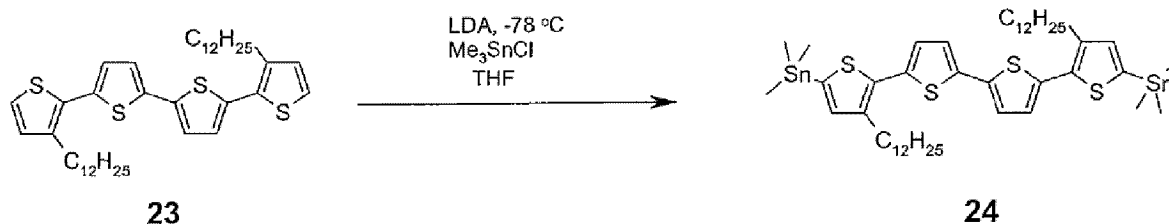
[0310]



[0311] 在 0°C 下向处于 DMF/THF 混合物中的 12 的冷却溶液中加入溶于 5ml DMF 中的 NBS。将反应混合物在室温下搅拌过夜。然后将反应混合物倒入水中,用 DCM 萃取,用盐水洗涤并经无水硫酸钠干燥,以 87% 收率获得所需产物 22 (0.524g)。¹H-NMR(CD₂Cl₂, 400MHz) σ 7.09(d, 2H), 7.03(d, 2H), 6.92(s, 2H), 2.55(t, 4H), 1.55-1.65(4H, m), 1.2-1.4(m, 36H), 0.88(t, 6H)。

[0312] 实施例 4k: 制备 5,5'''-双(三甲基甲锡烷基)-3,3'''-双十二烷基-2,2':5',2'':5'',2'''-四噻吩 (24)

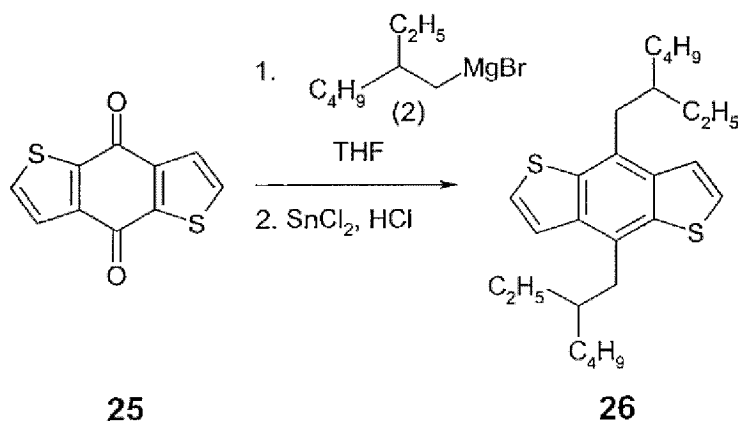
[0313]



[0314] 在 -78°C 下向处于 THF 中的四噻吩 (23) (Ong, B. S. ;Wu, Y. ;Liu, P. ;Gardner, S. , J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 3378) 均匀脱气溶液中滴加 LDA。将该混合物在 -78°C 下搅拌 1 小时, 然后加入溶于 2ml THF 中的 Me_3SnCl , 并将溶液温热至室温。连续搅拌 2 小时。将反应混合物倒入饱和 NH_4Cl 溶液中, 然后用 DCM 萃取, 用水、盐水洗涤, 经无水硫酸钠干燥并在减压下浓缩以得到作为深棕色液体的所需产物 24。收率: 93.8% (610mg)。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz) δ 7.13 (d, 2H), 7.03 (m, 4H), 2.80 (t, 4H), 1.66 (m, 4H), 1.2-1.4 (m, 36H), 0.87 (t, 6H), 0.38 (s, 18H)。

[0315] 实施例 41: 制备 4,8-双(2-乙基己基)苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩 (26)

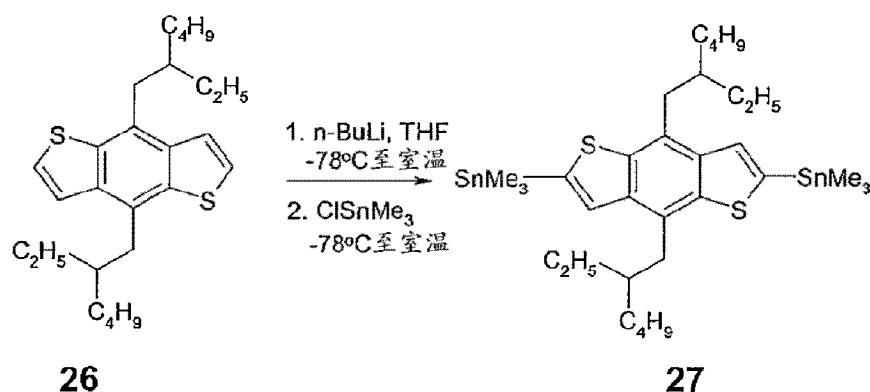
[0316]



[0317] 向处于 100mL THF 中的苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩-4,8-二酮 (25) (Beimling, P. ;Kobmehl, G. , Chem. Ber. 1986, 119, 3198) (4.9g, 22.2mmol) 悬浮液中加入 2-乙基己基溴化镁 (111mL, 在二乙醚中 1M)。然后将该混合物在 60°C 下加热 24 小时, 冷却至室温, 其后加入处于 190mL 10% HCl 中的 SnCl_2 (13.47g, 71.04mmol)。将该混合物在 60°C 下加热 24 小时, 在减压下除去 THF。将残余物溶于醚中, 用水、饱和 NaHCO_3 、盐水和水洗涤。有机层经 MgSO_4 干燥, 然后浓缩。用己烷柱层析得到 1.2g (13%) 所需产物 26。 $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) :ppm 7.46 (d, 2H, $J = 5.6\text{Hz}$), 7.42 (d, 2H, $J = 5.6\text{Hz}$), 3.18-3.06 (m, 4H), 1.97 (hep, 2H, $J = 6.4\text{Hz}$), 1.43-1.18 (m, 16H), 0.91-0.81 (m, 12H)。

[0318] 实施例 4m: 制备 2,6-(三甲基甲锡烷基)-4,8-双(2-乙基己基)苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩 (27)

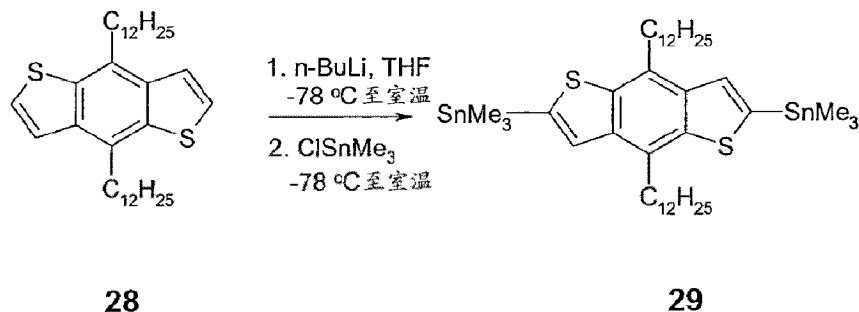
[0319]



[0320] 将苯并二噻吩 26 (1.93mmol, 0.8g) 溶于无水 THF (10mL) 中并在氮气下冷却至 -78°C 。然后滴加正丁基锂 (4.05mmol, 2.5mL)。将所得溶液在 -78°C 下连续搅拌 3 小时, 并在室温下搅拌 1 小时。然后在滴加处于无水 THF (5mL) 中的三甲基氯化锡 (4.05mmol, 0.8g) 之前, 将该混合物冷却至 -78°C 。在加入以后, 使所述混合物缓慢温热至室温并在室温下再搅拌 20 小时。将反应混合物倒入饱和 NH_4Cl 溶液 (30mL) 中, 将水层用二乙醚萃取。合并的有机相用水洗涤, 经 Na_2SO_4 干燥并在减压下浓缩, 以 94% 的收率获得在长时真空干燥下变为固体的化合物 27。 $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CD_2Cl_2 ,) : ppm 7.53 (s, 2H), 3.21–3.08 (m, 4H), 1.93 (hep, 2H, $J = 6.4\text{Hz}$), 1.44–1.2 (m, 16H), 0.93–0.82 (m, 12H), 0.44 (s, 18H)。HPLC ($\text{CHCl}_3 : \text{MeOH}$ 99 : 1) : 98.6%。

[0321] 实施例 4n : 制备 2,6-(三甲基甲锡烷基)-4,8-双十二烷基苯并 [1,2-b : 4,5-b'] 二噻吩 (20)

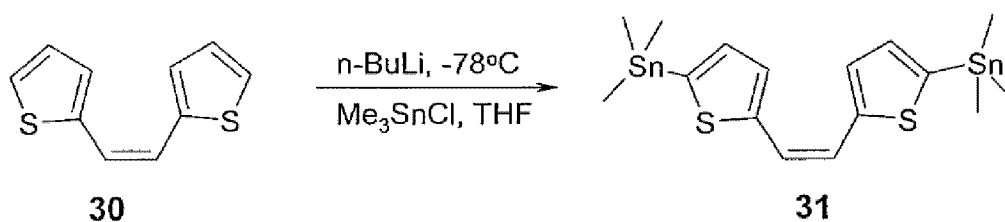
[0322]



[0323] 将化合物 28 (1.9mmol, 1.0g) 溶于无水 THF (20mL) 中并在氮气下冷却至 -78°C 。然后滴加正丁基锂 (4.05mmol, 2.5mL)。将所得溶液在 -78°C 下连续搅拌 3 小时, 并在室温下搅拌 1 小时。然后在滴加处于无水 THF (5mL) 中的三甲基氯化锡 (4.05mmol, 0.8g) 之前将该混合物冷却至 -78°C 。在加入以后, 使混合物缓慢温热至室温并在室温下再搅拌 20 小时。将反应混合物倒入饱和 NH_4Cl 溶液 (30mL) 中, 将水层用二乙醚萃取。合并的有机相用水洗涤, 经 Na_2SO_4 干燥并在减压下浓缩以获得化合物 29 (1.44g, 89% 收率)。 $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3 ,) : ppm 7.49 (s, 2H), 3.20 (t, 4H, $J = 8\text{Hz}$), 1.81 (quin, 4H, $J = 8\text{Hz}$), 1.47 (quin, 4H, $J = 8\text{Hz}$), 1.37 (quin, 4H, $J = 8\text{Hz}$), 1.26 (bs, 28H), 0.88 (t, 6H, $J = 8\text{Hz}$), 0.45 (s, 18H)。

[0324] 实施例 4o : 制备 (Z)-5,5'-双(三甲基甲锡烷基)-[1,2-双(2'-噻吩基)乙烯基] (31)

[0325]

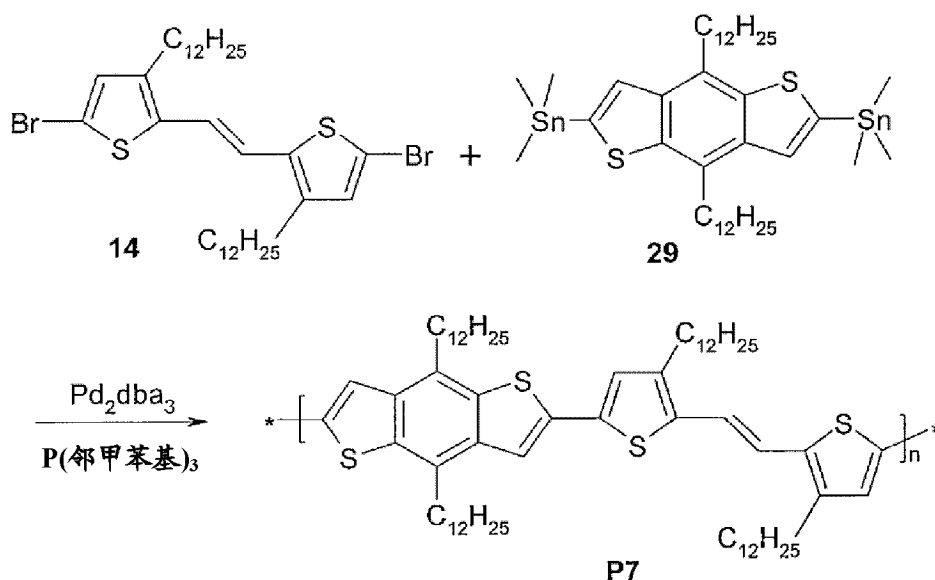


[0326] 将顺-TVT 30 (0.52mmol, 0.1g) 溶于无水 THF (8.4mL) 中并在氮气下冷却至 -78°C 。然后滴加正丁基锂 (1.09mmol, 0.68mL)。使所得溶液经 30 分钟温热至室温并在该温度下搅拌 3 小时。然后在滴加处于无水 THF (5mL) 中的三甲基氯化锡 (1.09mmol, 0.22g) 之前, 将所述混合物冷却至 -78°C 。在加入以后, 使混合物经 4 小时温热至室温并在室温下再搅拌 20 小时。将反应混合物倒入饱和 NH_4Cl 溶液 (100mL) 中, 用二乙醚萃取水层。合并的有机相用水洗涤, 经 Na_2SO_4 干燥并在减压下浓缩。将粗固体由乙醇中重结晶, 以 43% 收率获得所需化合物 31。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz) ppm 0.37 (s, 18H) ppm 7.09 (d, 4H, $J = 4.8\text{Hz}$) ppm 7.13 (d, 2H, $J = 3.4\text{Hz}$)。

[0327] 实施例 5: 聚合物的合成

[0328] 实施例 5A: 聚合物 P7

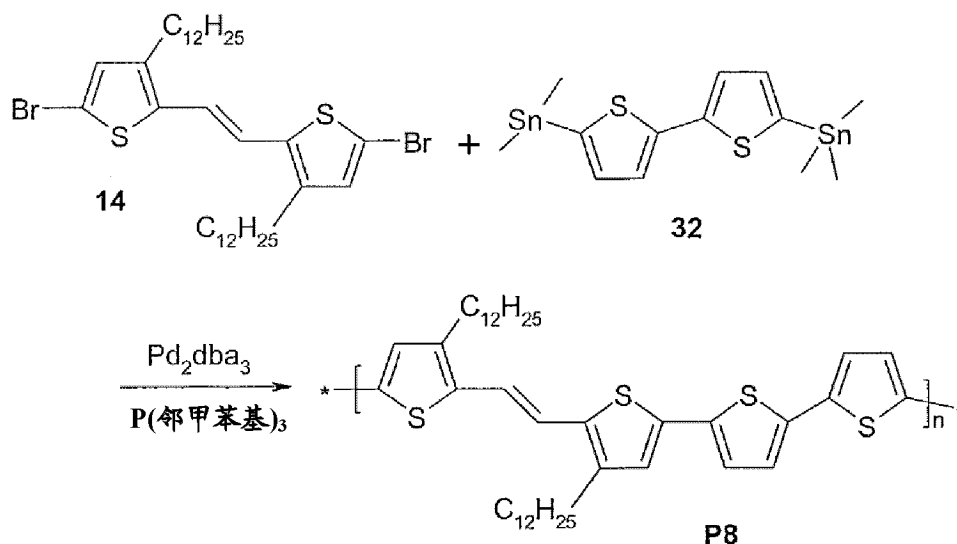
[0329]



[0330] 将等摩尔量的单体 14 (0.23mmol, 158mg) 和单体 29 (0.23mmol, 200mg) 溶于无水氯苯 (7.7mL) 中, 其后在 N_2 下加入 Pd_2dba_3 (0.007mmol, 6mg) 和三(邻甲苯基)膦 (0.014mmol, 4mg)。将所得混合物在 N_2 下回流 2 天。加入 2-溴噻吩和 2-三丁基甲锡烷基噻吩作为封端剂, 其中首先加入 2-溴噻吩, 其后加入 2-三丁基甲锡烷基噻吩。在冷却至室温后, 将反应混合物在甲醇 (300mL) 中沉淀并在室温下搅拌 2 小时。将聚合物 P7 过滤, 用甲醇洗涤并在丙酮中索格利特萃取 24 小时。将聚合物 P7 再溶于甲苯中并由甲醇中沉淀, 过滤, 用甲醇洗涤并干燥。 $M_n = 1.3 \times 10^4$, $M_w = 8.6 \times 10^4$, $\text{PDI} = 6.4$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (1,1,2,2-四氯乙烷- d_2 , 400MHz) ppm 0.94 (m, 12H) ppm 1.33 (宽峰, 72H) ppm 1.78 (m, 4H) ppm 1.94 (m, 4H) ppm 2.78 (m, 4H) ppm 3.22 (m, 4H) ppm 7.11 (m, 2H) ppm 7.19 (m, 2H) ppm 7.54 (m, 2H)。分析值 (计算值): C, 77.27 (77.65); H, 9.86 (10.16)。

[0331] 实施例 5B: 聚合物 P8

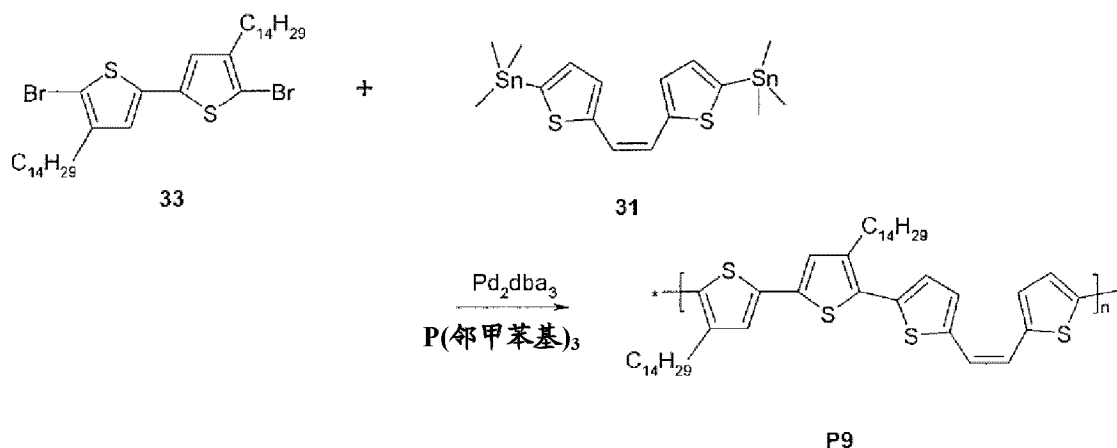
[0332]



[0333] 将等摩尔量的化合物 14 (0.29mmol, 200mg) 和 5,5'-二甲锡烷基 [2,2'] 并噻吩 (32) (0.29mmol, 143mg) 溶于无水氯苯 (20mL) 中, 其后在 N_2 下加入 Pd_2dba_3 (0.009mmol, 8mg) 和三 (邻甲苯基) 膦 (0.02mmol, 6mg)。将所得混合物在 N_2 下回流 2 天。加入 2-溴噻吩和 2-三丁基甲锡烷基噻吩作为封端剂, 其中首先加入 2-溴噻吩, 其后加入 2-三丁基甲锡烷基噻吩。在冷却至室温后, 将反应混合物在甲醇 (500mL) 中沉淀并在室温下搅拌 2 小时。将聚合物 P8 过滤, 用甲醇洗涤并在丙酮中索格利特萃取 24 小时。将聚合物 P8 再溶于甲苯中并由甲醇中沉淀, 过滤, 用甲醇洗涤并干燥。 $M_n = 9.7 \times 10^3$, $M_w = 5.7 \times 10^4$, $\text{PDI} = 5.9$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (1,1,2,2-四氯乙烷- d_2 , 400MHz) ppm 0.94 (m, 6H) ppm 1.34 (宽峰, 36H) ppm 1.73 (m, 4H) ppm 2.72 (m, 4H) ppm 7.01 (m, 4H) ppm 7.14 (m, 4H)。分析值 (计算值): C, 72.43 (72.99); H, 8.25 (8.46)。

[0334] 实施例 5C: 聚合物 P9

[0335]

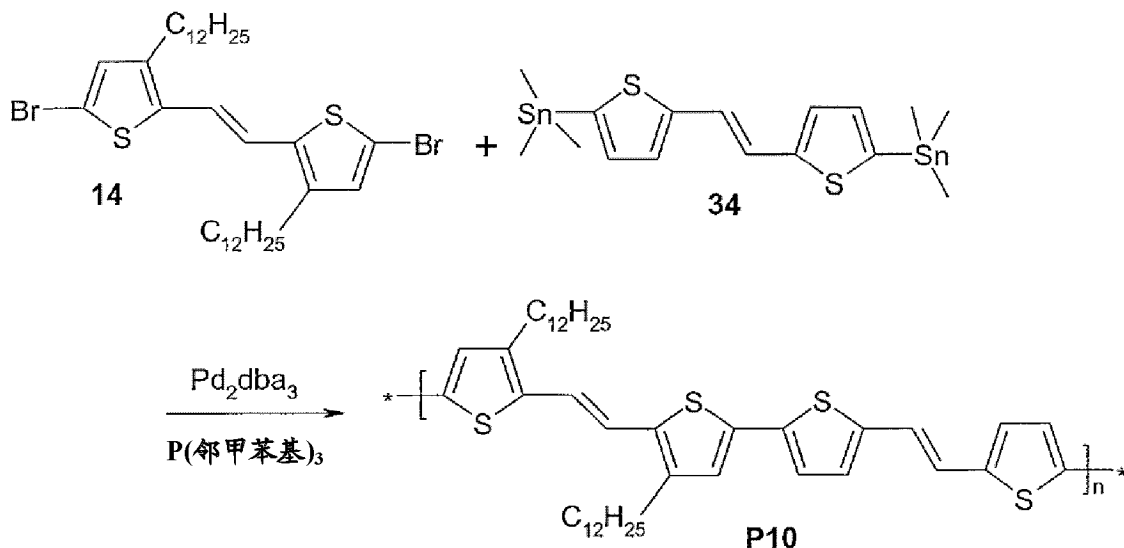


[0336] 将等摩尔量的 5,5'-二溴-4,4'-双十四烷基-2,2'-并噻吩 (33) (0.17mmol, 122mg) 和单体 31 (0.17mmol, 88mg) 溶于无水氯苯 (6.5mL) 中, 其后在 N_2 下加入 Pd_2dba_3 (0.005mmol, 4.7mg) 和三 (邻甲苯基) 膦 (0.01mmol, 3.5mg)。将所得混合物在 N_2 下回流 2 天。加入 2-溴噻吩和 2-三丁基甲锡烷基噻吩作为封端剂, 其中首先加入 2-溴噻吩, 其后加入 2-三丁基甲锡烷基噻吩。在冷却至室温后, 将反应混合物在甲醇 (300mL)

中沉淀并在室温下搅拌 2 小时。将聚合物 P9 过滤,用甲醇洗涤并在丙酮中索格利特萃取 24 小时。将聚合物 P9 再溶于 THF 中并由甲醇中再沉淀,过滤,用甲醇洗涤并干燥。 $M_n = 1.6 \times 10^4$, $M_w = 3.4 \times 10^4$, $PDI = 2.1$ 。 1H -NMR(1,1,2,2-四氯乙烷- d_2 , 400MHz) ppm 0.93(m, 6H) ppm 1.34(宽峰, 44H) ppm 1.76(m, 4H) ppm 2.84(m, 4H) ppm 7.07(m, 8H)。分析值(计算值): C, 74.67(73.94); H, 8.44(8.90)。

[0337] 实施例 5D: 聚合物 P10

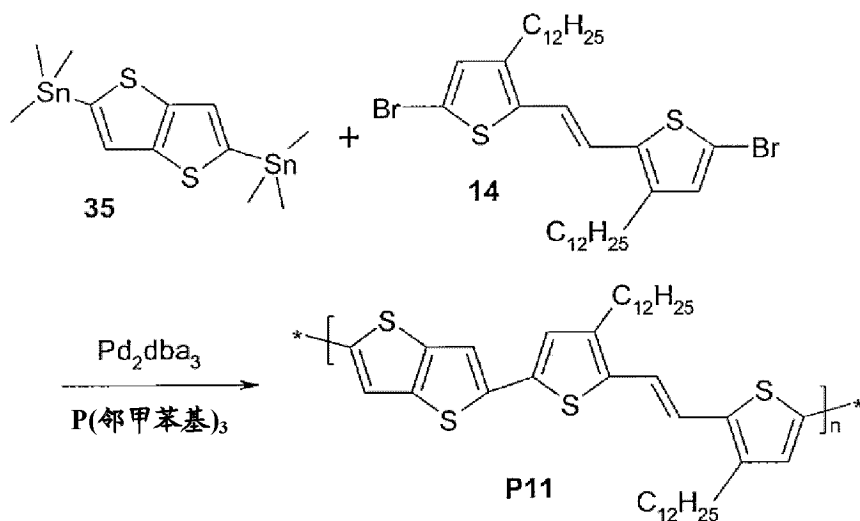
[0338]



[0339] 将等摩尔量的单体 14 (0.29mmol, 200mg) 和单体 34 (0.29mmol, 150mg) 溶于无水氯苯 (20mL) 中,其后在 N_2 下加入 Pd_2dba_3 (0.009mmol, 8mg) 和三(邻甲苯基)膦 (0.02mmol, 6mg)。将所得混合物在 N_2 下回流 2 天。加入 2-溴噻吩和 2-三丁基甲锡烷基噻吩作为封端剂,其中首先加入 2-溴噻吩,其后加入 2-三丁基甲锡烷基噻吩。在冷却至室温后,将反应混合物在甲醇 (500mL) 中沉淀并在室温下搅拌 2 小时。将聚合物 P10 过滤,用甲醇洗涤,在丙酮中索格利特萃取 24 小时并干燥。 $M_n = 1.1 \times 10^4$, $M_w = 3.0 \times 10^4$, $PDI = 2.8$ 。分析值(计算值): C, 73.18(73.94); H, 8.19(8.90)。

[0340] 实施例 5E: 聚合物 P11

[0341]

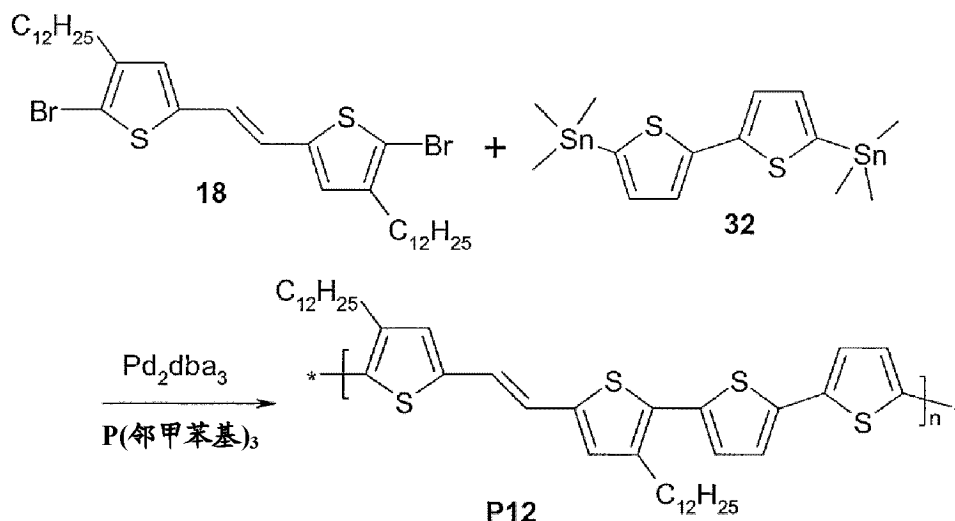


[0342] 将等摩尔量的 2,5-双(三甲基甲锡烷基)噻吩并[3,2-b]噻吩 (35)

(0.25mmol, 116mg) 和单体 14 (0.25mmol, 170mg) 溶于无水氯苯 (20mL) 中, 其后在 N_2 下加入 Pd_2dba_3 (0.008mmol, 7.3mg) 和三 (邻甲苯基) 膦 (0.02mmol, 6mg)。将所得混合物在 N_2 下回流 2 天。加入 2-溴噻吩和 2-三丁基甲锡烷基噻吩作为封端剂, 其中首先加入 2-溴噻吩, 其后加入 2-三丁基甲锡烷基噻吩。在冷却至室温后, 将反应混合物在甲醇 (500mL) 中沉淀并在室温下搅拌 2 小时。将聚合物 P11 过滤, 用甲醇洗涤, 在丙酮中索格利特萃取 24 小时并干燥。 $M_n = 8.3 \times 10^3$, $M_w = 4.3 \times 10^4$, $PDI = 5.2$ 。分析值 (计算值): C, 72.12 (72.23); H, 7.79 (8.49)。

[0343] 实施例 5F: 聚合物 P12

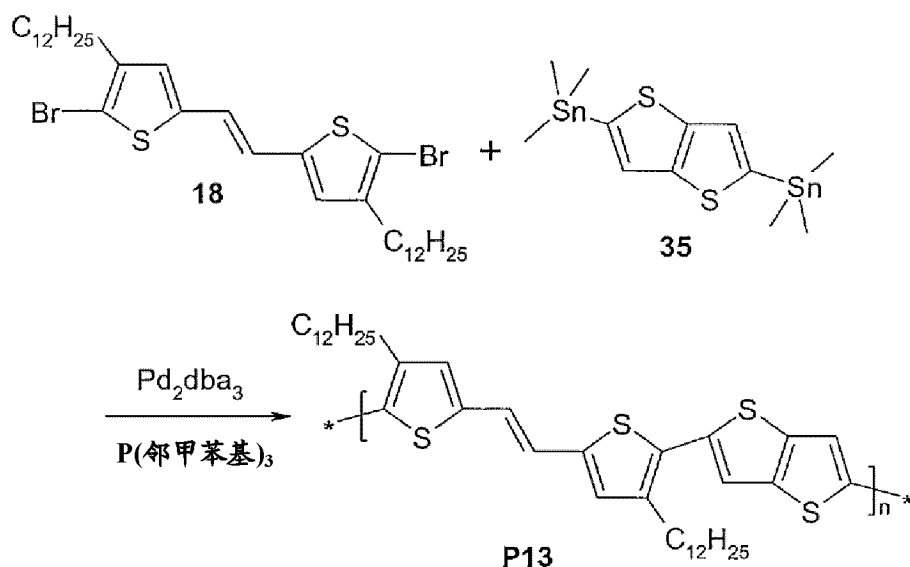
[0344]



[0345] 将等摩尔量的单体 18 (0.26mmol, 180mg) 和 5,5'-二甲锡烷基-[2,2'] 并噻吩 (32) (0.26mmol, 128mg) 溶于无水氯苯 (16mL) 中, 其后在 N_2 下加入 Pd_2dba_3 (0.008mmol, 7.3mg) 和三 (邻甲苯基) 膦 (0.02mmol, 6.1mg)。将所得混合物在 N_2 下回流 2 天。加入 2-溴噻吩和 2-三丁基甲锡烷基噻吩作为封端剂, 其中首先加入 2-溴噻吩, 其后加入 2-三丁基甲锡烷基噻吩。在冷却至室温后, 将反应混合物在甲醇 (500mL) 中沉淀并在室温下搅拌 2 小时。将聚合物 P12 过滤, 用甲醇洗涤并在丙酮中索格利特萃取 24 小时。将聚合物 P12 再溶于 THF 中并由甲醇中沉淀, 过滤, 用甲醇洗涤并干燥。 $M_n = 2.0 \times 10^4$, $M_w = 4.2 \times 10^4$, $PDI = 2.1$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (1,1,2,2-四氯乙烷- d_2 , 400MHz) ppm 0.95 (t, 6H, $J = 6.8\text{Hz}$) ppm 1.35 (宽峰, 36H) ppm 1.75 (m, 4H) ppm 2.82 (m, 4H) ppm 6.97 (d, 4H, $J = 6.9\text{Hz}$) ppm 7.12 (d, 2H, $J = 3.7\text{Hz}$) ppm 7.20 (d, 2H, $J = 3.6\text{Hz}$)。

[0346] 实施例 5G: 聚合物 P13

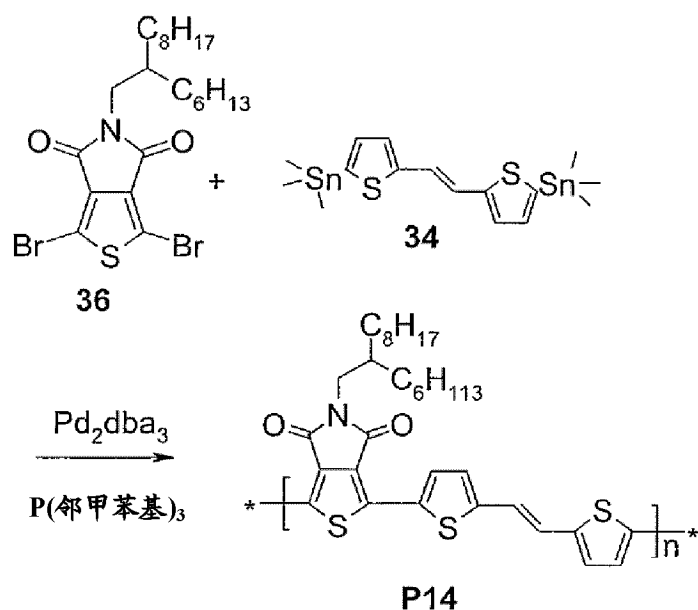
[0347]



[0348] 将等摩尔量的单体 18 (0.26mmol, 180mg) 和 2,5-双(三甲基甲锡烷基)噻吩并 [3,2-b] 噻吩 (35) (0.26mmol, 122mg) 溶于无水氯苯 (16mL) 中, 其后在 N_2 下加入 Pd_2dba_3 (0.008mmol, 7.3mg) 和三(邻甲苯基)膦 (0.02mmol, 6.1mg)。将所得混合物在 N_2 下回流 2 天。加入 2-溴噻吩和 2-三丁基甲锡烷基噻吩作为封端剂, 其中首先加入 2-溴噻吩, 其后加入 2-三丁基甲锡烷基噻吩。在冷却至室温后, 将反应混合物在甲醇 (500mL) 混合物中沉淀并在室温下搅拌 2 小时。将聚合物 P13 过滤, 用甲醇洗涤并在丙酮中索格利特萃取 24 小时。将聚合物 P13 再溶于氯苯中并由甲醇中沉淀, 过滤, 用甲醇洗涤并干燥。 $M_n = 8.0 \times 10^3$, $M_w = 1.3 \times 10^4$, $PDI = 1.6$ 。 ^1H-NMR (1,1,2,2-四氯乙烷- d_2 , 400MHz) ppm 0.95 (t, 6H, $J = 6.8Hz$) ppm 1.35 (宽峰, 36H) ppm 1.76 (m, 4H) ppm 2.85 (m, 4H) ppm 6.99 (d, 4H, $J = 4.2Hz$) ppm 7.33 (s, 2H)。分析值 (计算值): C, 72.32 (72.23); H, 7.92 (8.49)。

[0349] 实施例 5H: 聚合物 P14

[0350]

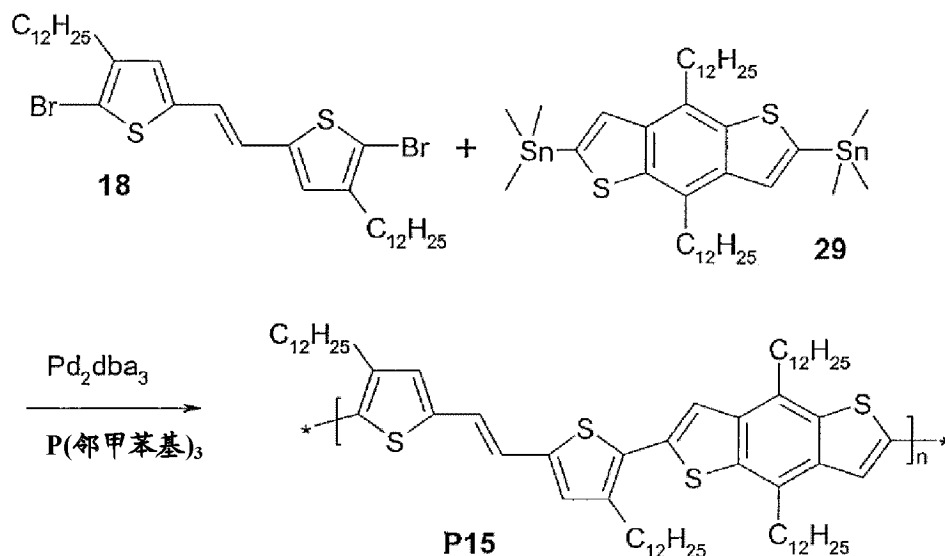


[0351] 将二溴噻吩酰亚胺 36 (0.20g, 0.37mmol)、单体 34 (0.19g, 0.37mmol)、 Pd_2dba_3 (0.010g, 0.011mmol) 和 $P(邻甲苯基)_3$ (0.007g, 0.022mmol) 加入圆底烧瓶中并脱气 3 次。其后加入氯苯 (12mL) 并将混合物在 $130^\circ C$ 下搅拌 2 天。加入 2-溴噻吩和 2-三丁基

甲锡烷基噻吩作为封端剂,其中首先加入 2- 溴噻吩,其后加入 2- 三丁基甲锡烷基噻吩。然后将反应溶液滴加至 400mL 甲醇中,过滤并用丙酮进行索格利特萃取。将在索格利特套管内回收的聚合物 P14 在 70℃下溶于甲苯中并再次由甲醇中沉淀。 $M_n = 9.54 \times 10^3 \text{g/mol}$, $D = 1.9$ 。元素分析(计算值):C,67.96(67.92);H,6.80(6.95)。

[0352] 实施例 5I:聚合物 P15

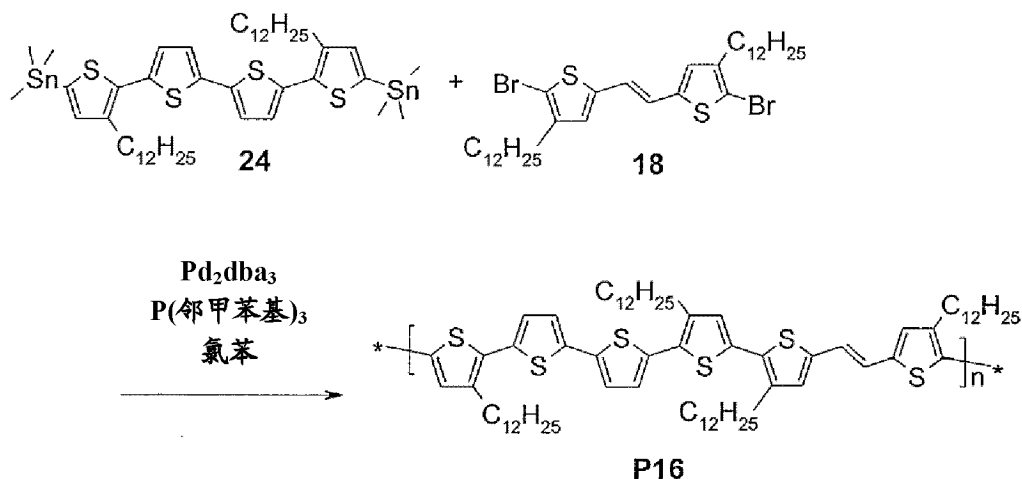
[0353]



[0354] 将等摩尔量的单体 18(0.22mmol,150mg) 和单体 29(0.22mmol,188mg) 溶于无水氯苯(7.4mL)中,其后在 N_2 下加入 Pd_2dba_3 (0.007mmol,6.4mg) 和三(邻甲苯基)膦(0.01mmol,3.1mg)。将所得混合物在 N_2 下回流 2 天。加入 2- 溴噻吩和 2- 三丁基甲锡烷基噻吩作为封端剂,其中首先加入 2- 溴噻吩,其后加入 2- 三丁基甲锡烷基噻吩。在冷却至室温后,将反应混合物在甲醇(300mL)中沉淀并在室温下搅拌 2 小时。将聚合物 P15 过滤,用甲醇洗涤并在丙酮中索格利特萃取 24 小时。将聚合物 P15 再溶于 THF 中并由甲醇中沉淀,过滤,用甲醇洗涤并干燥。 $M_n = 2.4 \times 10^3$, $M_w = 4.8 \times 10^3$, $PDI = 2.0$ 。 $^1H-NMR(1,1,2,2-四氯乙烷-d_2, 400MHz)$ ppm 0.93(m,12H) ppm 1.41(m,72H) ppm 1.78(m,4H) ppm 1.95(m,4H) ppm 2.92(m,4H) ppm 3.22(m,4H) ppm 7.02(m,4H) ppm 7.51(m,2H)。分析值(计算值):C,77.98(77.65);H,9.91(10.16)。

[0355] 实施例 5J:聚合物 P16

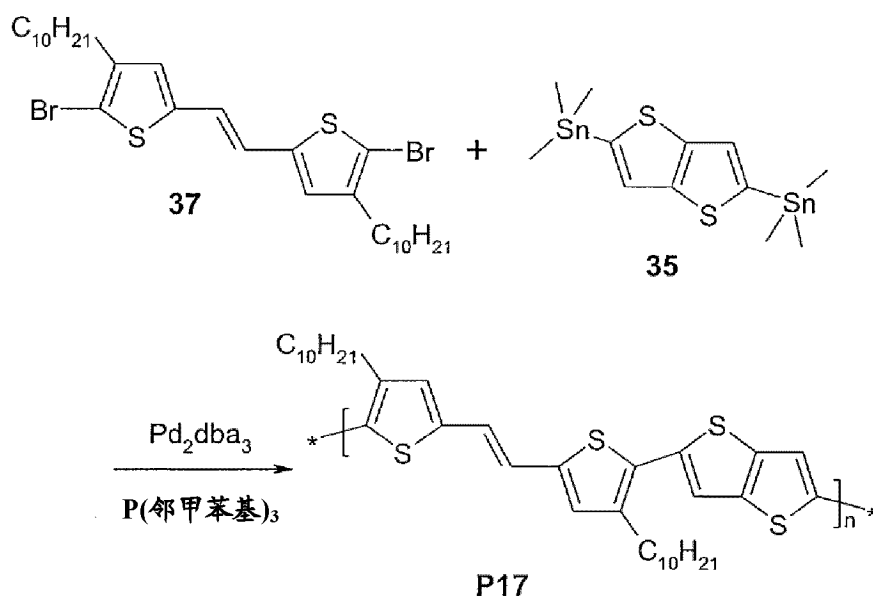
[0356]



[0357] 将等摩尔量的单体 24(0.15g,0.15mmol) 和单体 18(0.103g,0.15mmol) 与 Pd_2dba_3 (0.004g,0.0045mmol) 和 $\text{P}(\text{邻甲苯基})_3$ (0.0027g,0.009mmol) 一起在 50ml 两颈圆底烧瓶中脱气。然后在该混合物中加入无水氯苯(5.6ml)。将反应混合物在 130°C 下在氮气下回流 48 小时。加入 2-溴噻吩和 2-三丁基甲锡烷基噻吩作为封端剂,其中首先加入 2-溴噻吩,其后加入 2-三丁基甲锡烷基噻吩。将聚合物 P16 在甲醇中沉淀,过滤,在丙酮中索格利特萃取 24 小时,然后再溶于氯苯中并再次在甲醇中再沉淀。 $M_n:1.5 \times 10^4$, $\text{PDI}:1.83$ 。分析值(计算值):C%:74.79(74.56)H%:9.18(9.30)。 $^1\text{H-NMR}(\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4, 400\text{MHz})$ 7.18(br s, 2H) 7.09(br s, 2H) 7.01(br s, 2H) 6.93(br s, 2H) 6.91(brs, 2H) 2.79(t, 8H) 1.2-1.5(m, 80H) 0.88(t, 12H)。

[0358] 实施例 5K:聚合物 P17

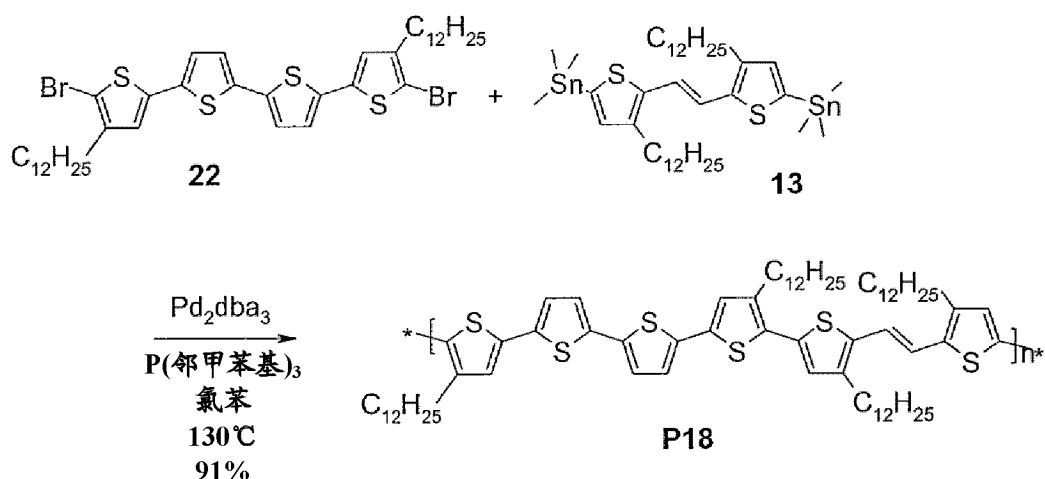
[0359]



[0360] 将单体 37(0.20g,0.32mmol)、2,5-双(三甲基甲锡烷基)噻吩并[3,2-b]噻吩 35(0.15g,0.32mmol)、 Pd_2dba_3 (0.009g,0.010mmol) 和 $\text{P}(\text{邻甲苯基})_3$ (0.006g,0.019mmol) 加入两颈圆底烧瓶中并脱气 3 次。在加入氯苯(16mL)以后,将混合物在 130°C 下搅拌 36 小时。加入 2-溴噻吩和 2-三丁基甲锡烷基噻吩作为封端剂,其中首先加入 2-溴噻吩,其后加入 2-三丁基甲锡烷基噻吩。将反应混合物冷却至室温。然后将反应溶液滴加至 400mL 甲醇中,过滤,然后用丙酮进行索格利特萃取。将在索格利特套管内回收的聚合物 17 在 70°C 下再溶于氯苯中并在甲醇中再沉淀。 $M_n = 1.03 \times 10^4 \text{g/mol}$, $D = 1.7$ 。元素分析(计算值):C, 70.86(71.00);H, 7.46(7.94)。

[0361] 实施例 5L:聚合物 P18

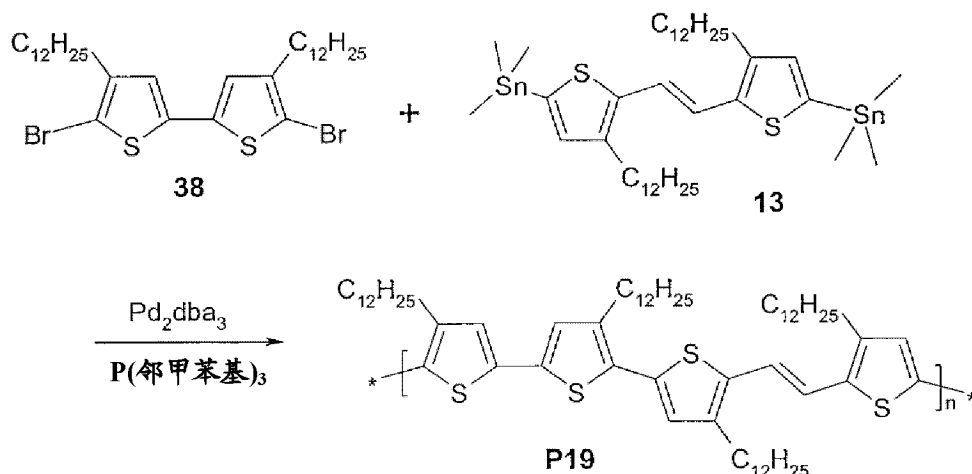
[0362]



[0363] 将等摩尔量的单体 22 (0.5g, 0.606mmol)、单体 13 (0.518g, 0.606mmol)、 Pd_2dba_3 (0.0167g, 0.018mmol) 和 P(邻甲苯基)_3 (0.011g, 0.036mmol) 在 50ml schlenk 管中脱气。然后加入 6ml 氯苯, 将混合物在 130°C 下回流 2 天。加入 2-溴噻吩和 2-三丁基甲锡烷基噻吩作为封端剂, 其中首先加入 2-溴噻吩, 其后加入 2-三丁基甲锡烷基噻吩。将粗聚合物在甲醇中沉淀, 过滤。在过滤后, 使聚合物 P18 在 85°C 下在丙酮中索格利特萃取, 然后将聚合物 18 再溶于氯苯中, 在甲醇中再沉淀并干燥。Mn : 2.7×10^4 , PDI : 4.4。分析值 (计算值) : C% : 74.56 (74.56) ; H% : 9.30 (9.17)。 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$, 400MHz) 7.14 (br s, 4H) 7.08 (br s, 2H) 7.05 (br s, 2H) 6.98 (br s, 2H) 2.85 (t, 4H) 2.75 (t, 4H) 1.75 (m, 8H) 1.3-1.5 (m, 72H) 0.95 (m, 12H)。

[0364] 实施例 5M : 聚合物 P19

[0365]

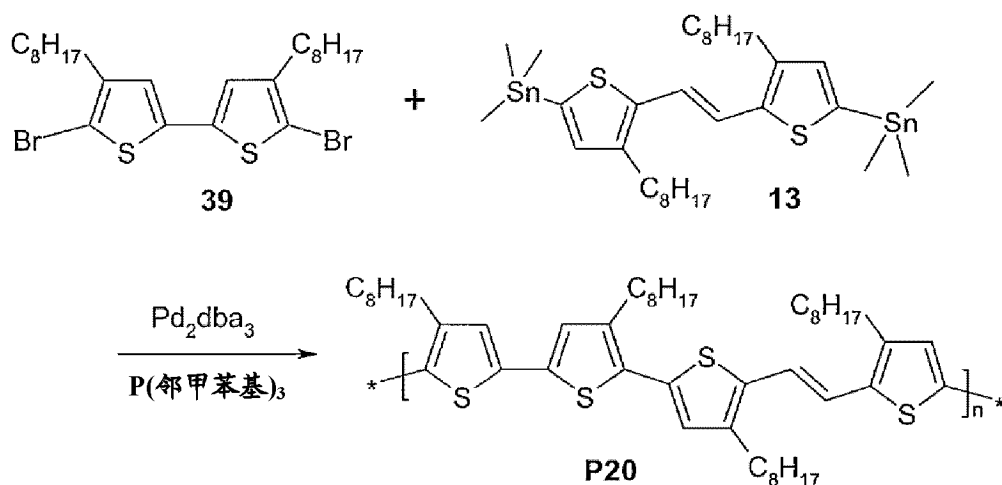


[0366] 将等摩尔量的 5,5'-二溴-4,4'-双十二烷基-2,2'-并噻吩 (38) (0.15mmol, 100mg) 和单体 13 (0.15mmol, 128mg) 溶于无水氯苯 (2mL) 中, 其后在 N_2 下加入 Pd_2dba_3 (0.005mmol, 4.6mg) 和三(邻甲苯基)膦 (0.01mmol, 3.1mg)。将所得混合物在 N_2 下回流 2 天。加入 2-溴噻吩和 2-三丁基甲锡烷基噻吩作为封端剂, 其中首先加入 2-溴噻吩, 其后加入 2-三丁基甲锡烷基噻吩。在冷却至室温后, 将反应混合物在甲醇 (300mL) 混合物中沉淀并在室温下搅拌 2 小时。将聚合物 P19 过滤, 用甲醇洗涤并在丙酮中索格利特萃取 24 小时。将聚合物 P19 再溶于 THF 中并由甲醇中沉淀, 过滤, 用甲醇洗涤并干燥。Mn = 1.3×10^4 , Mw = 2.2×10^4 , PDI = 1.7。 $^1\text{H-NMR}$ (1,1,2,2-四氯乙烷- d_2 , 400MHz) ppm 0.94 (m,

12H) ppm 1.34 (宽峰, 72H) ppm 1.75 (m, 8H) ppm 2.74 (m, 4H) ppm 2.84 (m, 4H) ppm 6.97 (s, 2H) ppm 7.05 (d, 4H, $J = 6.8\text{Hz}$)。分析值 (计算值): C, 76.67 (77.13); H, 9.72 (10.40)。

[0367] 实施例 5N: 聚合物 P20

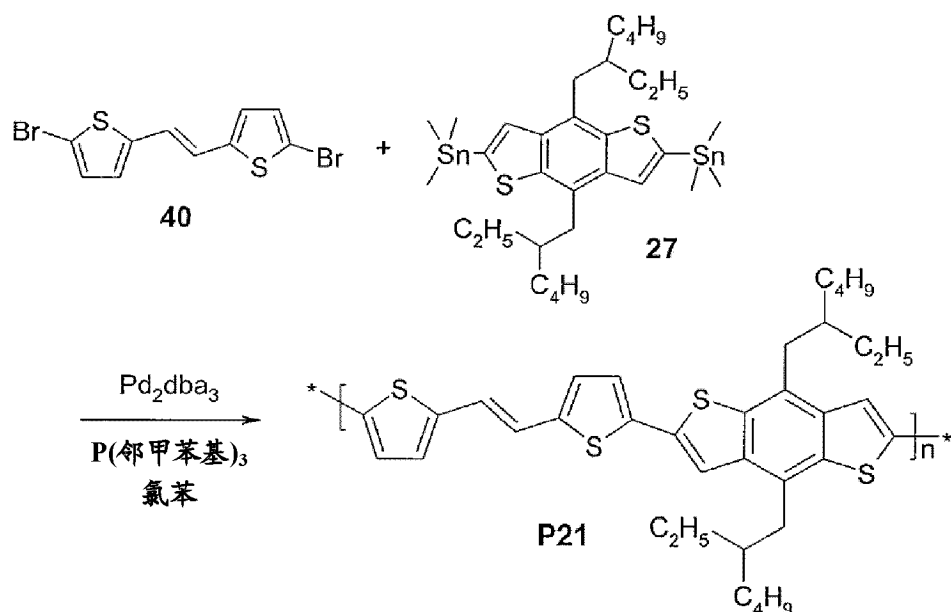
[0368]



[0369] 将等摩尔量的 5,5'-二溴-4,4'-二辛基-2,2'-并噻吩 (39) (0.28mmol, 153.6mg) 和单体 13 (0.28mmol, 208.1mg) 溶于无水氯苯 (5.2mL) 中, 其后在 N_2 下加入 Pd_2dba_3 (0.0084mmol, 7.7mg) 和三 (邻甲苯基) 膦 (0.0168mmol, 5.1mg)。将所得混合物在 N_2 下回流 2 天。加入 2-溴噻吩和 2-三丁基甲锡烷基噻吩作为封端剂, 其中首先加入 2-溴噻吩, 其后加入 2-三丁基甲锡烷基噻吩。在冷却至室温后, 将反应混合物在甲醇 (300mL) 混合物中沉淀并在室温下搅拌 2 小时。将聚合物 P20 过滤, 用甲醇洗涤并在丙酮中索格利特萃取 24 小时。将聚合物 P20 再溶于 THF 中并由甲醇中沉淀, 过滤, 用甲醇洗涤并干燥。 $M_n = 6.4 \times 10^3$, $\text{PDI} = 1.55$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz) ppm 0.89 (m, 12H) ppm 1.31 (m, 40H) ppm 1.67 (m, 8H) ppm 2.73 (m, 8H) ppm 6.92 (m, 6H)。分析值 (计算值): C, 74.48 (74.75); H, 9.72 (9.28)。

[0370] 实施例 50: 聚合物 P21

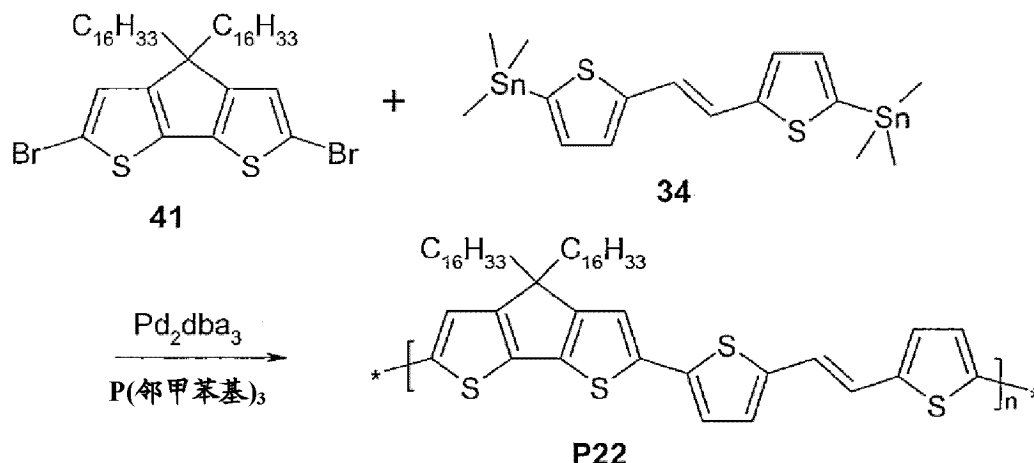
[0371]



[0372] 将等摩尔量的 40 (0.047g, 0.135mmol) 和 27 (0.1g, 0.135mmol) 与 Pd_2dba_3 (0.00782g, 0.0081mmol) 和 $\text{P}(\text{邻甲苯基})_3$ (0.00493g, 0.0162mmol) 一起在 50ml schlenk 管中脱气。然后在该混合物中加入无水氯苯 (5ml)。将混合物在 130℃ 下在 N_2 下回流。加入 2-溴噻吩和 2-三丁基甲锡烷基噻吩作为封端剂, 其中首先加入 2-溴噻吩, 其后加入 2-三丁基甲锡烷基噻吩。将反应混合物在甲醇中沉淀, 将粗聚合物 P21 过滤, 在丙酮中索格利特萃取 24 小时并干燥。Mn : 1640, PDI : 1.5。分析值 (计算值) : C% : 71.76 (71.71) ; H% : 6.92 (7.02)。

[0373] 实施例 5P : 聚合物 P22

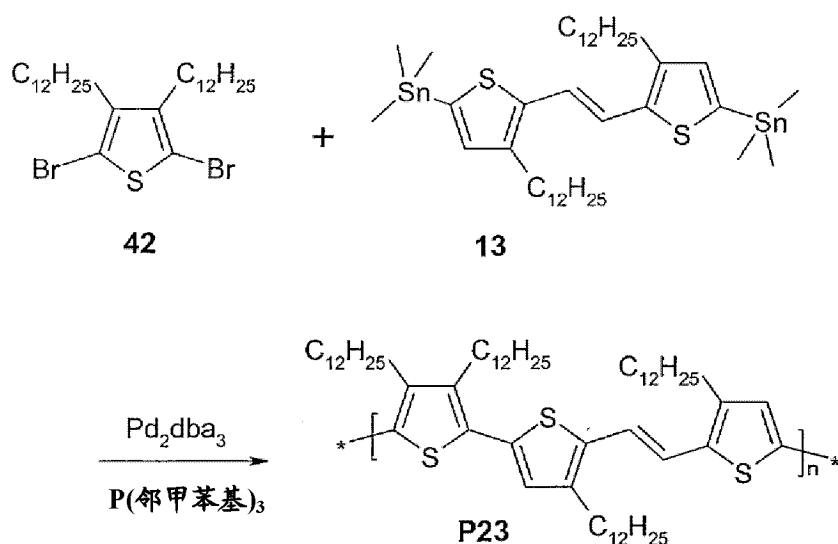
[0374]



[0375] 将等摩尔量的环戊二噻吩 41 (0.38mmol, 300mg) 和单体 34 (0.38mmol, 197mg) 溶于无水氯苯 (12.7mL) 中, 其后在 N_2 下加入 Pd_2dba_3 (0.011mmol, 10.4mg) 和 $\text{P}(\text{邻甲苯基})_3$ (0.02mmol, 6.9mg)。将所得混合物在 N_2 下回流 2 天。加入溴噻吩和 2-三丁基甲锡烷基噻吩作为封端剂, 其中首先加入 2-溴噻吩, 其后加入 2-三丁基甲锡烷基噻吩。在冷却至室温后, 将反应混合物在甲醇 (500mL) 混合物中沉淀并在室温下搅拌 2 小时。将聚合物 P22 过滤, 用甲醇洗涤并在丙酮中索格利特萃取 24 小时。将聚合物 P22 再溶于氯苯中并由甲醇中再沉淀, 过滤, 用甲醇洗涤并干燥。Mn = 3.6×10^4 , PDI = 2.5。 $^1\text{H-NMR}$ (1,1,2,2-四氯乙烷- d_2 , 400MHz) ppm 0.95 (t, 6H, J = 6.8Hz) ppm 1.24 (宽峰, 56H) ppm 1.93 (m, 4H) ppm 7.01 (s, 2H) ppm 7.12 (宽峰, 6H)。分析值 (计算值) : C, 75.16 (75.12) ; H, 8.59 (9.15)。

[0376] 实施例 5Q : 聚合物 P23

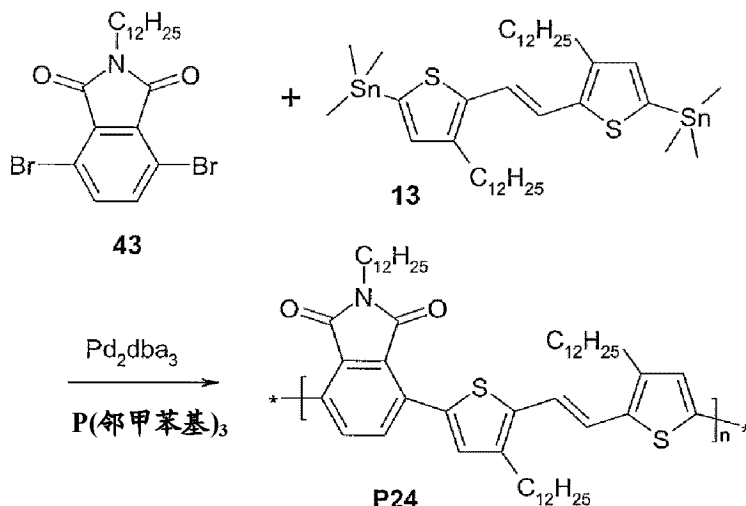
[0377]



[0378] 将等摩尔量的单体 42 (0.17mmol, 100mg) 和单体 13 (0.17mmol, 145mg) 溶于无水氯苯 (1mL) 中, 其后在 N_2 下加入 Pd_2dba_3 (0.005mmol, 4.6mg) 和三 (邻甲苯基) 膦 (0.01mmol, 3.1mg)。将所得混合物在 N_2 下回流 2 天。加入溴噻吩和 2-三丁基甲锡烷基噻吩作为封端剂, 其中首先加入 2-溴噻吩, 其后加入 2-三丁基甲锡烷基噻吩。在冷却至室温后, 将反应混合物在甲醇 (300mL) 混合物中沉淀并在室温下搅拌 2 小时。将聚合物 P23 过滤, 用甲醇洗涤并在丙酮中索格利特萃取 24 小时。将聚合物 P23 再溶于 THF 中并由甲醇中沉淀, 过滤, 用甲醇洗涤并干燥。 $M_n = 1.4 \times 10^4$, $\text{PDI} = 2.0$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (1,1,2,2-四氯乙烷- d_2 , 400MHz) ppm 0.93 (m, 12H) ppm 1.34 (m, 72H) ppm 1.71 (m, 8H) ppm 2.71 (m, 4H) ppm 2.83 (m, 4H) ppm 7.02 (m, 4H)。

[0379] 实施例 5R: 聚合物 P24

[0380]



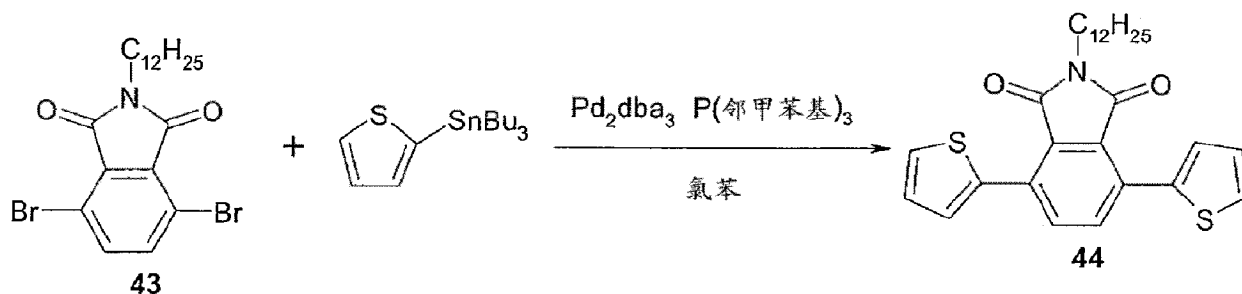
[0381] 将等摩尔量的单体 43 (0.24mmol, 114mg) 和单体 13 (0.24mmol, 205mg) 溶于无水氯苯 (4.8mL) 中, 其后在 N_2 下加入 Pd_2dba_3 (0.007mmol, 6.6mg) 和三 (邻甲苯基) 膦 (0.01mmol, 4.4mg)。将所得混合物在 N_2 下回流 2 天。加入溴噻吩和 2-三丁基甲锡烷基噻吩作为封端剂, 其中首先加入 2-溴噻吩, 其后加入 2-三丁基甲锡烷基噻吩。在冷却至室温后, 将反应混合物在甲醇 (300mL) 混合物中沉淀并在室温下搅拌 2 小时。将聚合物 P24 过滤, 用甲醇洗涤并在丙酮中索格利特萃取 24 小时。将聚合物 P24 再溶于 THF 中并由甲醇中

沉淀,过滤,用甲醇洗涤并干燥。 $M_n = 3.5 \times 10^4$, $PDI = 4.7$ 。 1H -NMR(1,1,2,2-四氯乙烷- d_2 , 400MHz) ppm 0.94(m,9H) ppm 1.35(m,54H) ppm 1.80(m,6H) ppm 2.83(t,4H, $J = 7.3$ Hz) ppm 3.76(m,2H) ppm 7.20(s,2H) ppm 7.76(s,2H) ppm 7.85(s,2H)。

[0382] 化合物 43 根据 Dierschke, F.; Jacob, J.; Muellen, K., Synth. Met. 2006, 156, 433 制备。

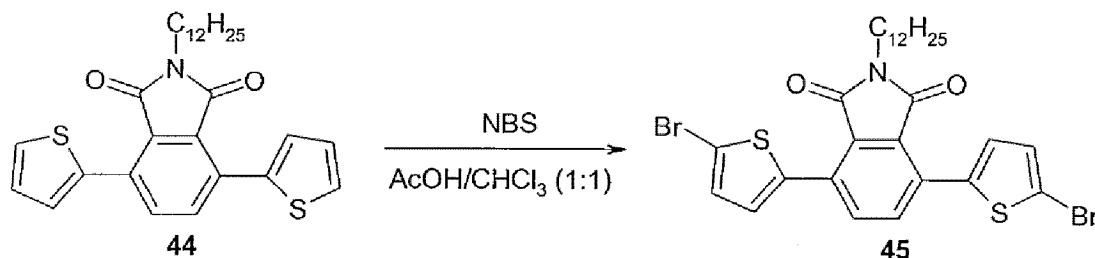
[0383] 实施例 5S: 聚合物 P25

[0384]



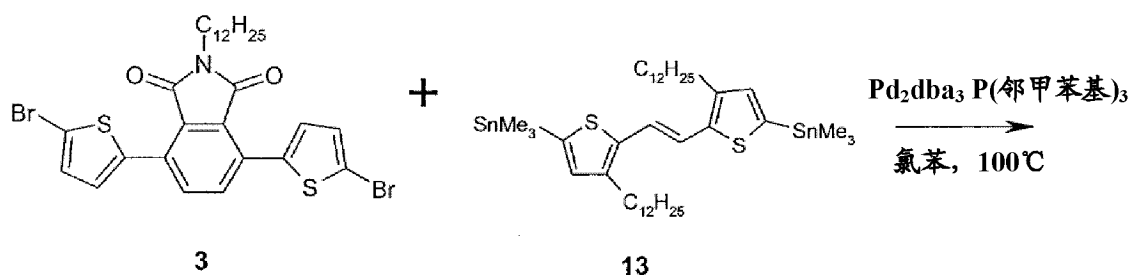
[0385] 将化合物 43 (2.78g, 5.87mmol)、2-(三丁基甲锡烷基)噻吩 (5.48g, 14.69mmol)、 $Pd_2(dba)_3$ (0.32g, 0.35mmol) 和三(邻甲苯基)膦 (0.21g, 0.7mmol) 加入圆底烧瓶中并脱气 3 次。将氯苯 (19.6mL) 注入圆底烧瓶中。将混合物在 130℃ 下搅拌过夜。用 H_2O (50mL) 将反应混合物猝灭并用 $CHCl_3$ (50mL $\times$ 3) 萃取。在用 H_2O 洗涤以后,有机相经 Na_2SO_4 干燥并在真空下浓缩。使用柱层析法用 3 重量% 三乙胺的己烷溶液作为洗脱液提纯,提供 2.71g (96%) 产物 44 (黄色固体)。 1H -NMR($CDCl_3$, 400MHz): 7.78 ~ 7.77(m, 4H), 7.48 ~ 7.47(m, 2H), 7.19 ~ 7.16(d, 2H), 3.68 ~ 3.64(t, 2H), 1.67 ~ 1.62(m, 2H), 1.30 ~ 1.24(m, 18H), 0.89 ~ 0.85(t, 3H)。

[0386]



[0387] 将化合物 44 (2.61g, 5.45mmol)、NBS (2.33g, 13.07mmol) 溶于 AcOH (54mL) 和 $CHCl_3$ (54mL) 中,然后在室温下搅拌过夜。将反应混合物用 H_2O (50mL) 猝灭并用 CH_2Cl_2 (50mL $\times$ 3) 萃取。在用 H_2O 洗涤后,有机相经 Na_2SO_4 干燥并在真空下浓缩。使用柱层析法用己烷作为洗脱液提纯,提供 3.12g (90%) 产物 45 (黄色固体)。 1H -NMR($CDCl_3$, 400MHz): 7.69(s, 2H), 7.52 ~ 7.51(d, 2H), 7.13 ~ 7.12(d, 2H), 3.68 ~ 3.64(t, 2H), 1.31 ~ 1.24(m, 20H), 0.89 ~ 0.86(t, 3H)。

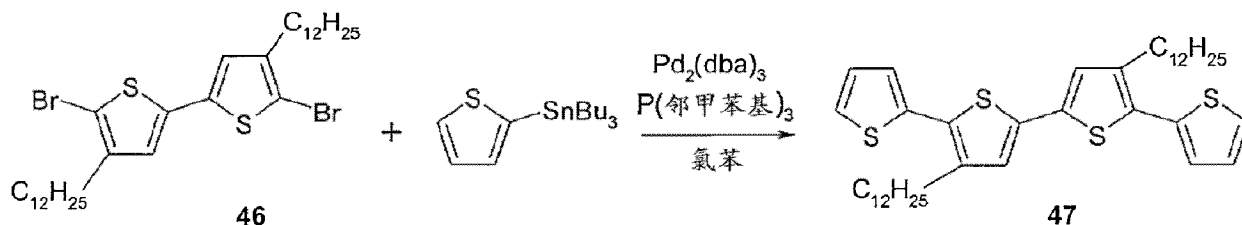
[0388]



[0389] 将单体 45(200mg, 0.31mmol)、单体 13(268mg, 0.31mmol)、 Pd_2dba_3 (8.6mg, 0.009mmol) 和三(邻甲苯基)膦(5.7mg, 0.019mmol) 加入 50ml schlenk 管中并脱气 3 次。然后在该混合物中加入无水氯苯(6.3ml)。将混合物在 100°C 下搅拌过夜。将聚合物 P25 在甲醇中沉淀, 过滤, 并在 85°C 下在丙酮中进行索格利特萃取。然后将聚合物 P25 溶于氯苯中并在甲醇中再沉淀。 $^1\text{H-NMR}$ (四氯乙烷- d_2 , 400MHz): 7.86(m, 4H), 7.29(m, 2H), 7.12 ~ 7.03(m, 4H), 3.75(m, 2H), 2.74(m, 4H), 1.75(m, 6H), 1.49 ~ 1.35(m, 54H), 0.95(m, 9H)。Mn: 8.2×10^3 , PDI: 1.48。

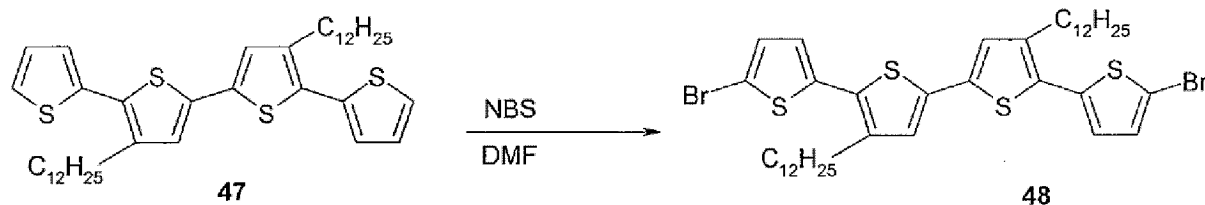
[0390] 实施例 5T: 聚合物 P26

[0391]



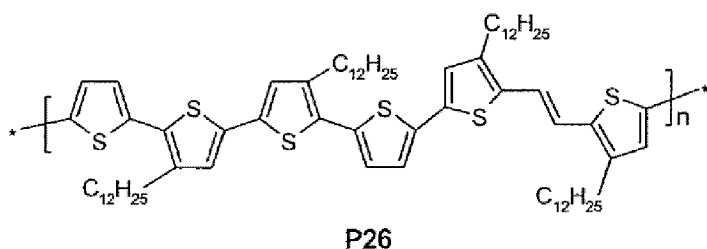
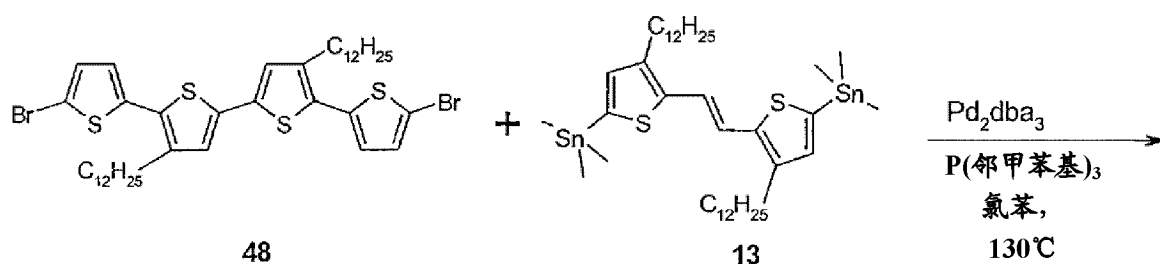
[0392] 将化合物 46(0.5g, 0.76mmol)、2-(三甲基甲锡烷基)噻吩(0.71g, 1.89mmol)、 Pd_2dba_3 (41.7mg, 0.046mmol) 和三(邻甲苯基)膦(27.7mg, 0.091mmol) 加入圆底烧瓶中并脱气 3 次。将氯苯(10ml) 加入圆底烧瓶中。将混合物在 130°C 下搅拌过夜。用 H_2O (20mL) 将反应混合物猝灭并用 CH_2Cl_2 (50mL $\times$ 3) 萃取。在用 H_2O 洗涤后, 有机相经 Na_2SO_4 干燥并在真空中浓缩。使用柱层析法用己烷作为洗脱液提纯, 提供 0.5g(99%) 黄色固体。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz): 7.31 ~ 7.30(d, 2H), 7.13 ~ 7.12(d, 2H), 7.08 ~ 7.06(t, 2H), 7.00(s, 2H), 2.74 ~ 2.70(t, 4H), 1.69 ~ 1.61(m, 4H), 1.39 ~ 1.26(m, 36H), 0.90 ~ 0.88(t, 6H)。

[0393]



[0394] 将化合物 47 (0.1g, 0.15mmol) 溶于 DMF (0.5ml) 中并冷却至 0℃。然后将溶于 0.5ml DMF 中的 NBS (0.053g, 0.30mmol) 经 12 分钟滴加至该混合物中, 通过 TLC 监控反应。将反应混合物在甲醇中沉淀, 过滤并干燥, 提供 0.1g (81%) 单体 48 (黄色固体)。¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz): 7.02 ~ 7.01 (d, 2H), 6.97 (s, 2H), 6.87 ~ 6.86 (d, 2H), 2.69 ~ 2.65 (t, 4H), 1.67 ~ 1.57 (m, 4H), 1.36 ~ 1.26 (m, 36H), 0.90 ~ 0.86 (t, 6H)。 (M⁺): 825.0; 实测值: 825.1。

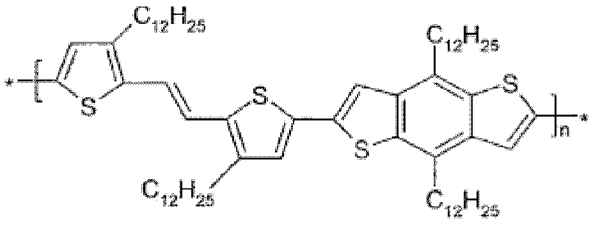
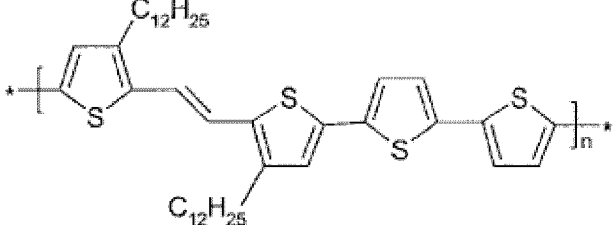
[0395]



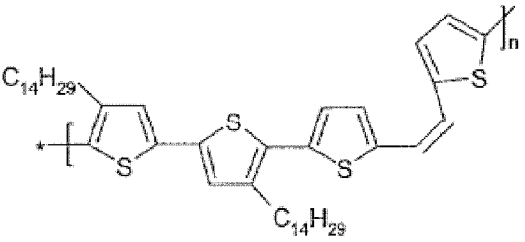
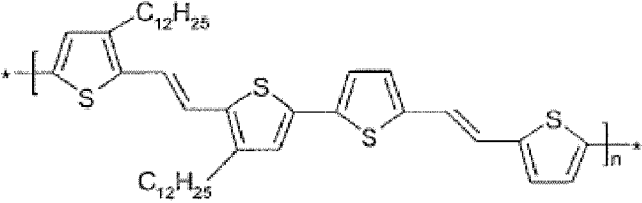
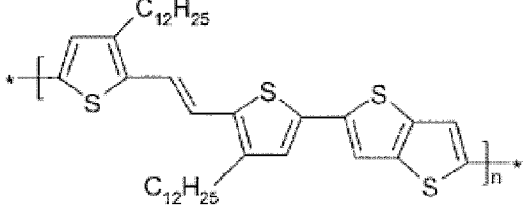
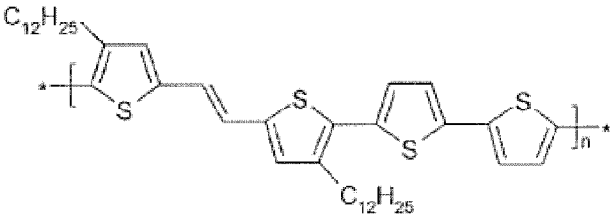
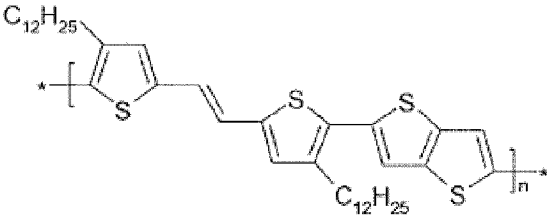
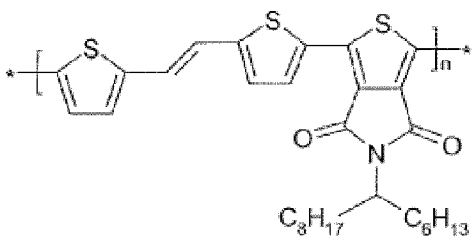
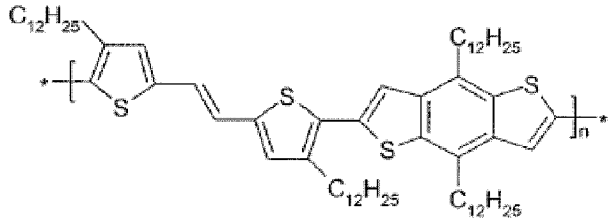
[0396] 将单体 48 (200mg, 0.24mmol)、单体 13 (207mg, 0.24mmol)、Pd₂dba₃ (7mg, 0.007mmol) 和三(邻甲苯基)膦 (4mg, 0.014mmol) 加入 50ml schlenk 管中并脱气 3 次。然后在混合物中加入无水氯苯 (8ml)。将反应混合物在 130℃ 下搅拌 3 天。将聚合物 P26 在甲醇中沉淀, 过滤, 并在 85℃ 下在丙酮中进行索格利特萃取。然后将聚合物 P26 溶于 THF 中并在甲醇中再沉淀。¹H-NMR (四氯乙烷-d₂, 400MHz): 7.16 ~ 6.96 (m, 8H), 6.22 (s, 1H), 5.77 (s, 1H), 2.78 ~ 2.67 (m, 8H), 1.69 ~ 1.56 (m, 8H), 1.36 ~ 1.27 (m, 72H), 0.89 ~ 0.87 (m, 12H)。Mn: 1.8 × 10⁴, PDI: 2.20。

[0397] 表 3

[0398]

名称	结构
P7	
P8	

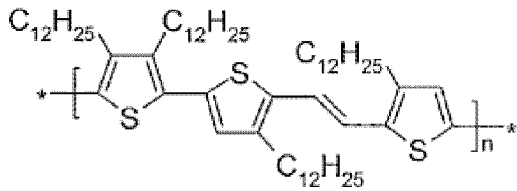
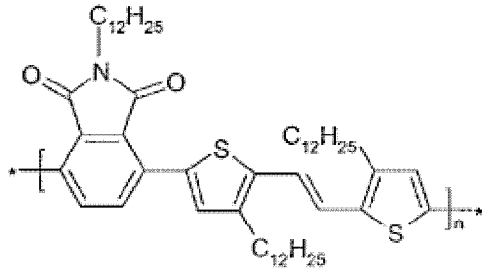
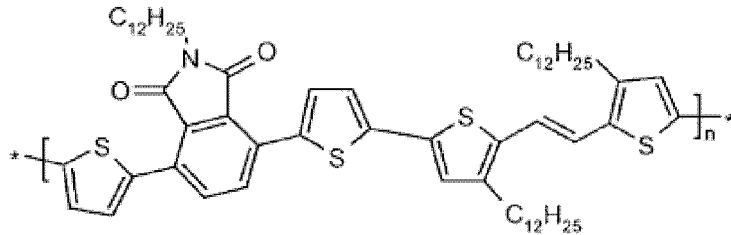
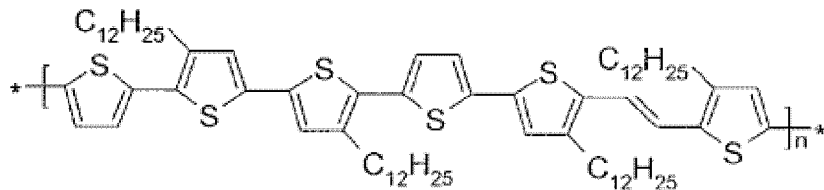
[0399]

P9	
P10	
P11	
P12	
P13	
P14	
P15	

[0400]

P16	
P17	
P18	
P19	
P20	
P21	
P22	

[0401]

P23	
P24	
P25	
P26	

[0402] 实施例 6 :器件制造

[0403] 器件以底栅底接触 (BGBC) 和顶栅底接触 (TGBC) 构造通过溶液沉积制备。聚合物溶液通过使所述聚合物在 1,2- 二氯苯中溶剂化并将其在烘箱中加热直至其变得可溶 (90-150℃) 而制备。然后使用 0.45 μm 过滤器过滤溶液。对于部分可溶的聚合物,借助声波振动辅助溶解。所有晶体管均在周围环境下制备和测试。

[0404] 实施例 6a :制备底栅底接触晶体管 (BGBC-TFT)

[0405] 为制备 BGBC-TFT,将重度掺杂的 Si 晶片用作基底,将具有 200nm 热生长 SiO₂ 的栅电极用作栅电介质。源电极和漏电极由光刻图案化的金制备。在半导体沉积之前,将基底用六甲基二硅氮烷 (HMDS) 蒸气处理。随后,半导体沉积通过在表 4 汇总的条件下旋涂或液滴流延完成。

[0406] 表 4

[0407]

试样	浓度	沉积方法	沉积条件
P7	10mg/ml	液滴流延	在 50℃热板上滴落

[0408]

P8	10mg/ml	旋涂	2000rpm, 1 分钟
P9	10mg/ml	旋涂	2000rpm, 1 分钟
P10	5mg/ml	旋涂	2000rpm, 1 分钟
P11	5mg/ml	旋涂	2000rpm, 1 分钟
P12	10mg/ml	旋涂	2000rpm, 1 分钟
P13	10mg/ml	旋涂	2000rpm, 1 分钟
P14	10mg/ml	旋涂	2000rpm, 1 分钟
P15	10mg/ml	旋涂	2000rpm, 1 分钟
P16	10mg/ml	旋涂	2000rpm, 1 分钟
P17	10mg/ml	旋涂	2000rpm, 1 分钟
P18	30mg/ml	旋涂	3500rpm, 1 分钟
P19	20mg/ml	旋涂	2000rpm, 1 分钟
P20	20mg/ml	旋涂	2000rpm, 1 分钟
P21	5mg/ml	液滴流延	在 90℃热板上滴落
P22	10mg/ml	旋涂	1500rpm, 1 分钟
P23	20mg/ml	旋涂	2000rpm, 1 分钟
P24	10mg/ml	旋涂	2000rpm, 1 分钟
P25	15mg/ml	旋涂	2000rpm

[0409] 实施例 6b :制备顶栅底接触晶体管 (TGBC-TFT)

[0410] 为制备 TGBC 器件,使用两类不同的基底,其为玻璃和 PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)基底。对于玻璃基底,将源 / 漏 (S/D) 金垫通过蒸发沉积在裸玻璃基底上。在沉积半导体之前,将基底表面吹干以除去可能附着其上的粉尘颗粒。对其源漏布图是通过光刻图案化的 PET 基底而言,基底制备开始于将其用丙酮清洗以脱除光致抗蚀层和粘附的颗粒。然后使用热板将基底加热 (90℃, 30 秒) 以进一步提高金 S/D 线的粘合力。

[0411] 半导体沉积 :随后,半导体沉积通过基于表 5 汇总的条件旋涂而进行。退火使用热板在手套箱中进行。

[0412] 电介质沉积 :电介质溶液通过将 4 重量%聚苯乙烯 (PS) 溶于乙酸异丙酯中而制备。然后还通过在以下条件旋涂施加而将其沉积在半导体层顶部 :3600rpm, 255acc, 30 秒 ;

90℃, 30 秒。在电介质包封以后, 金栅极垫也通过蒸发沉积。对于玻璃基底, 在 IV 测量之前, 通过浸入 1, 2- 二氯苯中以溶解 PS 层而使 S/D 接触垫暴露。

[0413] 表 5

[0414]

试样	浓度	介电材料	退火温度*	厚度	旋涂条件
P9	10mg/ml	PS	RT	[30]/[400]	1500rpm ;120℃ 10s
P12	10mg/ml	PS	RT	[27]/[560]	2000rpm ;100℃ 30s

[0415]

P12	10mg/ml	PS	80℃ 1 小时	[27]/[560]	2000rpm ;100℃ 30s
P13	7mg/ml	PS	RT	[26]/[560]	1000rpm ;100℃ 30s
P13	7mg/ml	PS	100℃ 1 小时	[26]/[560]	1000rpm ;100℃ 30s
P16	10mg/ml	PS	RT	[25]/[400]	1000rpm ;100℃ 30s
P17	10mg/ml	PS	RT	[40]/[400]	1000rpm ;100℃ 30s
P24	5mg/ml	PS	RT	[30]/[400]	1500rpm ;130℃ 30s
P19-PET	20mg/ml	PS	RT	[60]/[400]	1000rpm ;120℃ 30s
P18-PET	15mg/ml	PS	RT	[50]/[400]	1000rpm ;130℃ 30s
P24-PET	5mg/ml	PS	RT	[30]/[400]	1500rpm ;90℃ 30s
P25-PET	15mg/ml	PS			2000rpm
P26-PET	15mg/ml	PS			

[0416] * 室温

[0417] 实施例 7 : 器件表征

[0418] 实施例 7a : BGBC-TFT

[0419] 在沟道长度为 5 μm 且沟道宽度为 350 μm 的晶体管上进行测试。结果汇总于下表 6 中 (V_d = 漏电压, V_g = 栅电压)。

[0420] I-V 测量 :

[0421] P7、P8、P9、P10、P11、P12 的测量条件 :

[0422] V_d = -10V 和 -120V

[0423] V_g 为 20V 至 -90V

[0424] P14 的测量条件 :

[0425] V_d = -10V 和 -60V

[0426] V_g 为 20V 至 -60V

[0427] 其它聚合物的测量条件：

[0428] $V_d = -10V$ 和 $-90V$

[0429] V_g 为 20V 至 -90V

[0430] 表 6

[0431]

试样	μ (cm^2/Vs)	$V_{\text{开}}$ (V)	开 / 关
P7-RT	1.05E-02	0	3.08E+03
P8-RT	1.14E-02	0	1.05E+05
P9-RT	1.23E-02	0	2.14E+04
P10-RT	2.41E-02	10	6.78E+05
P11-RT	3.47E-03	-25	2.31E+03
P12-RT	1.88E-02	0	2.49E+03
P13-RT	1.37E-01	10	1.11E+05
P14-RT	5.60E-06	-10	4.11E+02
P15-RT	1.20E-02	0	1.01E+05
P16-RT	2.85E-02	5	5.99E+04
P17-RT	2.92E-02	0	1.30E+04
P18-RT	1.62E-01	15	3.85E+04
P19-RT	2.80E-01	15	4.26E+04
P20-RT	1.62E-01	15	6.65E+03
P21-RT	2.67E-05	0	2.08E+02
P22-RT	7.76E-03	5	2.42E+04
P23-RT	6.03E-02	0	1.29E+03
P24-RT	1.12E-01	-15	1.41E+07
P25-RT	1.46E-03	5	6.23E+03

[0432] 实施例 7b :TGBC-TFT

- [0433] I-V 测量：
- [0434] P18 的测量条件：
- [0435] $V_d = -80V$ 和 $-1V$
- [0436] V_g 为 $40V$ 至 $-40V$
- [0437] P16 的测量条件：
- [0438] $V_d = -60V$ 和 $-1V$
- [0439] V_g 为 $60V$ 至 $-60V$
- [0440] P24 的测量条件：
- [0441] $V_d = -60V$ 和 $-1V$
- [0442] V_g 为 $10V$ 至 $-40V$
- [0443] P24-PET 的测量条件：
- [0444] $V_d = -40V$ 和 $-1V$
- [0445] V_g 为 $10V$ 至 $-40V$
- [0446] 其它聚合物的测量条件：
- [0447] $V_d = -60V$ 和 $-1V$
- [0448] V_g 为 $20V$ 至 $-60V$
- [0449] 结果汇总于下表 7 中。
- [0450] 表 7
- [0451]

试样	μ (cm^2/Vs)	$V_{\text{开}}$ (V)	开 / 关
P9-RT	1E-02	-8	2.79E+02
P12-RT	3.04E-02	-2	1.32E+02
P12-80°C	2.47E-02	-4	37
P13-RT	5.32E-02	-18	6
P13-100°C	7.85E-02	-6	33
P16-RT	2.42E-04	-5	7.55E01
P17-RT	3.10E-04	-10	14.6
P24-RT	2.14E-01	0	2.91E+03
P19-PET-RT	4.34E-02	--	1.37E+02
P18-PET-RT	0.309	20	2.08E+03
P24-PET-RT	0.138	2.5	5.03E+06

P25-PET-RT	1.09E-05	0	1.36E+02
P26-PET-RT	0.157	20	1.85E+04

[0452] 实施例 7C :BGTC-TFT

[0453] 表 8

[0454]

试样	浓度	介电材料	旋涂条件	μ (cm ² /Vs)	V _开 (V)	开 / 关
P25	15mg/ml	SiO ₂	2000rpm	4.84E-04	0	2.04E03

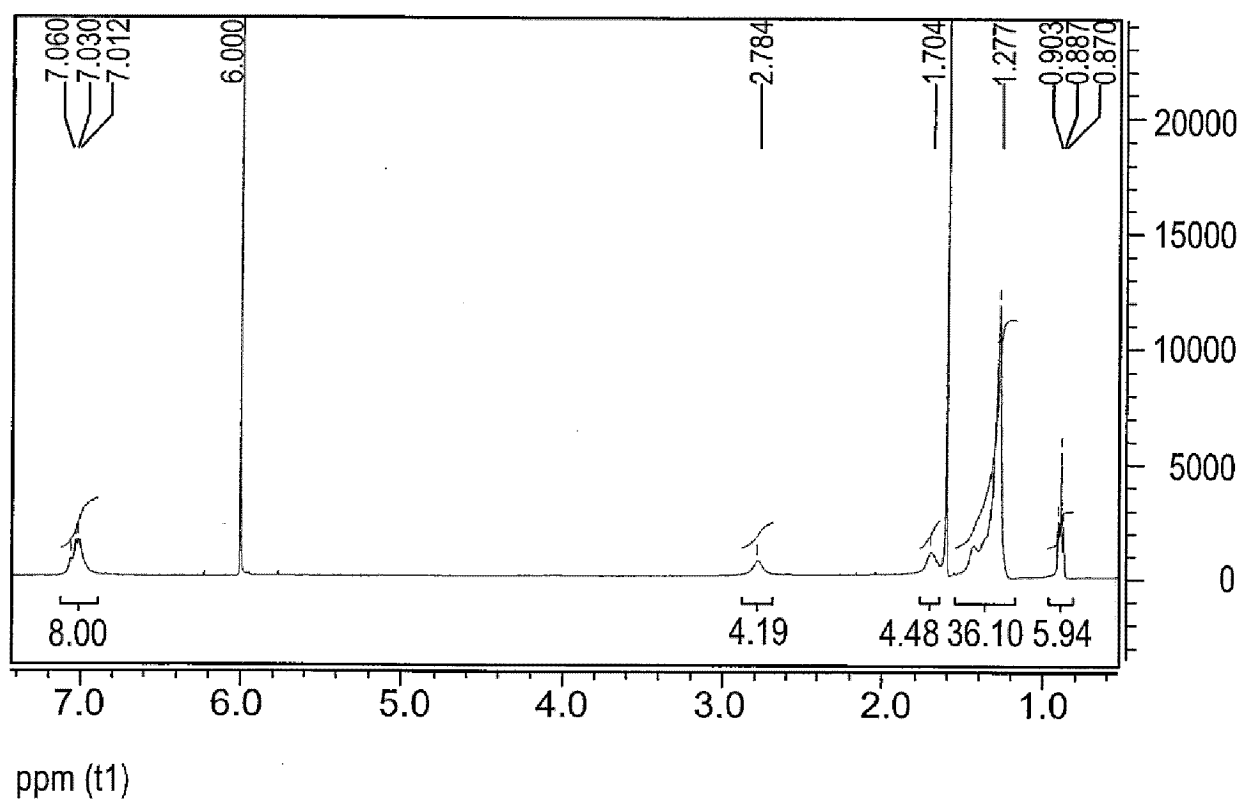


图 1

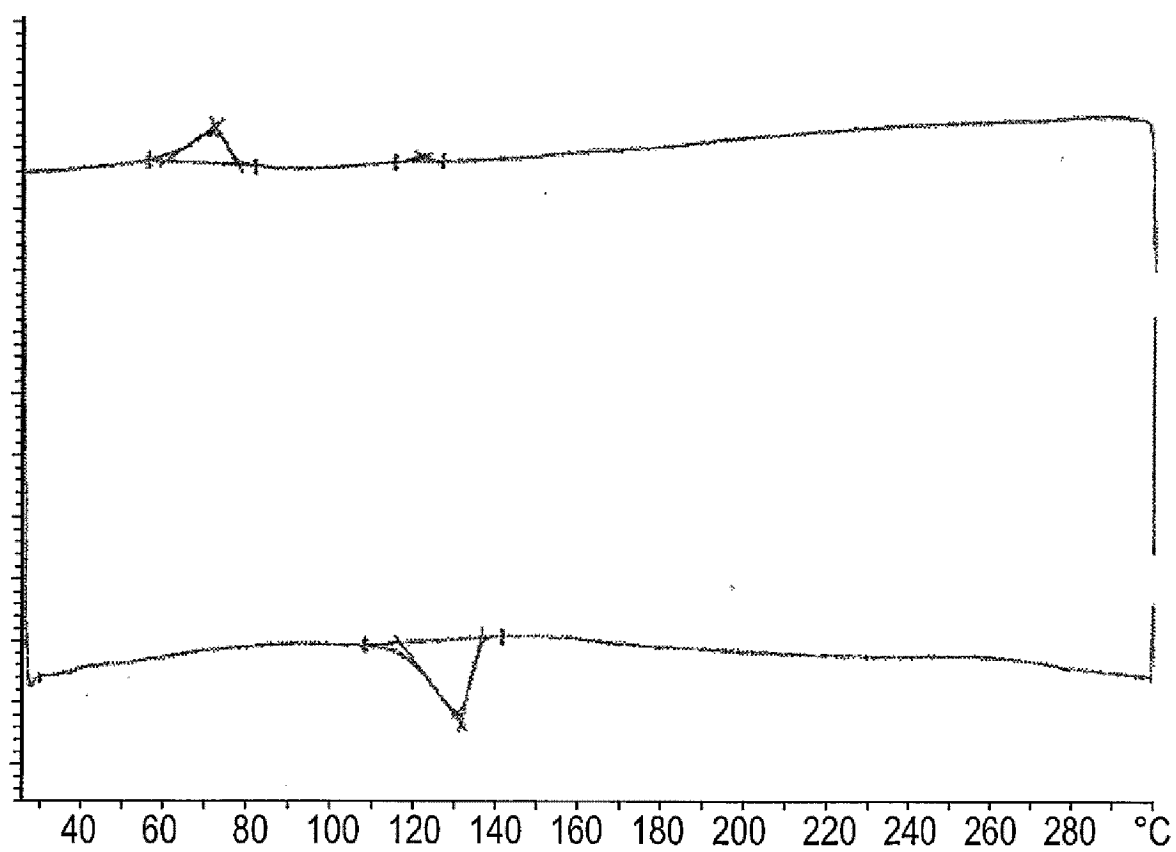


图 2

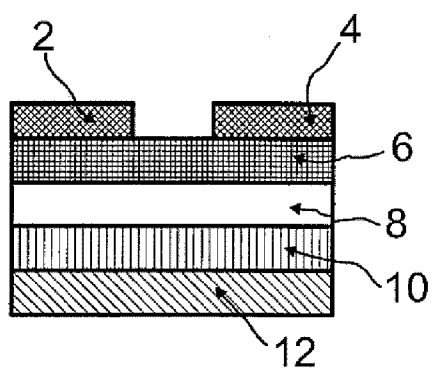


图 3a

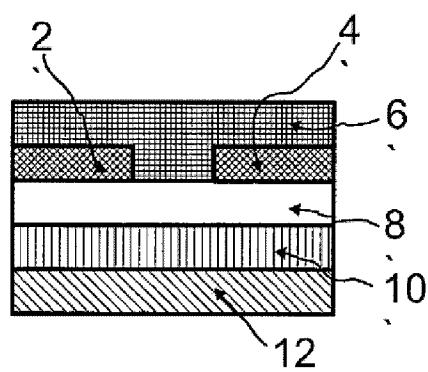


图 3b

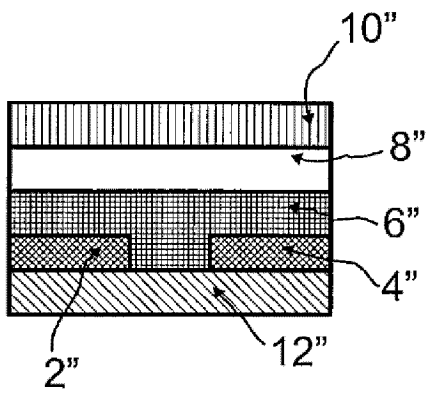


图 3c

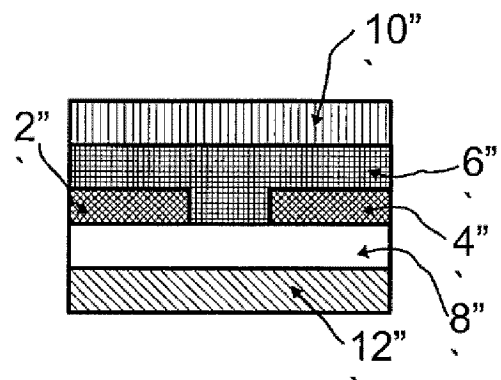


图 3d

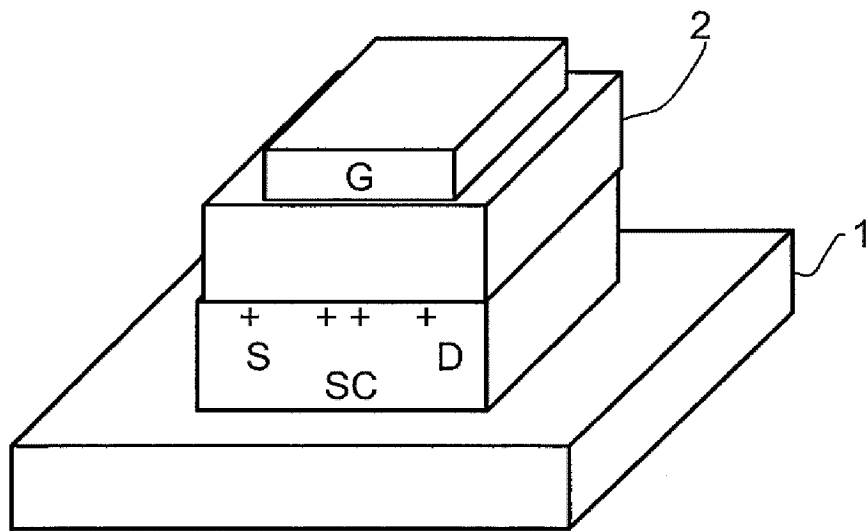


图 4

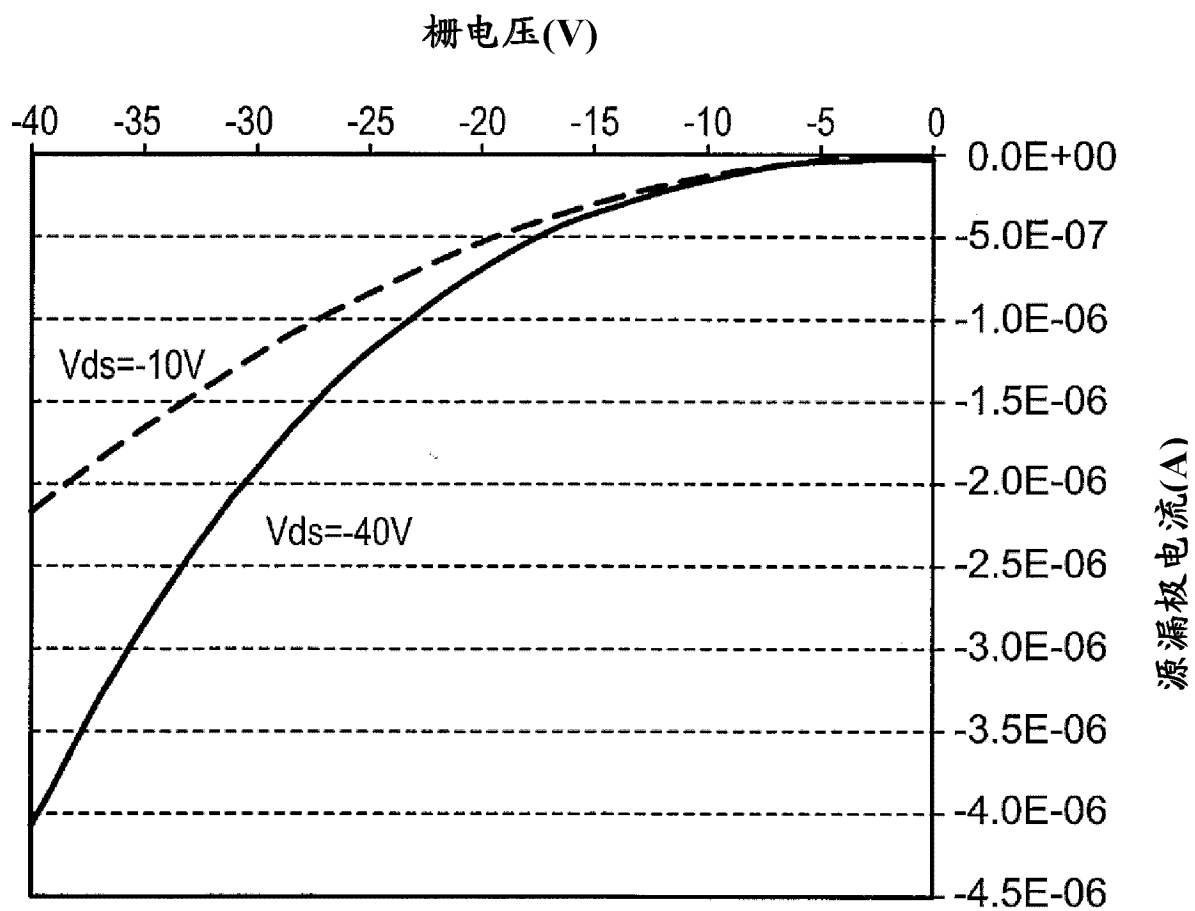


图 5

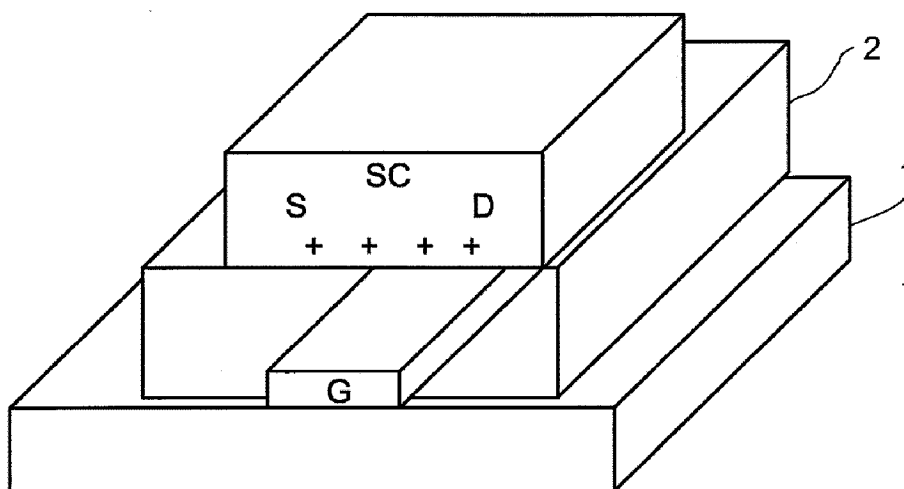


图 6

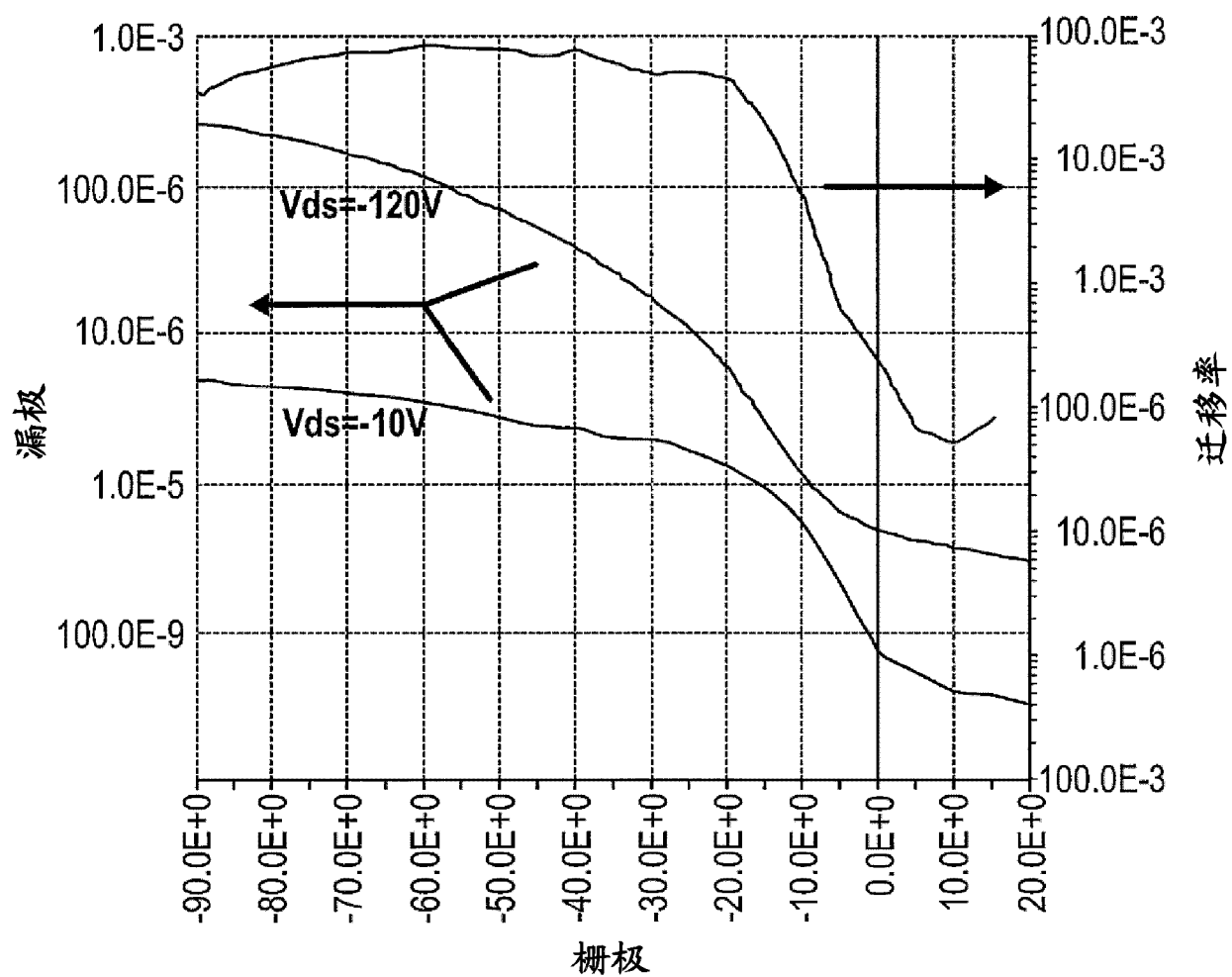


图 7

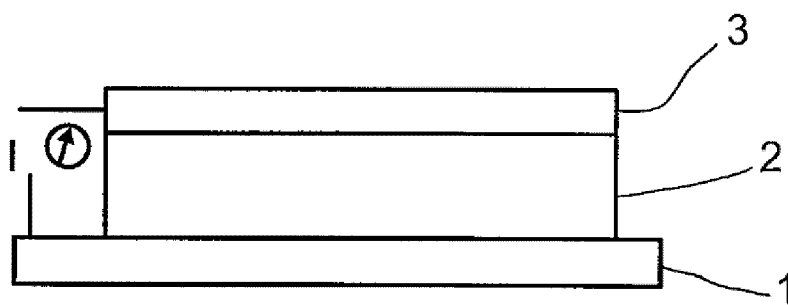


图 8a

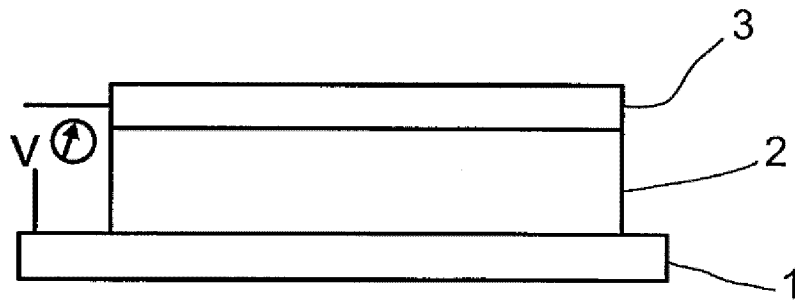


图 8b