



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108140739 A

(43)申请公布日 2018.06.08

(21)申请号 201680056297.0

(22)申请日 2016.09.01

(30)优先权数据

15002801.7 2015.09.30 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.03.27

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2016/001482 2016.09.01

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/054900 DE 2017.04.06

(71)申请人 创新实验室有限公司

地址 德国海德堡

(72)发明人 马里厄斯·库恩

曼纽尔·汉布格尔

(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 王潜 郭国清

(51)Int.Cl.

H01L 51/46(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

C09K 11/00(2006.01)

权利要求书9页 说明书60页 附图3页

(54)发明名称

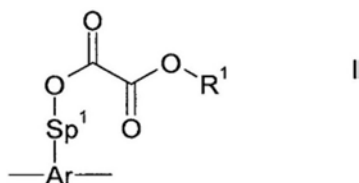
包含可热裂的草酸酯侧基的共轭聚合物

(57)摘要

本发明涉及含有可热裂草酸酯侧基的新型共轭聚合物,用于其生产的单体和方法,其在有机电子(OE)器件中,特别是在有机光伏(OPV)器件、有机光检测器(OPD)、有机发光二极管(OLED)、有机场效应晶体管(OFET)中作为半导体的用途,以及包含所述聚合物的OE、OPV、OPD、OLED和OFET器件。

1. 一种共轭聚合物, 所述共轭聚合物含有一种或多种相同或不同的重复单元, 其中所述重复单元中的至少一种被草酸酯基团取代。

2. 根据权利要求1所述的共轭聚合物, 所述共轭聚合物含有一种或多种相同或不同的式I的重复单元,



其中各基团具有以下含义:

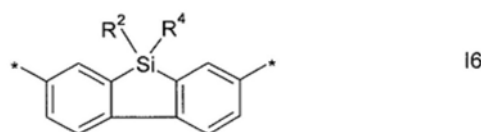
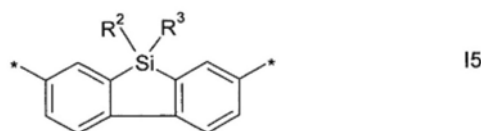
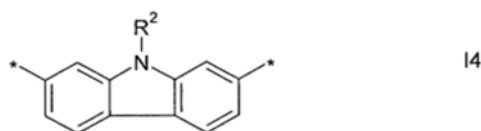
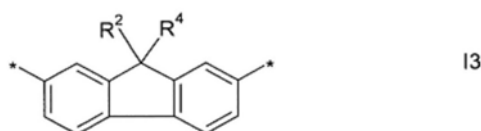
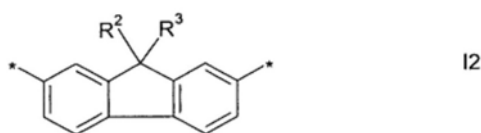
Ar表示单环或多环的芳基或杂芳基, 所述芳基或杂芳基可另外在一个或多个位置被取代,

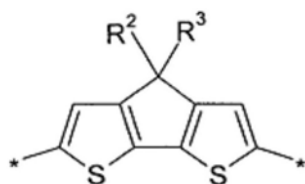
Sp¹表示单键或具有1至20个C原子的亚烷基, 所述亚烷基未被取代或被F、Cl、Br、I或CN单取代或多取代, 并且其中, 一个或多个不相邻的CH₂基团还可各自彼此独立地被-O-、-S-、-NH-、-NR⁰-、-SiR⁰R⁰⁰-、-CO-、-COO-、-OCO-、-OCO-O-、-S-CO-、-CO-S-、-CR⁰=CR⁰⁰-或-C≡C-替换, 所述替换的方式使得O和/或S原子不彼此直接连接,

R⁰和R⁰⁰各自彼此独立地表示H或具有1至12个C原子的烷基, 和

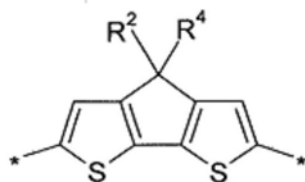
R¹表示具有1至40个C原子的烃基基团。

3. 根据权利要求2所述的共轭聚合物, 其中所述式I的所述重复单元选自下式:

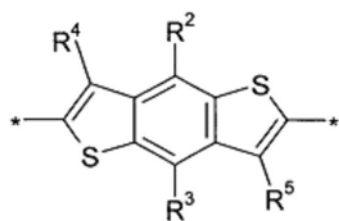




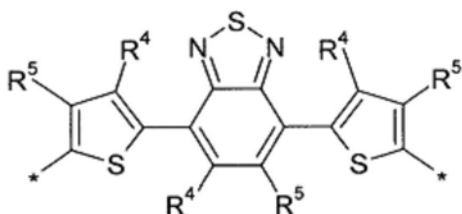
I7



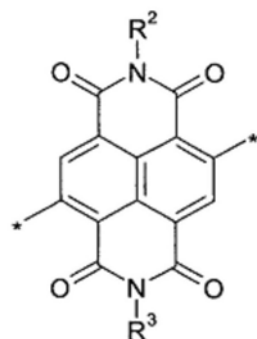
I8



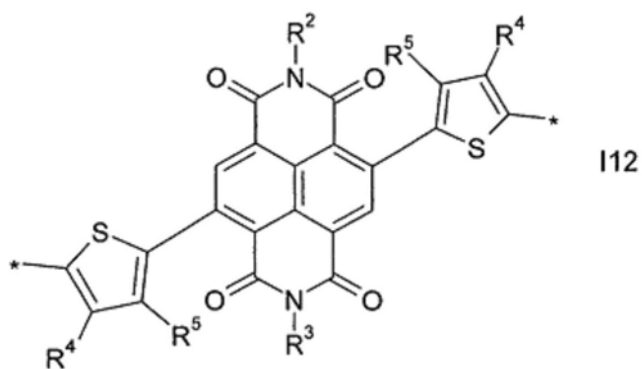
I9



I10



I11



I12

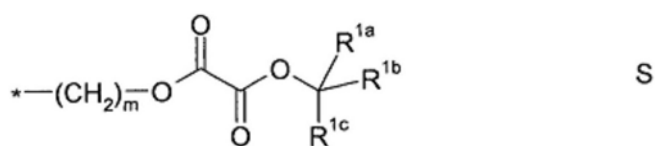
其中 R^2 和 R^3 各自彼此独立地并且在每次出现时相同或不同地表示基团 $-Sp^1-O-C(=O)-C(=O)-O-R^1$, 其中 Sp^1 和 R^1 具有权利要求2中所表示的含义, R^4 和 R^5 各自彼此独立地并且在每次

出现时相同或不同地表示H或F或者具有权利要求1中关于 R^1 所表示的含义之一,并且在式I10中,基团 R^4 和 R^5 中的至少一个表示基团 $-Sp^1-O-C(O)-C(O)-O-R^1$ 。

4. 根据权利要求2或3所述的共轭聚合物,其中基团 Sp^1 表示具有1至20个C原子的亚烷基。

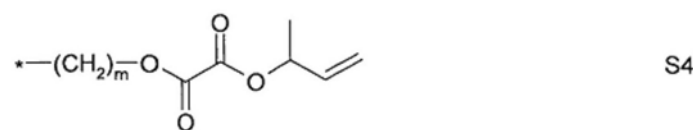
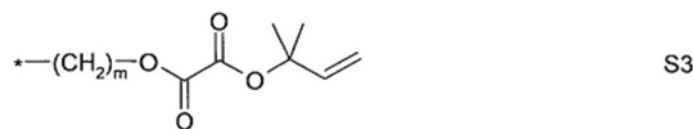
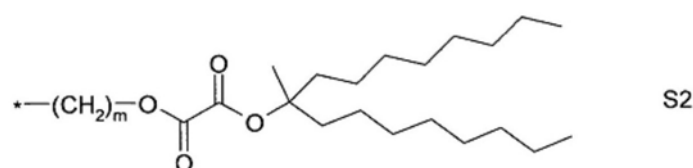
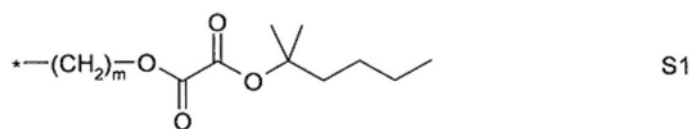
5. 根据权利要求2至4中的一项所述的共轭聚合物,其中不同于H和F的基团 R^1 和基团 R^{4-5} 表示具有1至25个C原子的直链、支链或环状的烷基,所述烷基未被取代或被F、Cl、Br、I或CN单取代或多取代,并且其中,一个或多个不相邻的 CH_2 基团还可各自彼此独立地被 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(S)-$ 、 $-C(O)-O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、 $-NR^0-$ 、 $-SiR^0R^{00}-$ 、 $-CF_2-$ 、 $-CHR^0=CR^{00}-$ 、 $-CY^1=CY^2-$ 或 $-C\equiv C-$ 替换,所述替换的方式使得O和/或S原子不彼此直接连接,其中 R^0 和 R^{00} 具有权利要求2中所表示的含义。

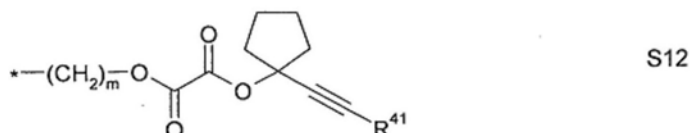
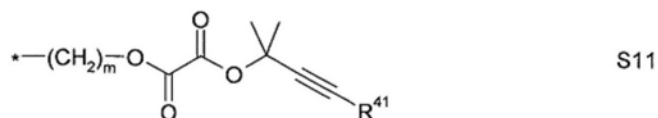
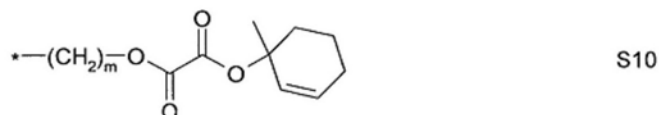
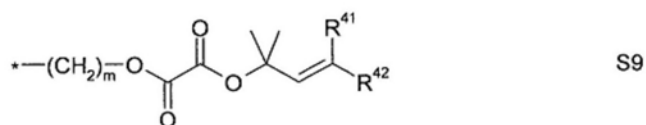
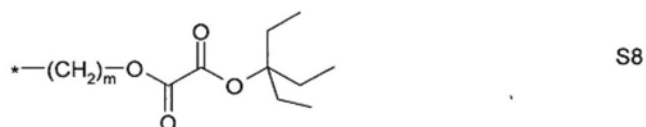
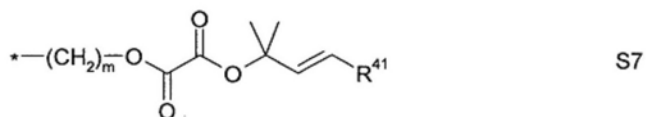
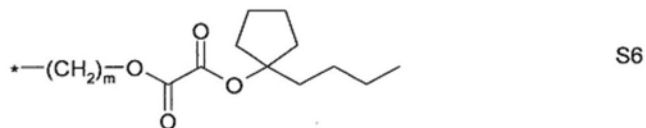
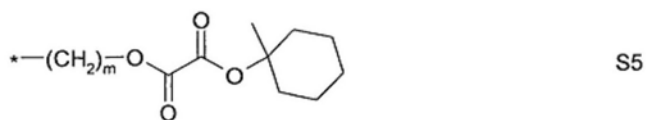
6. 根据权利要求2至5中的一项所述的共轭聚合物,其中基团 $-Sp^1-O-C(O)-C(O)-O-R^1$ 选自下式:



其中 R^{1a} 、 R^{1b} 和 R^{1c} 各自彼此独立地表示H,或具有1至20个C原子的直链、支链或环状的烷基基团,或在每种情况下具有2至20个C原子的直链、支链或环状的烯基基团或炔基基团,其中,基团 R^{1a} 、 R^{1b} 和 R^{1c} 中的两个还可一起形成各自具有5至12个C原子的环状的烷基基团、烯基基团或炔基基团,m表示0或1至12的整数,m优选为2、3、4、5或6,并且符号*表示与基团Ar的连接。

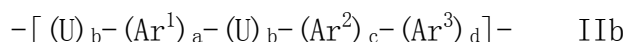
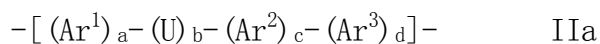
7. 根据权利要求2至6中的一项所述的共轭聚合物,其中基团 $-Sp^1-O-C(O)-C(O)-O-R^1$ 选自下式:





其中 R^{41} 和 R^{42} 各自彼此独立地并且在每次出现时相同或不同地表示H或具有1至20个C原子的直链或支链的烷基基团,m表示1至12的整数,并且符号*表示与基团Ar的连接。

8. 根据权利要求1至7中的一项所述的共轭聚合物,所述共轭聚合物含有一种或多种式IIa或IIb的重复单元:



其中各基团具有以下含义:

U表示如权利要求2至8中的一项中所定义的式I或I1至I12的单元,

Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 在每次出现时相同或不同地并且在每种情况下彼此独立地表示不同于U的芳基或杂芳基,优选具有5至30个环原子,并且任选被取代,优选被一个或多个基团 R^S 取代,

R^S 在每次出现时相同或不同地表示F、Br、Cl、-CN、-NC、-NCO、-NCS、-OCN、-SCN、-C(O)

NR^0R^{00} 、 $-\text{C}(\text{O})\text{X}^0$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}^0$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NR}^0\text{R}^{00}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{SR}^0$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}^0$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{SF}_5$ 、任选被取代的甲硅烷基或具有1至40个C原子的烃基,所述基团任选被取代并且任选含有一个或多个杂原子,

R^0 和 R^{00} 如权利要求2中所定义的,

X^0 表示卤素,优选F、Cl或Br,

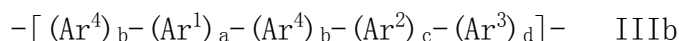
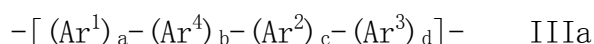
a、b和c在每次出现时相同或不同地并且在每种情况下彼此独立地表示0、1或2,

d在每次出现时相同或不同地表示0或1至10的整数,

其中所述共轭聚合物含有至少一种所述式IIa或IIb的重复单元,其中b至少是1。

9. 根据权利要求1至8中的一项所述的共轭聚合物,所述共轭聚合物另外含有一种或多种任选被取代的单环或多环的芳基或杂芳基单元。

10. 根据权利要求9所述的共轭聚合物,其中所述另外的任选被取代的单环或多环的芳基或杂芳基基团选自式IIIa和IIIb:



其中 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、a、b、c和d如权利要求8中所定义的,并且 Ar^4 表示不同于U和 Ar^{1-3} 的芳基或杂芳基基团,优选具有5至30个环原子,并且任选被取代,优选被一个或多个基团 R^S 取代,其中所述共轭聚合物含有至少一种所述式IIIa或IIIb的重复单元,其中b至少是1。

11. 根据权利要求1至10中的一项所述的共轭聚合物,所述共轭聚合物选自式IV:



其中各基团具有以下含义:

A、B、C各自彼此独立地表示如权利要求2至10中的一项所定义的所述式I、I1至I10、IIa、IIb、IIIa或IIIb的不同单元,

x是 >0 且 ≤ 1 ,

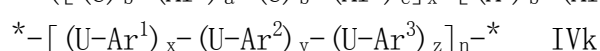
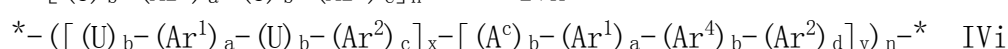
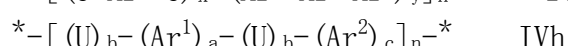
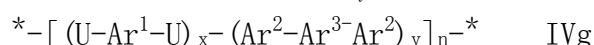
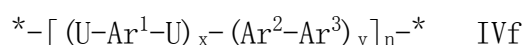
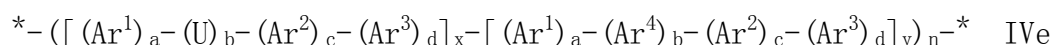
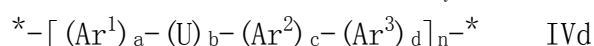
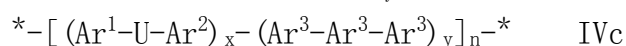
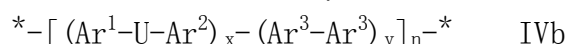
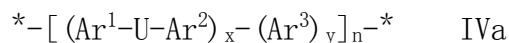
y是 ≥ 0 且 < 1 ,

z是 ≥ 0 且 < 1 ,

x+y+z是1,并且

n表示 > 1 的整数。

12. 根据权利要求11所述的共轭聚合物,所述共轭聚合物选自以下子式:

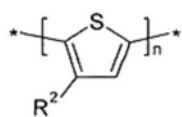


其中U、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、a、b、c和d在每次出现时相同或不同地具有权利要求8中所表示的

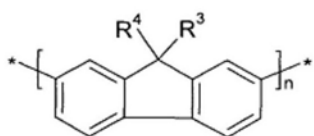
含义之一, Ar^4 在每次出现时相同或不同地具有权利要求10中所表示的含义之一, 并且 x 、 y 、 z 和 n 如权利要求11中所定义的, 其中这些聚合物能够是交替或无规的共聚物, 并且其中, 在式IVd和IVe中, b 在至少一种重复单元 $[(Ar^1)_a-(U)_b-(Ar^2)_c-(Ar^3)_d]$ 中和在至少一种重复单元 $[(Ar^1)_a-(Ar^4)_b-(Ar^2)_c-(Ar^3)_d]$ 中至少是1, 并且在式IVh和IVi中, b 在至少一种重复单元 $[(U)_b-(Ar^1)_a-(U)_b-(Ar^2)_c]$ 中是1。

13. 根据权利要求2至12中的一项所述的共轭聚合物, 其中 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 和 Ar^4 在每种情况下彼此独立地并且在每次出现时相同或不同地选自1,4-亚苯基、噻吩-2,5-二基、硒吩-2,5-二基、噻吩并[3,2-b]噻吩-2,5-二基、噻吩并[2,3-b]噻吩-2,5-二基、硒吩并[3,2-b]噻吩-2,5-二基、硒吩并[2,3-b]噻吩-2,5-二基、噻吩并[3,2-b]噻吩-2,5-二基、噻吩并[2,3-b]噻吩-2,5-二基、苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩-2,6-二基、2,2-联噻吩、2,2-联硒吩、二噻吩并[3,2-b:2',3'-d]噻咯-5,5-二基、4H-环戊并[2,1-b:3,4-b']二噻吩-2,6-二基、呋唑-2,7-二基、茆-2,7-二基、引达省并[1,2-b:5,6-b']二噻吩-2,7-二基、苯并[1'',2'':4,5;4'',5'':4',5']双(噻咯并[3,2-b:3',2'-b']噻吩)-2,7-二基、菲并[1,10,9,8-c,d,e,f,g]呋唑-2,7-二基、苯并-2,1,3-噻二唑-4,7-二基、苯并-2,1,3-噻二唑-4,7-二基、苯并-2,1,3-噻二唑-4,7-二基、2H-苯并三唑-4,7-二基、3,4-二氟噻吩-2,5-二基、噻吩并[3,4-b]吡嗪-2,5-二基、喹啉-5,8-二基、噻吩并[3,4-b]噻吩-4,6-二基、噻吩并[3,4-b]噻吩-6,4-二基、3,6-二噻吩-2-基吡咯并[3,4-c]吡咯-1,4-二酮或1,3-噻唑并[5,4-d]-1,3-噻唑-2,5-二基, 其中所有的上述基团可未被取代或被优选如权利要求8中所定义的 R^S 单取代或多取代。

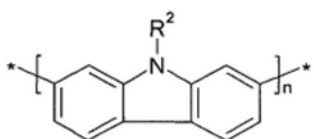
14. 根据权利要求1至13中的一项所述的共轭聚合物, 所述共轭聚合物选自下式:



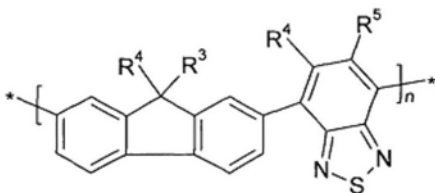
IV1



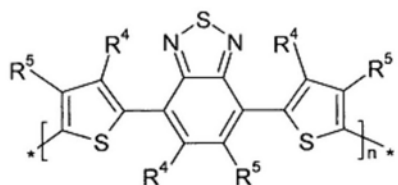
IV2



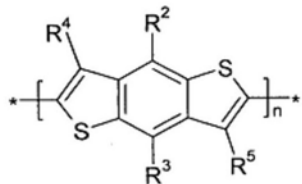
IV3



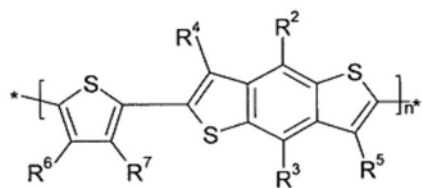
IV4



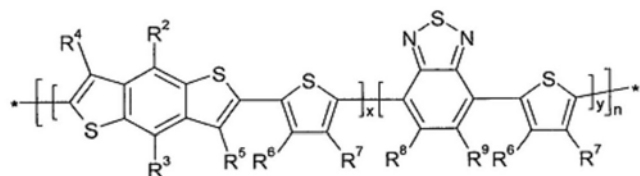
IV5



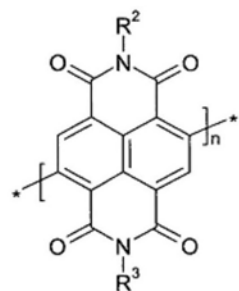
IV6



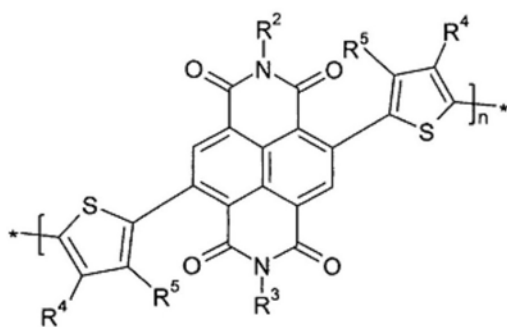
IV7



IV8



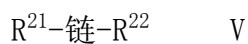
IV9



IV10

其中 R^2 和 R^3 各自彼此独立地并且在每次出现时相同或不同地表示基团 $-Sp^1-O-C(O)-C(O)-O-R^1$, R^4-R^9 各自彼此独立地并且在每次出现时相同或不同地表示H或F或具有权利要求2或5中关于 R^1 所表示的含义之一, Sp^1 和 R^1 具有权利要求2、4、5、6或7中所表示的含义, 在式IV5中, 基团 R^4 和 R^5 中的至少一个表示基团 $-Sp^1-O-C(O)-C(O)-O-R^1$, n 具有权利要求14中所表示的含义, 并且 x 和 y 各自彼此独立地表示 >0 且 <1 。

15. 根据权利要求1至14中的一项所述的共轭聚合物, 所述共轭聚合物选自下式:



其中“链”表示选自如权利要求11、12和14中所定义的式IV、IVa至IVk和IV1至IV10的聚合物链,并且 R^{21} 和 R^{22} 各自彼此独立地具有权利要求8中关于 R^S 所表示的含义之一,或表示H、F、Br、Cl、I、 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{CR}'=\text{CR}''_2$ 、 $-\text{SiR}'\text{R}''\text{R}'''$ 、 $-\text{SiR}'\text{X}'\text{X}''$ 、 $-\text{SiR}'\text{R}''\text{X}'$ 、 $-\text{SnR}'\text{R}''\text{R}'''$ 、 $-\text{BR}'\text{R}''$ 、 $-\text{B}(\text{OR}')(\text{OR}'')$ 、 $-\text{B}(\text{OH})_2$ 、 $-\text{O}-\text{SO}_2-\text{R}'$ 、 $-\text{C}\equiv\text{CH}$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiR}'_3$ 或 $-\text{ZnX}'$,其中 X' 和 X'' 表示卤素, R' 、 R'' 和 R''' 各自彼此独立地具有权利要求2中关于 R^0 所表示的含义之一,并且基团 R' 、 R'' 和 R''' 中的两个连同与它们键合的相应杂原子也可形成具有2至20个C原子的环甲硅烷基、环甲锡烷基、环硼烷或环硼酸酯基团。

16. 一种混合物或聚合物共混物,所述混合物或聚合物共混物包含一种或多种根据权利要求1至15中的一项所述的聚合物和一种或多种具有半导体、电荷传输、空穴/电子传输、空穴/电子阻挡、导电、光导或发光特性的化合物或聚合物。

17. 根据权利要求16所述的混合物或聚合物共混物,所述混合物或聚合物共混物包含一种或多种根据本发明的聚合物和一种或多种另外的化合物,所述另外的化合物选自电子受体或n型有机半导体。

18. 根据权利要求17所述的混合物或聚合物共混物,其中所述n型有机半导体选自富勒烯和被取代的富勒烯。

19. 一种制剂,所述制剂包含一种或多种根据权利要求1至18中的一项所述的聚合物、混合物或聚合物共混物和一种或多种溶剂,所述溶剂优选地选自有机溶剂。

20. 根据权利要求1至19中的一项所述的聚合物、混合物、聚合物共混物或制剂的用途,其中所述聚合物、混合物、聚合物共混物或制剂在光学、电光、电子、电致发光或光致发光的器件中,在这种器件的组件中,或在含有这种器件的产品中,用作电荷传输、半导体、导电、光导或发光的材料。

21. 一种电荷传输、半导体、导电、光导或发光的材料,所述材料包含根据权利要求1至19中的一项所述的聚合物、混合物、聚合物共混物或制剂。

22. 一种具有光学、电光、电子、电致发光或光致发光特性的器件、这种器件的组件或含有这种器件的产品,其包含根据权利要求1至19中的一项所述的聚合物、混合物、聚合物共混物或制剂。

23. 根据权利要求22所述的器件,所述器件选自有机场效应晶体管(OFET)、有机薄膜晶体管(OTFT)、有机发光二极管(OLED)、有机发光晶体管(OLET)、有机光伏组件器件(OPV)、有机光检测器(OPD)、有机太阳能电池、钙钛矿太阳能电池、肖特基二极管、激光二极管和有机光导体。

24. 根据权利要求23所述的OFET、OPV器件、有机太阳能电池、钙钛矿太阳能电池或OPD,其中有机半导体形成光敏层中的本体异质结。

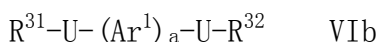
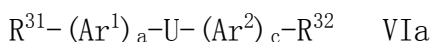
25. 根据权利要求22所述的组件,所述组件选自电荷注入层、电荷传输层、中间层、平坦化层、抗静电膜、聚合物电解质膜(PEM)、导电基底和导电图案。

26. 根据权利要求22所述的产品,所述产品选自集成电路(IC)、电容器、RFID(射频识别)标签、含有RFID标签的安全标志或安全装置、平板屏幕、用于显示器的逆光、电子照相装置、电子照相记录装置、有机存储装置、传感器装置、光伏系统、生物传感器和生物芯片。

27. 根据权利要求1至19中的一项所述的聚合物、混合物、聚合物共混物或制剂的用途,其中所述聚合物、混合物、聚合物共混物或制剂用于电池中或用于检测和鉴别DNA序列的组

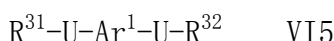
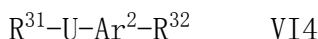
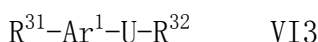
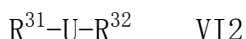
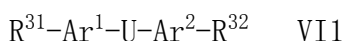
件或器件中。

28. 一种式IVa或VIb的单体,



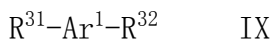
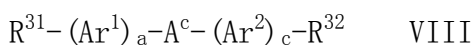
其中U、Ar¹、Ar²、a和b具有权利要求8或13中所表示的含义,并且R³¹和R³²各自彼此独立地选自Cl、Br、I、O-甲苯磺酸酯、O-三氟甲磺酸酯、O-甲磺酸酯、O-九氟丁磺酸酯、-SiMe₂F、-SiMeF₂、-O-SO₂Z¹、-B(OZ²)₂、-CZ³=C(Z³)₂、-C≡CH、-C≡CSi(Z¹)₃、-ZnX⁰和-Sn(Z⁴)₃,其中X⁰表示卤素,优选Cl、Br或I,Z¹⁻⁴选自烷基和芳基,所述烷基和芳基可任选被取代,并且两个基团Z²连同B和O原子也可形成具有2至20个C原子的环硼酸酯基团。

29. 根据权利要求28所述的单体,所述单体选自下式:



其中U、Ar¹、Ar²、R³¹和R³²如权利要求28中所定义的。

30. 一种用于制备根据权利要求1至15中的一项所述的聚合物的方法,所述方法通过在芳基-芳基偶联反应中,使一种或多种根据权利要求28或29所述的单体彼此反应来实施,其中R³¹和R³²选自Cl、Br、I、-B(OZ²)₂和-Sn(Z⁴),和/或与一种或多种选自下式的单体反应来实施,:



其中Ar¹、Ar²、a和c如权利要求28中所定义的,Ar³如权利要求11或16中所定义的,Ar⁴如权利要求10或13中所定义的,并且R³¹和R³²具有上文所表示的含义。

31. 一种用于使根据权利要求1至19中的一项所述的聚合物的一些或全部的草酸酯基团断裂的方法,所述方法通过将所述聚合物或包含所述聚合物的层加热到150℃至200℃的温度来实施。

32. 一种共轭聚合物,所述共轭聚合物可通过使根据权利要求1至19所述的聚合物的草酸酯基团断裂而获得,或者可通过根据权利要求31所述的方法而获得。

包含可热裂的草酸酯侧基的共轭聚合物

[0001] 本发明涉及含有可热裂的草酸酯侧基的新型共轭聚合物,用于其生产的单体和方法,其在有机电子(OE)器件中,特别是在有机光伏(OPV)器件、有机光检测器(OPD)、有机发光二极管(OLED)、有机场效应晶体管(OFET)中作为半导体的用途,以及包含所述聚合物的OE、OPV、OPD、OLED和OFET器件。

[0002] 近年来,已开发了有机半导体材料以生产更多功能并且更便宜的OE器件。这种类型的材料被用于多种器件或设备,例如,用于OFET、OLED、OPV或OPD器件、传感器、存储元件和逻辑电路中。所述OE器件中的有机半导体材料通常是例如厚度小于1微米的薄层形式。

[0003] 特别重要的领域是OPV器件,例如有机太阳能电池。由于共轭聚合物使得能够通过从溶液的加工技术例如旋涂、浸涂或喷墨印刷简单地生产光敏层,所以共轭聚合物被用作有机太阳能电池中的有机半导体。相比于如用于生产无机半导体层所用的蒸发技术,从溶液加工可以花费较少地并且以较大规模进行。对于含有聚合半导体的有机太阳能电池,已经报道了大于7%的效率。

[0004] 另一种重要的领域是OFET。它们的性能基本上是基于半导体材料的电荷载流子迁移率和电流的开/关比,因此,理想的半导体应具有在关闭状态下的低导电性以及高的电荷载流子迁移率($>1 \times 10^{-3} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)。此外,由于氧化导致器件性能的降低,因此重要的是,半导体材料相对地抗氧化,即具有高的电离电势。对于半导体材料的其它要求是良好的加工性,特别是对于薄层和所需图案的大规模生产具有良好的加工性,以及有机半导体层的高稳定性、膜均匀性和完整性。

[0005] 但是,一种需要这样的有机半导体材料,其可以容易地合成并且特别适于大量生产,其具有良好的结构组织和成膜特性,并呈现良好的电子特性,特别是高的电荷载流子迁移率,良好的加工性,特别是在有机溶剂中的高溶解性,和在空气中的高稳定性。对于用于OPV元件,特别需要具有低能隙的有机半导体材料,其使得能够通过光敏层来改善光的利用并且可以导致更高的元件效率。对于用于OFET,特别需要具有高的电荷载流子迁移率和高氧化稳定性的有机半导体材料。

[0006] 为了实现有机半导体在有机溶剂中的改善的溶解性,现有技术中使用的半导体通常是以下共轭聚合物,其含有促进溶解性的、通常非共轭的侧链,例如烷基基团。但是,这些侧链可能不利地影响共轭聚合物主链在功能层中的组织化并且特别是聚合物的结晶化,并且因此损害聚合物分子之间的电荷传输。此外,迄今为止使用的促进溶解性的侧基通常未能呈现所需的溶解性提高。此外,这种类型的促进溶解性的侧链可能导致聚合物同样地可溶于用于将其它层施加到该功能层的溶剂中。因此,其它层的施加可能破坏事先施加的功能聚合物层。相比之下,在施加半导体层所用的溶剂中具有高溶解性但在施加其它层所用的溶剂中不溶或仅具有低溶解性,即具有高正交性的有机半导体材料将因此是所需的。

[0007] 本发明的一个目的是提供用作有机半导体材料的化合物,其没有现有技术材料的上述缺点,可容易地合成,特别是通过适于大量生产的方法合成,并且特别具有良好的加工性、高稳定性、在有机溶剂中的良好溶解性、与器件中的相邻层有关的高正交性、高电荷载流子迁移率和低能隙。另一个目的是扩充本领域技术人员可用的有机半导体材料的范围。

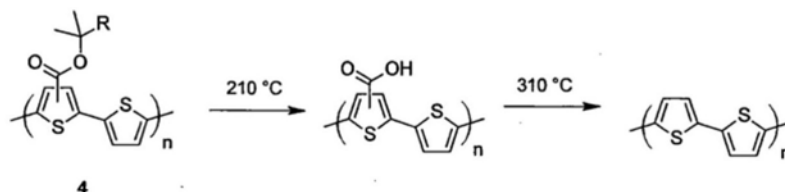
根据以下公开内容,本发明的其它目的对于本领域技术人员是清楚的。

[0008] 已发现通过提供如下所述的根据本发明的共轭半导体聚合物可以实现这些目的。这些聚合物具有可热裂的改善溶解性的草酸酯侧链。

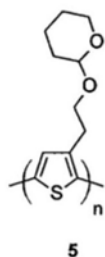
[0009] 具有改善溶解性基团的共轭聚合物在现有技术中是已知的。但是,这些基团通常要么由以下基团组成:例如,非常长的烷基或氟烷基基团,其在加工后无法断裂并因此留在膜中;要么由只能在非常高的温度(>300℃)才能断裂的基团组成。

[0010] 因此,例如,US 2011/0045628A1;J.Yu,S.Holdcroft,Macromolecules (大分子) 2000,33,5073-5079;M.Helgesen,R.Søndergaard,F.C.Krebs,J.Mater.Chem. (材料化学杂志) 2010,20,36-60;P.D.Kazarinoff,P.J.Shamburger,F.S.Ohuchi,C.K.Luscombe,J.Mater.Chem. (材料化学杂志) 2010,20,3040-3045;E.Bundgaard,O.Hagemann,M.Bjerring,N.C.Nielsen,J.W.Andreasen,B.Andreasen,F.C.Krebs,Macromolecules (大分子) 2012,45,3644-3646;F.C.Krebs,H.Spanggaard,Chem.Mater. (化学材料) 2005,17,5235-5237;J.Lee,A.-R.Han,J.Hong,J.H.Seo,J.H.Oh,C.Yang,Adv.Funct.Mater. (先进功能材料) 2012,22,4128-4138;或B.Sun,W.Hong,H.Aziz,Y.Li,J.Mater.Chem. (材料化学杂志) 2012,22,18950-18955,公开了在侧链中含有可热裂的羰基、羧基氧基或THP醚基团的聚合物。

[0011] 然而,用于断裂这些基团的方法需要高于200℃且至多310℃的非常高的温度,如在以下方案中通过实例的方式所示出的。但是,这种高的工艺温度是不利的,这是因为它们可能破坏施加的半导体层或器件的其它组件。



[0012]



[0013] 令人惊讶的是,现在已发现含有改善溶解性的草酸酯侧链的根据本发明的聚合物使得能够在甚至低于200℃的温度下,使一些或全部的侧链断裂。此外,相比于从现有技术已知的材料,根据本发明的聚合物具有改善的溶解性。此外,已发现这些聚合物,在侧链已经断裂之后并且任选地在热处理之后,使得能够实现聚合物链的更好的结晶化或更高的有序性,这导致半导体层中的改善的电荷传输和在用于有机太阳能电池中的更高效率。

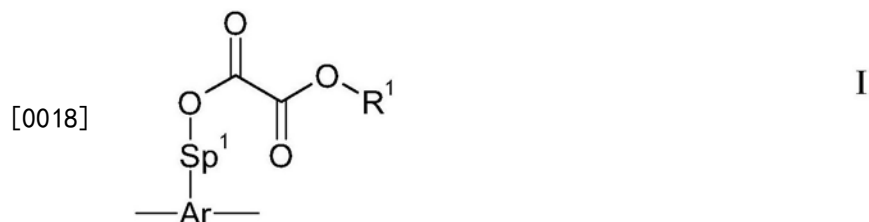
[0014] 此外,使根据本发明的聚合物中的侧链断裂的可行性使得其溶解性能够改变。因此,从溶液施加聚合物半导体层之后,聚合物的溶解性可通过断裂侧链而显著降低。这使得半导体层对于施加其它有机层所用溶剂的稳定性能够显著提高。此外,与施加半导体层所

用相同或类似的溶剂可以用于施加其它有机层。因此用于后续层的正交溶剂或相应材料的使用不再是绝对必要的。这使得在所用的材料和方法的选择上能够有更大的可变性。

[0015] 本发明的单体和聚合物特别适合于大规模的工业制备。同时,它们具有良好的加工性、在有机溶剂中的高溶解性、高的电荷载流子迁移率、高的长期稳定性、对于溶剂的高稳定性和高的氧化稳定性,并且代表用于有机电子OE器件,特别是用于OPV、OPD、OLED和OFET器件的非常有前途的材料。

[0016] 因此本发明涉及含有一种或多种相同或不同的重复单元的共轭聚合物,其中所述重复单元中的至少一种被草酸酯基团取代。

[0017] 本发明还涉及含有一种或多种相同或不同的式I重复单元的共轭聚合物:



[0019] 其中各基团具有以下含义:

[0020] Ar表示单环或多环的芳基或杂芳基,所述基团可另外在一个或多个位置被取代,

[0021] Sp^1 表示单键或具有1至20个C原子的直链、支链和/或环状的亚烷基,所述基团未被取代或者被F、Cl、Br、I或CN单取代或多取代,并且其中,一个或多个不相邻的 CH_2 基团还可各自彼此独立地被 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(S)-$ 、 $-C(O)-O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、 $-NR^0-$ 、 $-SiR^0R^{00}-$ 、 $-CF_2-$ 、 $-CHR^0=CR^{00}-$ 、 $-CY^1=CY^2-$ 或 $-C\equiv C-$ 替换,其替换方式使得O和/或S原子不彼此直接连接,

[0022] R^1 表示具有1至40个C原子的烷基,

[0023] Y^1 和 Y^2 各自彼此独立地表示H、F、Cl或CN,

[0024] R^0 和 R^{00} 各自彼此独立地表示H或具有1至12个C原子的烷基。

[0025] 本发明还涉及含有一种或多种重复单元的共轭聚合物,所述重复单元被草酸酯基团取代,并且其优选选自式I的重复单元,并且另外含有一种或多种任选被取代的单环或多环的芳基或杂芳基单元。

[0026] 本发明还涉及用于使如上下文所述聚合物的一些或全部的草酸酯基团断裂的方法,其通过将所述聚合物或包含所述聚合物的层加热到 $\leq 200^\circ C$ 的温度来实施,以及涉及可通过该方法获得的聚合物。

[0027] 本发明还涉及可通过使如上下文所述的聚合物的草酸酯基团断裂(优选通过热裂或化学断裂)而获得的聚合物。

[0028] 本发明还涉及含有式I单元和一个或多个反应基团的单体,其适于制备如上下文所述的聚合物。

[0029] 本发明还涉及根据本发明的聚合物作为半导体,例如作为电子供体或p型半导体,或作为电子受体或n型半导体的用途。

[0030] 本发明还涉及根据本发明的聚合物在有机电子器件中或有机电子器件的组件中作为半导体材料(优选作为电子供体)的用途。

[0031] 本发明还涉及根据本发明的聚合物在有机电子器件中或有机电子器件的组件中

作为发光材料的用途。

[0032] 本发明还涉及半导体材料和/或发光材料、有机电子器件或有机电子器件的组件，其含有具有电子供体特性的根据本发明的聚合物和一种或多种具有电子受体特性的另外的化合物或聚合物。

[0033] 本发明还涉及半导体材料和/或发光材料、有机电子器件或有机电子器件的组件，其含有具有电子受体特性的根据本发明的聚合物和一种或多种具有电子供体特性的另外的化合物或聚合物。

[0034] 本发明还涉及半导体材料和/或发光材料、有机电子器件或有机电子器件的组件，其含有一种或多种具有电子供体特性的根据本发明的聚合物和一种或多种具有电子受体特性的根据本发明的聚合物。

[0035] 本发明还涉及混合物或聚合物共混物，其包含一种或多种根据本发明的聚合物和一种或多种另外的化合物或聚合物，所述另外的化合物或聚合物优选地选自具有半导体、电荷传输、空穴/电子传输、空穴/电子阻挡、导电、光导或发光特性的化合物和聚合物。

[0036] 本发明还涉及混合物或聚合物共混物，其包含一种或多种具有电子供体特性的根据本发明的聚合物和一种或多种另外的化合物，所述另外的化合物选自电子受体或有机n型半导体，优选选自富勒烯和被取代的富勒烯。

[0037] 本发明还涉及制剂，其包含一种或多种根据本发明的聚合物、混合物或聚合物共混物和一种或多种溶剂，所述溶剂优选选自有机溶剂。

[0038] 本发明还涉及根据本发明的聚合物、制剂、混合物和聚合物共混物的用途，其优选在具有光学、电光、电子、电致发光或光致发光特性的器件中，在这种类型的器件的组件中，或在含有这种类型的器件的产品中，作为电荷传输材料、半导体材料、导电材料、光导材料或发光材料。

[0039] 本发明还涉及电荷传输、半导体、导电、光导或发光材料，其包含根据本发明的聚合物、制剂、混合物或聚合物共混物。

[0040] 本发明还涉及光学、电光、电子、电致发光或光致发光器件，这种类型的器件的组件或含有这种类型的器件的产品，其含有根据本发明的聚合物、制剂、混合物或聚合物共混物。

[0041] 所述光学、电光学、电子、电致发光和光致发光器件包括但不限于有机场效应晶体管 (OFET)、有机薄膜晶体管 (OTFT)、有机发光二极管 (OLED)、有机发光晶体管 (OLET)、有机光伏器件 (OPV)、有机光检测器 (OPD)、有机太阳能电池、钙钛矿 (Perowskit) 太阳能电池、肖特基 (Schottky) 二极管、激光二极管和有机光导体。

[0042] 特别优选的是OFET、OPV器件、有机太阳能电池和OPD，特别是OPV器件和有机太阳能电池，其中光敏层中的有机半导体形成本体异质结 (“BHJ”) (BHJ-OPV)。

[0043] 根据本发明的器件的组件包括但不限于电荷注入层、电荷传输层、中间层、平坦化层、抗静电膜、聚合物电解质膜 (PEM)、导电基底和导电图案。

[0044] 含有根据本发明的器件的产品包括但不限于集成电路 (IC)、电容器、RFID (射频识别) 标签或含有这些标签的安全标志或安全装置、平板屏幕、用于显示器的背光、电子照相装置、有机存储装置、传感器装置、光伏系统、生物传感器和生物芯片。

[0045] 本发明还涉及根据本发明的聚合物、制剂、混合物和聚合物共混物的用途，其在电

池中以及在用于检测和鉴别DNA序列的组件或器件中作为电极材料。

[0046] 图1a-d示出包含根据实施例3.1的聚合物作为发光体的OLED的光电特性数据。

[0047] 图2示出在热裂草酸酯侧链之前和之后,包含根据实施例3.1的聚合物作为发光体的OLED的电致发光光谱。

[0048] 本发明的单体和聚合物可以容易地合成并且具有多种有利特性,例如低能隙、高的电荷载流子迁移率、在有机溶剂中的高溶解性、在器件生产期间的良好加工性、高的氧化稳定性和在电子器件中的长寿命。

[0049] 所述草酸酯侧链提高聚合物在常规有机溶剂中的溶解性,这使得从溶液加工所述材料更简单。

[0050] 所述草酸酯侧链可在从溶液加工聚合物(例如以薄层形式)之后热裂。这提高了聚合物层对于例如用于另外层的后续应用的溶剂的稳定性。此外,所述聚合物的结晶化被改善并且促进了固体状态中的聚合物链的改善的 π - π 堆叠,这导致了以更高的电荷载流子迁移率形式的改善的电荷传输特性。

[0051] 在常规溶剂中,相比于标准基团(例如烷基基团),根据本发明的聚合物中的改善溶解性的基团呈现更好的溶解性。这已通过凝胶渗透色谱法(GPC)参照所述聚合物的 M_n 值得到证实。这里,在多种溶剂(在丙酮与氯仿之间进行比较)中研究了标准聚合物例如聚-3-己基噻吩(P3HT)与根据本发明的聚合物。

[0052] 术语“聚合物”通常表示具有高的相对分子量的分子,其结构基本上包含多个重复单元,所述重复单元事实上或概念上衍生自具有低的相对分子量的分子(PAC, 1996, 68, 2291)。术语“低聚物”通常表示具有中等相对分子量的分子,其结构基本上包括少量单元,所述单元事实上或概念上衍生自具有更低的相对分子量的分子(PAC, 1996, 68, 2291)。在根据本发明的优选含义中,聚合物表示具有 >1 、优选 ≥ 5 个重复单元的化合物,并且低聚物表示具有 >1 且 <10 、优选 <5 个重复单元的化合物。

[0053] 除非另外指出,否则所指分子量是数均分子量 M_n 或重均分子量 M_w ,其通过凝胶渗透色谱法(GPC)在洗脱溶剂例如四氢呋喃、三氯甲烷(TCM、氯仿)、氯苯或1,2,4-三氯苯中相对于聚苯乙烯标准物测得。除非另外指出,否则使用三氯甲烷作为溶剂。聚合度(n)表示数均聚合度,通过 $n = M_n/M_U$ 给出,其中 M_U 是各重复单元的分子量,如J.M.G.Cowie, Polymers: Chemistry & Physics of Modern Materials (聚合物:现代材料的化学和物理学), Blackie, Glasgow, 1991中所述的。

[0054] 上下文中,显示聚合物或重复单元的式(例如式I和其子式)中的星号(*)指示与聚合物链中的相邻重复单元的连接。

[0055] 术语“重复单元”和“单体单元”表示结构重复单元(CRU),其是最小的基础单元,其重复代表规则的大分子、规则的低聚物分子、规则的嵌段或规则的链(PAC, 1996, 68, 2291)。术语“单元”表示结构单元,其本身可以是重复单元或者可与其它单元共同形成重复单元。

[0056] 术语“离去基团”表示原子或基团(带电荷的或不带电荷的),其通过参与特定反应而从被视为分子的其余或主要部分的部分中的原子分离(也参见PAC, 1994, 66, 1134)。

[0057] 术语“共轭”表示主要含有具有 sp^2 杂化(或者任选地也具有 sp 杂化)的C原子的化合物,所述C原子也可被杂原子替换。在最简单的情况下,例如,这是具有交替的碳碳单键和双(或三)键的化合物,但也包括含有单元例如1,3-亚苯基的化合物。就此而言,“基本上”是

指具有天然(自发地)存在的缺陷(该缺陷可导致共轭中断)的化合物同样被视为共轭化合物。

[0058] 术语“供体”和“受体”在每种情况下分别表示电子供体或电子受体。术语“电子供体”表示提供电子到另一化合物或基团的化合物或基团。术语“电子受体”表示从另一化合物或基团接受电子的化合物或基团(参见U.S.Environmental Protection Agency(美国环境保护署),2009,Glossary of technical terms(技术术语表))<http://www.epa.gov/oust/cat/TUMGLOSS.HTM>。

[0059] 术语“n型”或“n型半导体”表示其中传导电子的密度高于移动空穴的密度的非本征半导体。术语“p型”或“p型半导体”表示其中传导电子的密度低于移动空穴的密度的非本征半导体(参见J.Thewlis,Concise Dictionary of Physics(简明物理词典),Pergamon Press,Oxford,1973)。

[0060] 如上下文中所用的术语“二价碳基基团”代表含有至少一个碳原子(其没有任何的非碳原子(例如, $-C\equiv C-$),或者任选地与至少一个非碳原子例如N、O、S、P、Si、Se、As、Te或Ge组合(例如羰基等))的任何所需的单价或多价有机部分。术语“烃基基团”表示另外含有一个或多个H原子和任选地一个或多个杂原子例如N、O、S、P、Si、Se、As、Te或Ge的二价碳基基团。

[0061] 具有3个或更多个C原子的链的二价碳基或烃基基团也可以是直链、支链和/或环状的,包括螺环和/或稠环。

[0062] 优选的二价碳基和烃基基团包括烷基、烷氧基、烷基羰基、烷氧基羰基、烷基羰基氧基和烷氧基羰基氧基,所述基团中的每种任选被取代并且具有1至40个、优选1至25个、非常优选1至18个C原子,以及具有6至40个、优选6至25个C原子的任选被取代的芳基或芳氧基,以及烷基芳氧基、芳基羰基、芳氧基羰基、芳基羰基氧基和芳氧基羰基氧基,所述基团中的每一个任选被取代并且具有6至40个、优选7至40个C原子,其中所有的这些基团任选含有一个或多个杂原子,所述杂原子优选选自N、O、S、P、Si、Se、As、Te和Ge。

[0063] 所述二价碳基或烃基基团可以是饱和的或不饱和的非环状基团或者饱和的或不饱和的环状基团。不饱和的非环状基团或环状基团是优选的,特别是芳基、烯基和炔基基团(特别是乙炔基)。非环状的 C_1-C_{40} 二价碳基或烃基基团可以是直链或支链的。所述 C_1-C_{40} 二价碳基或烃基基团例如包括 C_1-C_{40} 烷基基团、 C_1-C_{40} 烷氧基或氧杂烷基基团、 C_2-C_{40} 烯基基团、 C_2-C_{40} 炔基基团、 C_3-C_{40} 烯丙基基团、 C_4-C_{40} 烷基二烯基基团、 C_4-C_{40} 多烯基基团、 C_6-C_{18} 芳基基团、 C_6-C_{40} 烷基芳基基团、 C_6-C_{40} 芳基烷基基团、 C_4-C_{40} 环烷基基团、 C_4-C_{40} 环烯基基团等。在以上基团中,优选的是 C_1-C_{20} 烷基基团、 C_2-C_{20} 烯基基团、 C_2-C_{20} 炔基基团、 C_3-C_{20} 烯丙基基团、 C_4-C_{20} 烷基二烯基基团、 C_6-C_{12} 芳基基团或 C_4-C_{20} 多烯基基团。同样包括具有碳原子的基团和具有杂原子的基团的组合(例如,炔基基团(优选乙炔基),其被甲硅烷基(优选三烷基甲硅烷基)取代)。

[0064] 芳基和杂芳基优选表示具有4至30个环C原子的单环、双环或三环的芳族或杂芳族基团,其也可含有稠环并且任选被一个或多个如上文所定义的基团L取代。

[0065] 特别优选的取代基L选自卤素(特别优选F),或具有1至12个C原子的烷基、烷氧基、氧杂烷基、硫代烷基、氟烷基和氟烷氧基,或具有2至12个碳原子的烯基、炔基。

[0066] 特别优选的芳基和杂芳基基团是苯基(其中,一个或多个CH基团还可以被N替换)、

萘、噻吩、硒吩、噻吩并噻吩、二噻吩并噻吩、茛和噻唑，这些基团全部可以未被取代或被如上文所定义的L单取代或多取代。非常优选的环选自吡咯，优选N-吡咯，吡啶，优选2-或3-吡啶，嘧啶，噻吩，优选2-噻吩，硒吩，优选2-硒吩，噻吩并[3,2-b]噻吩，噻唑，噻二唑，噻唑和噻二唑，特别优选的是噻吩-2-基、5-取代的噻吩-2-基或吡啶-3-基，这些基团全部可以未被取代或被如上文所定义的L单取代或多取代。

[0067] 烷基或烷氧基基团(即，其中末端CH₂基团已被-O-替换)可以是直链或支链的。其优选是直链的，具有2、3、4、5、6、7或8个碳原子，并因此优选代表例如乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基或辛氧基，以及甲基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、壬氧基、癸氧基、十一烷氧基、十二烷氧基、十三烷氧基或十四烷氧基。

[0068] 其中一个或多个CH₂基团已被-CH=CH-替换的烯基基团可以是直链或支链的。其优选是直链的，具有2至10个C原子，并因此优选代表例如乙烯基，丙-1-或-2-烯基，丁-1-、-2-或-3-烯基，戊-1-、-2-、-3-或-4-烯基，己-1-、-2-、-3-、-4-或-5-烯基，庚-1-、-2-、-3-、-4-、-5-或-6-烯基，辛-1-、-2-、-3-、-4-、-5-、-6-或-7-烯基，壬-1-、-2-、-3-、-4-、-5-、-6-、-7-或-8-烯基，或癸-1-、-2-、-3-、-4-、-5-、-6-、-7-、-8-或-9-烯基。

[0069] 特别优选的烯基基团是C₂-C₇-1E-烯基、C₄-C₇-3E-烯基、C₅-C₇-4-烯基、C₆-C₇-5-烯基和C₇-6-烯基，特别是C₂-C₇-1E-烯基、C₄-C₇-3E-烯基和C₅-C₇-4-烯基。特别优选的烯基基团的实例是乙烯基、1E-丙烯基、1E-丁烯基、1E-戊烯基、1E-己烯基、1E-庚烯基、3-丁烯基、3E-戊烯基、3E-己烯基、3E-庚烯基、4-戊烯基、4Z-己烯基、4E-己烯基、4Z-庚烯基、5-己烯基、6-庚烯基等。具有至多5个C原子的基团通常是优选的。

[0070] 氧杂烷基基团(即，其中CH₂基团已被-O-替换)优选代表例如直链的2-氧杂丙基(=甲氧基甲基)，2-(=乙氧基甲基)或3-氧杂丁基(=2-甲氧基乙基)，2-、3-或4-氧杂戊基，2-、3-、4-或5-氧杂己基，2-、3-、4-、5-或6-氧杂庚基，2-、3-、4-、5-、6-或7-氧杂辛基，2-、3-、4-、5-、6-、7-或8-氧杂壬基，或2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-或9-氧杂癸基。氧杂烷基(即，其中的一个CH₂基团已被-O-替换)优选代表例如直链的2-氧杂丙基(=甲氧基甲基)，2-(=乙氧基甲基)或3-氧杂丁基(=2-甲氧基乙基)，2-、3-或4-氧杂戊基，2-、3-、4-或5-氧杂己基，2-、3-、4-、5-或6-氧杂庚基，2-、3-、4-、5-、6-或7-氧杂辛基，2-、3-、4-、5-、6-、7-或8-氧杂壬基，或2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-或9-氧杂癸基。

[0071] 在其中一个CH₂基团已被-O-替换并且一个CH₂基团已被-CO-替换的烷基基团中，这些基团优选是相邻的。这些基团因此一起形成羰基氧基基团-CO-O-或氧羰基基团-O-CO-。这种基团优选是直链的并且具有2至6个C原子。因此，其优选代表乙酰氧基、丙酰氧基、丁酰氧基、戊酰氧基、己酰氧基、乙氧基羰基、丙氧基羰基、丁氧基羰基、戊氧基羰基、甲氧基羰基甲基、乙氧基羰基甲基、丙氧基羰基甲基、丁氧基羰基甲基、2-(甲氧基羰基)乙基、2-(乙氧基羰基)乙基、2-(丙氧基羰基)乙基、3-(甲氧基羰基)丙基、3-(乙氧基羰基)丙基、4-(甲氧基羰基)丁基。

[0072] 其中两个或更多个CH₂基团已被-O-和/或-COO-替换的烷基基团可以是直链或支链的。其优选是直链的并且具有3至12个C原子。因此，其优选代表双羧基甲基、2,2-双羧基

乙基、3,3-双羧基丙基、4,4-双羧基丁基、5,5-双羧基戊基、6,6-双羧基己基、7,7-双羧基庚基、8,8-双羧基辛基、9,9-双羧基壬基、10,10-双羧基癸基、双(甲氧基羰基)甲基、2,2-双(甲氧基羰基)乙基、3,3-双(甲氧基羰基)丙基、4,4-双(甲氧基羰基)丁基、5,5-双(甲氧基羰基)戊基、6,6-双(甲氧基羰基)己基、7,7-双(甲氧基羰基)庚基、8,8-双(甲氧基羰基)辛基、双(乙氧基羰基)甲基、2,2-双(乙氧基羰基)乙基、3,3-双(乙氧基羰基)丙基、4,4-双(乙氧基羰基)丁基或5,5-双(乙氧基羰基)己基。

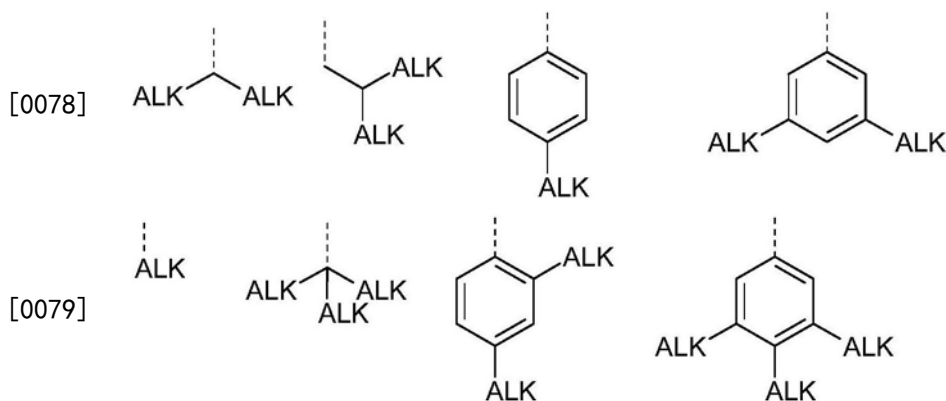
[0073] 硫代烷基基团(即,一个CH₂基团已被-S-替换)优选是直链的硫代甲基(-SCH₃)、1-硫代乙基(-SCH₂CH₃)、1-硫代丙基(=-SCH₂CH₂CH₃)、1-(硫代丁基)、1-(硫代戊基)、1-(硫代己基)、1-(硫代庚基)、1-(硫代辛基)、1-(硫代壬基)、1-(硫代癸基)、1-(硫代十一烷基)或1-(硫代十二烷基),其中与sp²杂化的乙烯基碳原子相邻的CH₂基团已优选被替换。

[0074] 氟烷基基团优选是直链的全氟烷基C_iF_{2i+1},其中i是1至15的整数,特别是CF₃、C₂F₅、C₃F₇、C₄F₉、C₅F₁₁、C₆F₁₃、C₇F₁₅或C₈F₁₇,非常优选是C₆F₁₃。

[0075] 上述烷基、烷氧基、烯基、氧杂烷基、硫代烷基、羰基和羰基氧基基团可以是非手性的或手性的基团。特别优选的手性基团例如是2-丁基(=1-甲基丙基)、2-甲基丁基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、2-乙基己基、2-丙基戊基,特别是2-甲基丁基、2-甲基丁氧基、2-甲基戊氧基、3-甲基戊氧基、2-乙基己氧基、1-甲基己氧基、2-辛氧基、2-氧杂-3-甲基丁基、3-氧杂-4-甲基戊基、4-甲基己基、2-己基、2-辛基、2-壬基、2-癸基、2-十二烷基、6-甲氧基辛氧基、6-甲基辛氧基、6-甲基辛酰氧基、5-甲基庚酰氧基羰基、2-甲基丁酰氧基、3-甲基戊酰氧基、4-甲基己酰氧基、2-氯丙酰氧基、2-氯-3-甲基丁酰氧基、2-氯-4-甲基戊酰氧基、2-氯-3-甲基戊酰氧基、2-甲基-3-氧杂戊基、2-甲基-3-氧杂己基、1-甲氧基丙基-2-氧基、1-乙氧基丙基-2-氧基、1-丙氧基丙基-2-氧基、1-丁氧基丙基-2-氧基、2-氟辛氧基、2-氟癸氧基、1,1,1-三氟-2-辛氧基、1,1,1-三氟-2-辛基和2-氟甲基辛氧基。非常优选的是2-己基、2-辛基、2-辛氧基、1,1,1-三氟-2-己基、1,1,1-三氟-2-辛基和1,1,1-三氟-2-辛氧基。

[0076] 优选的非手性支链基团是异丙基、异丁基(=甲基丙基)、异戊基(=3-甲基丁基)、叔丁基、异丙氧基、2-甲基丙氧基和3-甲基丁氧基。

[0077] 在本发明的另一种优选的实施方式中,烷基和烷氧基基团选自具有1至30个C原子的伯、仲或叔烷基或烷氧基,其中一个或多个H原子已任选被F或芳基、芳氧基、杂芳基或杂芳氧基(所述基团任选被烷基化或烷氧基化并且具有4至30个环原子)替换。非常优选的这种类型的基团选自下式:



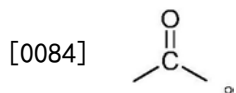
[0080] 其中“ALK”表示具有1至20个、优选1至12个C原子的任选被氟化的、优选直链的烷

基或烷氧基,在叔基的情况下非常优选具有1至9个C原子,并且虚线指示与这些基团所连接的环的连接。在这些基团中,特别优选的是其中所有ALK子基团都相同的那些。

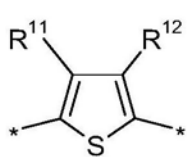
[0081] $-CY^1=CY^2$ 优选表示 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 或 $-CH=C(CN)-$ 。

[0082] 卤素表示F、Cl、Br或I,优选F、Cl或Br。

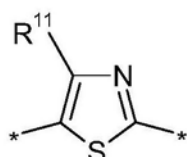
[0083] 上下文中, $-CO-$ 、 $-C(=O)-$ 和 $-C(O)-$ 表示羰基基团,即具有如下结构式的基团:



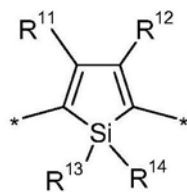
[0085] 一种优选的实施方式涉及根据本发明的共轭聚合物,其中被草酸酯基团取代的重复单元或式I的单元选自下式,其优选具有电子供体特性:



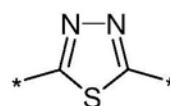
(D1)



(D2)

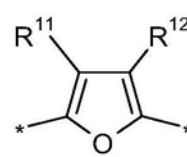
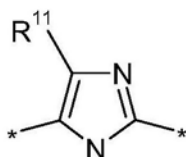
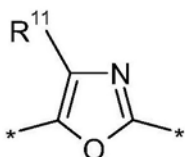


(D3)

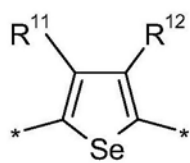


(D4)

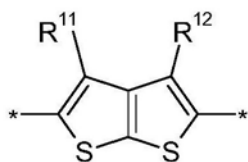
[0086]



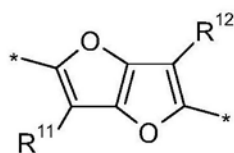
(D5)



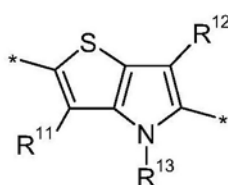
(D8)



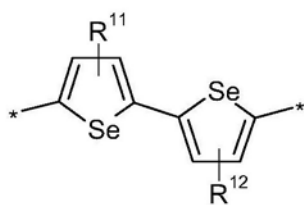
(D11)



(D14)

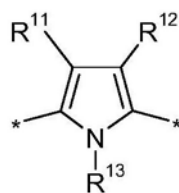


(D17)

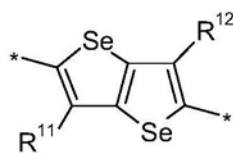


(D20)

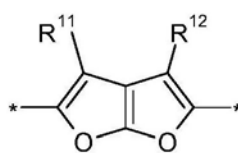
(D6)



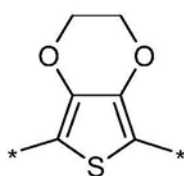
(D9)



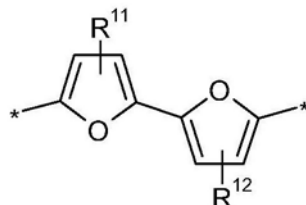
(D12)



(D15)

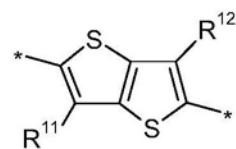


(D18)

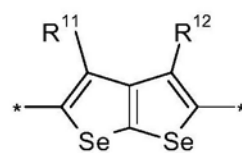


(D21)

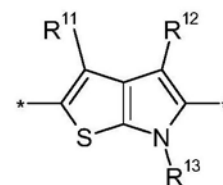
(D7)



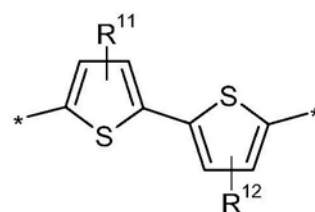
(D10)



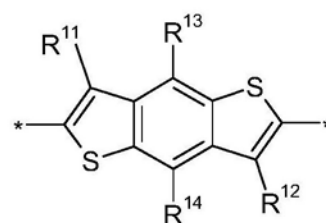
(D13)



(D16)

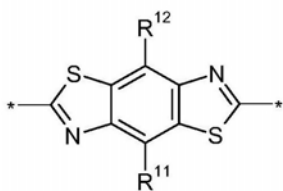


(D19)

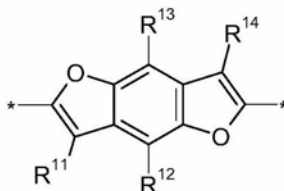


(D22)

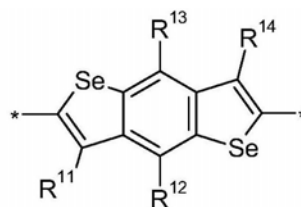
[0087]



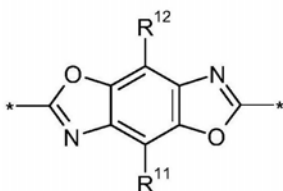
(D23)



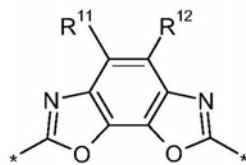
(D24)



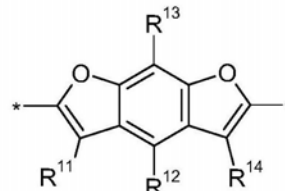
(D25)



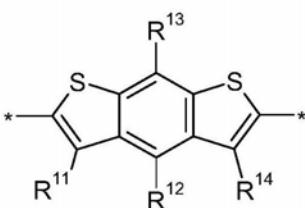
(D26)



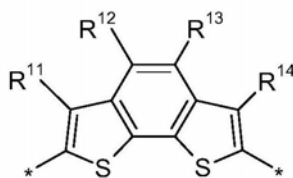
(D27)



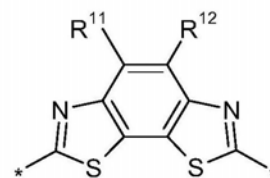
(D28)



(D29)

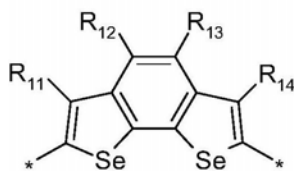


(D30)

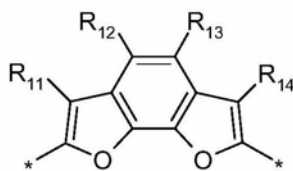


(D31)

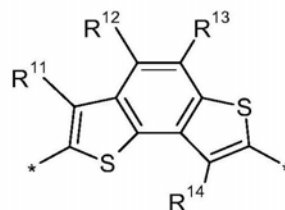
[0088]



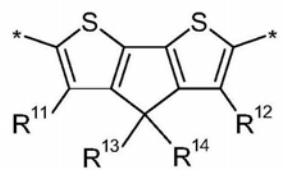
(D32)



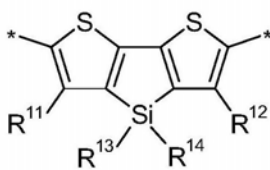
(D33)



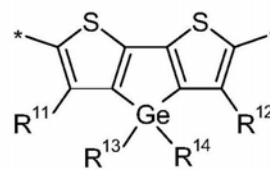
(D34)



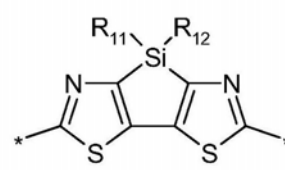
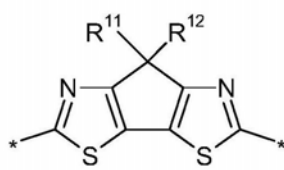
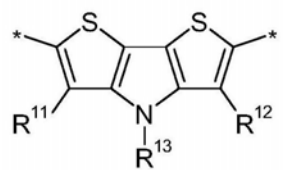
(D35)



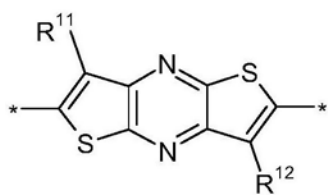
(D36)



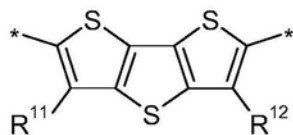
(D37)



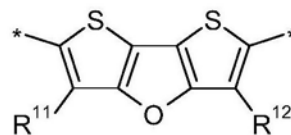
(D38)



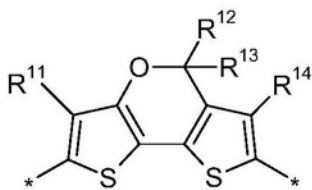
(D39)



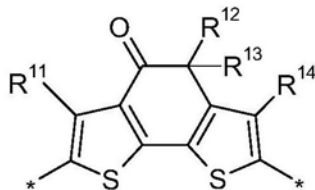
(D40)



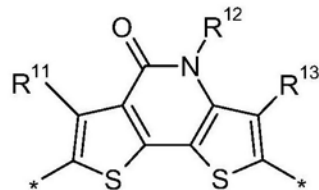
(D41)



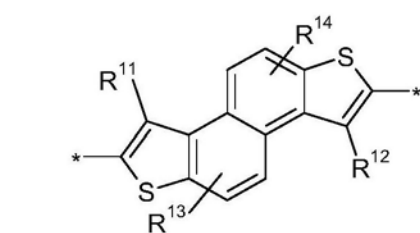
(D42)



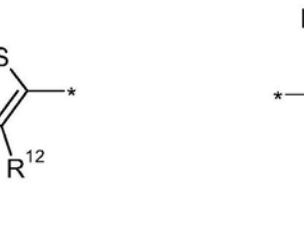
(D43)



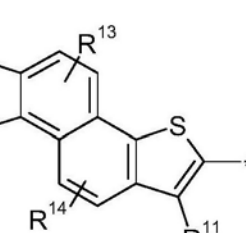
(D44)



(D45)

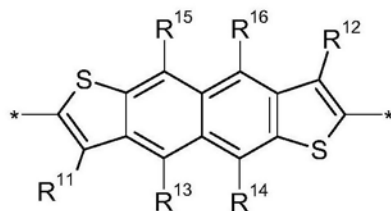


(D46)

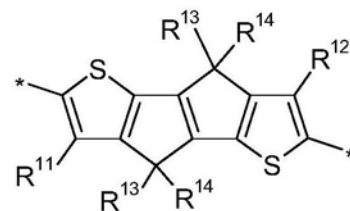


[0089]

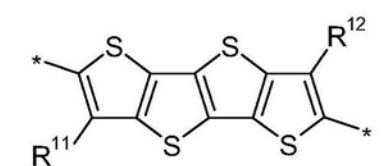
(D47)



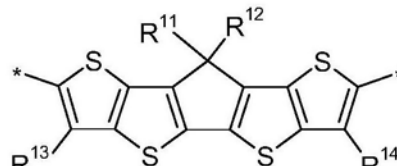
(D48)



(D49)



(D50)

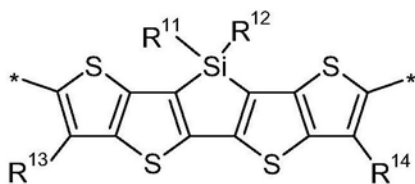


(D51)

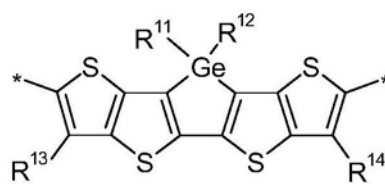


(D52)

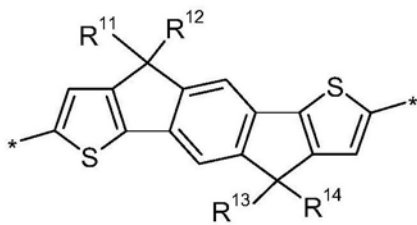




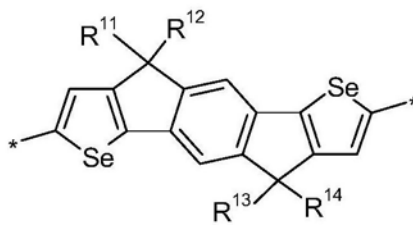
(D53)



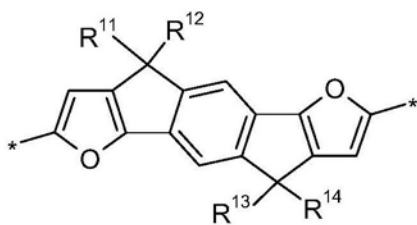
(D54)



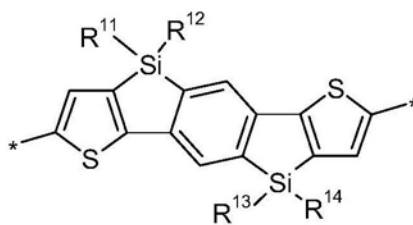
(D55)



(D56)

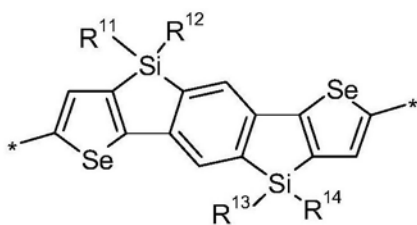


(D57)

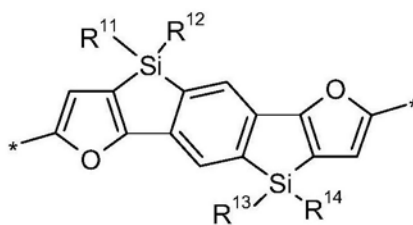


(D58)

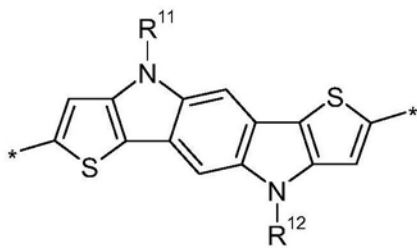
[0090]



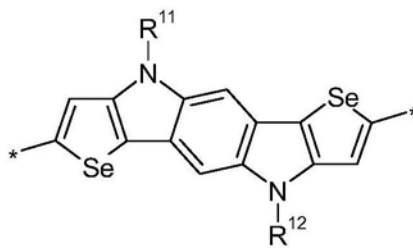
(D59)



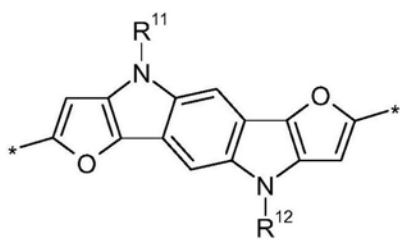
(D60)



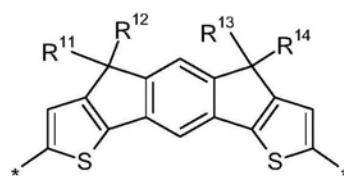
(D61)



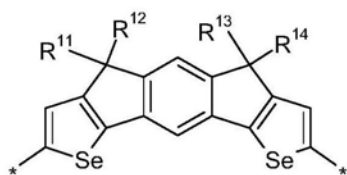
(D62)



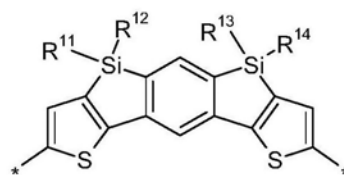
(D63)



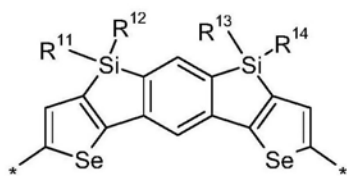
(D64)



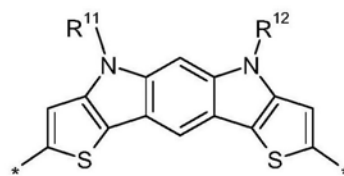
(D65)



(D66)

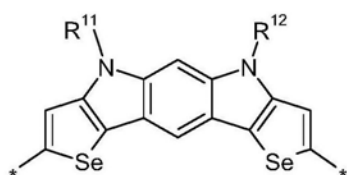


(D67)

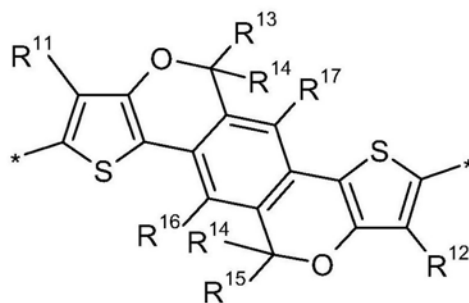


(D68)

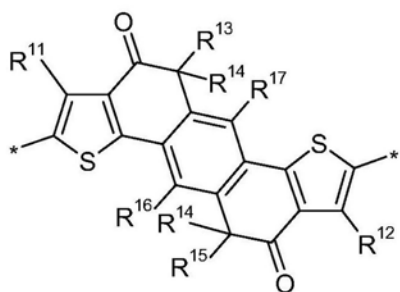
[0091]



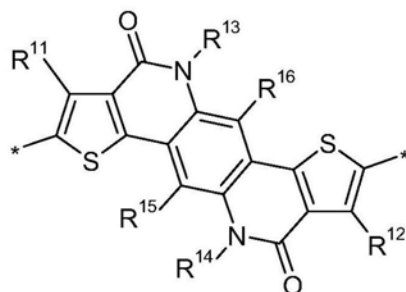
(D69)



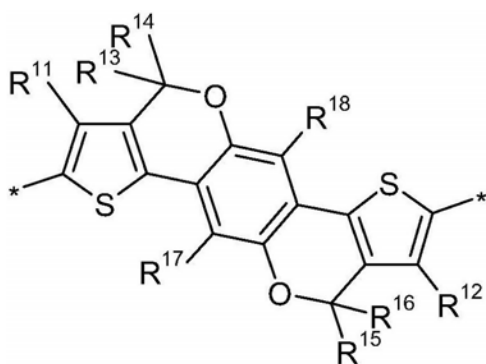
(D70)



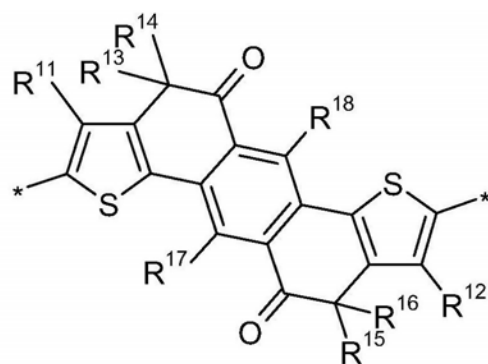
(D71)



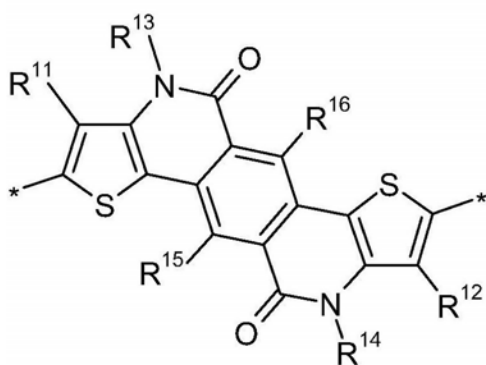
(D72)



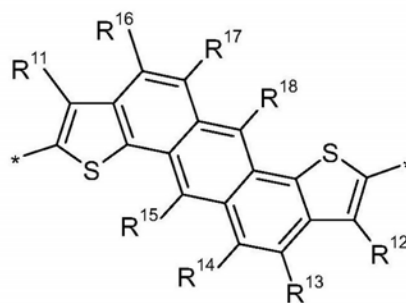
(D73)



(D74)

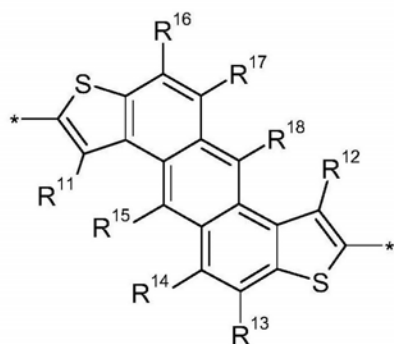


(D75)

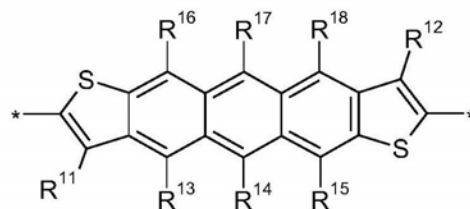


(D76)

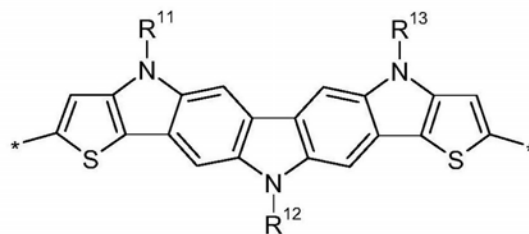
[0092]



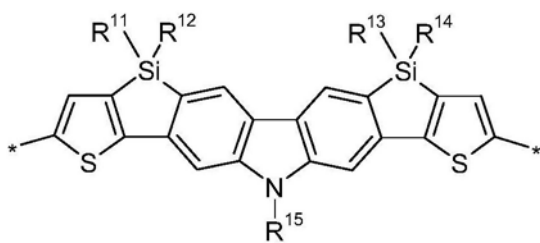
(D77)



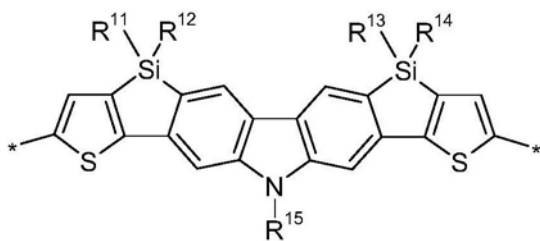
(D78)



(D79)

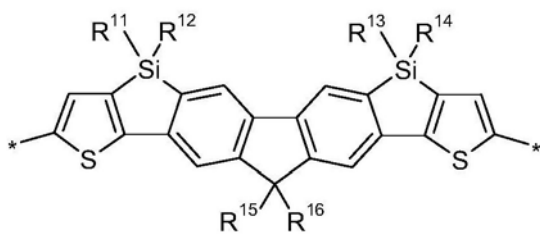


(D80)

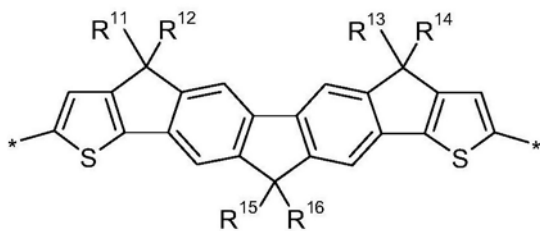


(D81)

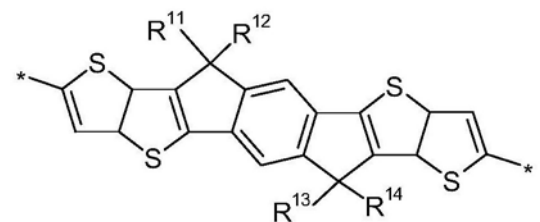
[0093]



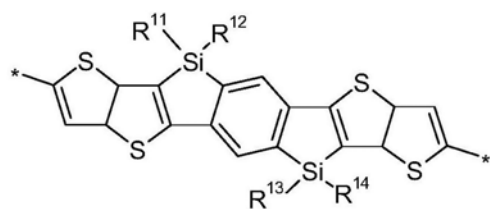
(D82)



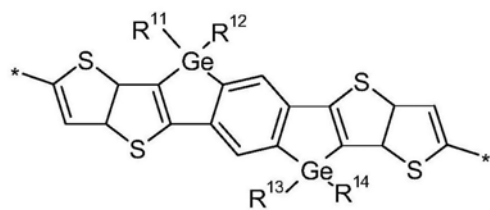
(D83)



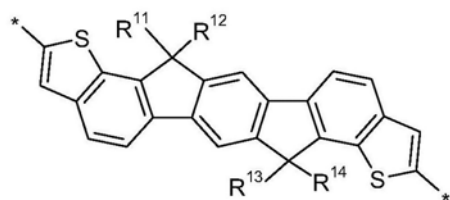
(D84)



(D85)

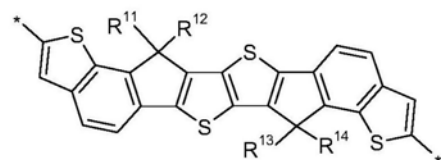


(D86)

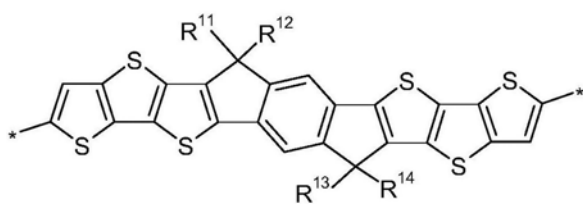


(D87)

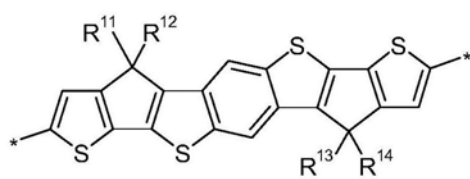
[0094]



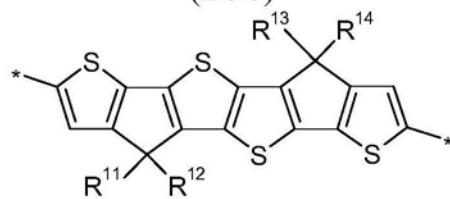
(D88)



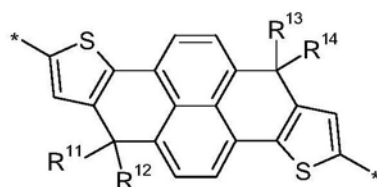
(D89)



(D90)

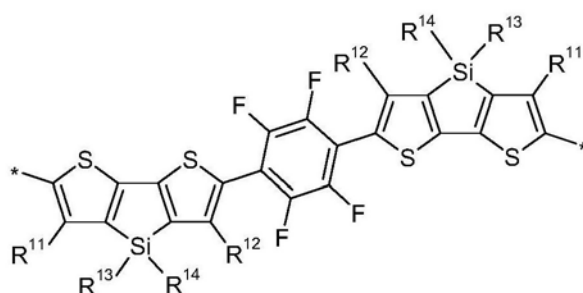


(D91)

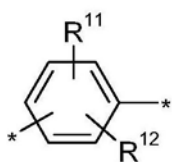


(D92)

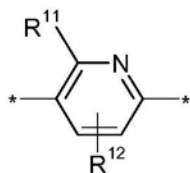
[0095]



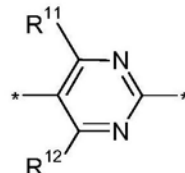
(D93)



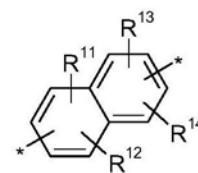
(D94)



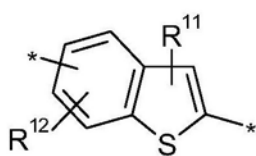
(D95)



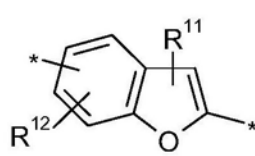
(D96)



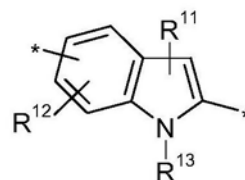
(D97)



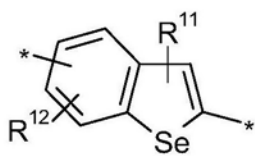
(D98)



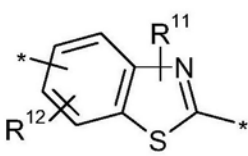
(D99)



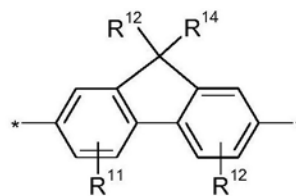
(D100)



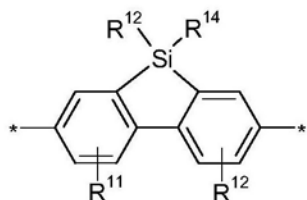
(D101)



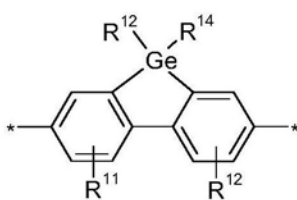
(D102)



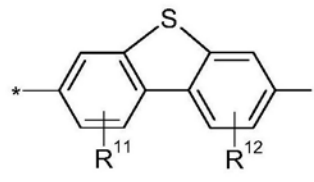
(D103)



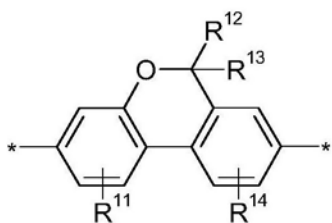
(D104)



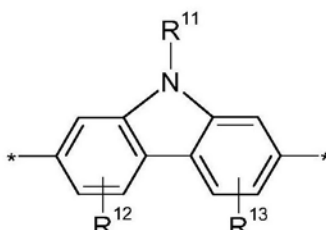
(D105)



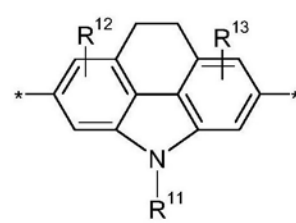
(D106)



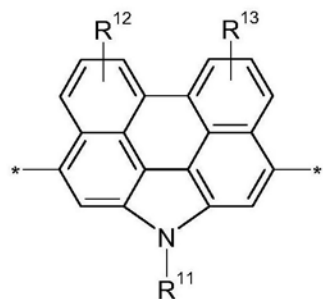
(D107)



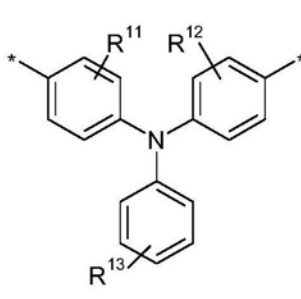
(D108)



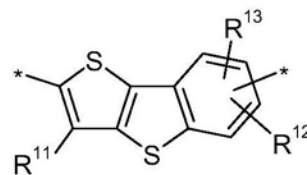
(D109)



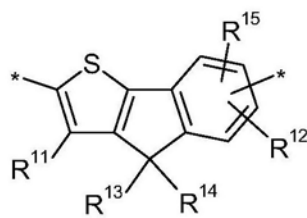
(D110)



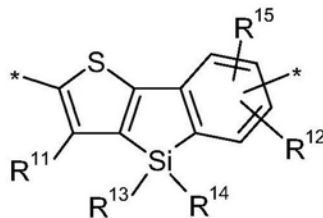
(D111)



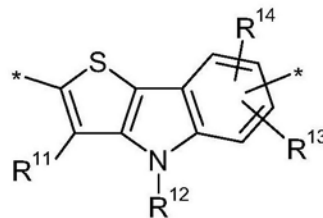
(D112)



(D113)

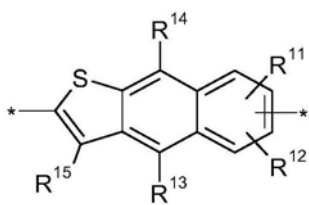


(D114)

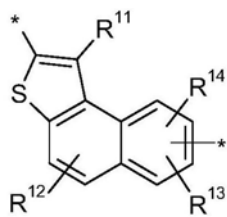


(D115)

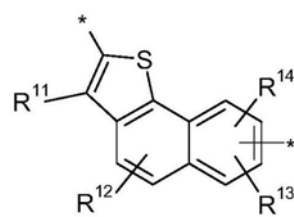
[0096]



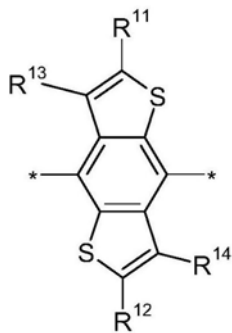
(D116)



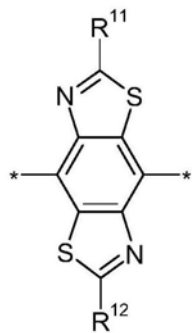
(D117)



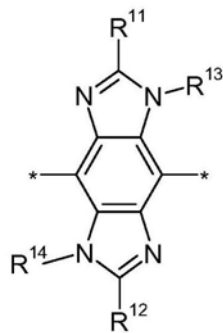
(D118)



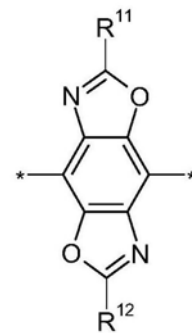
(D119)



(D120)

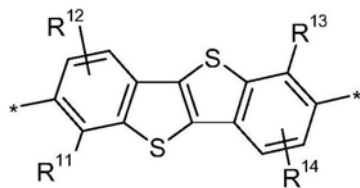


(D121)

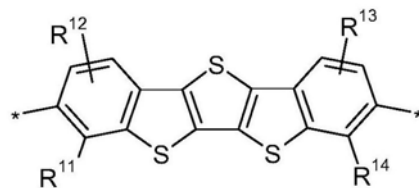


(D122)

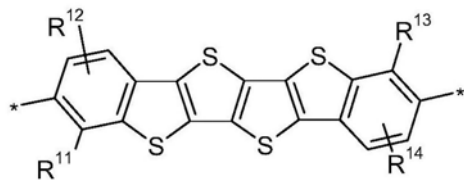
[0097]



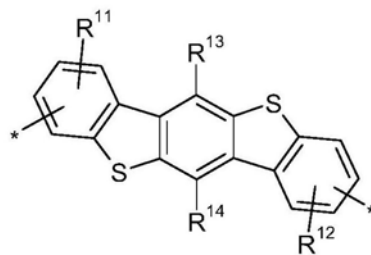
(D123)



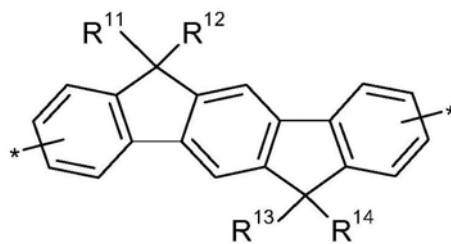
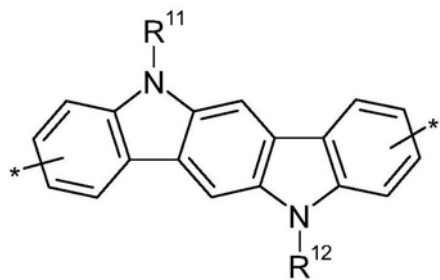
(D124)



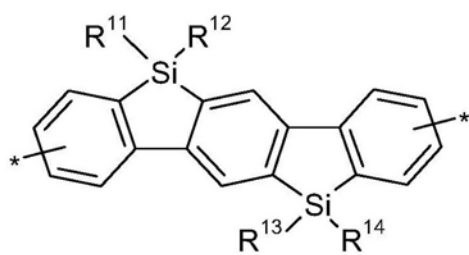
(D125)



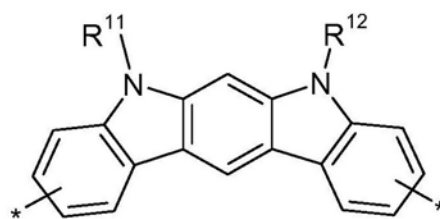
(D126)



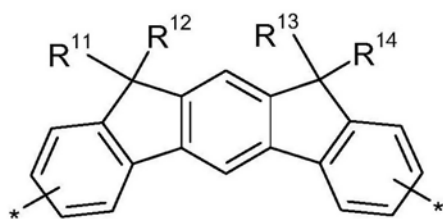
(D127)



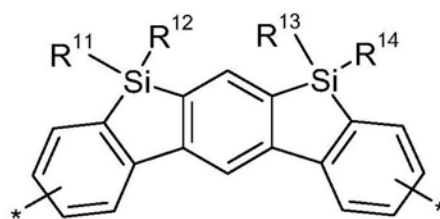
(D128)



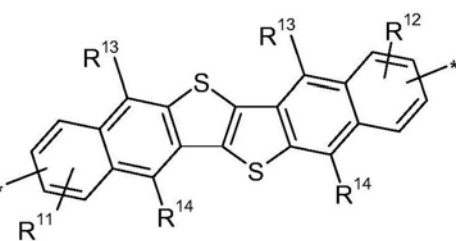
(D129)



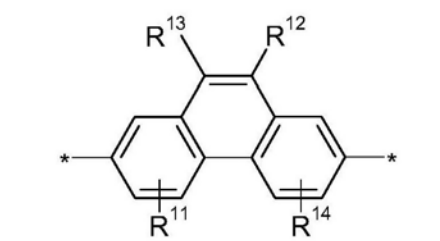
(D130)



(D131)

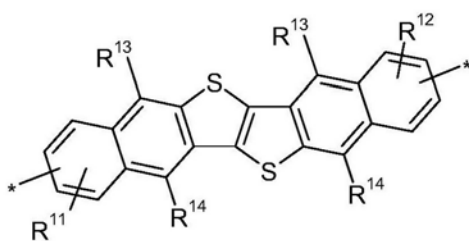


(D132)

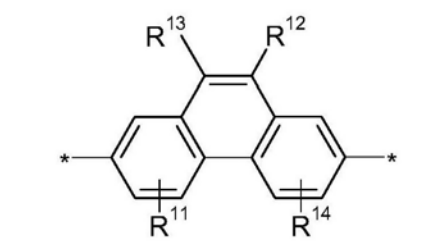


[0098]

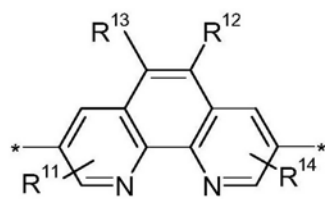
(D133)



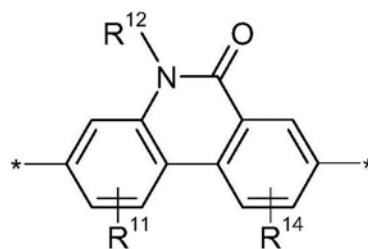
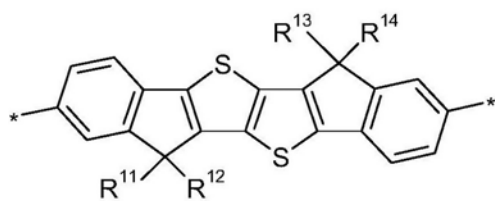
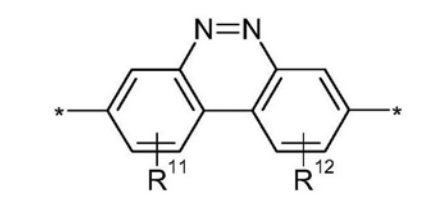
(D134)



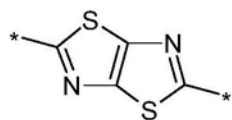
(D135)



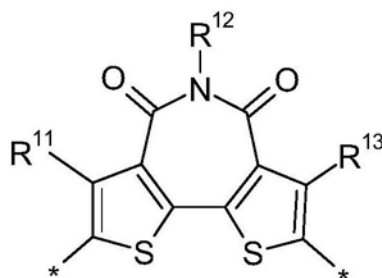
(D136)



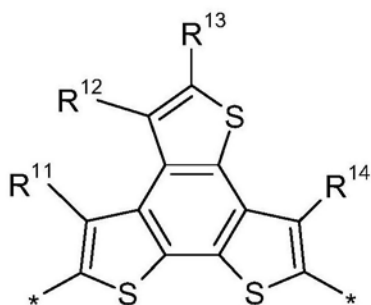
(D137)



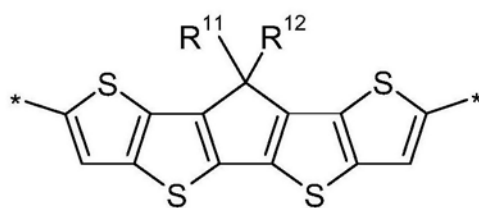
(D138)



(D139)

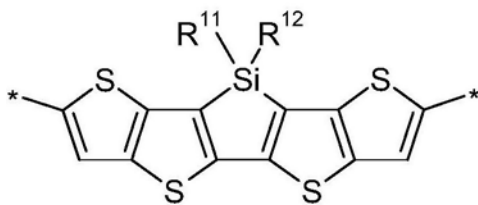


(D140)

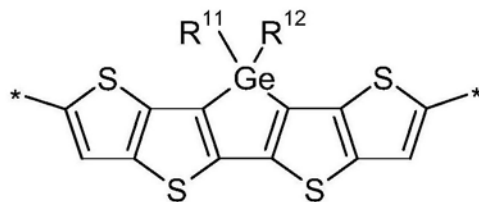


[0099]

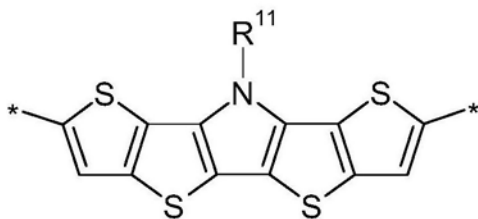
(D141)



(D142)



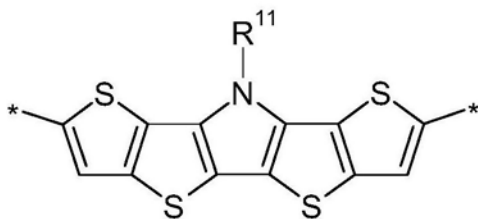
(D143)



(D144)



(D145)

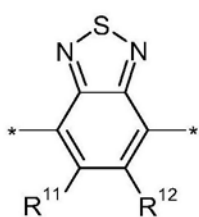


[0100] 其中 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 和 R^{18} 各自彼此独立地表示H、F或如式I中所定义的 R^1 ，并且其中基团 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 和 R^{18} 中的一个或多个表示如式I中所定义的基团 $-Sp^1-O-C(O)-C(O)-O-R^1$ 。

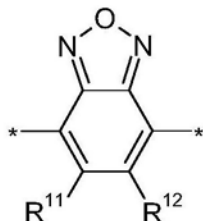
[0101] 优选的式I单元选自式D1、D10、D19、D22、D25、D35、D36、D37、D38、D44、D84、D93、

D94、D103、D108、D111、D137、D139、D140和D141,其中 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 和 R^{18} 各自彼此独立地表示H、F或如式I中所定义的 R^1 ,并且其中基团 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 和 R^{18} 中的一个或多个表示如式I中所定义的基团 $-Sp^1-O-C(O)-C(O)-O-R^1$ 。

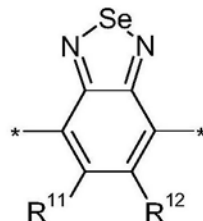
[0102] 另一个优选的实施方式涉及根据本发明的共轭聚合物,其中被草酸酯基团取代的重复单元或式I的单元选自下式,其优选具有电子受体特性:



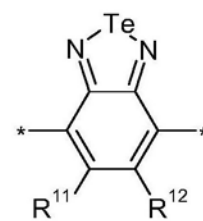
(A1)



(A2)

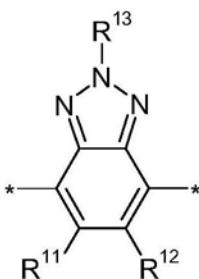


(A3)

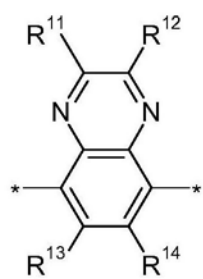


(A4)

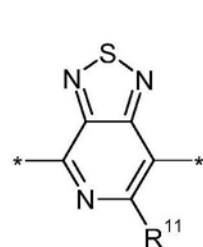
[0103]



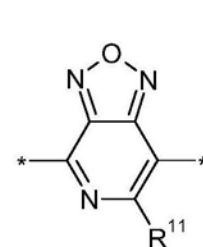
(A5)



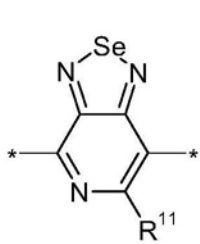
(A6)



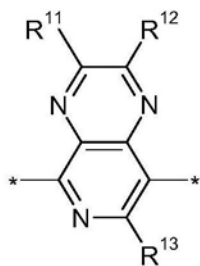
(A7)



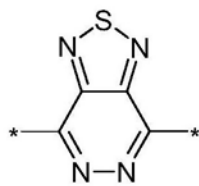
(A8)



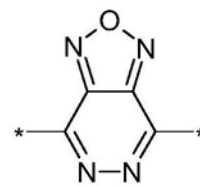
(A9)



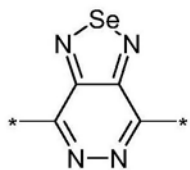
(A10)



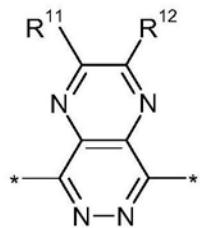
(A11)



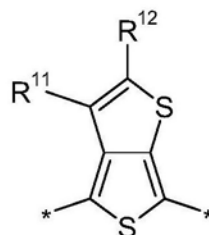
(A12)



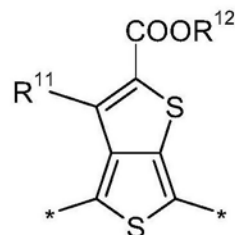
(A13)



(A14)

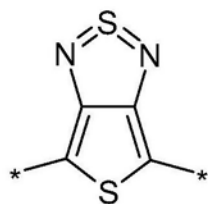


(A15)

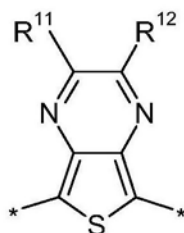


(A16)

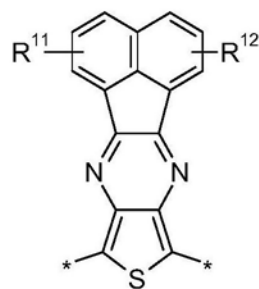
[0104]



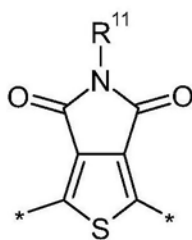
(A17)



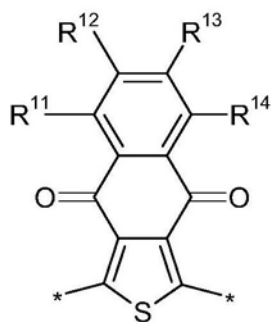
(A18)



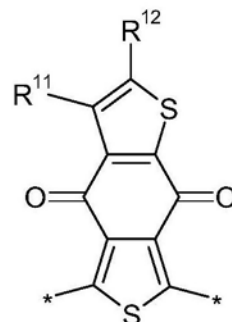
(A19)



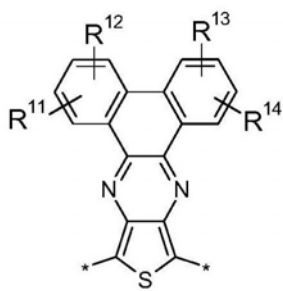
(A20)



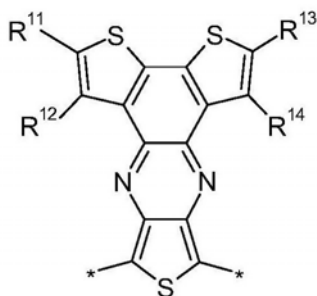
(A21)



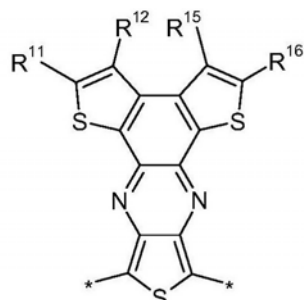
(A22)



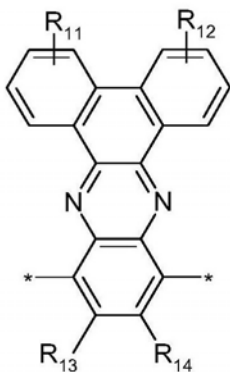
(A23)



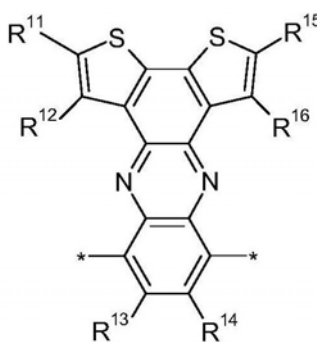
(A24)



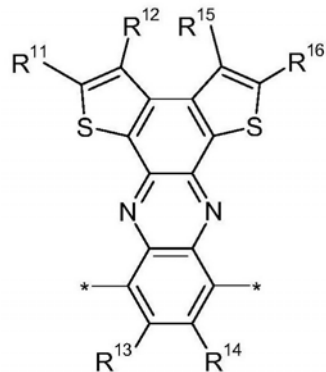
(A25)



(A26)

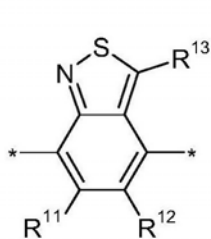


(A27)

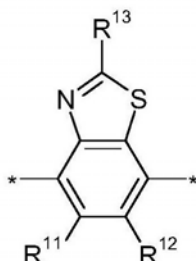


(A28)

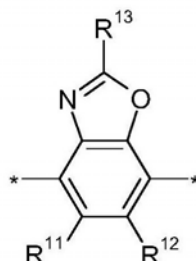
[0105]



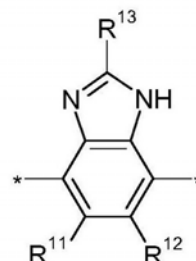
(A29)



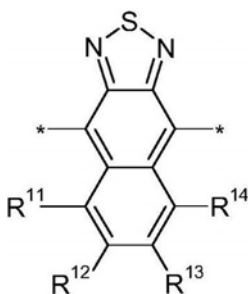
(A30)



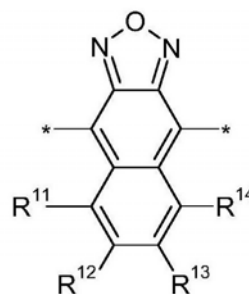
(A31)



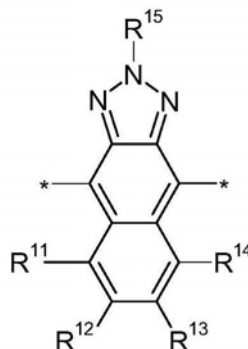
(A32)



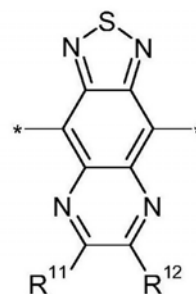
(A33)



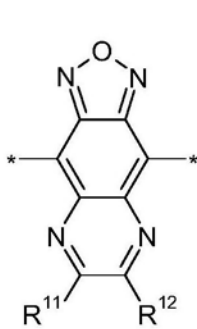
(A34)



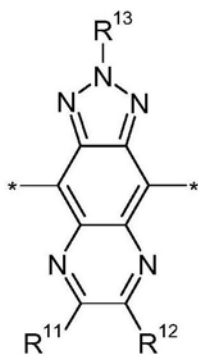
(A35)



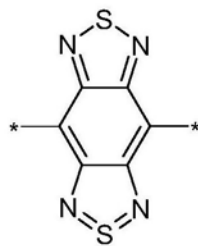
(A36)



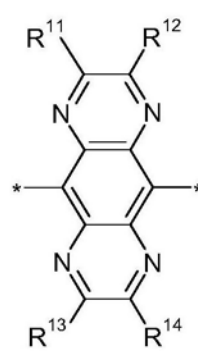
(A37)



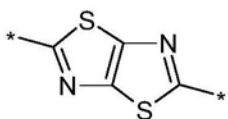
(A38)



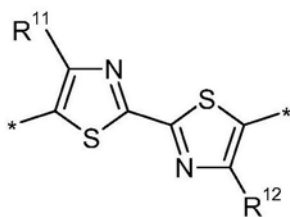
(A39)



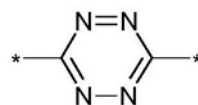
(A40)



(A41)

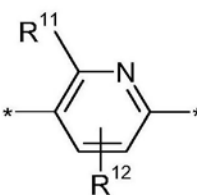


(A42)

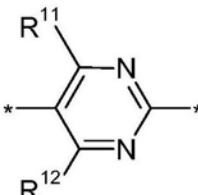


(A43)

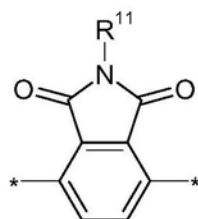
[0106]



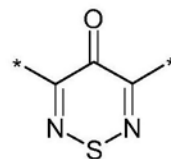
(A44)



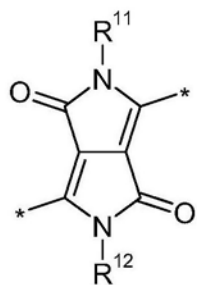
(A45)



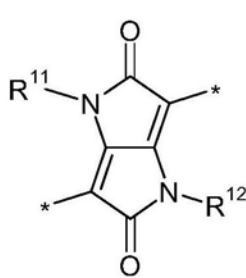
(A46)



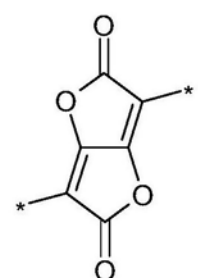
(A47)



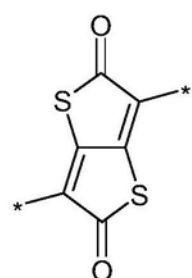
(A48)



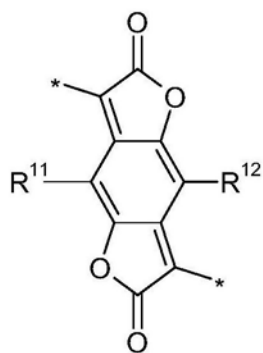
(A49)



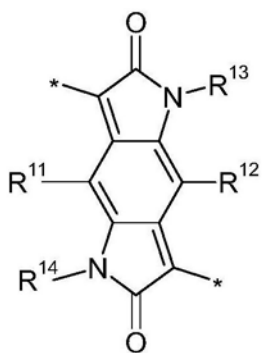
(A50)



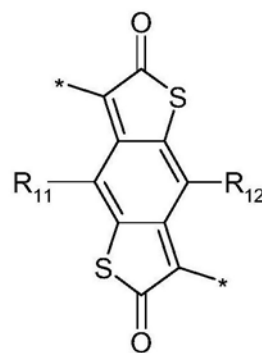
(A51)



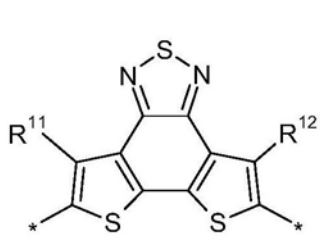
(A52)



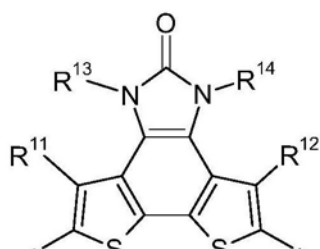
(A53)



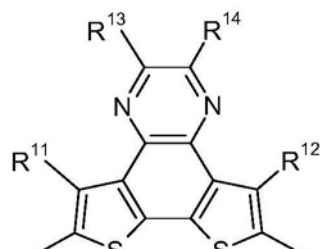
(A54)



(A55)

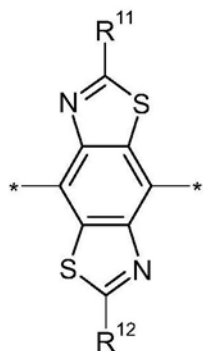


(A56)

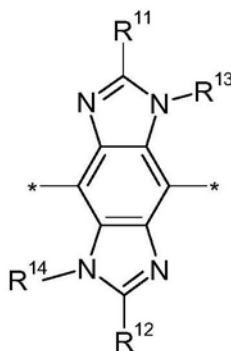


(A57)

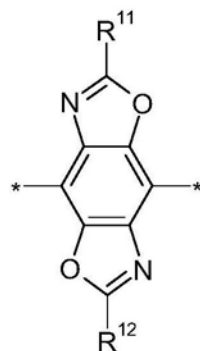
[0107]



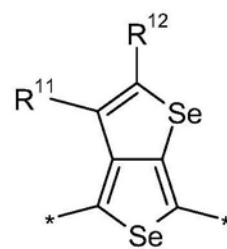
(A58)



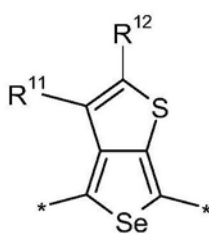
(A59)



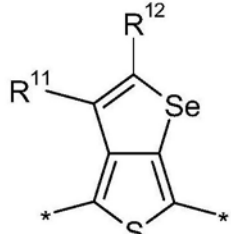
(A60)



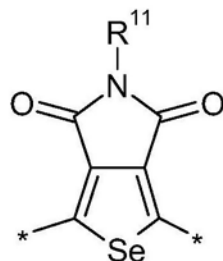
(A61)



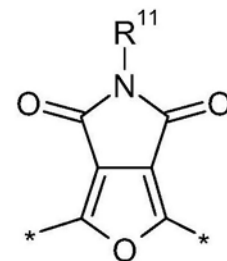
(A62)



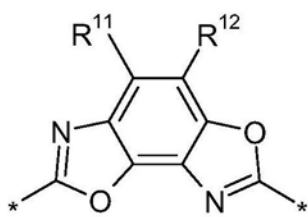
(A63)



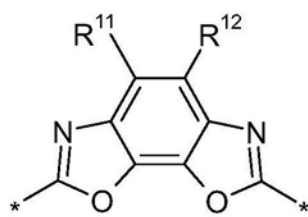
(A64)



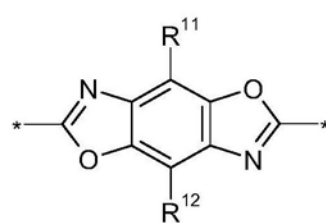
(A65)



(A66)



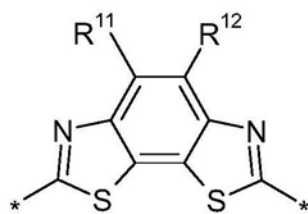
(A67)



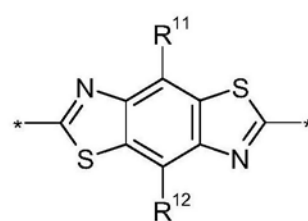
(A68)



(A69)

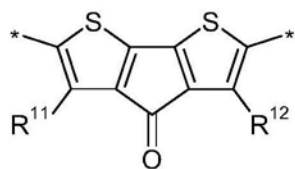


(A70)

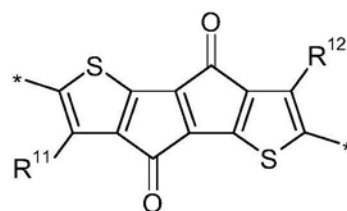


(A71)

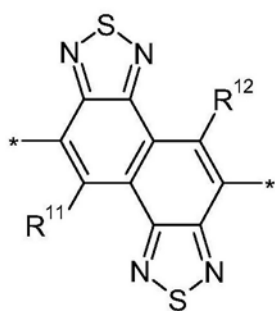
[0108]



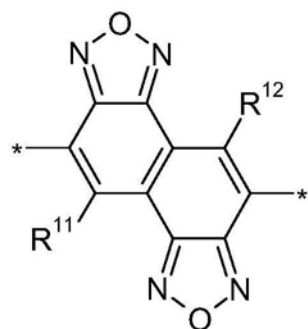
(A72)



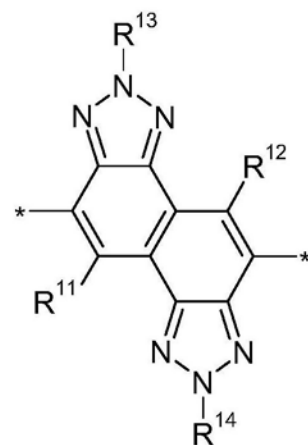
(A73)



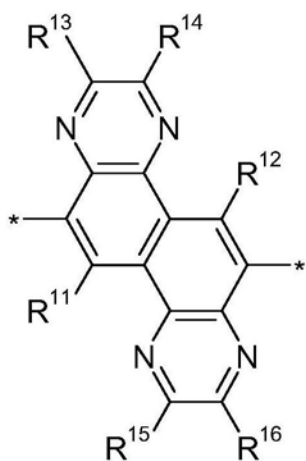
(A74)



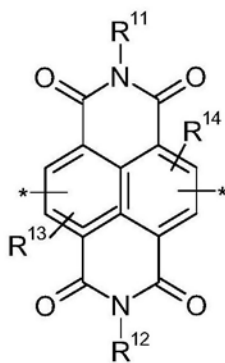
(A75)



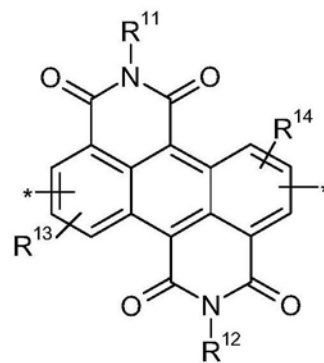
(A76)



(A77)

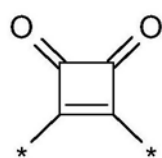


(A78)

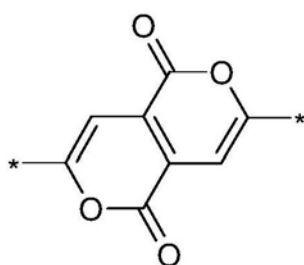


(A79)

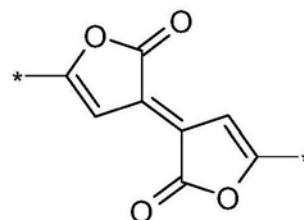
[0109]



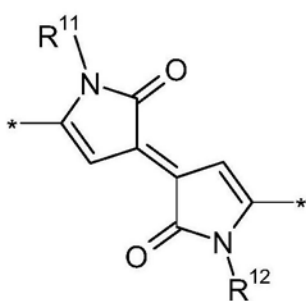
(A80)



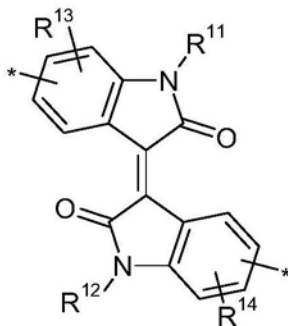
(A81)



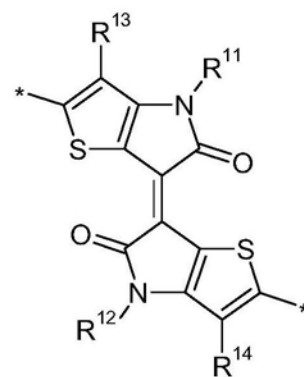
(A82)



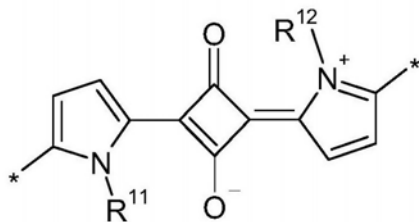
(A83)



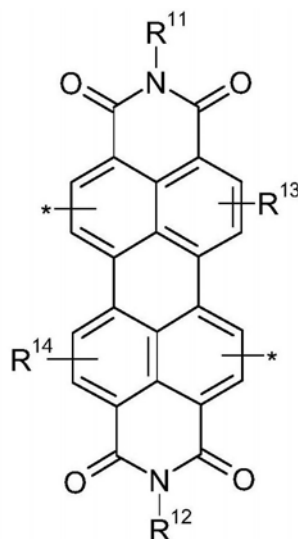
(A84)



(A85)

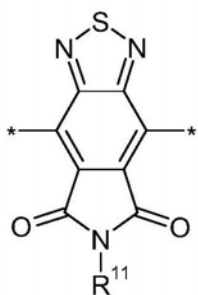


(A86)

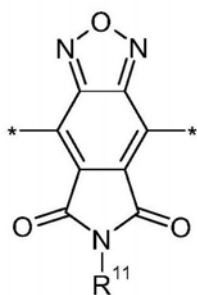


(A87)

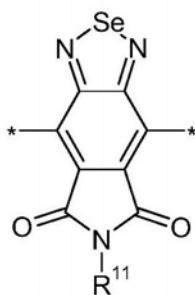
[0110]



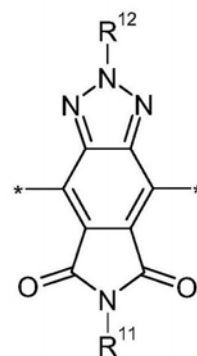
(A88)



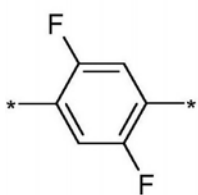
(A89)



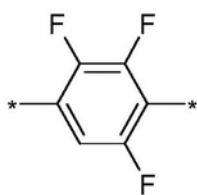
(A90)



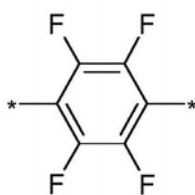
(A91)



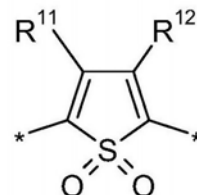
(A92)



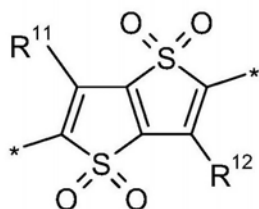
(A93)



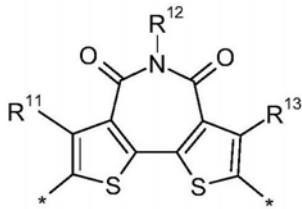
(A94)



(A95)



(A96)



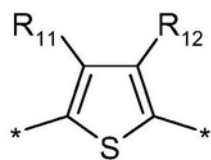
(A97)

[0111] 其中 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 各自彼此独立地表示H、F或如式I中所定义的 R^1 ，并且其中基团 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 中的一个或多个表示如式I中所定义的基团 $-Sp^1-O-C(O)-$

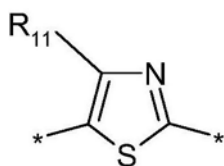
C(O)-O-R¹。

[0112] 优选的式I单元选自式A1、A2、A3、A20、A41、A48、A74、A85和A94，其中R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵和R¹⁶各自彼此独立地表示H、F或式I中定义的R¹，并且其中基团R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵和R¹⁶中的一个或多个表示如式I中所定义的基团-Sp¹-O-C(O)-C(O)-O-R¹。

[0113] 另一个优选的实施方式涉及根据本发明的共轭聚合物，其中被草酸酯基团取代的重复单元或式I的单元选自下式：

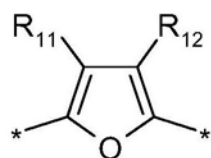


Sp1

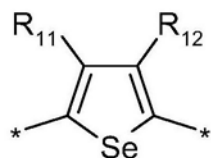


Sp2

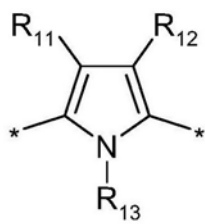
[0114]



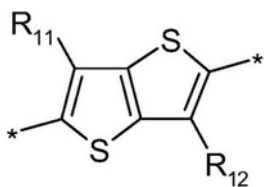
Sp3



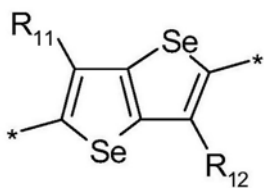
Sp4



Sp5

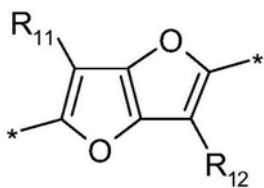


Sp6

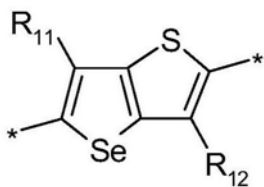


Sp7

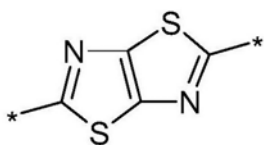
[0115]



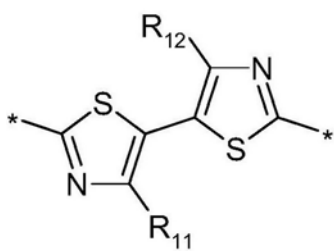
Sp8



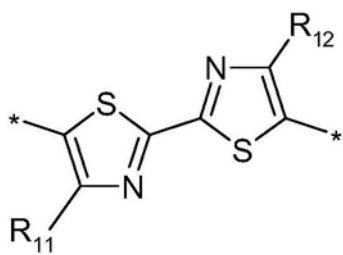
Sp9



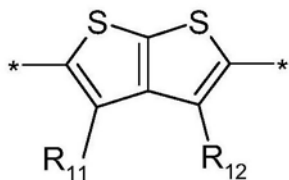
Sp10



Sp11

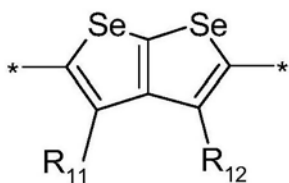


Sp12

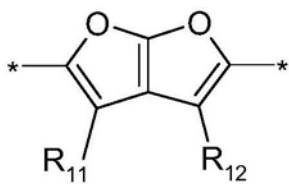


Sp13

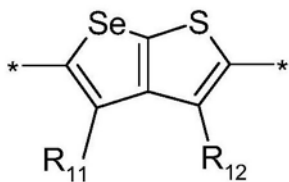
[0116]



Sp14



Sp15

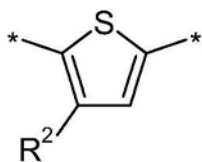


Sp16

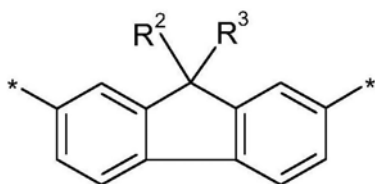
[0117] 其中 R^{11} 和 R^{12} 各自彼此独立地表示H、F或如式I中所定义的 R^1 ,并且其中基团 R^{11} 和 R^{12} 中的一个或多个表示如式I中所定义的基团 $-Sp^1-O-C(O)-C(O)-O-R^1$ 。

[0118] 特别优选的式I的重复单元选自以下子式:

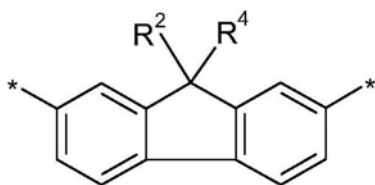
[0119]



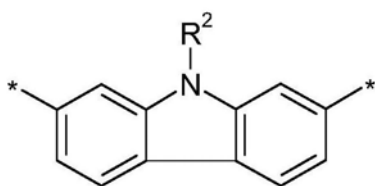
II



I2

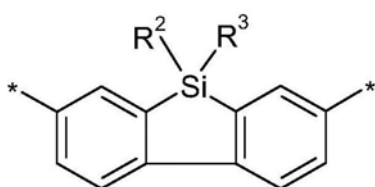


I3

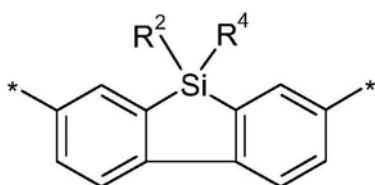


I4

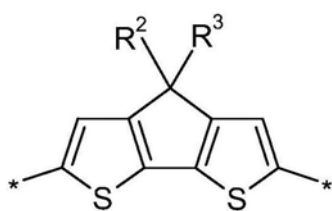
[0120]



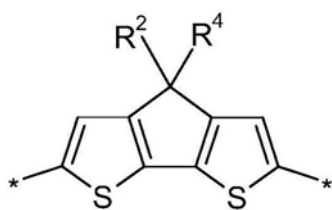
I5



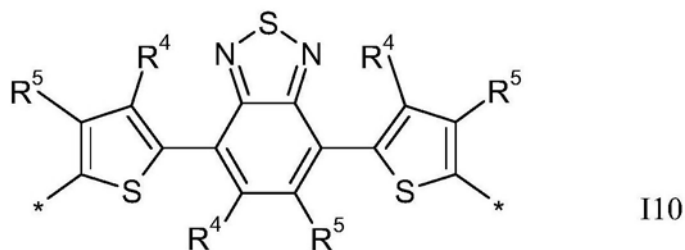
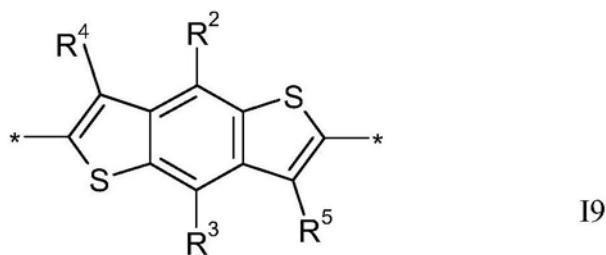
I6



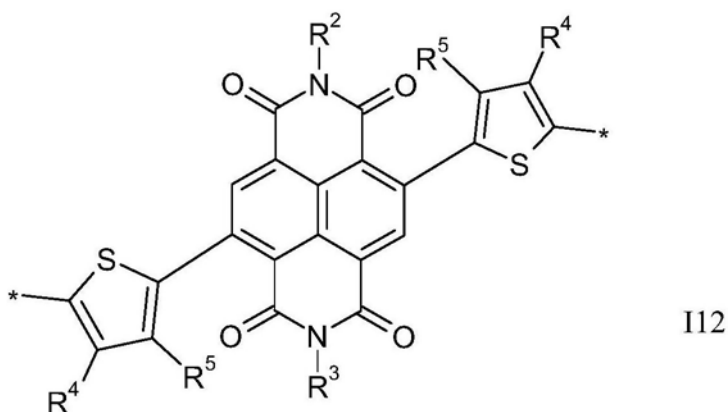
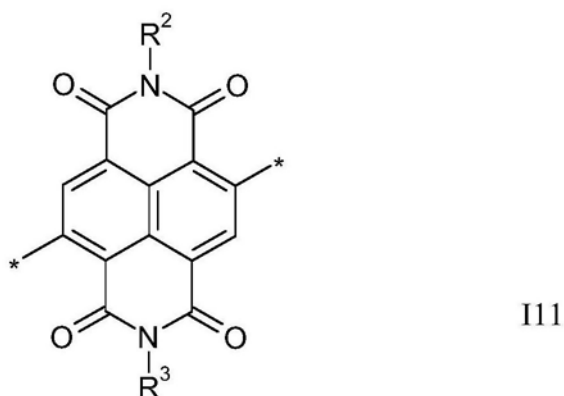
I7



I8



[0121]



[0122] 其中 R^2 和 R^3 各自彼此独立地并且在每次出现时相同或不同地表示基团 $-Sp^1-O-C(0)-C(0)-O-R^1$, R^4 和 R^5 各自彼此独立地并且在每次出现时相同或不同地表示H或F或具有关于 R^1 所表示含义之一, Sp^1 和 R^1 具有上文或下文所表示的含义, 并且式I10中的基团 R^4 和 R^5 中的至少一个表示基团 $-Sp^1-O-C(0)-C(0)-O-R^1$ 。

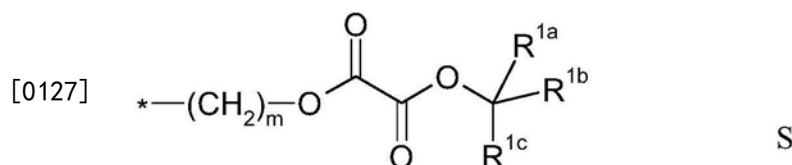
[0123] 式I和其子式中的基团 Sp^1 优选表示具有1至20个、特别优选具有1至8个C原子的亚烷基, 非常特别优选亚甲基、亚乙基或亚丙基。

[0124] 式I和I1-I12中的基团 R^{1-3} 以及式D1-D145、A1-A97和 Sp^1-Sp^{16} 中的不同于H和F的

基团 R^{4-18} 优选表示具有1至25个C原子的直链、支链或环状的烷基,其未被取代或被F、Cl、Br、I或CN单取代或多取代,并且其中,一个或多个不相邻的 CH_2 基团还可各自彼此独立地被 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(S)-$ 、 $-C(O)-O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、 $-NR^0-$ 、 $-SiR^0R^{00}-$ 、 $-CF_2-$ 、 $-CHR^0=CR^{00}-$ 、 $-CY^1=CY^2-$ 或 $-C\equiv C-$ 替换,其替换的方式使得O和/或S原子不彼此直接连接,其中 R^0 和 R^{00} 具有式I中所表示的含义。

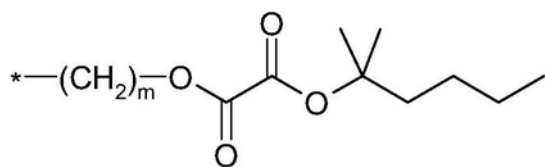
[0125] R^1 特别优选表示具有1至25个、优选1至20个C原子的烷基或烯基,所述基团可以是直链、支链和/或环状的。

[0126] 优选的基团 $-Sp^1-O-C(O)-C(O)-O-R^1$ 选自式S:

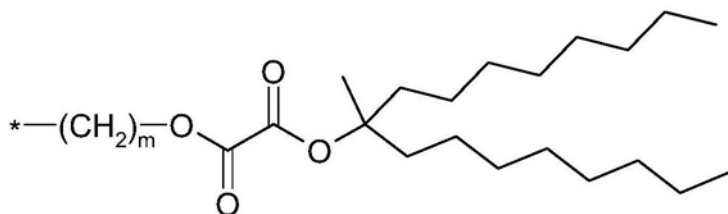


[0128] 其中 R^{1a} 、 R^{1b} 和 R^{1c} 各自彼此独立地表示H,具有1至20个C原子的直链、支链或环状的烷基基团,或在每种情况下具有2至20个C原子的直链、支链或环状的烯基基团或炔基基团,其中,基团 R^{1a} 、 R^{1b} 和 R^{1c} 中的两个还可一起形成在每种情况中具有5至12个C原子的环状的烷基基团、烯基基团或炔基基团,m表示0或1至12的整数,优选为2、3、4、5或6,并且符号*表示与基团Ar的连接。优选至少两个、特别优选三个基团 R^{1a} 、 R^{1b} 和 R^{1c} 不同于H。

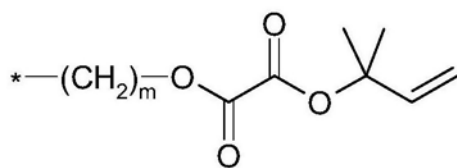
[0129] 特别优选的基团 $-Sp^1-O-C(O)-C(O)-O-R^1$ 选自以下子式:



S1

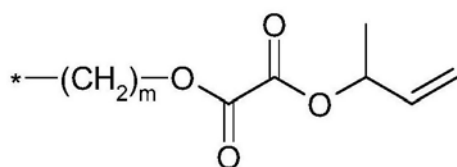


S2

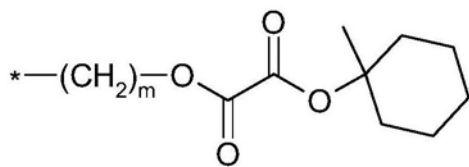


S3

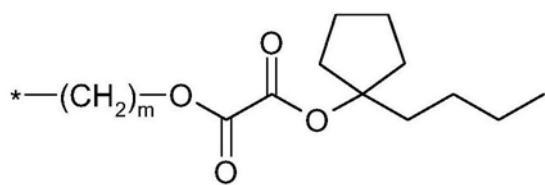
[0130]



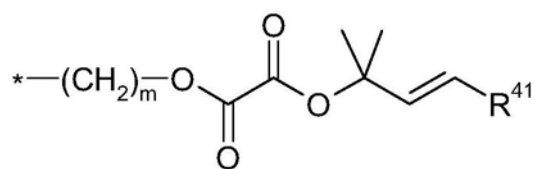
S4



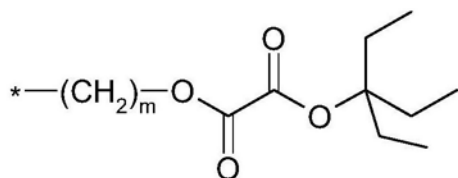
S5



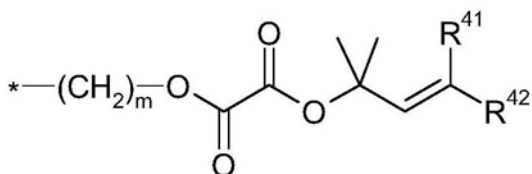
S6



S7

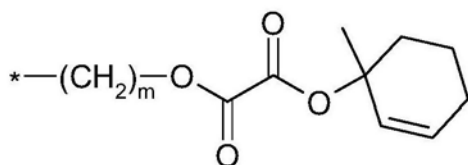


S8

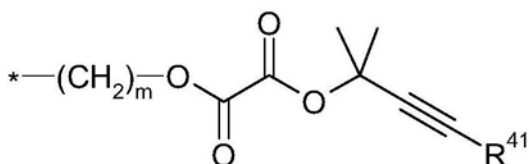


S9

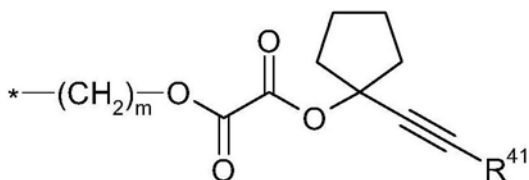
[0131]



S10



S11



S12

[0132] 其中 R^{41} 和 R^{42} 各自彼此独立地并且在每次出现时相同或不同地表示H或者具有1至20个C原子的直链或支链的烷基基团,m表示1至12的整数,优选为2、3、4、5或6,并且符号*表示与基团Ar的连接。 R^{41} 和 R^{42} 优选不同于H。

[0133] 根据本发明的优选聚合物含有一种或多种式IIa或IIb的重复单元:

[0134] $-(Ar^1)_a-(U)_b-(Ar^2)_c-(Ar^3)_d-$ IIa

[0135] $-(U)_b-(Ar^1)_a-(U)_b-(Ar^2)_c-(Ar^3)_d-$ IIb

[0136] 其中各基团具有以下含义:

[0137] U在每次出现时相同或不同地表示式I或其子式I1至I12的单元,

[0138] Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 在每次出现时相同或不同并且在每种情况下彼此独立地表示不同于U的芳基或杂芳基,所述基团优选具有5至30个环原子,并且任选被取代,优选被一个或多个基团 R^S 取代,

[0139] R^S 在每次出现时相同或不同地表示F、Br、Cl、-CN、-NC、-NCO、-NCS、-OCN、-SCN、-C(O)NR⁰R⁰⁰、-C(O)X⁰、-C(O)R⁰、-NH₂、-NR⁰R⁰⁰、-SH、-SR⁰、-SO₃H、-SO₂R⁰、-OH、-NO₂、-CF₃、-SF₅、任选被取代的甲硅烷基或具有1至40个C原子的烃基,所述基团任选被取代并且任选含有一个

或多个杂原子，

[0140] R^0 和 R^{00} 如式I中所定义的，

[0141] X^0 表示卤素，优选F、Cl或Br，

[0142] a、b和c在每次出现时相同或不同并且在每种情况下彼此独立地表示0、1或2，

[0143] d在每次出现时相同或不同地表示0或者1至10的整数，

[0144] 其中根据本发明的聚合物含有至少一种式IIa或IIb的重复单元，其中b至少是1。

[0145] R^S 优选在每次出现时相同或不同地表示H、F、Cl，具有1至30个C原子的直链、支链或环状的烷基，其中，一个或多个不相邻的 CH_2 基团还可以各自彼此独立地被 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(S)-$ 、 $-C(O)-O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、 $-NR^0-$ 、 $-SiR^0R^{00}-$ 、 $-CF_2-$ 、 $-CHR^0=CR^{00}-$ 、 $-CY^1=CY^2-$ 或 $-C\equiv C-$ 替换，其替换方式使得O和/或S原子不彼此直接连接，并且其中，一个或多个H原子还可被F、Cl、Br、I或CN替换，或者表示具有4至20个环原子的芳基、杂芳基、芳氧基或杂芳氧基，所述基团任选被取代，优选被如上文所定义的卤素或烷基或环烷基取代。

[0146] 除了式I、IIa或IIb的单元之外，根据本发明的其它优选聚合物还含有一种或多种选自单环或多环的芳基或杂芳基基团（其任选被取代）的重复单元。

[0147] 这些另外的重复单元优选选自式IIIa和IIIb，

[0148] $-(Ar^1)_a-(Ar^4)_b-(Ar^2)_c-(Ar^3)_d-$ IIIa

[0149] $-(Ar^4)_b-(Ar^1)_a-(Ar^4)_b-(Ar^2)_c-(Ar^3)_d-$ IIIb

[0150] 其中 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、a、b、c和d如式II中所定义的，并且 Ar^4 表示不同于U和 Ar^{1-3} 的芳基或杂芳基基团，所述基团优选具有5至30个环原子，并且任选被取代，优选被一个或多个基团 R^S 取代，其中根据本发明的聚合物含有至少一种式IIIa或IIIb的重复单元，其中b至少是1。

[0151] 特别优选的单元U选自上述式D1至D145。

[0152] 另外优选的单元U选自上述式A1至A97。

[0153] 另外优选的单元U选自上述式Sp1至Sp16。

[0154] 另外优选的单元U选自上述式I1至I12。

[0155] 特别优选的基团 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 和 Ar^4 选自上述式D1至D145，其中 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 和 R^{18} 各自彼此独立地表示H、F或如式I中所定义的 R^1 。

[0156] 另外优选的基团 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 和 Ar^4 选自上述式A1至式A97，其中 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 各自彼此独立地表示H、F或如式I中所定义的 R^1 。

[0157] 另外优选的基团 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 和 Ar^4 选自上述式Sp1至Sp16，其中 R^{11} 和 R^{12} 各自彼此独立地表示H、F或如式I中所定义的 R^1 。

[0158] 如果式I中的Ar或式IIa和IIb中的U选自式D1至D145，则式IIIa和IIIb中的 Ar^4 优选表示具有电子受体特性的芳基或杂芳基基团。 Ar^4 在这种情况下特别优选选自式A1至A97。

[0159] 如果式I中的Ar或式IIa和IIb中的U选自式A1至式A97，则式IIIa和IIIb中的 Ar^4 优选表示具有电子供体特性的芳基或杂芳基基团。 Ar^4 在这种情况下特别优选选自式D1至D145。

[0160] 在另一个优选的实施方式中，所述共轭聚合物含有

[0161] 一种或多种具有电子供体特性的单元U或 Ar^{1-4} （“供体单元”），优选选自式D1-

D145, 和

[0162] 一种或多种具有电子受体特性的单元U或 Ar^{1-4} (“受体单元”), 优选选自式A1-A97, 和

[0163] 一种或多种布置在供体单元与受体单元之间的单元U或 Ar^{1-4} , 其布置方式使得所述供体单元和受体单元不与其它供体单元或受体单元直接相邻 (“间隔单元”), 优选选自式Sp1-Sp16。

[0164] 在另一个优选的实施方式中, 所述共轭聚合物含有

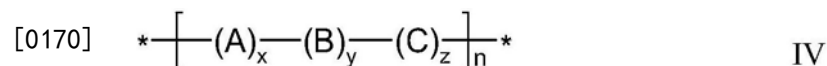
[0165] 一种或多种式I的单元U, 优选选自子式I1至I12, 和

[0166] 一种或多种选自式D1-D145的供体单元 Ar^{1-4} , 和/或一种或多种选自式A1-A97的受体单元 Ar^{1-4} , 和

[0167] 一种或多种选自式Sp1-Sp16的间隔单元 Ar^{1-4} , 其布置在所述单元U与 Ar^{1-4} 之间, 其布置方式使得这些不与其它单元U或 Ar^{1-4} 直接相邻。

[0168] 所述间隔单元 Ar^{1-4} 优选经过选择以使得它们不会作为相对于所述供体单元的电子受体并且不会作为相对于所述受体单元的电子供体。

[0169] 本发明的共轭聚合物优选选自式IV:



[0171] 其中各基团具有以下含义:

[0172] A、B、C各自彼此独立地表示式I、I1至I12、IIa、IIb、IIIa或IIIb、D1-D145、A1-A97、Sp1-Sp16的不同单元,

[0173] x是 >0 且 ≤ 1 ,

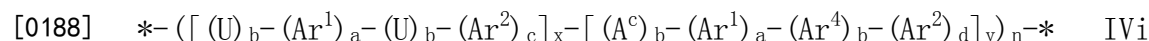
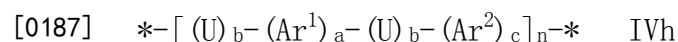
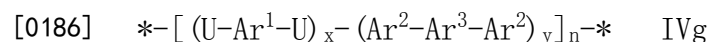
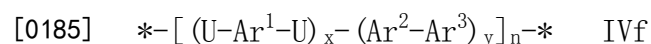
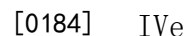
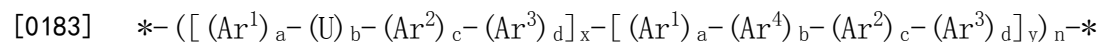
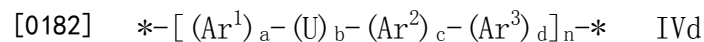
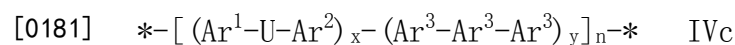
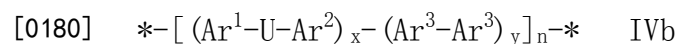
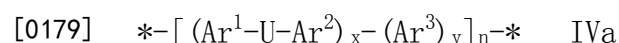
[0174] y是 ≥ 0 且 < 1 ,

[0175] z是 ≥ 0 且 < 1 ,

[0176] $x+y+z$ 是1, 并且

[0177] n表示 >1 的整数。

[0178] 优选的式IV聚合物选自以下子式:



[0190] 其中U、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、a、b、c和d在每次出现时相同或不同地具有式IIa中所表示含义之一, Ar^4 在每次出现时相同或不同地具有式IIIa中所表示含义之一, 并且x、y、z和n如式

IV中所定义的,其中这些聚合物可以是交替或无规共聚物,并且其中在式IVd和IVe中,b在至少一种重复单元 $[(Ar^1)_a-(U)_b-(Ar^2)_c-(Ar^3)_d]$ 中和在至少一种重复单元 $[(Ar^1)_a-(Ar^4)_b-(Ar^2)_c-(Ar^3)_d]$ 中至少是1,并且在式IVh和IVi中,b在至少一种重复单元 $[(U)_b-(Ar^1)_a-(U)_b-(Ar^2)_c]$ 中是1。

[0191] 在式IV和IVa至IVk的聚合物中,b在所有重复单元中优选为至少1。

[0192] 在式IV和IVa至IVk的聚合物中,x优选为0.1至0.9,特别优选为0.3至0.7。

[0193] 在本发明的一个优选的实施方式中,y和z是0。在本发明的一个优选的实施方式中,y和z是>0。在本发明的另一个优选的实施方式中,标记y和z中的一个为0并且另一个是>0。在式IV和IVa至IVk的聚合物中,其中y或z是>0,其优选为0.1至0.9,特别优选为0.3至0.7。

[0194] 在根据本发明的聚合物中,重复单元的总数n优选 ≥ 5 ,非常优选 ≥ 10 ,特别优选 ≥ 50 ,并且优选至多500,非常优选至多1,000,特别优选至多2,000,包括n的上述下限和上限值的任何所需组合。

[0195] 本发明的聚合物包括均聚物和共聚物,例如无规共聚物、交替共聚物和嵌段共聚物,和其组合。

[0196] 特别优选的是选自以下群组的聚合物:

[0197] -群组A,由重复单元U或 (Ar^1-U) 或 (Ar^1-U-Ar^2) 或 (Ar^1-U-Ar^3) 或 $(U-Ar^2-Ar^3)$ 或 $(Ar^1-U-Ar^2-Ar^3)$ 的均聚物组成,即,其中所有重复单元相同,

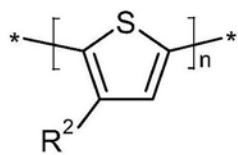
[0198] -群组B,由相同的重复单元 (Ar^1-U-Ar^2) 和相同的重复单元 (Ar^3) 所形成的无规或交替共聚物组成,

[0199] -群组C,由相同的重复单元 (Ar^1-U-Ar^2) 和相同的重复单元 (Ar^1) 所形成的无规或交替共聚物组成,

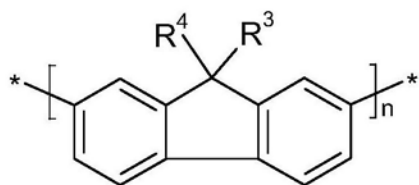
[0200] -群组D,由相同的重复单元 (Ar^1-U-Ar^2) 和相同的重复单元 $(Ar^1-Ar^4-Ar^2)$ 所形成的无规或交替共聚物组成,

[0201] 其中所有这些群组中的U、 Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 如上下文所定义的,群组A、B和C中的 Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 不同于单键,并且群组D中的基团 Ar^1 和 Ar^2 中的一个也可以表示单键。

[0202] 式IV的特别优选的聚合物选自以下子式:

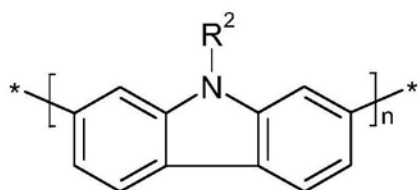


IV1

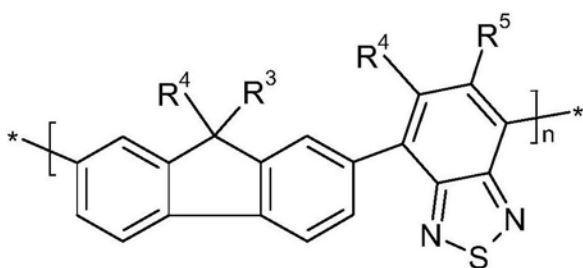


IV2

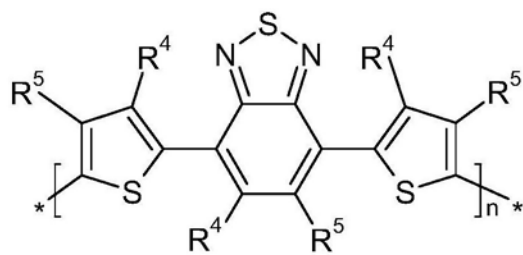
[0203]



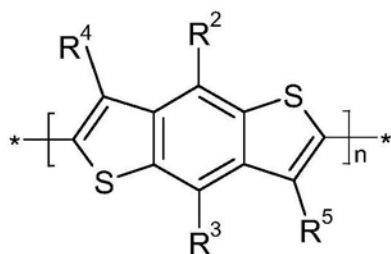
IV3



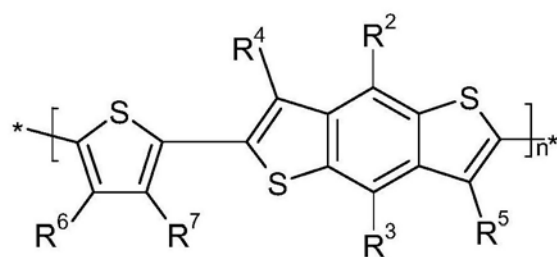
IV4



IV5

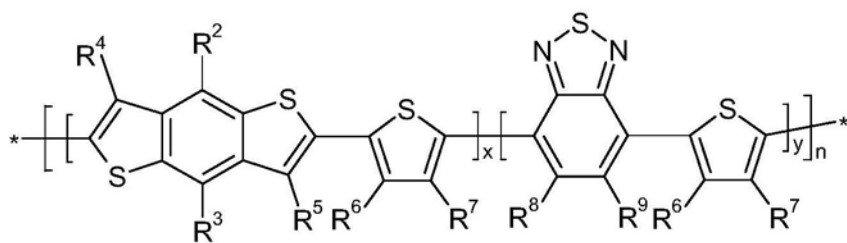


IV6

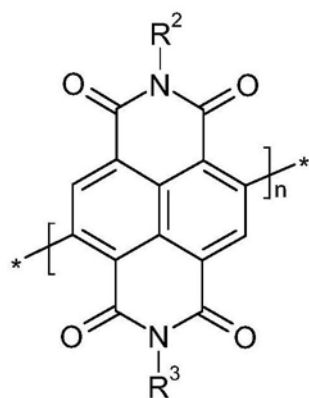


IV7

[0204]

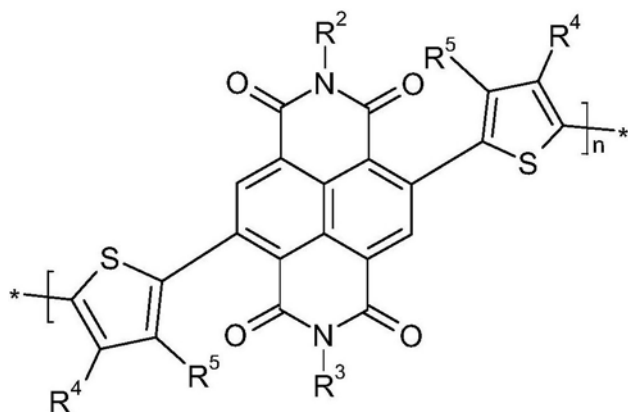


IV8



IV9

[0205]



IV10

[0206] 其中 R^2 和 R^3 各自彼此独立地并且在每次出现时相同或不同地表示基团 $-Sp^1-O-C(0)-C(0)-O-R^1$, R^4-R^9 各自彼此独立地并且在每次出现时相同或不同地表示H或F或具有关于 R^1 所表示的含义之一, Sp^1 和 R^1 具有上文或下文所表示的含义, 在式IV5中, 基团 R^4 和 R^5 中的至少一个表示基团 $-Sp^1-O-C(0)-C(0)-O-R^1$, n 具有式IV中所表示的含义, 并且 x 和 y 各自彼此独立地是 >0 且 <1 。

[0207] 在式IV1至IV10的聚合物中, x 和 y 各自彼此独立地优选为0.1至0.9, 特别优选为0.3至0.7。

[0208] 式IV、IVa至IVk和IV1至IV10的优选聚合物选自下式:

[0209] R^{21} -链- R^{22}

[0210] 其中“链”表示选自上述式IV、IVa至IVk和IV1至IV10的聚合物链, 并且 R^{21} 和 R^{22} 各自彼此独立地具有式IIa中关于 R^S 所表示的含义之一, 或者表示H、F、Br、Cl、I、 $-CH_2Cl$ 、 $-CHO$ 、 $-CR'=CR''_2$ 、 $-SiR'R''R'''$ 、 $-SiR'X'X''$ 、 $-SiR'R''X'$ 、 $-SnR'R''R'''$ 、 $-BR'R''$ 、 $-B(OR')(OR'')$ 、 $-B(OH)_2$ 、 $-O-SO_2-R'$ 、 $-C\equiv CH$ 、 $-C\equiv C-SiR'_3$ 或 $-ZnX'$, 其中 X' 和 X'' 表示卤素, R' 、 R'' 和 R''' 各自彼此独立地具有式I中关于 R^0 所表示的含义之一, 并且基团 R' 、 R'' 和 R''' 中的两个连同与其键合的相应杂原子一起也可形成具有2至20个C原子的环甲硅烷基、环甲锡烷基、环硼烷或环硼酸酯基团。

[0211] R^{21} 和 R^{22} 优选表示H、 C_1-C_{20} 烷基、 C_1-C_{20} 烷氧基、 C_2-C_{20} 烯基、 C_1-C_{20} 氟烷基或任选被取代的 C_6-C_{12} 芳基或 C_2-C_{10} 杂芳基, 特别优选H、苯基或三苯基胺, 其也可被 C_1-C_4 烷基基团(例如甲基)单取代或多取代。

[0212] 在式IV、IVa至IVk、IV1至IV10和V的聚合物中, x 、 y 和 z 各自表示单元A、B和C的摩尔比例, 并且 n 表示聚合度或所有单元A、B和C的总数。这些式包括A、B和C的嵌段共聚物、无规共聚物和交替共聚物, 以及A的均聚物(在这种情况下, $x>0$ 并且 $y=z=0$)。

[0213] 本发明还涉及式VIa和VIb的单体:

[0214] $R^{31}-(Ar^1)_a-U-(Ar^2)_c-R^{32}$ VIa

[0215] $R^{31}-U-(Ar^1)_a-U-R^{32}$ VIb

[0216] 其中U、 Ar^1 、 Ar^2 、 a 和 b 具有式IIa中所表示的含义, 并且 R^{31} 和 R^{32} 各自彼此独立地选自Cl、Br、I、O-甲苯磺酸酯、O-三氟甲磺酸酯、O-甲磺酸酯、O-九氟丁磺酸酯、 $-SiMe_2F$ 、 $-SiMeF_2$ 、 $-O-SO_2Z^1$ 、 $-B(OZ^2)_2$ 、 $-CZ^3=C(Z^3)_2$ 、 $-C\equiv CH$ 、 $-C\equiv C-Si(Z^1)_3$ 、 $-ZnX^0$ 和 $-Sn(Z^4)_3$, 其中 X^0 表示卤素, 优选Cl、Br或I, Z^1-Z^4 选自烷基和芳基, 所述基团可任选被取代, 并且两个基团 Z^2 连同B和O原子也可形成具有2至20个C原子的环硼酸酯基团。

[0217] 特别优选地是选自下式的单体：

[0218] $R^{31}-Ar^1-U-Ar^2-R^{32}$ VI1

[0219] $R^{31}-U-R^{32}$ VI2

[0220] $R^{31}-Ar^1-U-R^{32}$ VI3

[0221] $R^{31}-U-Ar^2-R^{32}$ VI4

[0222] $R^{31}-U-Ar^1-U-R^{32}$ VI5

[0223] 其中U、 Ar^1 、 Ar^2 、 R^{31} 和 R^{32} 如式IVa中所定义的。特别优选的是式VI2的单体。

[0224] 特别优选的是式I、IIa、IIb、IIIa、IIIb、IVa、IVb、V、VIa和VIb和其子式的根据以下优选实施方式及其组合的重复单元、聚合物和单体：

[0225] $-y$ 是 >0 且 <1 并且 z 是0，

[0226] $-y$ 是 >0 且 <1 并且 z 是 >0 且 <1 ，

[0227] $-x$ 是 >0 且 <1 并且 y 是 >0 且 <1 ，

[0228] $-n$ 是至少5，优选至少10，特别优选至少50，并且至多2,000，优选至多500，

[0229] $-M_w$ 是至少5,000，优选至少8,000，特别优选至少10,000，并且优选至多300,000，特别优选至多100,000，

[0230] $-M_w$ 是至少5,000，优选至少8,000，特别优选至少10,000，并且至多300,000，特别优选至多100,000，

[0231] $-X^1$ 表示O或NH，特别优选O，

[0232] $-Sp^1$ 表示具有1至20个、特别优选具有1至8个C原子的亚烷基，非常特别优选为亚甲基、亚乙基、亚丙基或亚己基，

[0233] $-Ar^1$ 和 Ar^2 在每种情况下彼此独立地并且在每次出现时相同或不同地选自1,4-亚苯基、噻吩-2,5-二基、噻唑-2,5-二基、硒吩-2,5-二基、呋喃-2,5-二基、噻吩并[3,2-b]噻吩-2,5-二基、噻吩并[2,3-b]噻吩-2,5-二基、硒吩并[3,2-b]硒吩-2,5-二基、硒吩并[2,3-b]硒吩-2,5-二基、硒吩并[3,2-b]噻吩-2,5-二基或硒吩并[2,3-b]噻吩-2,5-二基，其中所有这些基团可以未被取代或被优选如上下文所定义的 R^S 单取代或多取代，

[0234] $-Ar^3$ 和 Ar^4 在每种情况下彼此独立地并且在每次出现时相同或不同地选自1,4-亚苯基、噻吩-2,5-二基、硒吩-2,5-二基、噻吩并[3,2-b]噻吩-2,5-二基、噻吩并[2,3-b]噻吩-2,5-二基、硒吩并[3,2-b]硒吩-2,5-二基、硒吩并[2,3-b]硒吩-2,5-二基、硒吩并[3,2-b]噻吩-2,5-二基、苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩-2,6-二基、2,2-联噻吩、2,2-联硒吩、二噻吩并[3,2-b:2',3'-d]噻咯-5,5-二基、4H-环戊并[2,1-b:3,4-b']二噻吩-2,6-二基、呋喃-2,7-二基、茚-2,7-二基、引达省并[1,2-b:5,6-b']二噻吩-2,7-二基、苯并[1'',2'':4,5;4'',5'':4',5']双(噻咯并[3,2-b:3',2'-b']噻吩)-2,7-二基、菲并[1,10,9,8-c,d,e,f,g]呋喃-2,7-二基、苯并-2,1,3-噻二唑-4,7-二基、苯并-2,1,3-硒二唑-4,7-二基、苯并-2,1,3-噻二唑-4,7-二基、2H-苯并三唑-4,7-二基、3,4-二氟噻吩-2,5-二基、噻吩并[3,4-b]吡嗪-2,5-二基、喹啉-5,8-二基、噻吩并[3,4-b]噻吩-4,6-二基、噻吩并[3,4-b]噻吩-6,4-二基、3,6-二噻吩-2-基吡咯并[3,4-c]吡咯-1,4-二酮或1,3-噻唑并[5,4-d]-1,3-噻唑-2,5-二基，其中所有这些基团可以未被取代或被优选如上下文所定义的 R^S 单取代或多取代，

[0235] $-Ar$ 在每次出现时相同或不同地选自1,4-亚苯基、噻吩-2,5-二基、硒吩-2,5-二

基、噻吩并[3,2-b]噻吩-2,5-二基、噻吩并[2,3-b]噻吩-2,5-二基、硒吩并[3,2-b]硒吩-2,5-二基、硒吩并[2,3-b]硒吩-2,5-二基、硒吩并[3,2-b]噻吩-2,5-二基、噻吩并[2,3-b]噻吩-2,5-二基、苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩-2,6-二基、2,2-联噻吩、2,2-联硒吩、二噻吩并[3,2-b:2',3'-d]噻咯-5,5-二基、4H-环戊并[2,1-b:3,4-b']二噻吩-2,6-二基、咪唑-2,7-二基、茚-2,7-二基、引达省并[1,2-b:5,6-b']二噻吩-2,7-二基、苯并[1'',2'':4,5;4'',5'':4',5']双(噻咯并[3,2-b:3',2'-b']噻吩)-2,7-二基、菲并[1,10,9,8-c,d,e,f,g]咪唑-2,7-二基、苯并-2,1,3-噻二唑-4,7-二基、苯并-2,1,3-噻二唑-4,7-二基、苯并-2,1,3-噻二唑-4,7-二基、2H-苯并三唑-4,7-二基、3,4-二氟噻吩-2,5-二基、噻吩并[3,4-b]吡嗪-2,5-二基、喹啉-5,8-二基、噻吩并[3,4-b]噻吩-4,6-二基、噻吩并[3,4-b]噻吩-6,4-二基、1,3-噻唑并[5,4-d]-1,3-噻唑-2,5-二基或苯并[lmn]-3,8-菲咯啉-1,3,6,8-四酮-4,9-二基,其中所有这些基团可以未被取代或被优选如上下文所定义的 R^S 单取代或多取代,以及所有基团至少被如上下文所定义的 $Sp^1-X^1-C(0)-O-R^1$ 单取代,

[0236] $-Ar$ 和 Ar^{1-4} 不同于任选被取代的亚苯-1,4-二基,

[0237] $-R^1$ 不同于H,

[0238] $-R^1$ 表示具有1至20个C原子的伯烷基,具有3至30个C原子的仲烷基或具有4至30个C原子的叔烷基,其中在所有这些基团中的一个或多个H原子任选被F替换,

[0239] $-R^1$ 表示具有2至20个C原子的直链或支链的烯基,其中一个或多个H原子任选被F替换,

[0240] $-R^1$ 表示具有3至20个C原子的环状烷基,其中一个或多个H原子任选被F替换,

[0241] $-R^1$ 表示含有具有总共5至20个C原子的直链和环状的烷基基团的基团,其中一个或多个H原子任选被F替换,

[0242] $-R^0$ 和 R^{00} 选自H或 C_1-C_{10} 烷基,

[0243] $-R^S$ 在每次出现时相同或不同地选自具有1至30个C原子的直链、支链和/或环状的烷基、烷氧基或磺酰基烷基,其中一个或多个H原子任选被F替换,

[0244] $-R^S$ 在每次出现时相同或不同地选自芳基、芳氧基、杂芳基和杂芳氧基,所述基团任选被F、烷基或烷氧基取代并具有4至30个环原子,

[0245] $-R^S$ 在每次出现时相同或不同地选自直链、支链和/或环状的烷基羰基、烷氧基羰基和烷基羰基氧基,其中一个或多个H原子任选被F替换,

[0246] $-R^S$ 在每次出现时相同或不同地表示F、Cl、Br、I、CN、 R^9 、 $-C(0)-R^9$ 、 $-C(0)-O-R^9$ 、 $-O-C(0)-R^9$ 、 $-SO_2-R^9$ 或 $-SO_3-R^9$,其中 R^9 表示具有1至20个C原子的直链、支链和/或环状的烷基,其中,一个或多个不相邻的 CH_2 基团还可各自彼此独立地被 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(0)-$ 、 $-C(S)-$ 、 $-C(0)-O-$ 、 $-O-C(0)-$ 、 $-NR^0-$ 、 $-SiR^0R^{00}-$ 、 $-CF_2-$ 、 $-CHR^0=CR^{00}-$ 、 $-CY^1=CY^2-$ 或 $-C\equiv C-$ 替换,其替换方式使得O和/或S原子不彼此直接连接,并且其中,一个或多个H原子还可被F、Cl、Br、I或CN替换,或者表示具有4至20个环原子的芳基、杂芳基、芳氧基或杂芳氧基,所述基团任选被取代,优选被如上文所定义的卤素或烷基或环烷基取代,

[0247] $-R^0$ 和 R^{00} 各自彼此独立地表示H或 C_1-C_{10} 烷基,

[0248] $-R^{21}$ 和 R^{22} 在每种情况下彼此独立地并且在每次出现时相同或不同地选自H、卤素、 $-CH_2Cl$ 、 $-CHO$ 、 $-CH=CH_2$ 、 $-SiR'R''R'''$ 、 $-SnR'R''R'''$ 、 $-BR'R''$ 、 $-B(OR')(OR'')$ 、 $-B(OH)_2$ 、 C_1-C_{20} 烷基、 C_1-C_{20} 烷氧基、 C_2-C_{20} 烯基、 C_1-C_{20} 氟烷基和具有4至10个环原子的任选被取代的芳基

或杂芳基,优选为苯基,

[0249] $-R^{31}$ 和 R^{32} 在每种情况下彼此独立地并且在每次出现时相同或不同地选自Cl、Br、I、O-甲苯磺酸酯、O-三氟甲磺酸酯、O-甲磺酸酯、O-九氟丁磺酸酯、 $-\text{SiMe}_2\text{F}$ 、 $-\text{SiMeF}_2$ 、 $-\text{O}-\text{SO}_2\text{Z}^1$ 、 $-\text{B}(\text{OZ}^2)_2$ 、 $-\text{CZ}^3=\text{C}(\text{Z}^4)_2$ 、 $-\text{C}\equiv\text{CH}$ 、 $-\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{Z}^1)_3$ 、 $-\text{ZnX}^0$ 和 $-\text{Sn}(\text{Z}^4)_3$,其中 X^0 表示卤素,优选Cl、Br或I, Z^{1-4} 选自烷基和芳基,其可任选被取代,并且两个基团 Z^2 连同B和O原子也可形成具有2至20个C原子的环硼酸酯基团。

[0250] 根据本发明的聚合物和单体可通过本领域技术人员已知并且在文献中描述的方法合成或类似地合成。通过实施例揭示其它制备方法。

[0251] 例如,根据本发明的聚合物能够以适当方式通过芳基-芳基偶联反应例如Yamamoto偶联、Suzuki偶联、Stille偶联、Kumada偶联、Negishi偶联、Sonogashira偶联、Heck偶联、Buchwald偶联或Yokozawa合成来制备。Suzuki偶联、Yamamoto偶联和Stille偶联是特别优选的。

[0252] 进行聚合以形成所述聚合物的重复单元的单体可通过本领域技术人员已知的方法制备。

[0253] 所述聚合物优选从如上下文所述的式VIa或VIb的单体或其优选子式制备。

[0254] 本发明的另一方面是用于制备根据本发明的聚合物的方法,其通过在聚合反应中,优选在芳基-芳基偶联反应中,使一种或多种相同或不同的式I的单体单元或者一种或多种相同或不同的式VIa或VIb的单体彼此之间和/或与一种或多种共聚单体偶联来实施。

[0255] 合适且优选的共聚单体选自下式:

[0256] $\text{R}^{31}-(\text{Ar}^1)_a-\text{Ar}^4-(\text{Ar}^2)_c-\text{R}^{32}$ VIII

[0257] $\text{R}^{31}-\text{Ar}^1-\text{R}^{32}$ IX

[0258] $\text{R}^{31}-\text{Ar}^3-\text{R}^{32}$ X

[0259] 其中 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 、a和c具有式IIa和IIIa中所表示的含义,并且 R^{31} 和 R^{32} 具有式VIa中所表示的含义。

[0260] 特别优选的是如下的用于制备聚合物的方法,其通过使一种或多种相同或不同的式VIa或VIb的单体与一种或多种式VIII的单体并任选地与一种或多种选自式IX和X的单体在芳基-芳基偶联反应中反应来实施,其中 R^{31} 和 R^{32} 优选选自Cl、Br、I、 $-\text{B}(\text{OZ}^2)_2$ 和 $-\text{Sn}(\text{Z}^4)_3$ 。

[0261] 特别优选的方法选自以下实施方式:

[0262] a) 通过以下物质的芳基-芳基偶联反应来制备聚合物的方法:

[0263] 式VII的单体

[0264] $\text{R}^{31}-\text{Ar}^1-\text{U}-\text{Ar}^2-\text{R}^{32}$ VII

[0265] 与式IX的单体

[0266] $\text{R}^{31}-\text{Ar}^1-\text{R}^{32}$ IX

[0267] b) 通过以下物质的芳基-芳基偶联反应来制备聚合物的方法:

[0268] 式VI2的单体

[0269] $\text{R}^{31}-\text{U}-\text{R}^{32}$ VI2

[0270] 与式VIII1的单体

[0271] $\text{R}^{31}-\text{Ar}^1-\text{Ar}^4-\text{Ar}^2-\text{R}^{32}$ VIII1

[0272] c) 通过以下物质的芳基-芳基偶联反应来制备聚合物的方法:式VI2的单体

- [0273] $R^{31}-U-R^{32}$ VI2
- [0274] 与式VIII2的单体
- [0275] $R^{31}-Ar^4-R^{32}$ VIII2
- [0276] d) 通过以下物质的芳基-芳基偶联反应来制备聚合物的方法: 式VI2的单体
- [0277] $R^{31}-U-R^{32}$ VI2
- [0278] 与式VIII2的单体
- [0279] $R^{31}-Ar^4-R^{32}$ VIII2
- [0280] 和式IX的单体
- [0281] $R^{31}-Ar^1-R^{32}$ IX
- [0282] e) 通过以下物质的芳基-芳基偶联反应来制备聚合物的方法: 式VI5的单体
- [0283] $R^{31}-U-Ar^1-U-R^{32}$ VI5
- [0284] 与式IX的单体
- [0285] $R^{31}-Ar^1-R^{32}$ IX
- [0286] f) 通过以下物质的芳基-芳基偶联反应来制备聚合物的方法:
- [0287] 式VI2的单体
- [0288] $R^{31}-U-R^{32}$ VI2
- [0289] 与式IX的单体
- [0290] $R^{31}-Ar^1-R^{32}$ IX
- [0291] 和与式X的单体
- [0292] $R^{31}-Ar^3-R^{32}$ X
- [0293] 其中 R^{31} 、 R^{32} 、 U 、 $Ar^{1,2,3,4}$ 如式IIa、IIIa和VIa中所定义的, 并且 R^{31} 和 R^{32} 优选选自Cl、Br、I、如式VIa中所定义的 $-B(OZ^2)_2$ 和 $-Sn(Z^4)_3$ 。
- [0294] 优选的芳基-芳基偶联方法和聚合方法是Yamamoto偶联、Negishi偶联、Suzuki偶联、Stille偶联、Sonogashira偶联、Heck偶联、C-H活化偶联、Ullmann偶联和Buchwald偶联。特别优选的是Suzuki、Negishi、Stille和Yamamoto偶联。Suzuki偶联描述于例如W0 00/53656A1或M. Ranger, D. Rondeau, M. Leclerc, Macromolecules (大分子) 1997, 30, 7686-7691中。Negishi偶联描述于例如J. Chem. Soc., Chem. Commun. (英国化学会志, 化学通讯), 1977, 683-684中。Yamamoto偶联描述于例如T. Yamamoto等人, Prog. Polym. Sci. (聚合物科学进展), 1993, 17, 1153-1205; W0 2004/022626A1或N. Kobayashi, R. Koguchi, M. Kijima, Macromolecules (大分子) 2006, 39, 9102-9111中, 并且Stille偶联描述于例如Z. Bao等人, J. Am. Chem. Soc. (美国化学会志), 1995, 117, 12426-12435中。
- [0295] 例如, Yamamoto偶联优选使用如上所述具有两个反应性卤素基团的单体实施。Suzuki偶联优选使用如上所述具有两个反应性硼酸或硼酸酯基的单体和具有两个反应性卤素基团的单体、或具有一个反应性硼酸或硼酸酯基和一个反应性卤素基团的单体进行。Stille偶联优选使用如上所述具有两个反应性甲锡烷基的单体和具有两个反应性卤素基团的单体、或具有一个反应性甲锡烷基和一个反应性卤素基团的单体进行。Negishi偶联优选使用如上所述具有两个反应性有机锌基的单体和具有两个反应性卤素基团的单体、或具有一个反应性有机锌基和一个反应性卤素基团的单体进行。
- [0296] 优选的催化剂, 特别是用于Suzuki、Negishi或Stille偶联的催化剂, 选自Pd(0) 络

合物和Pd(II)盐。优选的Pd(0)络合物是带有至少一个膦配体的那些,例如Pd(PPh₃)₄。另一种优选的膦配体是三(邻甲苯基)膦,即Pd(邻甲苯基)₃。优选的Pd(II)盐包括乙酸钯,即Pd(OAc)₂。Pd(0)络合物也可以例如通过使Pd(0)/二亚苄基丙酮络合物(例如,三(二亚苄基丙酮)二钯(0)、双(二亚苄基丙酮)钯(0)或Pd(II)盐(例如,乙酸钯)与膦配体(例如,三苯基膦、三(邻甲苯基)膦或三(叔丁基)膦)混合来制备。Suzuki聚合在碱(例如碳酸钠、磷酸钾、氢氧化锂或磷酸钾)或有机碱(例如碳酸四乙铵或氢氧化四乙铵)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))进行。

[0297] 为了制备均聚物以及无规和交替共聚物和无规分布的嵌段共聚物,可使用Suzuki聚合。无规或嵌段共聚物可从例如上述单体制备,其中反应性基团之一表示卤素,并且其它反应性基团表示硼酸或硼酸衍生物基团。无规、交替和嵌段共聚物的合成更详细地描述于例如W003/048225A2或W0 2005/014688A2中。

[0298] 作为如上所述的卤素的替代物,可使用式-O-SO₂Z¹的离去基团,其中Z¹如上所述。这样的离去基团的特定实例是甲苯磺酸酯、甲磺酸酯和三氟甲磺酸酯。

[0299] 所述单体和聚合物可以以类似于本领域技术人员已知并且在文献中描述的方法来制备。特别优选的合成方法提供于实施例1中。

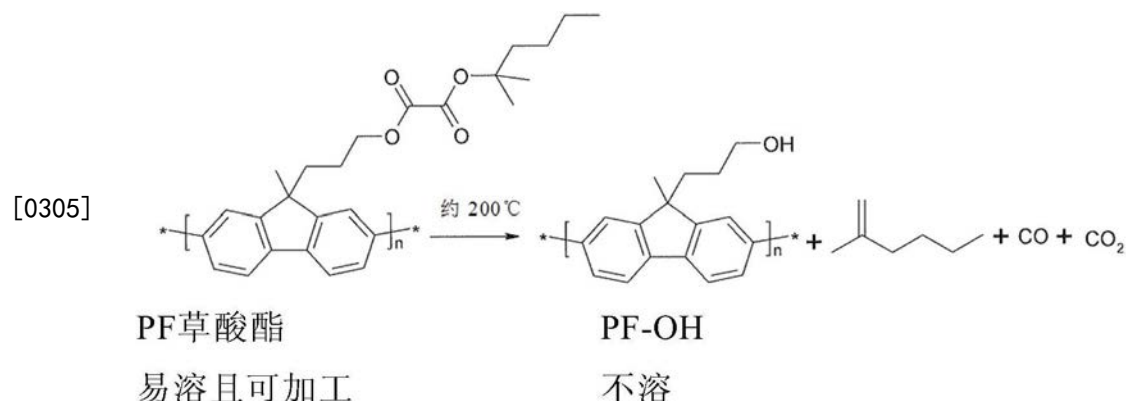
[0300] 本发明还涉及用于制备如上下文所述的单体和聚合物的新颖方法。

[0301] 草酸酯侧链可以简单地通过加热(例如,在聚合物或包含所述聚合物的材料已经作为半导体层施加到基底或电子组件之后)而从根据本发明的聚合物断裂。

[0302] 断裂温度可通过热重分析(TGA)和差示扫描量热法(DSC)确定。在从文献已知的侧链的情况下,温度通常是210℃或310℃,以获得完全去官能化的聚合物主链。相比之下,在可热裂的根据本发明的基团的情况下,该温度是<200℃并且可甚至进一步降低,例如通过用例如烯基基团替换烷基基团而进一步降低。在断裂之后,本发明中所述的半导体聚合物通常含有醇基团、胺官能团或酰亚胺官能团。这些可形成氢键,其进一步降低溶解性。

[0303] 举例来说,用于根据本发明的聚合物的热裂反应示于方案1中。

[0304] 方案1



[0306] 所述断裂反应优选通过将根据本发明的聚合物加热到≤200℃、优选100℃至200℃、特别优选150℃至200℃的温度来实施。

[0307] 本发明还涉及用于使根据本发明的聚合物的一些或全部的草酸酯基团断裂的方法,其通过将所述聚合物或包含根据本发明的聚合物的层(例如半导体层)加热到≤200℃、优选100℃至200℃、特别优选150℃至200℃的温度来实施。本发明还涉及可通过该方法获

得的聚合物或半导体层。

[0308] 根据本发明的聚合物也可以以混合物或聚合物共混物形式使用,例如连同单体化合物或连同其它具有电荷传输、半导体、导电、光导和/或发光半导体特性的聚合物,或者例如,连同具有空穴阻挡或电子阻挡特性的聚合物,一起用作OLED器件中的中间层或电荷阻挡层。因此,本发明的另一方面涉及聚合物共混物,其包含一种或多种根据本发明的聚合物和一种或多种具有一个或多个上述特性的其它聚合物。这些共混物可以通过现有技术中描述且本领域技术人员已知的常规方法来制备。通常,所述聚合物彼此混合或溶解在适当溶剂中并且所述溶液被合并。

[0309] 本发明的另一方面涉及一种制剂,其包含如上下文所述的一种或多种聚合物、混合物或聚合物共混物和一种或多种有机溶剂。

[0310] 优选溶剂是脂族烃、氯化烃、芳族烃、酮、醚和其混合物。可使用的其它溶剂包括1,2,4-三甲基苯,1,2,3,4-四甲基苯,戊苯,均三甲苯,异丙苯,甲基异丙苯,环己苯,二乙苯,四氢化萘,十氢化萘,2,6-二甲吡啶,2-氟-间二甲苯,3-氟-邻二甲苯,2-氯-三氟甲苯,二甲基甲酰胺,2-氯-6-氟甲苯,2-氟苯甲醚,苯甲醚,2,3-二甲基吡嗪,4-氟苯甲醚,3-氟苯甲醚,3-三氟甲基苯甲醚,2-甲基苯甲醚,苯基乙基醚,4-甲基苯甲醚,3-甲基苯甲醚,4-氟-3-甲基苯甲醚,2-氟苯甲腈,4-氟藜芦醚,2,6-二甲基苯甲醚,3-氟苯甲腈,2,5-二甲基苯甲醚,2,4-二甲基苯甲醚,苯甲腈,3,5-二甲基苯甲醚,N,N-二甲基苯胺,苯甲酸乙酯,1-氟-3,5-二甲氧基苯,1-甲基萘,N-甲基吡咯烷酮,3-氟-三氟甲苯,三氟甲苯,苯氟仿,二噁烷,三氟甲氧基苯,4-氟-三氟甲苯,3-氟吡啶,甲苯,2-氟甲苯,2-氟-三氟甲苯,3-氟甲苯,4-异丙基联苯,苯醚,吡啶,4-氟甲苯,2,5-二氟甲苯,1-氯-2,4-二氟苯,2-氟吡啶,3-氯氟苯,3-氯氟苯,1-氯-2,5-二氟苯,4-氯氟苯,氯苯,邻二氯苯,2-氯氟苯,对二甲苯,间二甲苯,邻二甲苯或者邻位、间位和对位异构体的混合物。具有相对低极性的溶剂通常是优选的。对于喷墨印刷,具有高沸点的溶剂和溶剂混合物是优选的。对于旋涂,烷基化苯如二甲苯和甲苯是优选的。

[0311] 特别优选的溶剂的实例包括但不限于二氯甲烷、三氯甲烷、单氯苯、邻二氯苯、四氢呋喃、苯甲醚、吗啉、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、1,4-二噁烷、丙酮、甲基乙基酮、1,2-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、乙酸乙酯、乙酸正丁酯、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲亚砜、四氢化萘、十氢化萘、茚满、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、均三甲苯、以及上述溶剂的混合物。

[0312] 所述聚合物在溶液中的浓度优选是0.1重量%至10重量%,特别优选0.5重量%至5重量%。所述溶液任选也包含一种或多种粘结剂用于调整流变学特性,如在例如WO 2005/055248 A1中所述的。

[0313] 在相应的混合和老化之后,溶液被分类成以下类别之一:完全溶液、边界溶液(Grenzlösung)或不溶的。绘制等值线以示出分隔溶解和不溶的溶解参数-氢键范围。落入溶解范围内的“完全”溶剂可从如在“Crowley, J.D., Teague, G.S. Jr和Lowe, J.W. Jr., Journal of Paint Technology (涂漆技术杂志), 38, 第496期, 296 (1966)”中公开的文献值选出。溶剂混合物同样可以被使用并且可以如在“Solvents, W.H. Ellis, Federation of Societies for Coatings Technology (涂料技术协会联合会), 第9-10页, 1986”中所述的被鉴别。尽管在混合物中存在至少一种真溶剂的情况是所需的,但这种类型的程序可能导

致溶解本发明聚合物二者的“非”溶剂的混合物。

[0314] 根据本发明的聚合物也可以用于如上下文所述的器件中的结构化半导体层中。对于在现代微电子学中的应用,通常希望生成小的结构或图案以降低成本(更多的器件/单位面积)和能量消耗。包含根据本发明的聚合物的薄层的结构化可以通过例如光刻法、电子束光刻或激光结构化进行。

[0315] 对于在电子或电光学器件中作为薄层使用,本发明的聚合物、聚合物共混物或制剂可以通过任何适当方法沉积。器件的液体涂覆比真空沉积技术是更加希望的。溶液沉积方法是特别优选的。本发明的制剂使得能够使用多种液体涂覆技术。优选的沉积技术包括但不限于浸涂、旋涂、喷墨印刷、凸版印刷、丝网印刷、刮刀涂覆、滚筒印刷、反转滚筒印刷、胶版平版印刷、柔性版印刷、卷筒印刷、喷涂、刷涂和移印。喷墨印刷因为使得能够生产高分辨率的层和器件,所以是特别优选的。

[0316] 选定的本发明制剂可通过喷墨印刷或微分配施加到事先制造的用于器件的基底。为了将有机半导体层施加到基底,可使用工业压电印刷头,例如但不限于由Aprion、Hitachi-Koki、InkJet Technology、On Target Technology、Picojet、Spectra、Trident、Xaar供应的那些。此外,可使用半工业头,例如由Brother、Epson、Konica、Seiko Instruments或Toshiba TEC制造的那些,或单喷嘴微分配器,例如由Microdrop和Microfab生产的那些。

[0317] 对于通过喷墨印刷或微分配的施加,所述聚合物应该首先溶解在合适的溶剂中。溶剂必须满足上文表示的要求并且必须对于所选择的印刷头没有不利影响。此外,溶剂的沸点应 $>100^{\circ}\text{C}$,优选 $>140^{\circ}\text{C}$,特别优选 $>150^{\circ}\text{C}$,以防止由于溶液在印刷头内部变干而引起操作问题。除了上述溶剂之外,合适的溶剂包括被取代和未被取代的二甲苯衍生物、二- C_{1-2} 烷基甲酰胺、被取代和未被取代的苯甲醚和其它酚醚衍生物、被取代的杂环化合物(例如被取代的吡啶、吡嗪、嘧啶、吡咯烷酮)、被取代和未被取代的N,N-二- C_{1-2} 烷基苯胺和其它氟化或氯化的芳族物质。

[0318] 用于通过喷墨印刷来沉积根据本发明的聚合物的优选溶剂包含其中苯环被一个或多个取代基取代的苯衍生物,其中一个或多个取代基中的碳原子总数至少是三。例如,所述苯衍生物可被丙基基团或三个甲基基团取代,其中在这两种情况下,存在总共至少三个碳原子。这种类型的溶剂允许形成包含溶剂和聚合物的喷墨液体,其在喷涂期间减少或防止喷液的堵塞和组分的分离。所述一种或多种溶剂可包括选自以下实例列表的那些:十二烷基苯、1-甲基-4-叔丁基苯、萘品醇、柠檬烯、异杜烯、萘品油烯、甲基异丙苯和二乙苯。所述溶剂可以是溶剂混合物,即两种或更多种溶剂的组合,其中每种溶剂优选具有 $>100^{\circ}\text{C}$ 、特别优选 $>140^{\circ}\text{C}$ 的沸点。这种类型的溶剂也改善沉积层中的膜形成并减少层中的缺陷。

[0319] 喷墨液体(即溶剂、粘结剂和半导体化合物的混合物)在 20°C 下优选具有 $1-100\text{mPa}\cdot\text{s}$,特别优选 $1-50\text{mPa}\cdot\text{s}$,最特别优选 $1-30\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的粘度。

[0320] 根据本发明的聚合物或制剂可另外包含一种或多种其它组分或添加剂,其选自例如表面活性化合物、润滑剂、润湿剂、分散剂、疏水剂、粘结剂、流动改善剂、消泡剂、脱气剂、稀释剂(其可以是反应性或非反应性的)、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。

[0321] 根据本发明的聚合物可以用作光学、电光、电子、电致发光或光致发光组件或器件

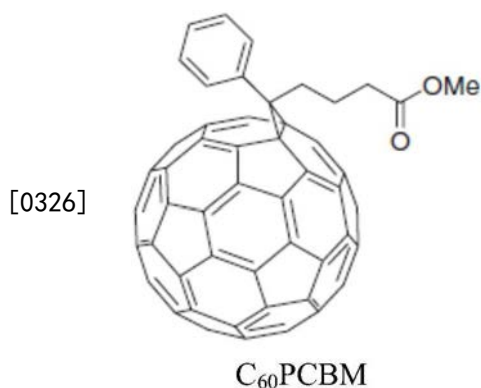
中的电荷传输、半导体、导电、光导或发光材料。在这些器件中,本发明的聚合物通常作为薄层或膜而施加。

[0322] 因此,本发明还涉及根据本发明的半导体聚合物、聚合物共混物、制剂或层在电子器件中的用途。所述制剂可用于各种器件和设备中作为具有高迁移率的半导体材料。例如,所述制剂可以以半导体层或膜的形式被使用。因此,在另一方面,本发明提供用于在电子器件中使用的半导体层,其中所述层包含根据本发明的聚合物、聚合物共混物或制剂。所述层或膜可以小于约30微米。对于各种电子器件应用,所述厚度可以为小于约1微米厚。所述层可通过上述溶液涂覆或印刷技术中的任一种被沉积于例如电子器件的一部分上。

[0323] 本发明还涉及一种电子器件,其包含根据本发明的聚合物、聚合物共混物、制剂或有机半导体层。特别优选的器件是OFET、TFT、IC、逻辑电路、电容器、RFID标签、OLED、OLET、OPED、OPV、OPD、太阳能电池、激光二极管、光导体、光检测器、电子照相装置、电子照相记录装置、有机存储装置、传感器装置、电荷注入层、肖基特二极管、平坦化层、抗静电膜、导电基底和导电图案。

[0324] 特别优选的电子器件是OFET、OLED和OPV和OPD器件,特别是本体异质结(BHJ)OPV器件。在OFET中,例如,在漏极与源极之间的有源半导体通道可包含本发明的层。作为另一实例,OLED器件中的电荷(空穴或电子)注入或传输层可包含本发明的层。

[0325] 对于在OPV或OPD器件中的使用,根据本发明的聚合物优选以制剂形式使用,其包含或含有以下各物,特别优选基本上由以下各物组成,非常优选仅由以下各物组成:p型(电子供体)半导体和n型(电子受体)半导体。所述p型半导体优选是根据本发明的聚合物。所述n型半导体例如是无机材料例如氧化锌(ZnO_x)、氧化锌锡(ZTO)、氧化钛(TiO_x)、氧化钼(MoO_x)、氧化镍(NiO_x)或硒化镉(CdSe),或有机材料例如石墨烯、富勒烯或被取代的富勒烯,例如茚-C₆₀-富勒烯双加合物,例如ICBA或(6,6)-苯基-丁酸甲酯衍生的甲桥-C₆₀-富勒烯,也称为“PCBM”或“C₆₀PCBM”,如在例如G.Yu, J.Gao, J.C.Hummelen, F.Wudl, A.J.Heeger, Science (科学) 1995, 第270卷, 第1789页以及之后页中所公开的,并且具有下文所示结构,或者含有例如C₇₀富勒烯基团的结构类似化合物(C₇₀PCBM)或聚合物(参见例如Coakley, K.M. 和McGehee, M.D. Chem. Mater. (化学材料) 2004, 16, 4533)。含有受体基团的根据本发明的聚合物也可以用作n型半导体。



[0327] 为了在根据本发明的OPV或OPD器件中形成光敏层,根据本发明的聚合物优选与富勒烯或被取代的富勒烯例如PCBM-C₆₀、PCBM-C₇₀、双PCBM-C₆₀、双PCBM-C₇₀、ICBA (1', 1'', 4', 4''-四氢二[1,4]甲桥-萘并[1,2:2', 3'; 56, 60:2'', 3''] [5,6]富勒烯-C₆₀-Ih), 或与石墨烯或金属氧化物例如 ZnO_x 、 TiO_x 、ZTO、 MoO_x 或 NiO_x 混合。

[0328] 除了光敏层之外,根据本发明的OPV或OPD器件优选包含位于透明或半透明基底上的在光敏层一侧的第一透明或半透明电极,和位于光敏层另一侧的第二金属或半透明电极。

[0329] 在另一个优选的实施方式中,根据本发明的OPV或OPD器件在光敏层与第一和/或第二电极之间包含一个或多个中间层或缓冲层,其能够作为空穴传输和/或电子阻挡层并且包含材料例如金属氧化物(例如ZTO、 MoO_x 、 NiO_x)、共轭聚合物电解质(例如PEDOT:PSS)、共轭聚合物(例如聚三芳基胺(PTAA))或有机化合物(例如N,N'-二苯基-N,N'-双(1-萘基)(1,1'-联苯)-4,4'-二胺(NPB)、N,N'-二苯基-N,N'-(3-甲基苯基)-1,1'-联苯基-4,4'-二胺(TPD)),或一个或多个中间层或缓冲层,其能够作为空穴阻挡和/或电子传输层并且包含材料例如金属氧化物(例如 ZnO_x 、 TiO_x)、盐(例如LiF、NaF、CsF)、共轭聚合物电解质(例如聚[3-(6-三甲基铵己基)噻吩]、聚(9,9-双(2-乙基己基)芴)-b-聚[3-(6-三甲基铵己基)噻吩]或聚[(9,9-双(3'-(N,N-二甲基氨基)丙基)-2,7-芴)-交替-2,7-(9,9-二辛基芴)])或有机化合物(例如三(8-羟基喹啉)铝(III)(Alq_3)或4,7-二苯基-1,10-菲咯啉)。

[0330] 在根据本发明的聚合物或聚合物共混物与富勒烯或被取代的富勒烯的混合物中,聚合物:富勒烯的比率优选是5:1至1:5重量份,特别优选是1:1至1:3重量份,非常特别优选是1:1至1:2重量份。也可以加入聚合物粘结剂,优选浓度是5重量%至95重量%。合适且优选的粘结剂的实例包括聚苯乙烯(PS)、聚丙烯(PP)和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)。

[0331] 为了生产BHJ-OPV器件中的薄层,本发明的聚合物、聚合物共混物或制剂可以使用任何合适的方法沉积。器件的液体涂覆比真空气相沉积技术是更加希望的。特别优选的是从溶液沉积的方法。本发明的制剂使得能够使用多种液体涂覆技术。优选的沉积技术包括但不限于浸涂、旋涂、喷墨印刷、凸版印刷、丝网印刷、刮刀涂覆、滚筒印刷、反转滚筒印刷、胶版平版印刷、柔性版印刷、卷筒印刷、狭缝式模具涂布、喷涂、刷涂或移印。喷墨印刷因为使得能够生产高分辨率的层和器件,所以是特别优选的。

[0332] 特别优选使用与柔韧性基底相容的区域印刷方法(例如,狭缝式模具涂布或喷涂)来生产OPV器件和OPV模块。

[0333] 当选择合适的溶剂用于从根据本发明的聚合物和富勒烯生产BHJ层时,应确保两种组分的完全溶解,以及从所选择的印刷或涂覆方法产生的界面条件(例如流变学特性)。

[0334] 有机溶剂被用于该目的。典型的溶剂是例如芳族和/或氯化溶剂。合适且优选的溶剂的实例包括但不限于氯苯、1,2-二氯苯、氯仿、1,2-二氯乙烷、二氯甲烷、四氯化碳、甲苯、环己酮、乙酸乙酯、四氢呋喃、苯甲醚、吗啉、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、1,4-二噁烷、丙酮、甲基乙基酮、1,2-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、乙酸正丁酯、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲亚砜、四氢化萘、十氢化萘、茚满、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、均三甲苯和上述溶剂的混合物。

[0335] OPV器件可以是例如从文献已知的任何所需类型[参见例如Waldau等人,Appl.Phys.Lett.(应用物理学快报)89,233517(2006)]。

[0336] 根据本发明的第一优选OPV器件包括(以面对入射光的一侧开始的顺序):

[0337] -任选地基底,

[0338] -具有高逸出功的电极,其优选包含金属氧化物(例如ITO),作为阳极,

[0339] -任选地导电聚合物层或空穴传输层,其优选包含有机聚合物或聚合物共混物或

有机化合物,例如PEDOT:PSS(聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩):聚(苯乙烯磺酸酯))、TBD(N,N'-二苯基-N,N'-双(3-甲基苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺)或NBD(N,N'-二苯基-N,N'-双(1-萘基苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺),

[0340] -包含p型有机半导体和n型有机半导体的层(也称为“有源层”或“光敏层”),其呈例如双层或两个分离的p型半导体和n型半导体层的形式,或者呈p型半导体和n型半导体的共混物形式,其形成本体异质结(BHJ),

[0341] -任选地电子传输层,其包含例如LiF,

[0342] -具有低逸出功的电极,其优选包含金属(例如铝),作为阴极,

[0343] 其中所述电极中的至少一个(优选阳极)是透明的,并且

[0344] 其中所述p型半导体和/或所述n型半导体是根据本发明的聚合物。

[0345] 根据本发明的第二优选OPV器件是反置型OPV器件并且包括(以面对入射光的一侧开始的顺序):

[0346] -任选地基底,

[0347] -具有高逸出功的电极,其优选包含金属氧化物(例如ITO),作为阴极,

[0348] -空穴阻挡层,其优选包含金属氧化物,例如TiO_x或ZnO_x,

[0349] -包含p型有机半导体和n型有机半导体的层(也称为“有源层”或“光敏层”),其呈例如双层或两个分离的p型半导体和n型半导体层的形式,或者呈p型半导体和n型半导体的共混物形式,其形成本体异质结(BHJ),

[0350] -任选地导电聚合物层或空穴传输层,其优选包含有机聚合物或聚合物共混物或有机化合物,例如PEDOT:PSS、TBD或NBD,

[0351] -电极,其包含具有高逸出功的金属(例如银),作为阳极,

[0352] 其中所述电极中的至少一个(优选阴极)是透明的,并且

[0353] 其中所述p型半导体和/或所述n型半导体是根据本发明的聚合物。

[0354] 在本发明的OPV器件中,p型和n型半导体材料优选选自上述材料,例如聚合物/富勒烯体系。如果包含这种类型的聚合物/富勒烯体系的有源层被施加到基底,则其形成BHJ,所述BHJ呈现纳米范围内的相分离,参见例如Dennler等人,Proceedings of the IEEE(电气与电子工程师协会会报),2005,93(8),1429,或Hoppe等人,Adv.Func.Mater(先进功能材料),2004,14(10),1005。可能任选地需要加热步骤,以优化共混物的形态和OPV器件的性能。

[0355] 用于优化OPV器件的性能的另一种方法是制备用于生产OPV(BHJ)器件的制剂,其包含高沸点添加剂,所述添加剂能够影响相分离并控制其处于所需方向。为此目的,可以使用例如1,8-辛二硫醇、1,8-二碘辛烷、硝基苯、氯苯或其它添加剂以生产高效太阳能电池。其实例描述于J.Peet等人,Nat.Mater.(自然材料),2007,6,497或Fréchet等人,J.Am.Chem.Soc.(美国化学会志),2010,132,7595-7597中。

[0356] 根据本发明的聚合物、聚合物共混物、制剂和层也适合用于OFET中作为半导体通道。因此,本发明还提供了一种OFET,其包括栅电极、绝缘(或栅极绝缘)层、源电极、漏电极和连接所述源电极与漏电极的有机半导体通道,其中所述有机半导体通道包含根据本发明的聚合物、聚合物共混物、制剂或有机半导体层。所述OFET的其它特征是本领域技术人员已知的并且在能够在不付出创造性劳动的情况下添加该特征。

[0357] 其中有机半导体材料作为薄膜配置于栅极介电层和漏电极与源电极之间的OFET是通常已知的,并且描述于例如US 5,892,244、US 5,998,804或US 6,723,394中。由于诸如利用根据本发明的化合物的溶解特性而廉价生产和因此大的表面可加工性的优点,这些FET的优选应用是诸如集成电路、TFT显示器和安全应用的那些。

[0358] OFET器件中的栅电极、源电极和漏电极以及绝缘层和半导体层能够以任何所需的顺序进行配置,只要源电极和漏电极与栅电极通过绝缘层隔开即可,栅电极和半导体层都与绝缘层接触,并且源电极和漏电极都与半导体层接触。

[0359] 根据本发明的OFET器件优选包括:

[0360] -源电极,

[0361] -漏电极,

[0362] -栅电极,

[0363] -半导体层,

[0364] -一个或多个栅极绝缘层,

[0365] -任选地基底,

[0366] 其中所述半导体层优选包含根据本发明的聚合物、聚合物共混物或制剂。

[0367] 所述OFET器件可以是顶部栅极器件或底部栅极器件。用于OFET器件的合适结构和生产方法是本领域技术人员已知的并且描述于文献中,例如US 2007/0102696 A1中。

[0368] 所述栅极绝缘层可优选包含氟聚合物,例如,市售Cytop 809M®或Cytop 107M®(来自旭硝子(Asahi Glass))。所述栅极绝缘层优选例如通过旋涂、刮刀涂覆、线棒涂覆、喷涂或浸涂或其它已知方法,从包含绝缘材料和一种或多种具有一个或多个氟原子的溶剂(氟化溶剂),优选全氟化溶剂的制剂进行沉积。合适的全氟化溶剂是例如FC75®(可获自Acros,目录编号12380)。其它合适的氟化聚合物和氟化溶剂是根据现有技术已知的,例如,全氟聚合物Teflon AF®1600和2400(来自杜邦(DuPont))或Fluoropel®(来自Cytonix)或全氟化溶剂FC 43®(Acros,编号12377)。特别优选的是具有1.0至5.0、非常优选1.8至4.0的低电容率(或介电常数)的有机介电材料(“低k材料”),如在例如US 2007/0102696A1或US 7,095,044中所公开的。

[0369] 在安全应用中,包含根据本发明的半导体材料的OFET和其它器件(例如晶体管或二极管)可用于RFID标签或安全标志,以进行有价文件例如钞票、信用卡或身份证、国家身份证明文件、执照,或具有货币价值的任何所需产品例如邮票、门票和旅游票、彩票、股票、支票等的验证和防伪。

[0370] 可选地,根据本发明的材料可用于OLED中,例如作为平板屏幕中的有源显示材料,或作为平板屏幕(例如液晶显示器)的背光。常规的OLED是使用多层结构生产的。发光层通常夹在一个或多个电子传输和/或空穴传输层之间。施加电压引起作为电荷载流子的电子和空穴朝发光层移动,在这里它们的复合导致激发并因此导致发光层中存在的发光单元发光。根据本发明的化合物、材料和膜可根据其电学和/或光学特性而用于一个或多个电荷传输层中和/或发光层中。此外,如果根据本发明的化合物、材料和膜本身呈现电致发光特性或者含有电致发光基团或化合物,则它们在发光层中的使用是特别有利的。用于OLED中的合适单体、低聚或聚合化合物或材料的选择、表征和加工是本领域技术人员通常已知的,参见例如Müller等人,Synth. Metals(合成金属),2000,111-112,31-34;Alcala,

J. Appl. Phys. (应用物理学杂志), 2000, 88, 7124-7128, 和其中引用的文献。

[0371] 根据另一用途, 根据本发明的材料, 特别是呈现光致发光特性的那些, 可以用作光源材料, 例如用于显示器件, 如EP 0 889 350 A1或C. Weder等人, Science (科学), 1998, 279, 835-837中所述的。

[0372] 本发明的另一方面涉及根据本发明的化合物的氧化和还原形式。电子的释放或摄取导致形成具有高导电性的高度离域的离子形式。这可通过标准掺杂剂的作用发生。合适的掺杂剂和掺杂方法是本领域技术人员已知的, 例如根据EP 0 528 662、US 5,198,153或WO 96/21659是已知的。

[0373] 掺杂工艺通常将半导体材料用氧化或还原剂在氧化还原反应中进行处理, 从而使得在材料中形成离域离子中心, 其中相应的平衡离子源自所应用的掺杂剂。合适的掺杂方法包括例如在大气压或减压下暴露于掺杂蒸气、在包含掺杂剂的溶液中的电化学掺杂、使掺杂剂与半导体材料接触以使得掺杂剂热扩散并离子植入到半导体材料中。

[0374] 如果使用电子作为载流子, 则合适的掺杂剂例如是卤素 (例如I₂、Cl₂、Br₂、ICl、ICl₃、IBr和IF)、路易斯酸 (例如PF₅、AsF₅、SbF₅、BF₃、BCl₃、SbCl₅、BBr₃和SO₃)、质子酸、有机酸或氨基酸 (例如HF、HCl、HNO₃、H₂SO₄、HClO₄、FSO₃H和ClSO₃H)、过渡金属化合物 (例如FeCl₃、FeOCl、Fe (ClO₄)₃、Fe (4-CH₃C₆H₄SO₃)₃、TiCl₄、ZrCl₄、HfCl₄、NbF₅、NbCl₅、TaCl₅、MoF₅、MoCl₅、WF₅、WCl₆、UF₆和LnCl₃ (其中Ln是镧系元素))、阴离子 (例如Cl⁻、Br⁻、I⁻、I₃⁻、HSO₄⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻、ClO₄⁻、BF₄⁻、PF₆⁻、AsF₆⁻、SbF₆⁻、FeCl₄⁻、Fe (CN)₆³⁻和各种磺酸阴离子 (例如芳基-SO₃⁻)。如果使用空穴作为载流子, 则掺杂剂的实例是阳离子 (例如H⁺、Li⁺、Na⁺、K⁺、Rb⁺和Cs⁺)、碱金属 (例如Li、Na、K、Rb和Cs)、碱土金属 (例如Ca、Sr和Ba)、O₂、XeOF₄、(NO₂⁺) (SbF₆⁻)、(NO₂⁺) (SbCl₆⁻)、(NO₂⁺) (BF₄⁻)、AgClO₄、H₂IrCl₆、La (NO₃)₃ · 6H₂O、FSO₂OOSO₂F、Eu、乙酰胆碱、R₄N⁺ (R表示烷基基团)、R₄P⁺ (R表示烷基基团)、R₆As⁺ (R表示烷基基团) 和R₃S⁺ (R表示烷基基团)。

[0375] 本发明化合物的导电形式可作为有机“金属”用于诸如以下应用: 例如OLED应用中的电荷注入层和ITO平坦化层、用于平板显示器和触摸屏的膜、抗静电膜、印刷导电基底、在电子应用例如印刷电路板和电容器中的图案或导体轨道。

[0376] 根据本发明的化合物和制剂也可适用于有机等离子体发光二极管 (OPED) 中, 如在例如Koller等人, Nat. Photonics (自然光子学), 2008, 2, 684中所述的。

[0377] 根据另一用途, 根据本发明的材料可以单独使用或连同其它材料一起用于或作为校准层用于LCD或OLED器件中, 如在例如US2003/0021913中所述的。根据本发明的电荷传输化合物的使用可提高校准层的导电性。在用于LCD中时, 这种提高的导电性可降低可切换LCD元件中的不利的残留直流电效应并抑制图像残留, 或者例如在铁电LCD中, 可减少通过铁电LC的自发极化电荷的切换而产生的残留电荷。在用于包含施加到校准层的发光材料的OLED器件中时, 这种提高的导电性可提高发光材料的电致发光。具有介晶或液晶特性的根据本发明的化合物或材料可形成如上所述的定向的各向异性膜, 其特别适合作为校准层用于引导或提高应用到各向异性膜的液晶介质中的校准。根据本发明的材料也可与可光异构化的化合物和/或发色团组合以用于或用作光校准层, 如US 2003/0021913中所述的。

[0378] 根据另一用途, 根据本发明的材料, 特别是其水溶性衍生物 (例如含有极性基团或离子侧基) 或离子掺杂形式, 可以作为用于检测和鉴别DNA序列的化学传感器或材料。这种用途描述于例如L. Chen, D. W. McBranch, H. Wang, R. Helgeson, F. Wudl和D. G. Whitten,

Proc.Natl.Acad.Sci.U.S.A. (美国国家科学院院刊), 1999, 96, 12287; D.Wang, X.Gong, P.S.Heeger, F.Rininsland, G.C.Bazan和A.J.Heeger, Proc.Natl.Acad.Sci.U.S.A. (美国国家科学院院刊), 2002, 99, 49; N.DiCesare, M.R.Pinot, K.S.Schanze和J.R.Lakowicz, Langmuir (朗缪尔), 2002, 18, 7785; D.T.McQuade, A.E.Pullen, T.M.Swager, Chem.Rev. (化学评论), 2000, 100, 2537中。

[0379] 只要上下文中未明显另外指出, 则这里所用的术语的复数形式被视为包括单数形式, 并且反之亦然。

[0380] 在整个本说明书的描述和权利要求中, 术语“包含”和“含有”及其变体(例如包括)是指“包括但不限于”, 并且不应被视为排除其它组分。

[0381] 不言而喻, 可以在仍属于本发明的保护范围内实施本发明的上述实施方式的变体。除非另外指出, 否则本申请文本中所公开的每个特征可以被提供相同、等同或类似目的的替代特征替换。除非另外指出, 否则所公开的每个特征因此仅仅是等同或类似特征的上位系列的一个实例。

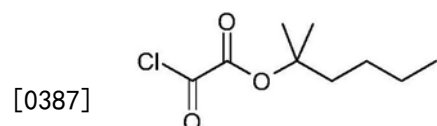
[0382] 除了其中这些特征和/或步骤中的至少一些相互排斥的组合之外, 本申请文本中公开的所有特征可以以任何所需组合形式彼此组合。特别地, 本发明的优选特征可应用于本发明的所有方面, 并且可以以任何所需组合形式使用。同样, 非必要组合中描述的特征也可以彼此分开使用(即, 不彼此组合)。

[0383] 除非另外提出, 否则上下文的所有百分比值都是重量百分比, 并且所有温度值都是摄氏度。介电常数 ϵ (“电容率”) 的值是指在20℃和1,000Hz下测得的值。

[0384] 现在将参考以下实施例更详细地描述本发明, 所述实施例旨在示例本发明而非限制本发明。

[0385] 实施例1-结构单元

[0386] 1.1 2-氯-2-氧代乙酸2-甲基己-2-基酯



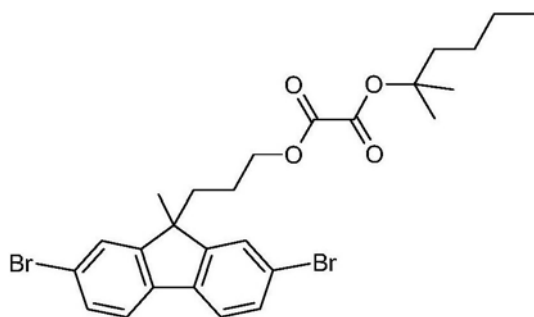
(1.1)

[0388] 在0℃下, 在搅拌下, 将2-甲基-2-己醇(2.78g, 20.0毫摩尔, 1.00当量)于二乙醚(5ml)中的溶液滴加到草酰氯(1.7ml, 2.54g, 20.0毫摩尔, 1.00当量)于二乙醚(10ml)中的溶液中。将反应混合物在0℃下搅拌30分钟并在室温下搅拌过夜。蒸发溶剂, 留下4.08g(定量)呈黄色油状的产物。¹H-NMR(300MHz, CDCl₃): δ = 1.80-1.86(m, 2H, CH₂), 1.55(s, 6H, 2×CH₃), 1.30-1.37(m, 4H, 2×CH₂), 0.88-0.94(m, 3H, 2×CH₃)。 ¹³C-NMR(75MHz, CDCl₃): δ = 161.9(C1C=O), 154.7(OC=O), 90.5(O-C_q), 40.4(CH₂), 26.1(CH₂), 25.7(2×CH₃), 23.0(CH₂), 14.2(CH₃)。FTIR: ν = 2960, 2868, 1798, 1749, 1467, 1369, 1277, 1215, 973, 811cm⁻¹。

[0389] 实施例2-单体

[0390] 2.1 (2-甲基己-2-基) 草酸3-(2,7-二溴-9-甲基-9H-芴-9-基) 丙酯

[0391]

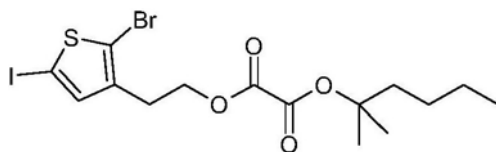


(2.1)

[0392] 在0℃下,将2-氯-2-氧代乙酸2-甲基己-2-基酯(1.24g,6.00毫摩尔,1.20当量)于二氯甲烷(5ml)中的溶液滴加到2,7-二溴-9-(3-羟基丙基)-9-甲基芴(1.98g,5.00毫摩尔,1.00当量)和三乙胺(607mg,6.00毫摩尔,1.20当量)于二氯甲烷(10ml)中的溶液中。将反应混合物在0℃下搅拌30分钟并在室温下搅拌2小时。在减压下除去溶剂,并且将残余物再次溶解在乙酸乙酯中。有机相用饱和碳酸氢钠溶液、水和氯化钠溶液洗涤,经硫酸镁干燥,过滤并蒸发。粗产物通过利用石油醚/乙酸乙酯(10:1)作为洗脱剂的硅胶柱色谱法纯化,得到2.70g(95%)的呈黄色油状的产物。¹H-NMR(300MHz,CDCl₃): δ =7.54(d,³J=7.7Hz,2H,2×H_{ar})、7.46-7.50(m,4H,4×H_{ar})、3.97(t,³J=6.8Hz,2H,CH₂-O)、2.03-2.09(m,2H,CH₂)、1.79-1.85(m,2H,CH₂-C_q)、1.52(s,6H,2×CH₃)、1.47(s,3H,CH₃)、1.29-1.36(m,4H,2×CH₂)、1.01-1.10(m,2H,CH₂)、0.88-0.94(m,3H,CH₃)。 ¹³C-NMR(75MHz,CDCl₃): δ =158.6(C=O)、157.0(C=O)、153.0(2×C_{ar})、138.3(2×C_{ar})、130.8(2×C_{ar}H)、126.2(2×C_{ar}H)、121.8(2×C_{ar}-Br)、121.6(2×C_{ar}H)、87.5(C_q)、66.3(CH₂-O)、50.9(CH₂)、40.7(CH₂-C_q)、36.3(CH₂)、26.7(CH₂)、26.1(CH₃)、25.8(2×CH₃)、23.5(CH₂)、23.0(CH₂)、14.2(CH₃)。FTIR: ν =2954、2863、1759、1736、1451、1411、1323、1261、1186、1143、1064、1002、807cm⁻¹。MS(ESI),m/z(%):607/605/603(46/86/40)[(M+K)⁺],591/589/587(47/100/48)[(M+Na)⁺]。HRMS(C₂₆H₃₀Br₂O₄K):计算值605.0148,测定值605.0130。

[0393] 2.2(2-甲基己-2-基)草酸2-(2-溴-5-碘噻吩-3-基)乙酯

[0394]



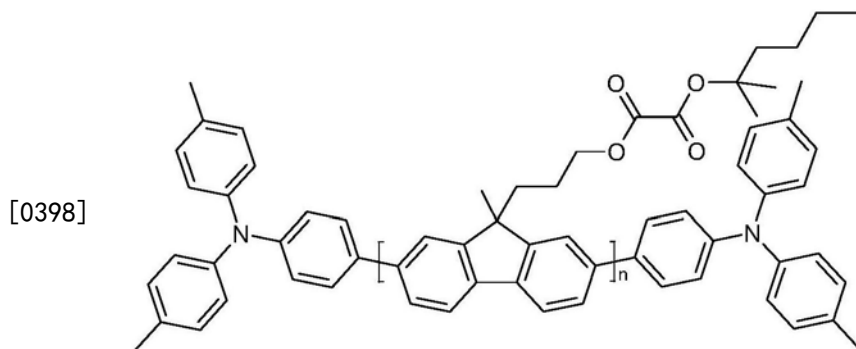
(2.2)

[0395] 在0℃下,将2-氯-2-氧代乙酸2-甲基己-2-基酯(992mg,4.80毫摩尔,1.20当量)于二氯甲烷(5ml)中的溶液滴加到2-(2-溴-5-碘噻吩-3-基)乙醇(1.33g,4.00毫摩尔,1.00当量)和三乙胺(486mg,4.80毫摩尔,1.20当量)于二氯甲烷(10ml)中的溶液中。将反应混合物在0℃下搅拌30分钟并且在室温下搅拌2小时。在减压下除去溶剂,并且使用乙酸乙酯再次溶解残余物。有机相用饱和碳酸氢钠溶液、水和氯化钠溶液洗涤,经硫酸镁干燥,过滤并蒸发。粗产物通过利用石油醚/乙酸乙酯(5:1)作为洗脱剂的硅胶柱色谱法纯化,得到1.83g(91%)的呈黄色油状的产物。¹H-NMR(300MHz,CDCl₃): δ =7.05(s,1H,H_{ar})、4.36(t,³J=6.8Hz,2H,CH₂-O)、2.98(t,³J=6.8Hz,2H,C_{ar}-CH₂)、1.80-1.87(m,2H,C_q-CH₂)、1.53(s,6H,2×CH₃)、1.29-1.35(m,4H,2×CH₂)、0.88-0.93(m,3H,CH₃)。 ¹³C-NMR(75MHz,CDCl₃): δ =

158.5 (C=O)、156.7 (C=O)、138.9 (Car-CH₂)、138.2 (Car)、114.0 (Car-Br)、87.7 (O-Cq)、71.9 (Car-I)、65.1 (CH₂-O)、40.3 (Cq=CH₂)、28.4 (Car-CH₂)、26.1 (CH₂)、25.9 (2×CH₃)、23.0 (CH₂)、14.2 (CH₃)。FTIR: ν = 2957、2865、1758、1732、1461、1348、1317、1225、1182、1136、1093、974、852、799 cm⁻¹。MS (DART), m/z (%) : 522/520 (100/97) [(M+NH₄)⁺]。HRMS (C₁₅H₂₄BrIN₄O₄S) : 计算值: 519.9654, 测定值: 519.9630。

[0396] 实施例3-聚合物

[0397] 3.1 聚((2-甲基己-2-基)草酸3-(2,7-(9-甲基-9H-芴-9-基)丙基)酯)



(3.1)

[0399] 将双(1,5-环辛二烯)镍(495mg, 1.80毫摩尔, 2.25当量)、环辛二烯(195mg, 1.80毫摩尔, 2.25当量)和2,2-联吡啶(281mg, 1.80毫摩尔, 2.25当量)于四氢呋喃(5ml)中的混合物在50℃下搅拌30分钟。加入(2-甲基己-2-基)草酸3-(2,7-二溴-9-甲基-9H-芴-9-基)丙酯(453mg, 0.80毫摩尔, 1.00当量)和4-溴-N,N-二对甲苯基苯胺(3.00mg, 8.00微摩尔)于四氢呋喃(10ml)中的溶液。将反应混合物在70℃下搅拌两天。冷却到室温后,将反应混合物加入到甲醇/盐酸的混合物(2:1, 300ml)中,并且在Soxhlet装置中利用甲醇、丙酮和氯仿将不溶物质分馏,在两种馏分中得到180mg (55%)的呈黄色固体状的聚合物。

[0400] -GPC (PSS标准物, 在氯仿中): 丙酮馏分: M_n = 13.6 kg/mol, M_w = 30.5 kg/mol, PDI = 2.24。氯仿馏分: M_n = 38.3 kg/mol, M_w = 78.2 kg/mol, PDI = 2.04。FT-IR: (ν , 以cm⁻¹计): 2960、2928、2862、1758、1734、1458、1328、1258、1189、1145、815、747、668 cm⁻¹。TGA/DSC (10K/分钟)-分裂温度: T_{on} = 145℃ (18%)。UV/Vis: $\lambda_{最大}$ (氯仿) = 385 nm。

[0401] 实施例4-器件

[0402] 4.1 具有包含聚合物3.1的发光层的OLED

[0403] 如下制造OLED:

[0404] 所有OLED沉积在用氧化铟锡($R_{\square} \approx 13 \Omega / \square$)涂覆的玻璃上。在每种情况下,之前已通过盐酸对其进行结构化并且随后在丙酮和异丙醇中清洁15分钟,通过氧等离子体除去最终的有机残余物。

[0405] 有机层通过在保护性气体气氛(N₂)下旋涂而沉积。

[0406] 由聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩)聚(苯乙基磺酸酯)(PEDOT:PSS)组成的空穴注入层,用水以1:1比率稀释并且在4000rpm下沉积。为了除去最终的水残余物,将样品置于120℃真空烘箱中10分钟。

[0407] 由聚合物3.1组成的发光体以8g/l的浓度溶解在甲苯中并在1000rpm下沉积,接着是在10分钟时期内在200℃下进行加热步骤用于热除去促进溶解的基团。同样在不存在该

加热步骤的情况下构建OLED作为参考。

[0408] 作为电极,通过热升华沉积0.7nm的氟化锂,接着是200nm的铝。

[0409] 通过“电源测量单元”(简称SMU,Keithley 238)记录电压/电流密度(I/V)特性线。最后,通过以该方式测得的电压和电流值计算功率和电流效率并且根据光谱计算发光密度。

[0410] 事先使用卤素标准物校准光谱仪(Philips FEL-1000W)。假设兰伯特(Lambert)光传播,计算功率和电流效率。

[0411] 聚合物3.1是发光聚合物。溶解性基团能够如前所述的通过输入热能(>145℃,本实施例中是160℃)经过10-30分钟的时期断裂。该温度变化取决于基团R^{1a}、R^{1b}和R^{1c}的结构。

[0412] 图1a-d示出包含聚合物3.1发光体的OLED的光电子特性数据(1a:电流密度/电压特性线;1b:发光密度/电压特性线;1c:电流效率;1d:功率效率;在每种情况下存在和不存在热处理)。由于因断裂而导致的材料的层厚度降低,因此电流/电压特性线比断裂之前更陡地上升。这造成略微较低的效率,但是这通过不溶层的工艺优点而得到补偿。

[0413] 图2示出聚合物3.1在草酸酯侧链的热裂之前(100℃)和之后(200℃)在相同电压下的电致发光光谱的比较。这两个光谱之间仅有微小的差异。

[0414] 现在可以利用聚合物的溶解性可切换性能,以将其它功能层例如空穴阻挡层沉积在发光体上。这对于电荷载流子平衡通常具有非常积极的影响,并且应因此将进一步提高组件的效率。

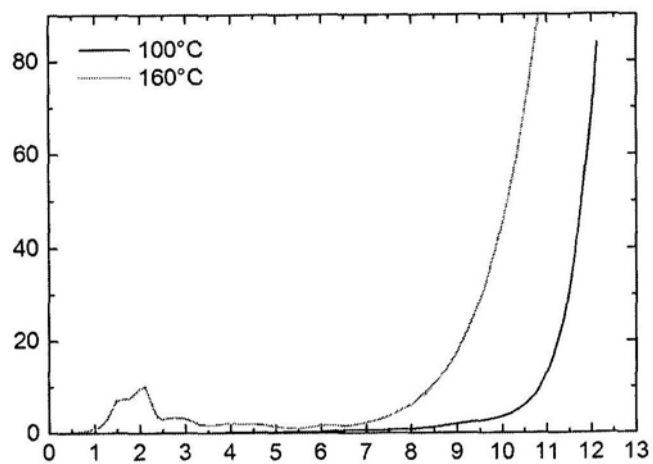


图1a

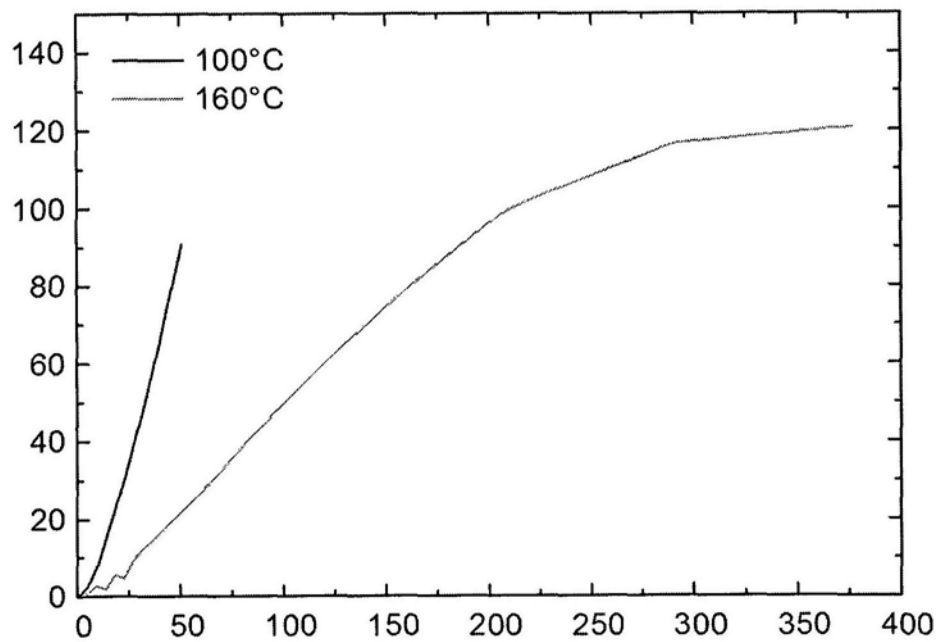


图1b

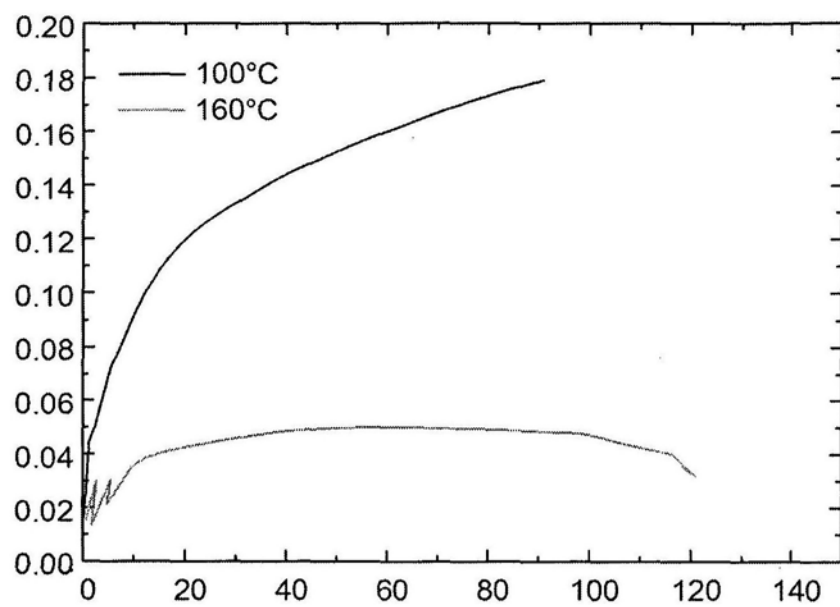


图1c

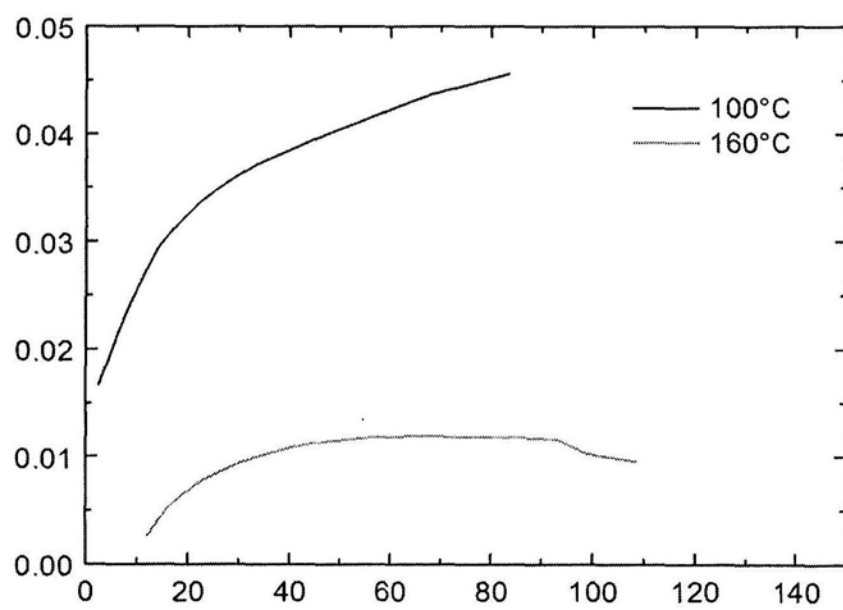


图1d

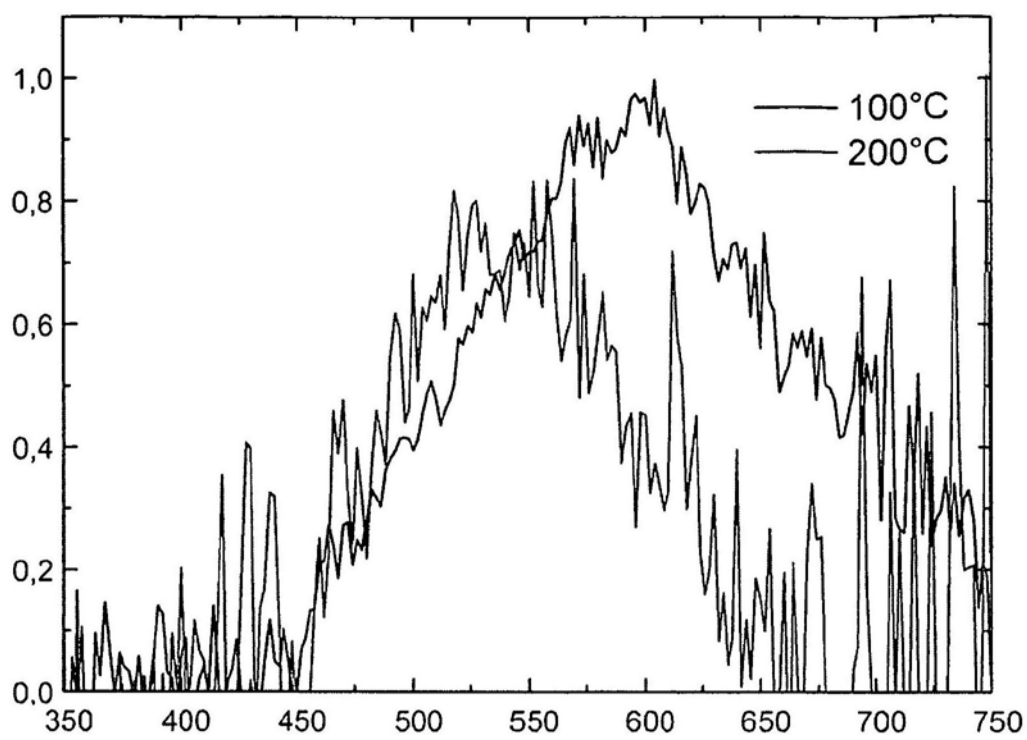


图2

专利名称(译)	包含可热裂的草酸酯侧基的共轭聚合物		
公开(公告)号	CN108140739A	公开(公告)日	2018-06-08
申请号	CN201680056297.0	申请日	2016-09-01
[标]申请(专利权)人(译)	创新实验室有限公司		
申请(专利权)人(译)	创新实验室有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	创新实验室有限公司		
[标]发明人	马里厄斯库恩 曼纽尔·汉布格尔		
发明人	马里厄斯·库恩 曼纽尔·汉布格尔		
IPC分类号	H01L51/46 H01L51/54 C09K11/00		
CPC分类号	C08K5/092 C08G61/12 C08G2261/1426 C08G2261/3223 C08G2261/3246 C08L65/00 C08L2203/204 C09K11/06 C09K2211/1416 C09K2211/1458 C09K2211/1466 C09K2211/1491 H01L51/0003 H01L51/0026 H01L51/0035 H01L51/0043 H01L51/0047 H01L51/4253 H01L51/5012 Y02E10/549		
代理人(译)	王潜 郭国清		
优先权	2015002801 2015-09-30 EP		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及含有可热裂草酸酯侧基的新型共轭聚合物，用于其生产的单体和方法，其在有机电子(OE)器件中，特别是在有机光伏(OPV)器件、有机光检测器(OPD)、有机发光二极管(OLED)、有机场效应晶体管(OFET)中作为半导体的用途，以及包含所述聚合物的OE、OPV、OPD、OLED和OFET器件。

