



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101495535 B

(45) 授权公告日 2012.06.20

---

(21) 申请号 200780027704.6 *H01B 1/12*(2006.01)  
(22) 申请日 2007.06.28 *H01L 51/00*(2006.01)  
(30) 优先权数据 *H01L 51/05*(2006.01)  
06015193.3 2006.07.21 EP *H01L 51/30*(2006.01)  
(85) PCT申请进入国家阶段日 *H05B 33/14*(2006.01)  
2009.01.21 审查员 马骅  
(86) PCT申请的申请数据  
PCT/EP2007/005721 2007.06.28  
(87) PCT申请的公布数据  
W02008/009343 EN 2008.01.24  
(73) 专利权人 默克专利有限公司  
地址 德国达姆施塔特  
(72) 发明人 潘君友 弗兰克·迈尔  
奥雷莉·吕德曼 阿尔内·比辛  
(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限  
责任公司 11219  
代理人 郭国清 樊卫民  
(51) Int. Cl.  
*C08G 61/12*(2006.01)  
*C09K 11/06*(2006.01)

权利要求书 7 页 说明书 27 页 附图 1 页

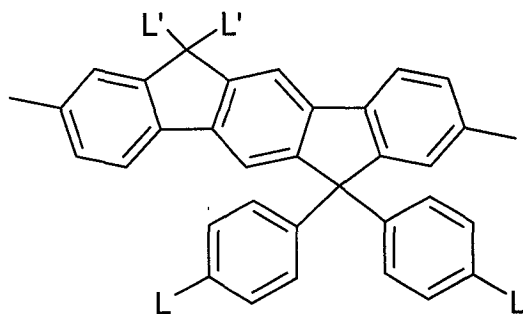
---

(54) 发明名称  
茚并芴和噻吩的共聚物

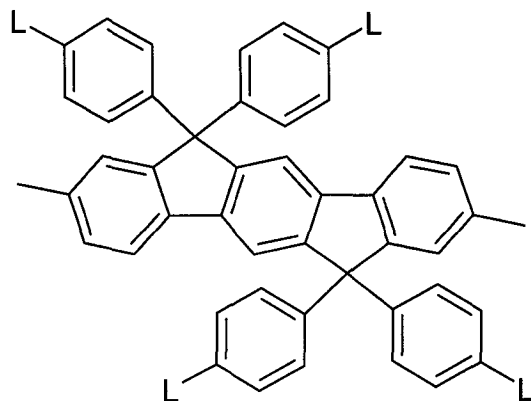
(57) 摘要

本发明涉及新颖的包括茚并芴单元和噻吩或其衍生物单元的共聚物,涉及包括该共聚物的有机半导体(OSC)材料和有机电致发光材料,涉及该共聚物和材料在电子、电致发光或电光器件中的用途,并涉及包括该共聚物或材料的器件。

1. 一种聚合物,其包括一种或多种相同或不同的如下单元,该单元选自以下亚通式



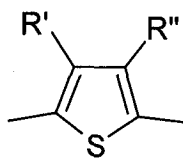
I1b



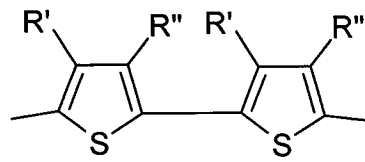
I1c

其中

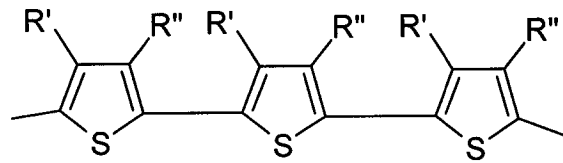
L 是 H, 卤素, 或者任选氟化的具有 1 ~ 12 个碳原子的线性或支化烷基或烷氧基, 以及 L' 是任选氟化的具有 1 ~ 12 个碳原子的线性或支化烷基或烷氧基, 和一种或多种相同或不同的如下单元, 该单元选自以下亚通式:



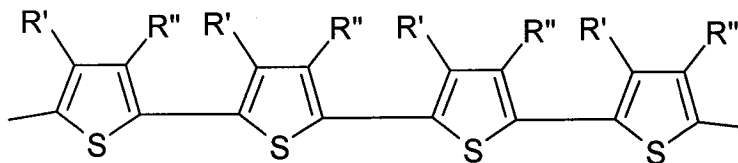
III1



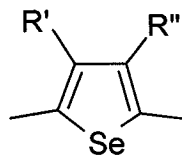
II2



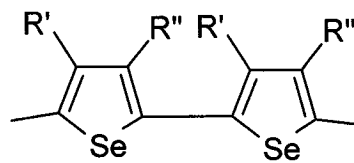
II3



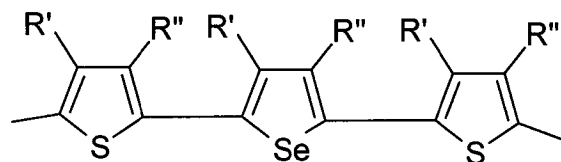
II4



II5



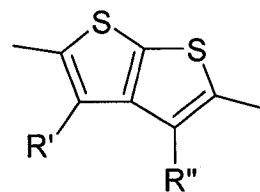
II6



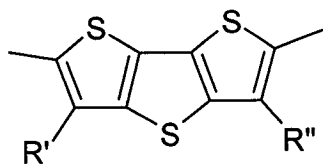
II7



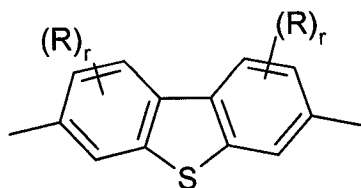
II8



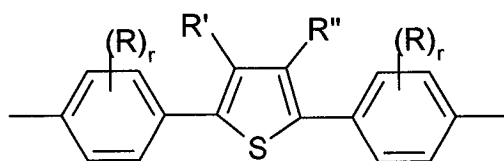
II9



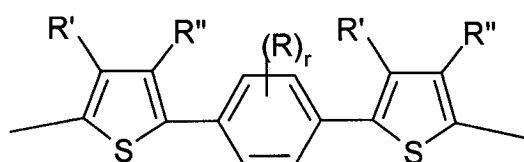
II10



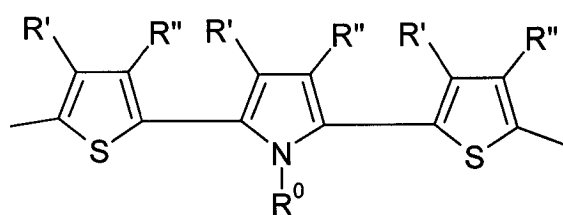
II11



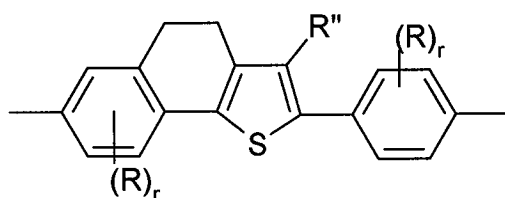
II12



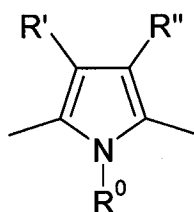
II13



II14



II17



II18

其中

$R'$ 、 $R''$  和  $R$  在多次出现的情况下彼此独立地是相同或不同的基团,选自 H, 卤素,  $-\text{CN}$ 、 $-\text{NC}$ 、 $-\text{NCO}$ 、 $-\text{NCS}$ 、 $-\text{OCN}$ 、 $-\text{SCN}$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NR}^0\text{R}^{00}$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{X}$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{R}^0$ 、 $-\text{NR}^0\text{R}^{00}$ 、 $-\text{SR}^0$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}^0$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{SF}_5$ , 任选取代的甲硅烷基, 或具有 1 ~ 40 个碳原子、任选取代的并任选包括一个或多个杂原子的烃基,

$X$  是卤素,

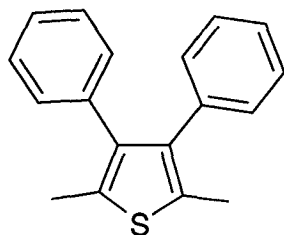
$R^0$  和  $R^{00}$  彼此独立, 是 H 或任选取代的并任选包括一个或多个杂原子的烃基, 且  $r$  是 0、1、2、3 或 4。

2. 根据权利要求 1 的聚合物, 其特征在于所述 L 是 F。

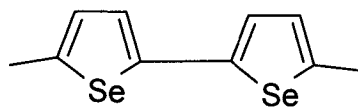
3. 根据权利要求 1 的聚合物, 其特征在于所述 L 是甲基、异丙基、叔丁基、正戊氧基或三氟甲基。

4. 根据权利要求 1 的聚合物, 其特征在于所述 L' 是正辛基或正辛基氧基。

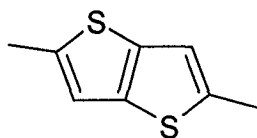
5. 根据权利要求 1 的聚合物, 其特征在于通式 III1-III14 或 III17-III18 的单元选自以下亚通式:



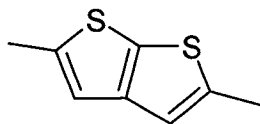
II1a



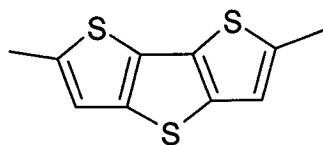
II6a



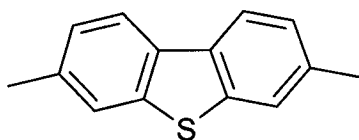
II8a



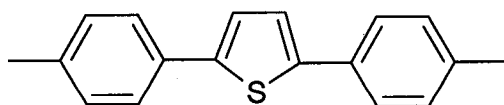
II9a



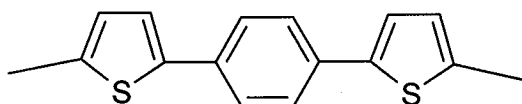
II10a



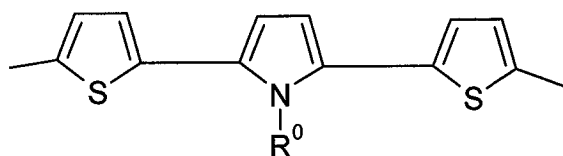
II11a



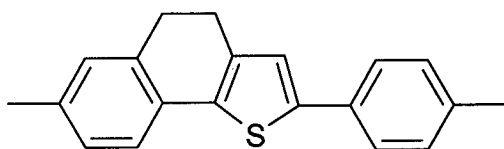
II12a



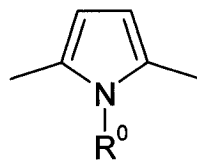
II13a



II14a



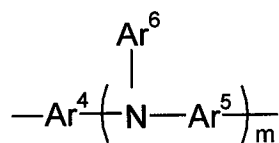
II17a



II18a

其中  $R^0$  是  $C_{1-8}$  烷基。

6. 根据权利要求 1 的聚合物,其特征还在于它还包括一种或多种通式 III 的单元,



III

其中

$\text{Ar}^{4-6}$  在多次出现的情况下彼此独立,是任选取代的单核或多核芳基或杂芳基,和  $m$  是 1、2 或 3。

7. 根据权利要求 1 的聚合物,其特征在於它选自以下通式



其中

A 是通式 IIb 或 IIc 的单元,

B 是通式 III-III14 或 III17-III18 的单元,

$x > 0$  且  $\leq 0.5$ ,

$y \geq 0.5$  且  $< 1$ ,

$x+y$  是 1,

$n$  是  $> 1$  的整数。

8. 根据权利要求 1 的聚合物,其特征在於它选自以下通式



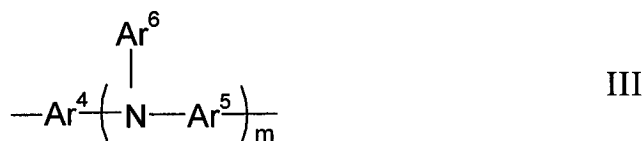
其中

A 是通式 IIb 或 IIc 的单元,

B 是通式 III-III14 或 III17-III18 的单元,

$n$  是  $> 1$  的整数。

9. 根据权利要求 5 的聚合物,其特征在於它还包括一种或多种通式 III 的单元:



其中

$\text{Ar}^{4-6}$  在多次出现的情况下彼此独立,是任选取代的单核或多核芳基或杂芳基,和  $m$  是 1、2 或 3。

10. 根据权利要求 5 的聚合物,其特征在於它选自以下通式



其中

A 是通式 IIb 或 IIc 的单元,

B 是通式 IIIa、II6a、II8a-III14a 或 III17a-III18a 的单元,

$x > 0$  且  $\leq 0.5$ ,

$y \geq 0.5$  且  $< 1$ ,

$x+y$  是 1,

$n$  是  $> 1$  的整数。

11. 根据权利要求 5 的聚合物,其特征在於它选自以下通式:



其中

A 是通式 I1b 或 I1c 的单元，

B 是通式 III1a、II6a、II8a-III14a 或 III17a-III18a 的单元，

n 是  $> 1$  的整数。

12. 包括根据权利要求 1 ~ 11 中任一项的聚合物的有机半导体材料、层或组件。

13. 包括根据权利要求 1 ~ 11 中任一项的聚合物的有机电致发光材料、层或组件。

14. 电子器件，其包括根据权利要求 1 ~ 11 中任一项所述的聚合物、根据权利要求 12 所述的有机半导体材料、层或组件或根据权利要求 13 所述的有机电致发光材料、层或组件。

15. 电致发光器件，其包括根据权利要求 1 ~ 11 中任一项所述的聚合物、根据权利要求 12 所述的有机半导体材料、层或组件或根据权利要求 13 所述的有机电致发光材料、层或组件。

16. 电光器件，其包括根据权利要求 1 ~ 11 中任一项所述的聚合物、根据权利要求 12 所述的有机半导体材料、层或组件或根据权利要求 13 所述的有机电致发光材料、层或组件。

17. 根据权利要求 14 至 16 中任一项所述的器件，其是有机场效应晶体管 (OFET)、薄膜晶体管 (TFT)、集成电路 (IC)、射频识别 (RFID) 标签、光探测器、传感器、逻辑电路、存储元件、电容器、有机光伏 (OPV) 电池、电荷注入层、肖特基二极管、平坦化层、抗静电膜、导电基材或图案、聚合物电解质膜 (PEM)、有机光折变器件、光导体、电子照相元件、场猝熄器件、有机发光晶体管 (OLET)、有机发光二极管 (OLED) 或有机激光二极管 (O-Laser)。

18. 一种用于制备根据权利要求 1 ~ 4 和 6 ~ 9 中任一项的聚合物的方法，其通过在聚合反应中偶联一个或多个基于通式 I1b 或 I1c 单元的单体与一个或多个基于通式 III1-III14 或 III17-III18 单元的单体，以及任选其它单元。

19. 一种用于制备根据权利要求 5 和 10 ~ 11 中任一项的聚合物的方法，其通过在聚合反应中偶联一个或多个基于通式 I1b 或 I1c 单元的单体与一个或多个基于通式 III1a、II6a、II8a-III14a 或 III17a-III18a 单元的单体，以及任选其它单元。



## 茚并芴和噻吩的共聚物

### 发明领域

[0001] 本发明涉及新颖的包括茚并芴单元和噻吩或其衍生物单元的共聚物。本发明还涉及包括该共聚物的有机半导体 (OSC) 材料和有机电致发光 (OEL) 材料, 该共聚物和材料在电子、电致发光或电光器件中的用途, 以及包括该共聚物或材料的器件。

### 背景技术

[0002] 近年来, 已经开发了有机半导体 (OSC) 材料以生产更通用的低成本电子器件。这些材料在各种器件或装置中得到广泛应用, 仅举数例, 包括有机场效应晶体管 (OFETs)、有机发光二极管 (OLEDs)、光探测器、光伏 (PV) 电池、传感器、存储元件和逻辑电路。该有机半导体材料通常以薄层 (例如小于 1 微米厚的薄层) 的形式存在于电子器件中。

[0003] 在 OFET 情况下, 该器件的性能主要基于半导体材料的载流子迁移率和电流的开 / 关比, 因此理想的半导体应该在关态具有低的传导性, 且该半导体具有高的载流子迁移率 ( $> 1 \times 10^{-3} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ )。另外, 因为氧化导致器件性能降低, 因而重要的是半导体材料对于氧化相对稳定, 即它具有高的电离电位。对于半导体材料另外的要求是良好的加工性, 特别是对于薄层和期望图样的大规模制造, 以及高稳定性、薄膜均匀性和有机半导体层的完整性。

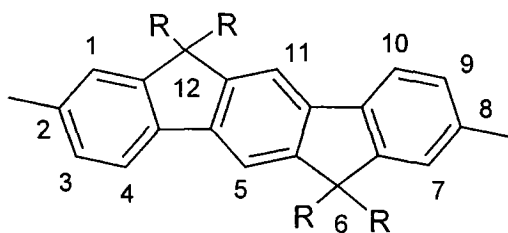
[0004] 在现有技术中, 已经建议使用各种材料作为 OFETs 中的有机半导体, 包括小分子, 例如戊省, 以及聚合物, 例如聚己基噻吩。然而, 迄今为止研究的材料与器件仍具有若干缺点, 它们的性能, 特别是加工性能、载流子迁移率、开 / 关比和稳定性仍有进一步改进的余地。

[0005] 这种电荷传输材料同样发现在 OLEDs 中有重要的应用。例如, WO 2004/084260 描述了在聚合物 OLED 中的阳极与发光层之间引入空穴传输层作为中间层。这种中间层能显著改善性能, 特别是 OLEDs 的寿命。为了这种 OLED 器件的最佳性能, 需要在中间层、阳极与发光层之间具有高载流子迁移率和适当的能量匹配。在 WO 2004/084260 中, 建议使用基于三芳基胺的聚合物作为中间层。然而, 这些聚合物存在如下缺点: 最高占有分子轨道的能级不能调整得足够宽以适合用于发光层中的不同发光聚合物, 因为这种聚合物的 HOMO (最高占有分子轨道) 主要由三芳基胺单元确定。

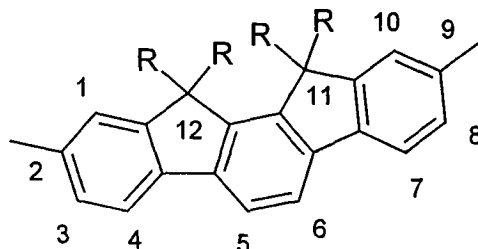
[0006] 本发明的一个目的是提供用于电子器件的新型有机半导体材料, 特别是用作 OFET 中的活性材料或发光器件的中间层, 它们具有有利的性能, 特别是良好的加工性, 高的载流子迁移率, 在 OFET 情况下高的开 / 关比, 高氧化稳定性和在电子器件中的长寿命。另一目的是拓展本领域普通技术人员可利用的半导体材料库。对于本领域普通技术人员而言, 从以下的详细说明中, 本发明其它目的是直接而明显的。

[0007] 已经发现这些目的能够通过提供如本发明所要求的半导体材料实现。这些材料基于这样的共聚物, 该共聚物包括一种或多种四取代的顺式或反式茚并芴单元或其衍生物

[0008]



[0009]



[0010] 其中 R 表示芳香或脂肪烃基基团,两个相邻的基团 R 也可以与和它们相连接各个茛基团形成螺基团,

[0011] 以及还包括一种或多种噻吩或硒吩单元。

[0012] 特别是,已经发现这种共聚物适于用作电子器件(如晶体管和 OLEDs)中的半导体材料,因为它们具有良好的可加工性,同时显示出令人惊讶的高载流子迁移率和高氧化稳定性。

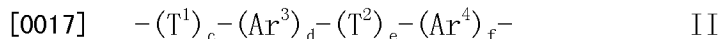
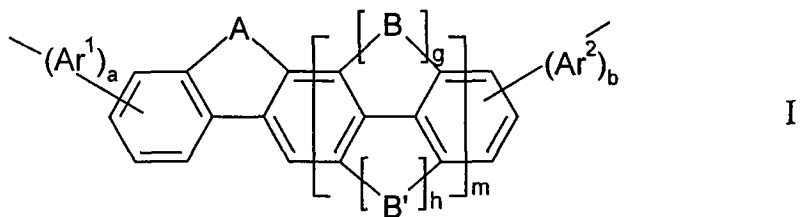
[0013] WO 2004/041901 描述了包括芳基取代的茛并茛和其它单元(像三芳基胺或杂芳基部分)的聚合物,和它们在 OLED 或 OFET 器件中的用途。Surin 等人, Adv. Funct. Mat. 2005, 15, 1426 ~ 1434 公开了任选烷基化的 6,6-12,12- 四辛基反式茛并茛和二噻吩、三噻吩或四噻吩单元的共聚物。Sonar 等人, Macromolecules 2004, 37, 709 ~ 715 公开了 6,6-12,12- 四辛基反式茛并茛和 4- 己基二噻吩并 [3,2-b :2',3' -e] 吡啶的共聚物。然而,没有公开如本发明所要求的共聚物。

[0014] 噻吩具有良好的空穴传输能力。然而,它们在许多有机溶剂中仅具有中等溶解度,这在成膜过程中负面地影响了它们的加工性,并导致中等均匀度的薄膜。另一方面,茛并茛在常规的有机溶剂中是可溶的,因此显示出良好的可加工性,能够形成高均匀性的膜。然而,它们已经主要被建议为有效的电子传输和发光部分。因此,令人惊讶的是根据本发明的共聚物,其中茛并茛单元与空穴传输部分(像噻吩)结合,显示出高的载流子迁移率,并能够制备具有高开/关比的电子器件(像晶体管)和使用这些聚合物作为空穴传输层或中间层的 OLEDs。

### 发明内容

[0015] 本发明涉及包括一种或多种相同或不同的通式 I 单元和一种或多种相同或不同的通式 II 单元的聚合物

[0016]



[0018] 其中

[0019] A, B 和 B' 彼此独立,并在多次出现情况的下彼此独立,是二价基团,优选选自  $-CR^1R^2-$ 、 $-NR^1-$ 、 $-PR^1-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CS-$ 、 $-CSe-$ 、 $-P(=O)R^1-$ 、 $-P(=S)R^1-$  和  $-SiR^1R^2-$ ,

[0020]  $R^1$  和  $R^2$  彼此独立地是相同或不同的基团,选自 H, 卤素,  $-CN$ 、 $-NC$ 、 $-NCO$ 、 $-NCS$ 、 $-OCN$ 、 $-SCN$ 、 $-C(=O)NR^0R^{00}$ 、 $-C(=O)X$ 、 $-C(=O)R^0$ 、 $-NH_2$ 、 $-NR^0R^{00}$ 、 $-SH$ 、 $-SR^0$ 、 $-SO_3H$ 、 $-SO_2R^0$ 、 $-OH$ 、 $-NO_2$ 、 $-CF_3$ 、 $-SF_5$ , 任选取代的甲硅烷基,或具有 1 ~ 40 个碳原子、任选被取代的并任选包括一个或多个杂原子的碳基或烃基,并且任选基团  $R^1$  和  $R^2$  与和它们连接的苈部分形成螺基团,

[0021] X 是卤素,

[0022]  $R^0$  和  $R^{00}$  彼此独立,是 H 或任选取代的包括一个或多个杂原子的碳基或烃基,

[0023] 每个 g 独立地为 0 或 1,在相同亚单元中每个相应的 h 是 0 或 1 的另一个,

[0024] m 是  $\geq 1$  的整数,

[0025]  $Ar^1$  和  $Ar^2$  彼此独立,是单或多核的芳基或杂芳基,其任选被取代并任选稠合至茛并苈基团的 7,8-位或 8,9-位,

[0026] a 和 b 彼此独立,是 0 或 1,

[0027]  $T^1$  和  $T^2$  彼此独立地选自噻吩、硒吩、噻吩并 [2,3b] 噻吩、噻吩并 [3,2b] 噻吩、二噻吩并噻吩和吡咯,它们任选被一个或多个基团  $R^3$  取代,

[0028]  $R^3$  在多次出现的情况下彼此独立,是卤素,  $-CN$ 、 $-NC$ 、 $-NCO$ 、 $-NCS$ 、 $-OCN$ 、 $-SCN$ 、 $-C(=O)NR^0R^{00}$ 、 $-C(=O)X$ 、 $-C(=O)R^0$ 、 $-NH_2$ 、 $-NR^0R^{00}$ 、 $-SH$ 、 $-SR^0$ 、 $-SO_3H$ 、 $-SO_2R^0$ 、 $-OH$ 、 $-NO_2$ 、 $-CF_3$ 、 $-SF_5$ , 任选取代的甲硅烷基,或具有 1 ~ 40 个碳原子、任选被取代并任选包括一个或多个杂原子的碳基或烃基,并且任选在相邻位上的两个基团  $R^3$  与和它们连接的环形成多环基团,

[0029]  $Ar^3$  和  $Ar^4$  彼此独立,是单核或多核的芳基或杂芳基,它们任选被取代并任选稠合至相邻的噻吩或硒吩基团的两个或一个的 2,3-位,

[0030] c 和 e 彼此独立,是 0、1、2、3 或 4,其中  $1 < c+e \leq 6$ ,

[0031] d 和 f 彼此独立,是 0、1、2、3 或 4,

[0032] 条件是,如果通式 I 表示 6,6-1212-四烷基反式茛并苈,那么通式 II 不是未取代的或烷基化的二、三或四噻吩或二噻吩并 [3,2-b:2',3'-e] 吡啶。

[0033] 本发明还涉及包括如上和如下所述一种或多种聚合物的有机半导体 (OSC) 材料、层或组件。

[0034] 本发明还涉及包括如上和如下所述一种或多种聚合物的有机电致发光 (OEL) 材料、层或组件。

[0035] 本发明还涉及如上和如下所述聚合物或材料在电子、电致发光或电光组件或器件中的用途。

[0036] 本发明还涉及包括如上和如下所述聚合物或材料的电子、电致发光或电光组件或

器件。

[0037] 所述组件或器件包括但不限于有机场效应晶体管 (OFET)、薄膜晶体管 (TFT)、集成电路 (IC)、射频识别 (RFID) 标签、光探测器、传感器、逻辑电路、存储元件、电容器、有机光伏 (OPV) 电池、电荷注入层、肖特基二极管、平坦化层、抗静电膜、导电基材或图案、聚合物电解质膜 (PEM)、有机光折变器件、光导体、电子照相元件、场猝熄器件、有机发光晶体管 (OLET)、有机发光二极管 (OLED) 或有机激光二极管 (O-Laser)。

[0038] 附图简述

[0039] 图 1 显示根据实施例 4 制备的 OFET 的传输扫描。

[0040] 附图 2 显示根据实施例 4 制备的 OFET 的输出曲线图。

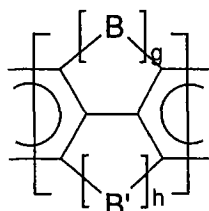
[0041] 详细说明

[0042] 除非另有说明,在多次出现的情况下,基团或标记如  $Ar^1$ 、 $R^1$ 、a 等彼此独立,并可以彼此相同或不同。因此,几个不同的基团可以由单一标记如“ $R^1$ ”表示。

[0043] 术语“单元”意思是在聚合物或共聚物中的单体单元或重复单元。

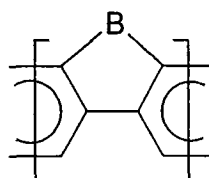
[0044] 术语“亚单元”意思是,在通式 I 的单元中,如下的基团

[0045]



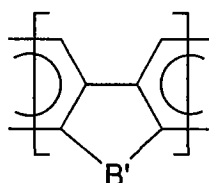
[0046] 在通式 I 单元中的亚单元,其中 g 是 1 且 h 是 0,因此具有以下结构:

[0047]



[0048] 在通式 I 单元中的亚单元,其中 g 是 0 且 h 是 1,因此具有以下结构:

[0049]



[0050] 术语“芳基”或“亚芳基”意思是芳香烃基团或源自芳香烃基团的基团。术语“杂芳基”或“亚杂芳基”意思是包括一个或多个杂原子的“芳基”或“亚芳基”基团。术语“烷基”、“芳基”、“杂芳基”等还包括多价的物种,例如亚烷基、亚芳基、“亚杂芳基”等。

[0051] 以上和以下使用的术语“碳基”表示任意一价或多价的有机基部分,其包括至少一个碳原子,或者不含任何非碳原子(例如  $-C \equiv C-$ ),或任选与至少一个非碳原子诸如 N、O、S、P、Si、Se、As、Te 或 Ge 相结合(例如羰基等)。术语“烃基”和“烃基基团”表示碳基基团,其另外包含一个或多个 H 原子,并任选包含一个或多个杂原子,例如 N、O、S、P、Si、Se、As、Te 或 Ge。

[0052] 包括 3 个以上碳原子的链的碳基或烃基可以是线性、支化和 / 或环状的, 包括螺和 / 或稠环。

[0053] 优选的碳基和烃基基团包括烷基、烷氧基、烷基羰基、烷氧基羰基、烷基羰氧基和烷氧基羰氧基, 它们每个任选被取代, 并具有 1 ~ 40、优选 1 ~ 25、非常优选 1 ~ 18 个碳原子, 而且任选被取代的具有 6 ~ 40、优选 6 ~ 25 个碳原子的芳基或芳氧基, 以及烷基芳基、芳基烷基、烷基芳氧基、芳基烷氧基芳基羰基、芳氧基羰基、芳基羰氧基和芳氧基羰氧基, 它们每个任选被取代, 且具有 6 ~ 40、优选 6 ~ 25 个碳原子。

[0054] 该碳基或烃基基团可以是饱和或不饱和的非环基团, 或者饱和或不饱和的环状基团。不饱和的非环或环状基团是优选的, 特别是烯基和炔基基团 (特别是乙炔基)。如果  $C_1-C_{40}$  碳基或烃基是非环的, 则该基团可以是线性或支化的。

[0055]  $C_1-C_{40}$  碳基或烃基基团包括例如:  $C_1-C_{40}$  烷基、 $C_2-C_{40}$  烯基、 $C_2-C_{40}$  炔基、 $C_3-C_{40}$  烯丙基、 $C_4-C_{40}$  二烯基、 $C_4-C_{40}$  多烯基、 $C_6-C_{40}$  芳基、 $C_6-C_{40}$  烷基芳基、 $C_6-C_{40}$  芳基烷基、 $C_6-C_{40}$  烷基芳氧基、 $C_6-C_{40}$  芳基烷氧基、 $C_6-C_{40}$  杂芳基、 $C_4-C_{40}$  环烷基、 $C_4-C_{40}$  环烯基等。非常优选的是  $C_1-C_{20}$  烷基、 $C_2-C_{20}$  烯基、 $C_2-C_{20}$  炔基、 $C_3-C_{20}$  烯丙基、 $C_4-C_{20}$  二烯基、 $C_6-C_{12}$  芳基、 $C_6-C_{20}$  芳基烷基和  $C_6-C_{20}$  杂芳基。

[0056] 另外优选的碳基和烃基包括具有 1 ~ 40、优选 1 ~ 25 个 C 原子的直链、支化或环状烷基, 它们是未取代的, 被 F、Cl、Br、I 或 CN 单或多取代的, 并且其中一个或多个非相邻的  $CH_2$  基团在每一情况下彼此独立地被  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^0-$ 、 $-SiR^0R^{00}-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-CO-NR^0-$ 、 $-NR^0-CO-$ 、 $-NR^0-CO-NR^{00}-$ 、 $-CX^1 = CX^2-$  或  $-C \equiv C-$  以 O 和 / 或 S 原子不彼此直接连接的方式替代, 其中  $R^0$  和  $R^{00}$  具有如上和如下所述给定的含义之一, 且  $X^1$  和  $X^2$  彼此独立地是 H、F、Cl 或 CN。

[0057]  $R^0$  和  $R^{00}$  优选选自 H, 具有 1 ~ 12 个碳原子的直链或支化烷基, 或者具有 6 ~ 12 个碳原子的芳基。

[0058] 卤素是 F、Cl、Br 或者 I。

[0059] 优选的烷基包括但不限于甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、2-甲基丁基、正戊基、仲戊基、环戊基、正己基、环己基、2-乙基己基、正庚基、环庚基、正辛基、环辛基、十二烷基、三氟甲基、全氟正丁基、2,2,2-三氟乙基、全氟辛基、全氟己基等。

[0060] 优选的烯基包括但不限于乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、环戊烯基、己烯、环己烯基、庚烯基、环庚烯基、辛烯基、环辛烯基等。

[0061] 优选的炔基包括但不限于乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基、辛炔基等。

[0062] 优选的烷氧基包括但不限于甲氧基、乙氧基、2-甲氧基乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、2-甲基丁氧基、正戊氧基、正己氧基、正庚氧基、正辛氧基等。

[0063] 优选的氨基包括但不限于二甲基氨基、甲基氨基、甲基苯基氨基、苯基氨基等。

[0064] 芳基基团可以是单核的, 即仅具有一个芳环 (例如苯基或亚苯基), 或者多核的, 即具有两个以上可以稠合的芳环 (例如萘基或亚萘基), 独立共价连接的 (如联苯), 和 / 或稠合和独立连接的芳环的组合。优选的芳基是在基本上整个基团内基本上共轭的芳基。

[0065] 优选的芳基包括但不限于苯、二亚苯、三亚苯、 $[1,1':3',1'']$  三联苯  $-2'$  - 亚

基、萘、蒽、二亚萘、菲、芘、二氢芘、**蒾**、茈、茈省、戊省、苯并茈、茈、茈并茈、螺二茈等。

[0066] 优选的杂芳基包括但不限于 5- 员环, 如吡咯、吡唑、咪唑、1,2,3- 三唑、1,2,4- 三唑、四唑、呋喃、噻吩、硒吩、噁唑、异噁唑、1,2- 噻唑、1,3- 噻唑、1,2,3- 噁二唑、1,2,4- 噁二唑、1,2,5- 噁二唑、1,3,4- 噁二唑、1,2,3- 噻二唑、1,2,4- 噻二唑、1,2,5- 噻二唑、1,3,4- 噻二唑, 6- 元环, 如吡啶、哒嗪、嘧啶、吡嗪、1,3,5- 三嗪、1,2,4- 三嗪、1,2,3- 三嗪、1,2,4,5- 四嗪、1,2,3,4- 四嗪、1,2,3,5- 四嗪, 和稠合体系, 如咪唑、吡啶、异吡啶、吡嗪、咪唑、苯并咪唑、苯并三唑、嘌呤、萘并咪唑、菲并咪唑、嘧啶并咪唑、吡嗪并咪唑、喹啉并咪唑、苯并噁唑、萘并噁唑、蒽并噁唑、菲并噁唑、异噁唑、苯并噻唑、苯并呋喃、异苯并呋喃、二苯并呋喃、喹啉、异喹啉、蝶啶、苯并 -5,6- 喹啉、苯并 -6,7- 喹啉、苯并 -7,8- 喹啉、苯并异喹啉、吡啶、吩噻嗪、吩噁嗪、苯并哒嗪、苯并嘧啶、喹啉、吩嗪、萘并吩嗪、氮杂咪唑、苯并咪唑、菲并咪唑、噻吩并 [2,3b] 噻吩、噻吩并 [3,2b] 噻吩、二噻吩并噻吩、二噻吩并吡啶、异苯并噻吩、二苯并噻吩、苯并噻二唑并噻吩或其组合。该杂芳基可以被烷基、烷氧基、硫代烷基、氟、氟代烷基或其它芳基或杂芳基取代基取代。

[0067] 优选的芳基烷基包括但不限于 2- 甲基苯基、3- 甲基苯基、4- 甲基苯基、2,6- 二甲基苯基、2,6- 二乙基苯基、2,6- 二异丙基苯基、2,6- 二叔丁基苯基、邻叔丁基苯基、间叔丁基苯基、对叔丁基苯基、4- 苯氧基苯基、4- 氟代苯基、3- 甲氧羰基苯基、4- 甲氧羰基苯基等。

[0068] 优选的烷基芳基包括但不限于苄基、乙基苯基、2- 苯氧基乙基、丙基苯基、二苯基甲基、三苯基甲基或萘基甲基。

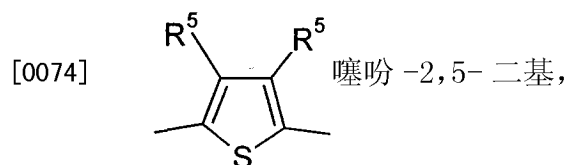
[0069] 优选的芳氧基包括但不限于苯氧基、萘氧基、4- 苯基苯氧基、4- 甲基苯氧基、联苯氧基、蒽氧基、菲氧基等。

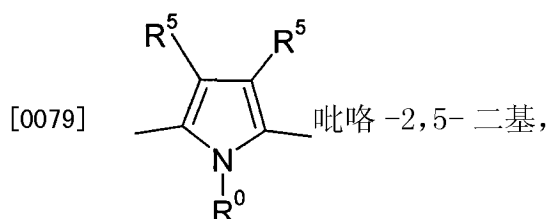
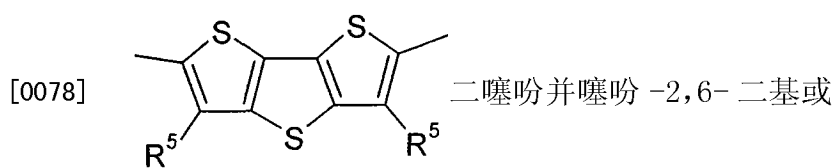
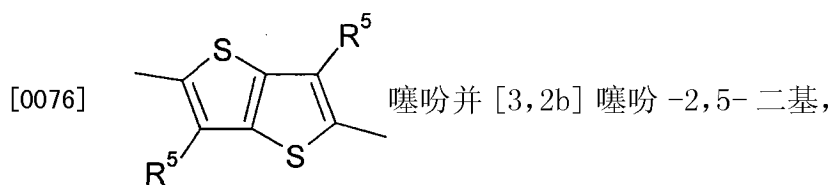
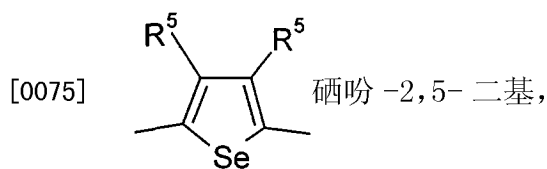
[0070] 该芳基、杂芳基、碳基和烃基任选包含一个或多个取代基, 优选选自甲硅烷基、磺基、磺酰基、甲酰基、氨基、亚氨基、次氨基、巯基、氰基、硝基、卤素、 $C_{1-12}$  烷基、 $C_{6-12}$  芳基、 $C_{1-12}$  烷氧基、羟基和 / 或其组合。任选的取代基可以包含相同基团和 / 或多个 ( 优选两个 ) 上述基团的所有化学可能的组合 ( 例如氨基和磺酰基, 如果彼此直接连接则代表磺酰胺基团 )。

[0071] 优选的取代基包括但不限于增溶基团比如烷基或者烷氧基, 吸电子基团比如氟、硝基或氰基, 以及用于增加聚合物玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 的取代基, 诸如大体积的基团, 例如特丁基或任选取代的芳基。

[0072] 优选的取代基包括但不限于 F、Cl、Br、I、-CN、-NO<sub>2</sub>、-NCO、-NCS、-OCN、-SCN、-C(=O)NR<sup>0</sup>R<sup>00</sup>、-C(=O)X、-C(=O)R<sup>0</sup>、-NR<sup>0</sup>R<sup>00</sup>, 其中 R<sup>0</sup>、R<sup>00</sup> 和 X 如上定义, 任选取代的甲硅烷基, 具有 4 ~ 40、优选 6 ~ 20 个碳原子的芳基, 以及具有 1 ~ 20、优选 1 ~ 12 个碳原子的直链或支化烷基、烷氧基、烷基羰基、烷氧基羰基、烷基羰氧基或烷氧基羰氧基, 其中一个或多个 H 原子任选被 F 或 Cl 替代。

[0073] 基团 T<sup>1</sup> 和 T<sup>2</sup> 优选选自





[0080] 其中  $R^0$  如在通式 I 中的定义,且  $R^5$  具有通式 I 的  $R^3$  的含义之一。

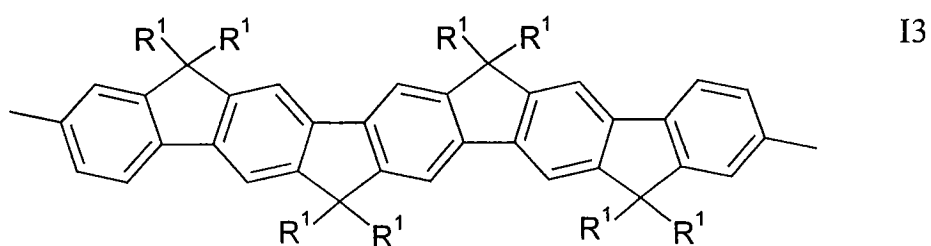
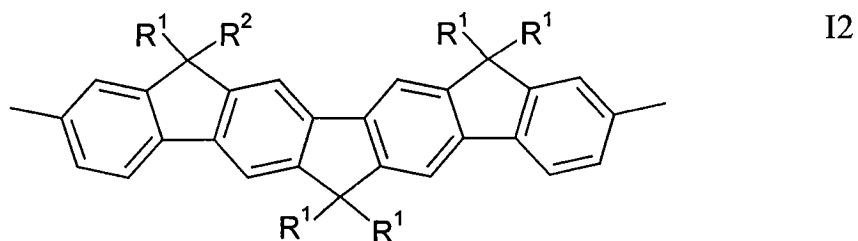
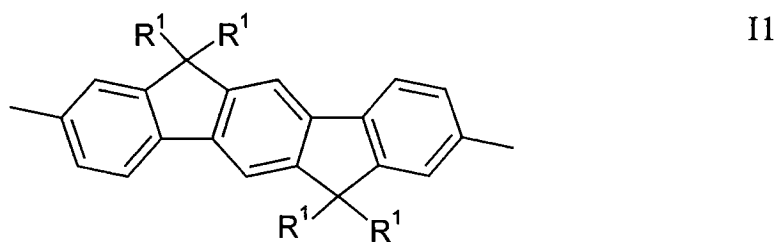
[0081] 如果基团  $R^1$  和  $R^2$  和与其连接的苧基团形成螺基团,则它优选是螺二苧。

[0082] 在通式 I 的单元中,m 优选为 1、2 或 3。

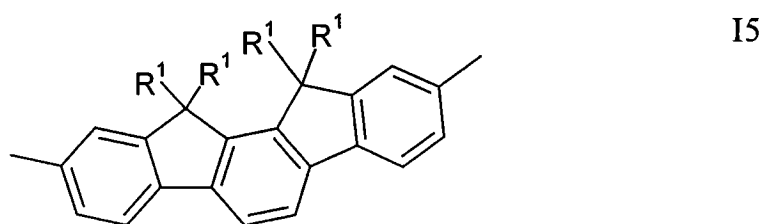
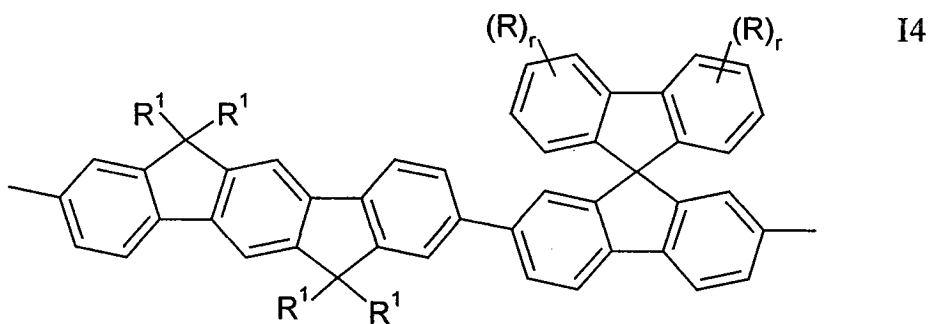
[0083] 非常优选的是通式 I 的单元,其中在每个亚单元中,相邻亚单元中的  $g$  是不同的,且相邻亚单元中的  $h$  是不同的(“全反式”单元)。还优选的是通式 I 的单元,其中在每个亚单元中  $g$  是 1 且  $h$  是 0(“全顺式”单元)。

[0084] 通式 I 的单元优选选自以下亚通式:

[0085]



[0086]

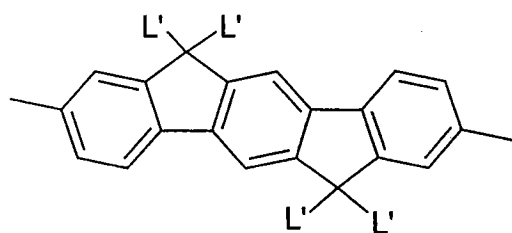


[0087] 其中  $R^1$  如通式 I 的定义,  $R$  在多次出现的情况下彼此独立地具有通式 I 中给出的  $R^1$  的含义之一, 且  $r$  是 0、1、2、3 或 4。

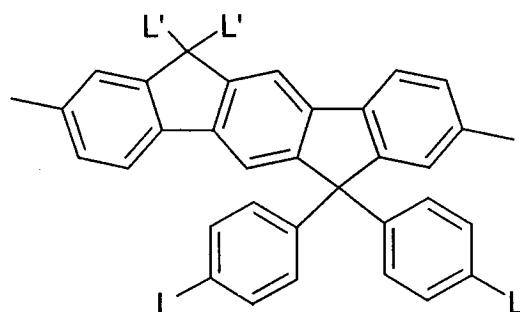
[0088] 特别优选的通式 I 的单元选自以下亚通式:

[0089]



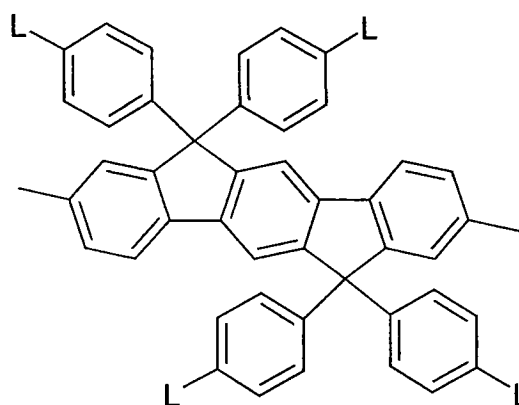


I1a

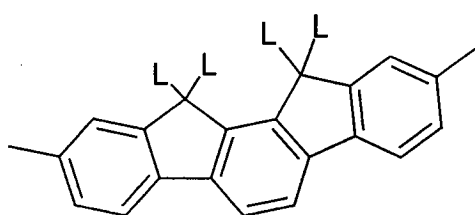


I1b

[0090]



I1c



I5a

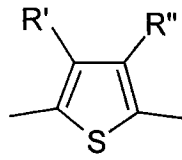
[0091] 其中

[0092] L 是 H, 卤素, 或者任选氟化的具有 1 ~ 12 个碳原子的线性或支化烷基或烷氧基, 优选是 H、F、甲基、异丙基、叔丁基、正戊氧基或三氟甲基, 以及

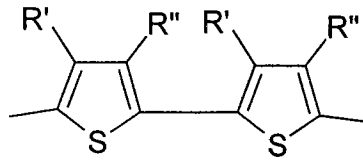
[0093] L' 是 H, 任选的氟化的具有 1 ~ 12 个碳原子的线性或支化烷基或烷氧基, 优选是正辛基或正辛氧基。

[0094] 通式 II 的单元优选选自以下亚通式:

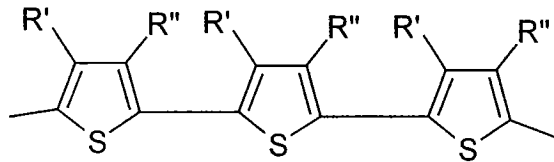
[0095]



II1

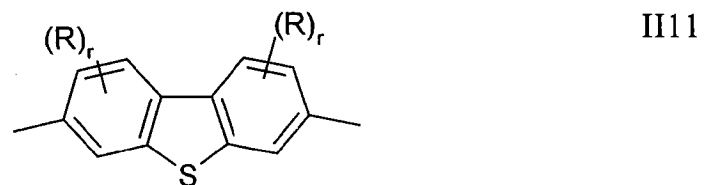
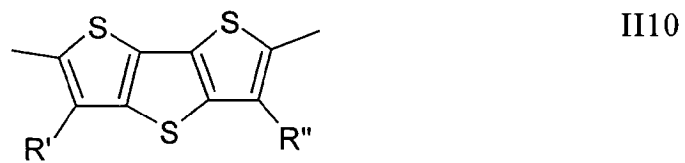
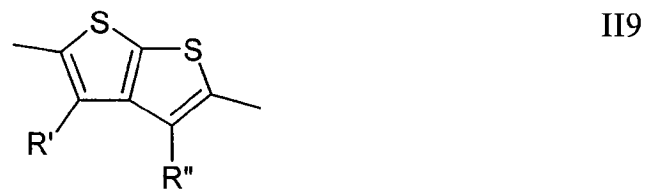
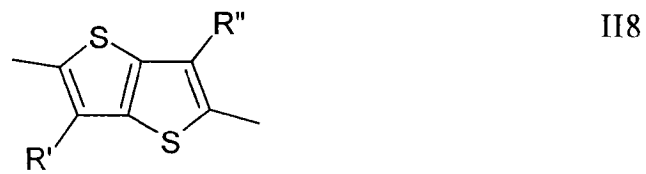
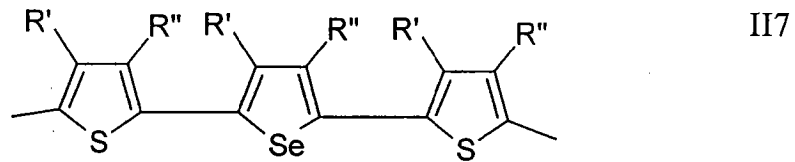
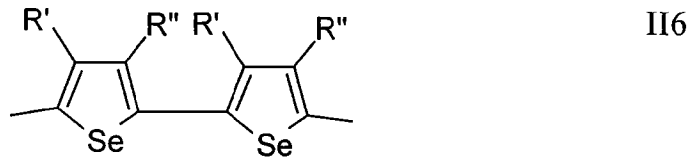
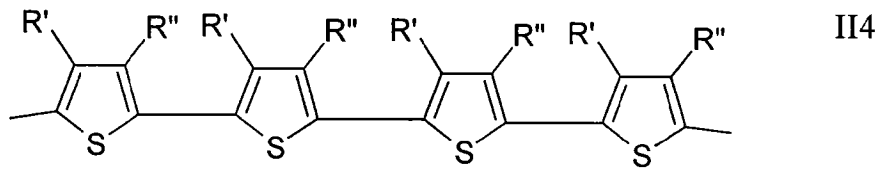


II2

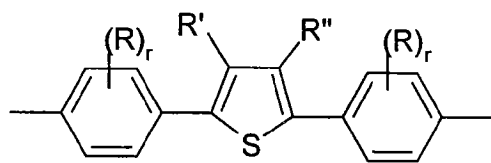


II3

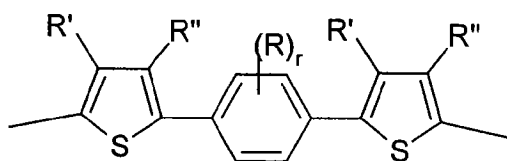
[0096]



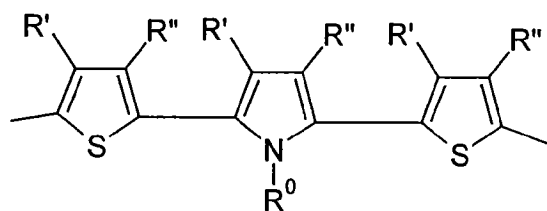
[0097]



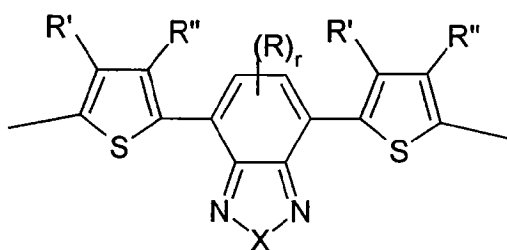
III12



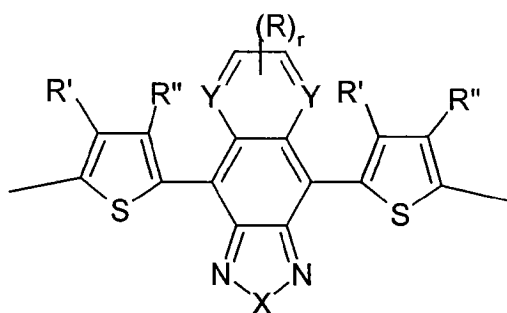
III13



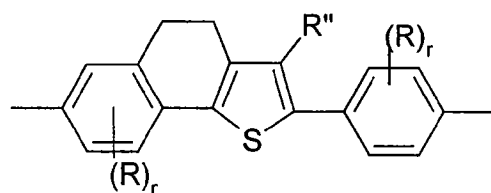
III14



III15



III16



III17



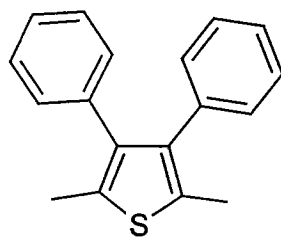
III18

[0098] 其中 Y 是 CH 或 N, X 是 S 或 Se,  $R^0$  如通式 I 的定义,  $R'$ 、 $R''$  和 R 在多次出现的情况下彼此独立地具有通式 I 给出的  $R^1$  的含义之一, 且 r 是 0、1、2、3 或 4。

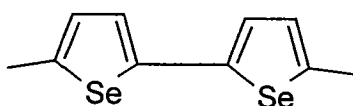
[0099] 在通式 II 1、II 2、II 3 和 II 4 中的 R' 和 R'' 优选不是 H 和正烷基, 优选是具有 1 ~ 22 个碳原子的线性或支化烷氧基、硫代烷基或氟代烷基。

[0100] 特别优选的通式 II 的单元选自以下亚通式:

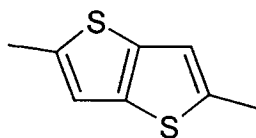
[0101]



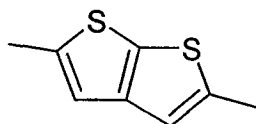
II1a



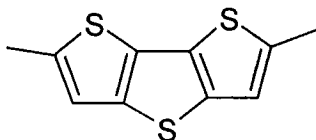
II6a



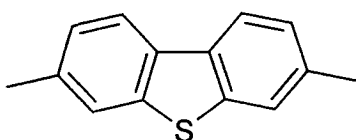
II8a



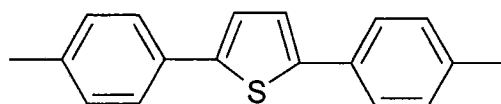
II9a



II10a

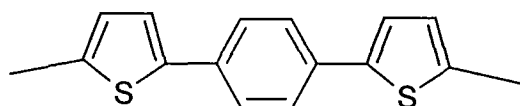


II11a

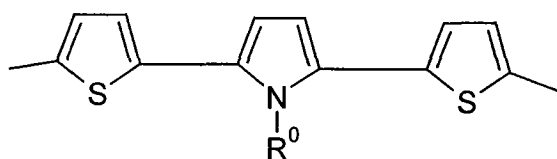


II12a

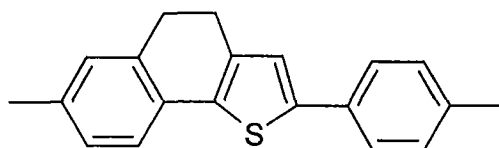
[0102]



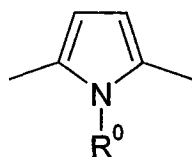
II13a



II14a



II17a



II18a

[0103] 其中噻吩、噻吩并噻吩和苯基也可以被一个或多个如上定义的基团  $R'$  取代,  $R^0$  如上定义, 优选为  $C_{1-8}$  烷基, 非常优选甲基。

[0104] 聚合物中通式 I 单元的比例优选为 1 ~ 50mol%。

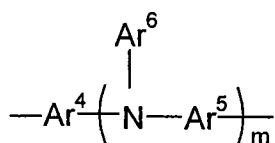
[0105] 聚合物中通式 II 单元的比例优选为 50 ~ 99mol%。

[0106] 除以上和以下公开的通式 I 和 II 的单元外, 根据本发明的聚合物还包含一种或多种其它单元, 优选选自具有空穴传输性能的单元。适合的空穴传输单元包括但不限于三芳基胺、联苯胺、四芳基对苯二胺、三芳基膦、吩噻嗪、吩噻嗪、二氢吩噻嗪、噻萘、二苯并对二噻萘、吩噻噻、咪唑、萘、吡咯和咪唑衍生物, 或优选具有高 HOMO 的含 O、S 或 N 的其它杂环。

[0107] 在聚合物中所述其它单元的量优选为 1 ~ 10mol%。

[0108] 非常优选所述其它单元选自通式 III,

[0109]



III

[0110] 其中

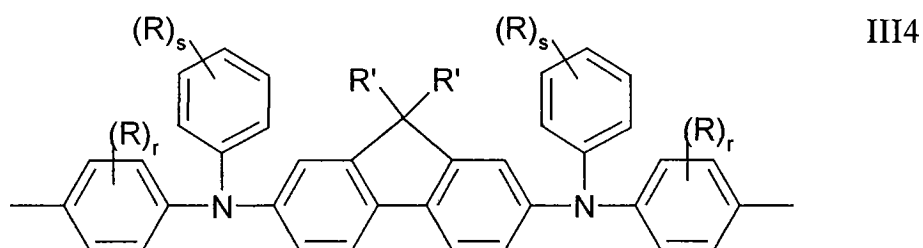
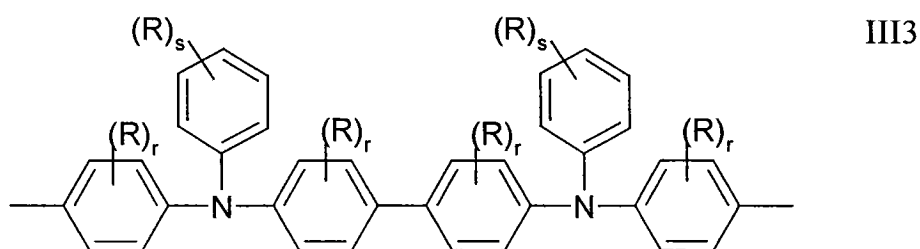
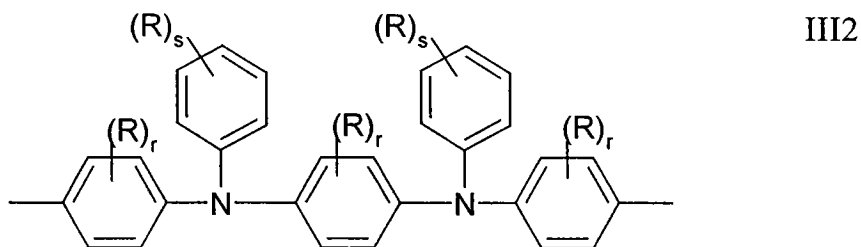
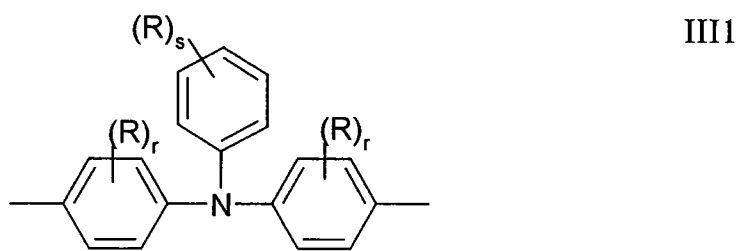
[0111]  $\text{Ar}^{4-5}$  在多次出现的情况下彼此独立, 是任选取代的单核或多核芳基或杂芳基,

[0112]  $\text{Ar}^6$  是任选取代的单核或多核芳基或杂芳基, 它们可以任选被连接不同通式链残基的桥联基团取代, 以及

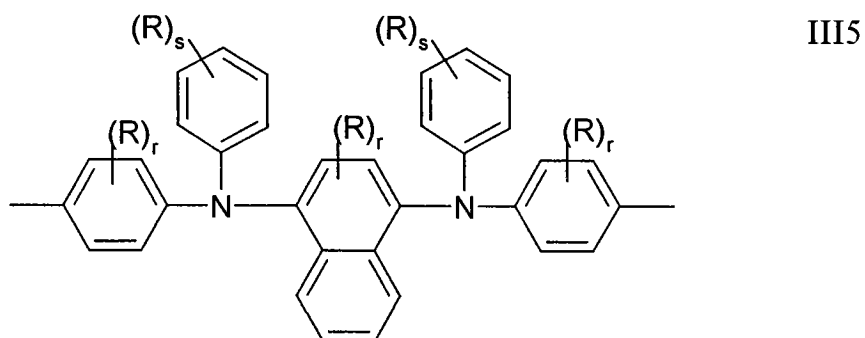
[0113]  $m$  是 1、2 或 3。

[0114] 通式 III 的单元优选选自以下亚通式,

[0115]



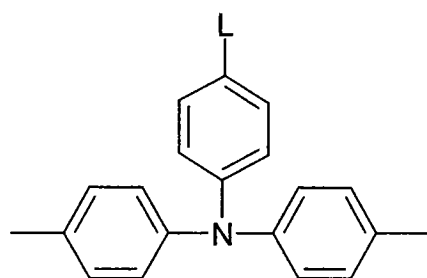
[0116]



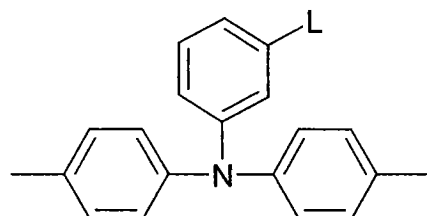
[0117] 其中 R、R' 和 r 如上定义，且 s 是 0、1、2、3、4 或 5。

[0118] 特别优选的通式 III 的单元选自以下亚通式，

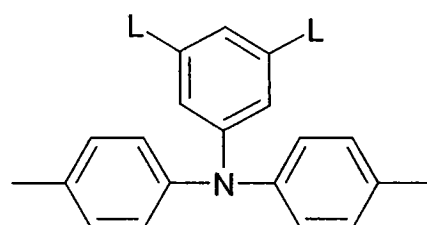
[0119]



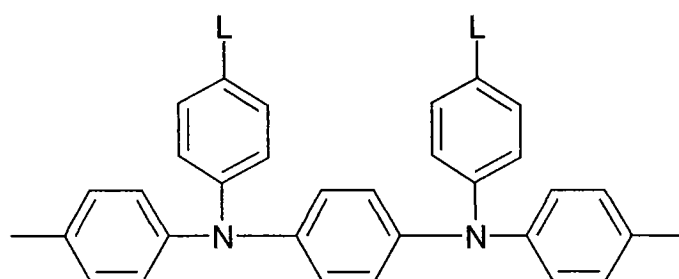
III1a



III1b



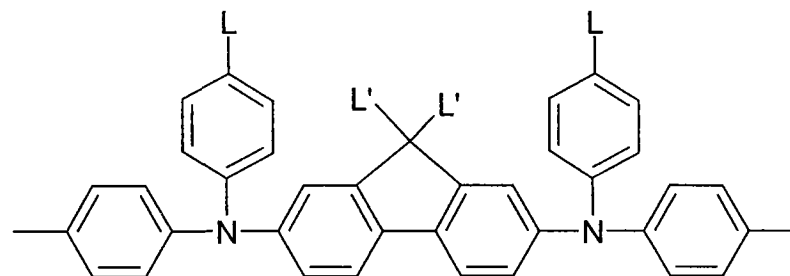
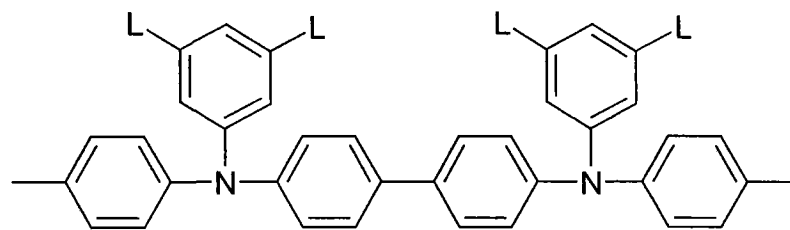
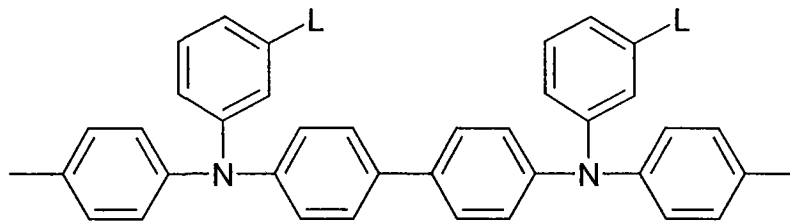
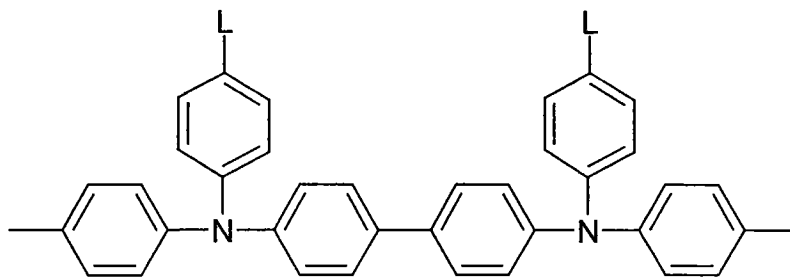
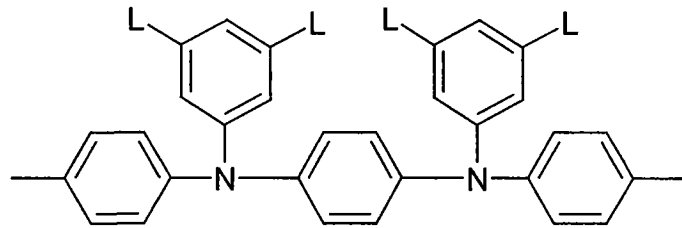
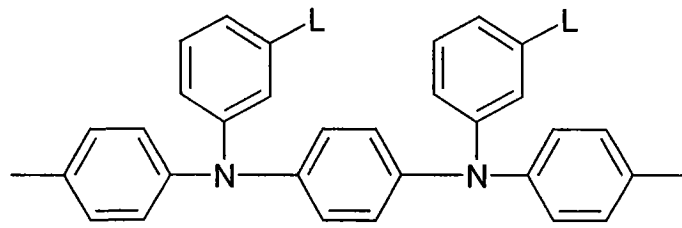
III1c



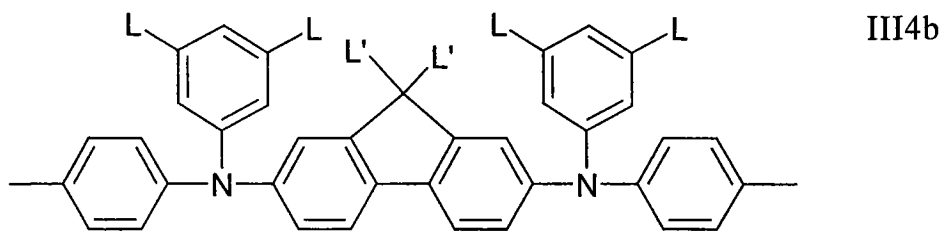
III2a

[0120]





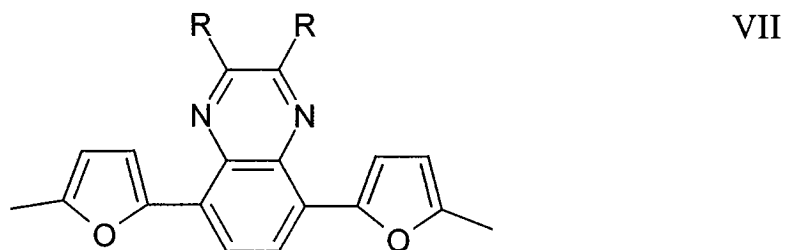
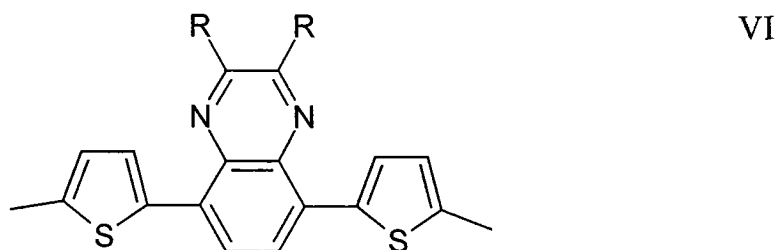
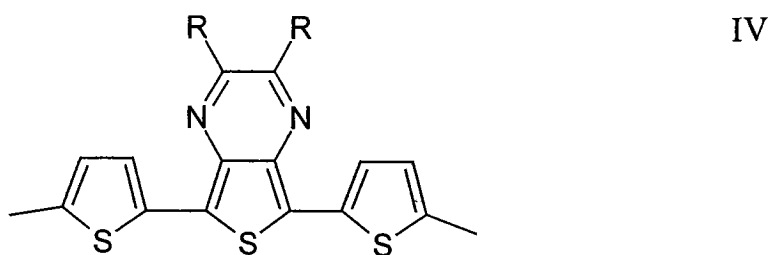
[0121]



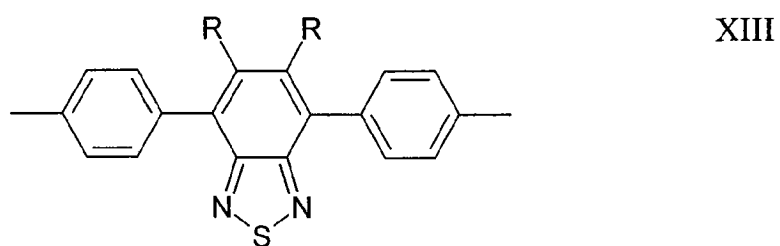
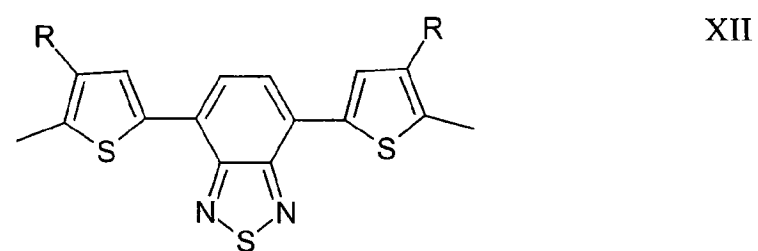
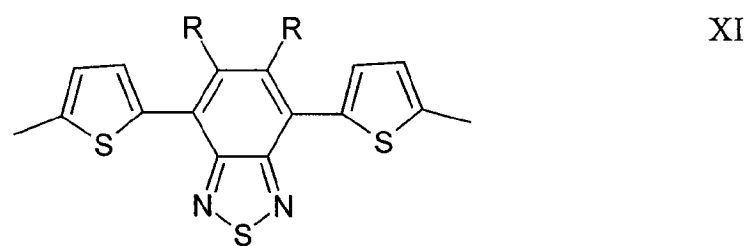
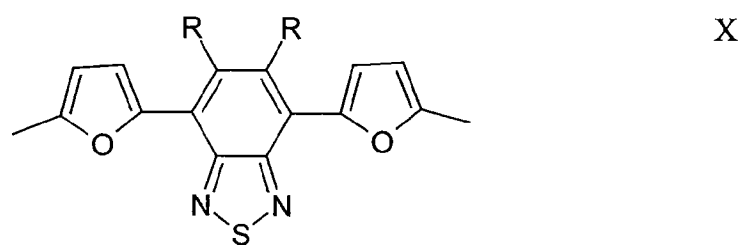
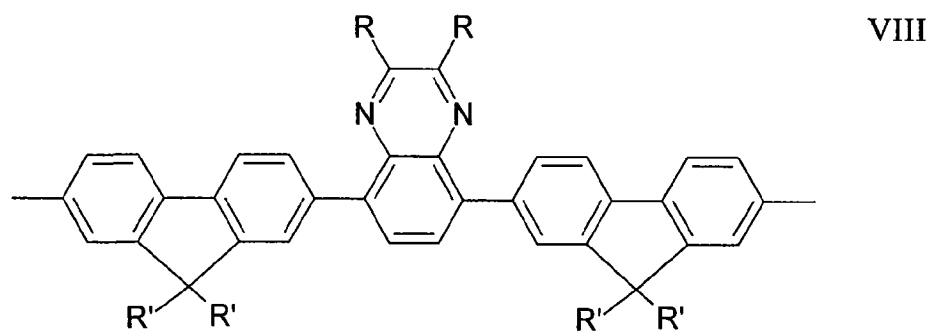
[0122] 其中L和L'如上定义,L优选是H、异丙基、叔丁基或三氟甲基,L'优选是H、正辛基或正辛基氧。

[0123] 除通式 III 的单元外,或作为通式 III 单元的替代物,本发明的聚合物可以包含一种或多种选自以下通式的单元

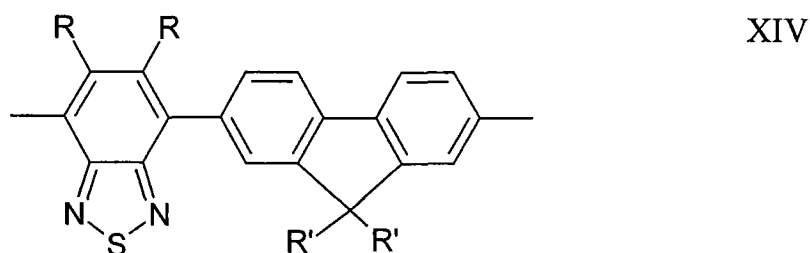
[0124]



[0125]



[0126]



[0127] 其中 R 和 R' 如上定义, 优选为 H、烷基、芳基、全氟烷基、硫代烷基、氰基、烷氧基、杂芳基、烷基芳基或芳基烷基。

[0128] 在通式 IV ~ VIII 中, R 优选是 H 或苯基。在通式 IX ~ XIV 中, R 优选是 H 或具有 1、2、3、4、5 或 6 个碳原子的烷基。R' 优选是正辛基或正辛基氧。

[0129] 除了如上所述的通式 III ~ XV 的单元之外, 或作为通式 iii-XV 单元的替代物, 该聚合物可以包含选自如下的其它单元: 亚苯基、亚联苯基、萘、蒽、芴、二芴、螺二芴、亚苯基-亚乙烯基、咪唑、茈、茈、9,10-二氢菲、稠合的噻吩如噻吩并 [2,3b] 噻吩或噻吩并 [3,2b] 噻吩、二噻吩并噻吩、菲咯啉或它们的衍生物。

[0130] 本发明的聚合物可以是统计或无规共聚物、交替或区域规整共聚物、嵌段共聚物或它们组合。它们可以包含两个、三个或多个不同的单体单元。

[0131] 该聚合物优选选自以下的通式:

[0132]



[0133] 其中

[0134] A 是通式 I 或它优选的亚通式的单元,

[0135] B 是通式 II 或它优选的亚通式的单元,

[0136]  $x > 0$  且  $< 0.5$ ,

[0137]  $y$  是  $\geq 0.5$  且  $< 1$ ,

[0138]  $x+y$  是 1,

[0139]  $n$  是  $> 1$  的整数。

[0140] 特别优选的是以下通式的聚合物,

[0141]



[0142] 其中

[0143] A 是通式 I 或它优选的亚通式的单元,

[0144] B 是通式 II 或它优选的亚通式的单元, 和

[0145]  $n$  如通式 1 中的定义。

[0146] 特别优选通式 1 和 1A 的聚合物, 其中 A 选自通式 IIa ~ IIb、IIc 或 I5a, 且 B 选自通式 IIIa、II8a、II9a、II11a、II12a、II13a。

[0147] 在根据本发明的聚合物中, 重复单元的数量  $n$  优选为 10 ~ 10,000, 非常优选为 50 ~ 5,000, 最优选为 50 ~ 2,000。

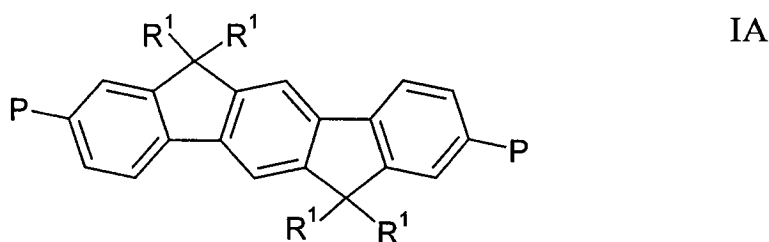
[0148] 根据本发明的聚合物可以通过任何适当的方法制备。例如, 它们能适当地通过芳

基-芳基偶联反应制备,诸如 Yamamoto 偶联、Suzuki 偶联、Stille 偶联、Sonogashira 偶联或 Heck 偶联。Suzuki 偶联和 Yamamoto 偶联是特别优选的。

[0149] 能聚合以形成本发明聚合物重复单元的单体能根据适当的、已经公开在文献中并为本领域普通技术人员所知的方法制备。用于制备通式 I 茚并芴单体的适当和优选的方法例如描述在 WO 2004/041901 中。用于制备通式 III 三芳基胺单体的适当和优选的方法例如描述在 W099/54385 中。制备通式 II 噻吩单体的适当和优选的方法例如描述在 W02005/014691 A2、EP 1 279 689 A2、EP 1 279 691 A1、EP 1 284 276 A1、EP 1 398 336 A1、EP 1 411 563 A2、EP 1 439 590 A2、EP 1 477 504 A1、EP 1 510 535 A1 中。

[0150] 优选地,该聚合物由包括上述连接至两个可聚合基团 P 的通式 I ~ IXIV 基团之一的单体制备。因此,例如,用于通式 II 的单元的单体选自以下通式:

[0151]



[0152] 其中 P 是可聚合的基团,  $R^1$  如上定义。因此,构建用于通式 II 单元的噻吩单体和其它共聚单体,像例如三芳基胺单体。

[0153] 优选基团 P 彼此独立,选自 Cl、Br、I、O- 甲苯磺酸酯、O- 三氟甲磺酸酯、O- 甲磺酸酯、O- 全氟丁磺酸酯、 $\text{SiMe}_3\text{-F}_z$  (其中 z 是 1 或 2)、 $\text{O-SO}_2\text{Z}$ 、 $\text{B}(\text{OZ}^1)_2$ 、 $-\text{CZ}^2 = \text{C}(\text{Z}^2)_2$ 、 $-\text{C} \equiv \text{CH}$  和  $\text{Sn}(\text{Z}^3)_3$ , 其中 Z 和  $\text{Z}^{1-3}$  选自烷基和芳基,每个任选被取代,且两个基团  $\text{Z}^1$  也可以形成环状基团。

[0154] 本发明另一方面是用于制备聚合物的方法,通过在聚合反应中偶联一个或多个基于通式 I 的单元与一个或多个基于通式 II 的单元,以及任选其它单元。

[0155] 用于聚合优选的方法是那些能导致 C-C 偶联或 C-N 偶联的方法,象 Suzuki 聚合,例如描述在 WO 00/53656 中, Yamamoto 聚合,例如描述在 T. Yamamoto 等人, Progress in Polymer Science, 1993, 17, 1153 ~ 1205 或 WO 2004/022626 A1 中,以及 Stille 偶联。例如,当通过 Yamamoto 聚合合成线性聚合物时,优选使用如上所述具有两个反应性卤化物基团 P 的单体。当通过 Suzuki 聚合合成线性聚合物时,优选使用如上所述的单体,其中至少一个反应性基团 P 是硼衍生物基团。

[0156] Suzuki 聚合可用于制备区域规整、嵌段和无规共聚物。特别是,可以从上述单体制备无规共聚物,该单体中一个反应性基团 P 是卤素,另一个反应性基团 P 是硼衍生物基团。作为选择,可以从第一和第二上述单体制备嵌段共聚物或交替共聚物,特别是 AB 型共聚物,其中第一单体的两个反应性基团都是硼,而第二单体的两个反应性基团都是卤化物。嵌段共聚物的合成详细描述在例如 WO 2005/014688 A2 中。

[0157] 还可以从具有结构 P-AB-P 的单一单体单元制备例如通式  $1A$  (“ $-\text{[A-B]}_n-$ ”) 的聚合物。

[0158] Suzuki 聚合使用 Pd(0) 络合物或钯(II) 盐。优选的 Pd(0) 络合物是带有至少一个膦配体(例如  $\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_4$ ) 的那些。另外优选的膦配体是三(邻-甲苯基)膦,即,  $\text{Pd}(\text{o-Tol})_4$ 。

优选的 Pd(II) 盐包括乙酸钯, 即, Pd(OAc)<sub>2</sub>。Suzuki 聚合在碱 (例如碳酸钠、磷酸钾, 或者有机碱诸如碳酸四乙基铵) 的存在下进行。Yamamoto 聚合使用 Ni(0) 络合物, 例如双(1, 5-环辛二烯基)镍(0)。

[0159] 作为如上所述卤素的替代方案, 能使用通式 -O-SO<sub>2</sub>Z 的离去基团, 其中 Z 如上所述。这种离去基团特别的实例是甲苯磺酸酯、甲磺酸酯和三氟甲磺酸酯。

[0160] 本发明另外的方面是包括一种或多种如上和如下所述聚合物的有机半导体材料、层或组件。另外的方面是如上和如下所述聚合物或材料在电子或电光组件或器件中的用途。另外的方面是包括如上和如下所述聚合物或材料的电子组件或器件。

[0161] 该电子或电光组件或器件例如是有机场效应晶体管 (OFET)、薄膜晶体管 (TFT)、集成电路 (IC)、射频识别 (RFID) 标签、光探测器、传感器、逻辑电路、存储元件、电容器、有机光伏 (OPV) 电池、电荷注入层、肖特基二极管、平坦化层、抗静电膜、导电基材或图案、光导体、电子照相元件、有机发光晶体管 (OLETs) 或有机发光二极管 (OLED)。

[0162] 本发明的聚合物通常以薄的有机层或膜的形式用作有机半导体, 优选小于 30 微米厚。通常, 本发明的半导体层至多 1 微米 (= 1 μm) 厚, 尽管如果需要的话可能更厚。对于各种电子器件应用, 该厚度也可以小于约 1 微米厚。例如, 为了在 OFET 或 OLED 中使用, 通常层厚度可以是 100nm 以下。该层的确切厚度将取决于例如其中使用该层的电子器件的要求。

[0163] 例如, 在 OFET 中漏极和源极之间的活性半导体通道可以包含本发明的层。作为另外的实例, 在 OLED 器件中的中间层或电荷传输层可以包含本发明的层。

[0164] 根据本发明的 OFET 器件优选包括:

[0165] - 源电极,

[0166] - 漏电极,

[0167] - 栅电极,

[0168] - 半导体层,

[0169] - 一个或多个栅绝缘层,

[0170] - 任选的基材。

[0171] 其中该半导体层优选包括一种或多种如上和如下所述的聚合物。

[0172] 在 OFET 器件中的栅、源和漏电极以及绝缘和半导体层可以任意顺序排列, 条件是源和漏电极与栅电极通过绝缘层隔开, 栅电极和半导体层都与绝缘层接触, 源电极和漏电极都与半导体层接触。

[0173] 优选地, 该电子器件是 OFET, 其包括具有第一侧和第二侧绝缘体; 位于绝缘体第一侧上的栅电极; 位于绝缘体第二侧上的包括本发明聚合物的层; 位于该聚合物层上的漏电极和源电极。

[0174] 该 OFET 器件能是顶栅器件或底栅器件。OFET 器件适当的结构和制造方法是本领域普通技术人员已知的, 并描述于文献例如 W003/052841 中。

[0175] 该栅绝缘体层可以包含例如含氟聚合物, 如可商业获得的 Cytop 809M® 或 Cytop 107M® (得自 Asahi Glass)。优选该栅绝缘体层自制剂通过例如旋涂、刮涂、金属棒涂、喷涂或浸涂或其它的已知方法沉积, 该制剂包括绝缘体材料和一种以上具有一个以上氟原子的溶剂 (含氟溶剂), 优选全氟溶剂。适当的全氟溶剂例如是 FC75® (可以从 Acros

中获得,产品目录号 12380)。其它适当的含氟聚合物和含氟溶剂是现有技术已知的,例如全氟聚合物, Teflon **AF®** 1600 或 2400( 得自 DuPont) 或 **Fluoropel®** ( 得自 Cytonix) 或全氟溶剂 **FC 43®** (Acros, 编号 12377)。

[0176] 另外优选的是包括本发明场效应晶体管的集成电路。

[0177] 其它优选的是包括含本发明聚合物或材料的中间层的聚合物 OLEDs。

[0178] 另外优选的是包括本发明聚合物或层的光伏电池。

[0179] 除上述器件外,本发明的聚合物还可以用作有机发光器件(OLED)的电子传输或发光组件。

[0180] 本发明另一方面涉及包括一种或多种如上和如下所述聚合物和一种或多种有机溶剂的溶液。

[0181] 适当和优选的有机溶剂的实例包括但不限于二氯甲烷、三氯甲烷、一氯代苯、邻二氯苯、四氢呋喃、茴香醚、吗啉、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、1,4-二氧六环、丙酮、甲乙酮、1,2-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、乙酸乙酯、乙酸正丁酯、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲亚砷、萘满、萘烷、茛满和 / 或其混合物。

[0182] 聚合物在溶液中的浓度优选为 0.1 ~ 10wt%,更优选为 0.5 ~ 5wt%。任选地,如 WO 2005055248 中所述,该溶液包括粘合剂以调整流变性质。

[0183] 在适当的混合和老化后,评价溶液归为以下类别之一:完全溶液、边界溶液或不溶解。绘制等值线以描绘区分溶解性和不溶性的溶解性参数-氢键界限。落入溶解性区域中的“完全”溶剂能从例如出版在“Crowley, J. D., Teague, G. S. Jr and Lowe, J. W. Jr., Journal of Paint Technology, 38, No 496, 296(1966)”的文献值中选择。也可以使用溶剂共混物,而且能如“Solvents, W. H. Ellis, Federation of Societies for Coatings Technology, 9 ~ 10 页, 1986”所述确认。尽管希望在共混物中具有至少一种真溶剂,但这种方法可以导致“非”溶剂的共混物都会溶解本发明的聚合物。

[0184] 本发明另一方面涉及分散体,其包括一种或多种如上和如下所述的聚合物且在水中或一种以上有机溶剂中;特别是其中一种或多种如上和如下所述聚合物被磺化或磷酸化,并在水或一种 / 多种有机溶剂中形成分散体。适当和优选的磺化或磷酸化方法描述于 Chemical Review, 2004, 104 卷, 45687 中。这种分散体适于例如用于聚合物电解质膜(PEMs)。

[0185] 在现代微电子器件中期望产生小的结构或图样以减少成本(更多的器件 / 单位面积)和功率消耗。本发明层的图样化可以通过光刻法或电子束平板印刷术进行。

[0186] 对于用作半导体层,可以通过任何适当的方法沉积根据本发明的聚合物或溶液。与真空沉积技术相比,更期望液态涂覆的有机电子器件,诸如场效应晶体管。溶液沉积方法是特别优选的。优选的沉积技术包括但不限于浸涂、旋涂、喷墨印刷、凸版印刷、丝网印刷、刮涂、辊筒印刷、反向辊筒印刷、平版胶印术、柔版印刷、卷筒纸印刷、喷涂、刷涂或移印。喷墨印刷是特别优选的,因为它可制备高分辨率显示器。

[0187] 本发明选择的溶液可以通过喷墨印刷或微分散施用于预制的器件基材上。优选工业压电印刷头,诸如但不限于由 Aprion、Hitachi-Koki、InkJet Technology、On Target Technology、Picojet、Spectra、Trident、Xaar 提供的那些,可以用于将有机半导体层施用于基材上。另外可以使用例如由 Brother、Epson、Konica、Seiko Instruments Toshiba TEC

制造的那些半工业头,或诸如由 Microdrop 和 Microfab 生产的单喷嘴微分散器。

[0188] 为了通过喷墨印刷或微分散施用,该聚合物应该首先溶解在适当的溶剂中。溶剂必须满足上述要求,而且必须不对选择的印刷头具有任何不利的影响。另外,溶剂应该具有  $> 100^{\circ}\text{C}$ 、优选  $> 140^{\circ}\text{C}$ 、更优选  $> 150^{\circ}\text{C}$  的沸点,以防止由印刷头内部溶液干燥而引起的可操作性问题。除以上提及的溶剂外,适当的溶剂包括被取代的和未取代的二甲苯衍生物,二  $\text{C}_{1-2}$ -烷基甲酰胺,被取代和未取代的茴香醚及其它酚醚衍生物,取代的杂环,诸如取代的吡啶、吡嗪、嘧啶、吡咯烷酮,被取代和未取代的 N, N-二- $\text{C}_{1-2}$ -烷基苯胺以及其它氟代或氯代的芳香化合物。

[0189] 通过喷墨印刷用于沉积本发明聚合物优选的溶剂包括苯衍生物,其具有被一个或多个取代基取代的苯环,其中一个或多个取代基的碳原子总数至少为 3。例如,苯衍生物可以用丙基或三个甲基取代,在每一情况下,都总计至少有三个碳原子。这种溶剂能够形成喷墨流体,其包括具有聚合物的溶剂,能减少或防止喷嘴阻塞,并防止在喷射期间组分的分离。溶剂可以包括选自以下列出的实例:十二烷基苯、1-甲基-4-叔丁基苯、萘品醇柠檬烯、异杜烯、萘品油烯、伞花烃、二乙基苯。该溶剂可以是溶剂混合物,也就是说两种或多种溶剂的组合,每一溶剂优选具有  $> 100^{\circ}\text{C}$ 、更优选  $> 140^{\circ}\text{C}$  的沸点。这种溶剂还能增强在沉积层中膜的形成,并降低层中的缺陷。

[0190] 该喷墨流体(即溶剂、粘结剂和半导体化合物的混合物)在  $20^{\circ}\text{C}$  下优选具有  $1 \sim 100\text{mPa}\cdot\text{s}$ ,更优选  $1 \sim 50\text{mPa}\cdot\text{s}$ ,最优选  $1 \sim 30\text{mPa}\cdot\text{s}$  的粘度。

[0191] 根据本发明的聚合物或溶液能另外包含一种或多种其它组份,例如表面活性化合物、脱模剂、润湿剂、分散剂、疏水剂、粘合剂、流动改进剂、消泡剂、除气剂、反应性或非反应性稀释剂、辅助剂、着色剂、染料或颜料、敏化剂、稳定剂、纳米粒子或抑制剂。

[0192] 除上下文另有明确指出外,如本发明使用,术语的复数形式应理解为包括单数形式,反之亦然。

[0193] 该说明书的描述和权利要求自始至终,字“包含 (comprise)”和“包括 (contain)”和字的变化形式,例如“包含 (comprising)”和“包括 (comprises)”,意思是“包括而不是限于”,没有意欲(以及没有)排除其它的组分。

[0194] 应理解尽管能够作出对本发明上述实施方式的变化,但仍落在本发明范围之内。在说明书中公开的每一特征,除非另有说明,可被用于相同、等同或类似目的的可替换的特征替代。因此,除非另有说明,公开的每一特征仅仅是同属系列相同或类似特征的一个实例。

[0195] 在说明书中公开的所有特征可以任何组合形式结合,除了其中这种特征和/或步骤的至少一些互相排斥的情况。特别是,本发明优选的特征适用于本发明所有方面,而且可以任何组合形式使用。同样,以非必需组合形式描述的特征可以单独使用(不以组合形式)。

[0196] 应理解以上描述的许多特征,特别是优选的实施方案,不仅仅作为本发明实施方式的一部分,而是有创造性的,有它们自己的权利。除当前所要求的任何发明之或作为其替代方案,可以对这些特征寻求独立的保护。

[0197] 现在参考以下实施例将更详细地描述本发明,所述实施例仅仅是说明性的,而不限制本发明的范围。

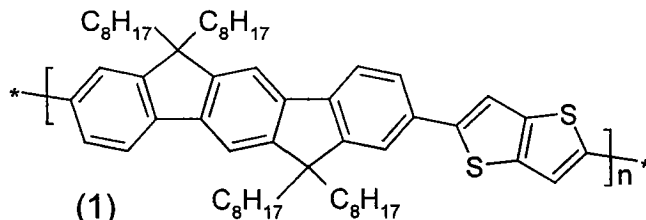


[0198] 除非另有说明,所有以上和以下给定的物理参数(如介电常数( $\epsilon$ )、载流子迁移率( $\mu$ )、溶解度参数( $\delta$ )和粘度( $\eta$ ))的特定值都涉及 20°C (+/-1°C) 的温度。

[0199] 实施例 1

[0200] 如下所述制备聚合物 (1)。

[0201]



[0202] 聚{2,8-[6,6,12,12-四辛基-6,12-二氢-茚并[1,2-b]芴]-交替-2,5-噻吩并[2,3-b]噻吩}

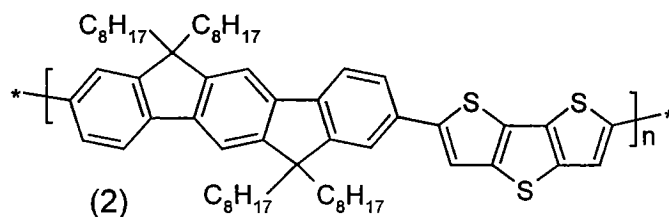
[0203] 在 50°C 下,将双-2,8-[6,6,12,12-四辛基-6,12-二氢-茚并[1,2-b]芴]硼酸酯(500mg, 0.59mmol)和 2,5-二溴代-噻吩并[3,4-b]噻吩(177mg, 0.59mmol)的混合物溶解在甲苯(10ml)中。完全溶解时将四(三苯基膦)钯(21mg, 0.02mmol)加入,随后加入氢氧化四乙基铵溶液(20wt%, 2.50mg)。在 110°C 下搅拌该混合物 6 小时。将反应混合物倒入甲醇(150ml)中并在 20°C 搅拌 1 小时。将该聚合物过滤至索氏套管,经由索氏洗提使用丙酮洗涤 5 小时。洗提溶剂变换为异己烷并连续洗涤过夜。分离聚合物,加热溶解在氯苯中,然后搅拌下逐滴加入甲醇中。通过过滤收集聚合物并在真空中干燥。

[0204] 产率:0.38g。Mn:45,700, Mw:172,800, PD:3.78。UV-Vis- $\lambda_{max}$ -472nm。NMR 显示宽峰。

[0205] 实施例 2

[0206] 如下所述制备聚合物 (2)。

[0207]



[0208] 聚{2,8-[6,6,12,12-四辛基-6,12-二氢-茚并[1,2-b]芴]-交替-2,6-二噻吩并[3,2-b;2',3'-d]噻吩}

[0209] 在 50°C 下,将双-2,8-[6,6,12,12-四辛基-6,12-二氢-茚并[1,2-b]芴]硼酸酯(500mg, 0.59mmol)和 2,6-二溴代-二噻吩并[3,2-b;2',3'-d]噻吩(177mg, 0.59mmol)的混合物溶解在甲苯(10ml)中。完全溶解时加入四(三苯基膦)钯(21mg, 0.02mmol),随后加入氢氧化四乙基铵溶液(20wt%, 2.50mg)。在 110°C 下搅拌该混合物 6 小时。将该反应混合物倒入甲醇(150ml)中并在 20°C 搅拌 1 小时。该聚合物过滤到索氏套管,经由索氏洗提使用丙酮洗涤 6 小时。将萃取溶剂变换为异己烷/2-甲基戊烷并连续洗涤过夜。分离该聚合物,溶解在氯仿中,然后在搅拌下逐滴加入异己烷中。通过过滤收集聚合物并在真空中干燥。

[0210] 产率:0.39g。Mn:85,000, Mw:276,800, PD:3.26。UV-Vis- $\lambda_{max}$ -476nm。NMR 显

示宽峰。

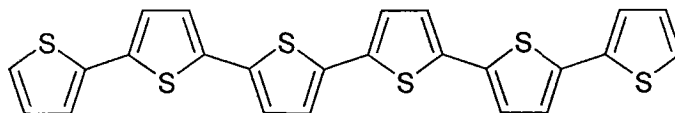
[0211] 实施例 3- 能级

[0212] 聚合物的电荷迁移特性依赖于能量无序程度,并依赖于通过其传输载流子的分子轨道的能级。前者与聚合体链形态有关,而对于分子轨道能级,最主要的是最高占有分子轨道 (HOMO) 和最低未占分子轨道 (LUMO)。通过已确立的量子化学方法,例如 AM1 和 DFT(密度泛函理论),能够模拟形态和能级。

[0213] 本申请人建立了非常一致的组合方法以确定有机材料的能级。利用稳定的评定方法,通过 CV(环伏安法)测量一组材料(多于 20 种不同材料)的 HOMO/LUMO 能级,并通过 CaChe 的 AM1 计算。然后根据测定值校准计算值。这种校准因子用于其它计算。因此,基于可靠基准能够比较本发明的能级。

[0214] 对通式 X-IIa-X-IIa-X 的五聚物进行模拟,其中 X 是如表 1 所示上述优选的通式 II1a ~ II18a 的基团(没有其它取代,而且其中在 II18a 中的 R<sup>0</sup> 是甲基),而且 IIa 是上述优选的通式 IIa 的茚并芴基团,其中 L' 是甲基。以下的基团用作参照:

[0215]



[0216] 结果总结在以下的表 1 中。

[0217] 表 1:

[0218]

X	校正的 HOMO [eV]	校正的 LUMO [eV]
II6a	-5.01	-2.69
II8a	-5.38	-2.74
II9a	-5.38	-2.60
II10a	-5.35	-2.81
II12a	-5.49	-2.67
II13a	-5.39	-2.75
II14a	-4.77	-2.61
II17a	-5.40	-2.65
II18a	-5.17	-2.48
参照	-5.32	-2.89

[0219] 能看出,与参照相比较,所有五聚物都具有与参照相当的 HOMO 或更浅的 HOMO,并具有十分平坦的链结构,这有利于分子内超结构。两种特征对于用作空穴传输材料都是非

常良好的。

[0220] 实施例 4-OFET 器件

[0221] 在干燥的氮手套箱环境中,在具有热生长二氧化硅 ( $\text{SiO}_2$ ) 绝缘层 (厚度 230nm) 的高度掺杂硅基材上,制造薄膜底栅、底部接触的有机场效应晶体管 (OFET),其中该基材用作共栅电极。在  $\text{SiO}_2$  层上用光刻限定晶体管源-漏金触点。FET 基材用溶剂清洁,然后在定制的低压水银灯装置中臭氧处理 10 分钟。然后将基质浸渍在加热的甲苯 ( $60^\circ\text{C}$ ) 中 10mM 的溶液中用辛基三氯硅烷处理器件 15 分钟,随后用己烷、丙酮和异丙醇彻底洗涤。然后通过温热的 1,2-二氯代苯 (10mg/ml) 中以 3,000rpm 的旋转速度旋涂溶液沉积薄的半导体膜。然后,干燥样品,在  $100^\circ\text{C}$  下热处理 10 分钟,在没有光的条件下测量。使用等式 (1) 计算饱和区 ( $V_d > (V_g - V_0)$ ) 中的场效应迁移率  $\mu^{\text{sat}}$  :

$$[0222] \quad \left( \frac{dI_d^{\text{sat}}}{dV_g} \right)_{V_d} = \frac{WC_i}{L} \mu^{\text{sat}} (V_g - V_0) \quad (1)$$

[0223] 其中 W 是通道宽度, L 是通道长度,  $C_i$  是绝缘层电容,  $V_d$  是漏电压,  $V_g$  是栅电压,  $V_0$  是接通电压和  $I_d$  是漏电流。

[0224] 使用实施例 1 和 2 的聚合物作为半导体组件,制备如上所述的底栅、底部接触的 OFET 器件,聚 (3-己基噻吩) (P3HT) 用于比较。如上所述测量器件的性能。结果总结在表 2 和附图 1 和 2 中。

[0225] 表 2 显示聚合物 1 和聚合物 2 的迁移率,使用聚 -3-己基噻吩 (P3HT) 作为参照。

[0226] 表 2

[0227]

聚合物	迁移率 ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	开 / 关比
(1)	0.006	$1 \times 10^5$
(2)	0.004	$1 \times 10^6$
P3HT	0.03	$1 \times 10^5$

[0228] 能够看出,与 P3HT 相比较,聚合物 1 和聚合物 2 具有略低的迁移率,但是与 P3HT 相比较,显示相当的开 / 关比或甚至比 P3HT 开 / 关比高出一个数量级。

[0229] 图 1 和 2 显示具有聚合物 1 的 OFET 的传输与输出特性。图 1 显示对于 OFET 正反向特性的传输扫描。附图 2 显示在不同栅压下测量的 OFET 的输出曲线变化图。这显示出聚合物 1 可用于制备具有良好的传输与输出特性的 OFET。

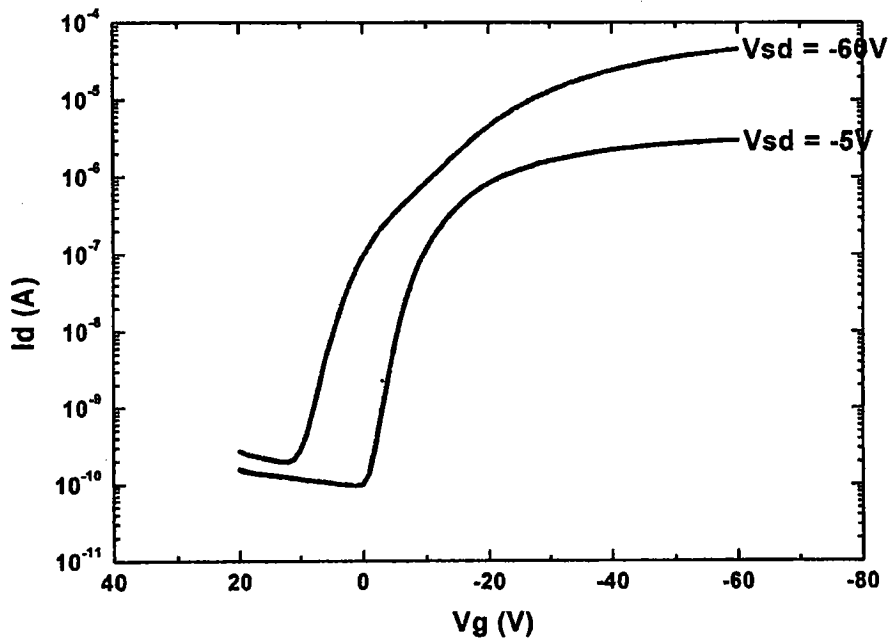


图 1

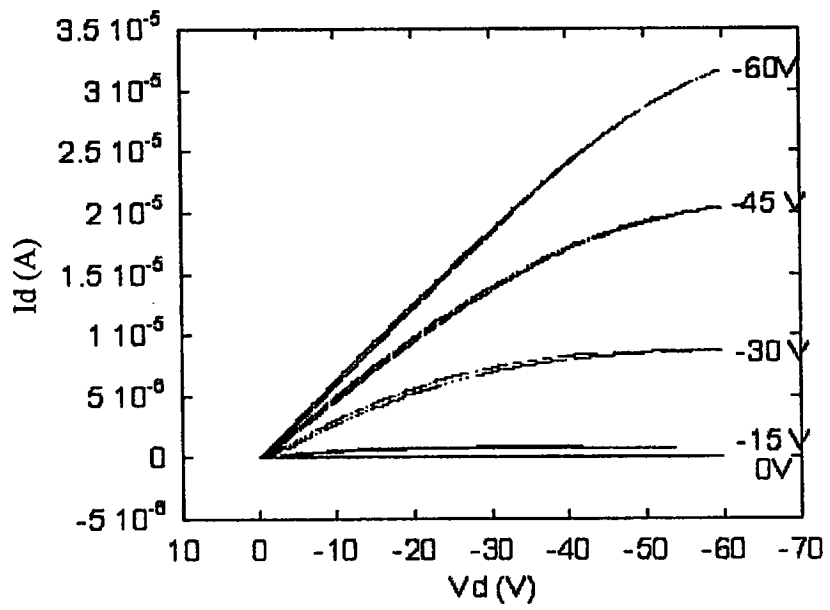


图 2