



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I408154B1

(45)公告日：中華民國 102 (2013) 年 09 月 11 日

(21)申請案號：098103780

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 02 月 05 日

(51)Int. Cl. : C08G61/12 (2006.01)

H01B1/12 (2006.01)

H01L51/00 (2006.01)

(30)優先權：	2008/02/05	美國	61/026,322
	2008/02/05	美國	61/026,311
	2008/05/02	美國	61/050,010
	2008/08/12	美國	61/088,236
	2008/08/12	美國	61/088,246
	2008/08/12	美國	61/088,215
	2008/11/07	美國	61/112,478

(71)申請人：巴地斯顏料化工廠(德國) BASF SE (DE)

德國

保利艾拉公司(美國) POLYERA CORPORATION (US)

美國

(72)發明人：法奇提 安東尼歐 FACCHETTI, ANTONIO (IT)；陳志華 CHEN, ZHIHUA (CN)；
顏河 YAN, HE (CN)；鄭焱 ZHENG, YAN (CN)；庫音 喬丹 QUINN, JORDAN
(US)；凱斯特勤 馬可 KASTLER, MARCEL (DE)；朵茲 芙羅拉 DOETZ,
FLORIAN (DE)；庫勤 席克 KOEHLER, SILKE (DE)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

Xiaowei Zhan, "A High-Mobility Electron-Transport Polymer with Broad Absorption and Its Use in Field-Effect Transistors and All-polymer Solar Cells", Journal of American Chemical Society, 18 May 2007, Vol. 129, pages 7246-7247

Brooks A. Jones, "Tuning Orbital Energetics in Arylene Diimide Semiconductors Materials Design for Ambient Stability of n-Type Charge Transport", Journal of American Chemical Society, 1 January 2007, Vol. 129, pages 15259-15278

審查人員：吳韶淳

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：19 共 0 頁

(54)名稱

萘-醯亞胺半導體聚合物

NAPHTHALENE-IMIDE SEMICONDUCTOR POLYMERS

(57)摘要

本發明揭示一種由萘-醯亞胺共聚物所製備的新穎半導體材料。該等聚合物可具有合乎需要的電子性質且可具有加工優勢，包括溶液可加工性及/或環境條件下之良好穩定性。

Disclosed are new semiconductor materials prepared from naphthalene-imide copolymers. Such polymers can exhibit desirable electronic properties and can possess processing advantages including solution-processability and/or good stability at ambient conditions.

(無元件符號說明)

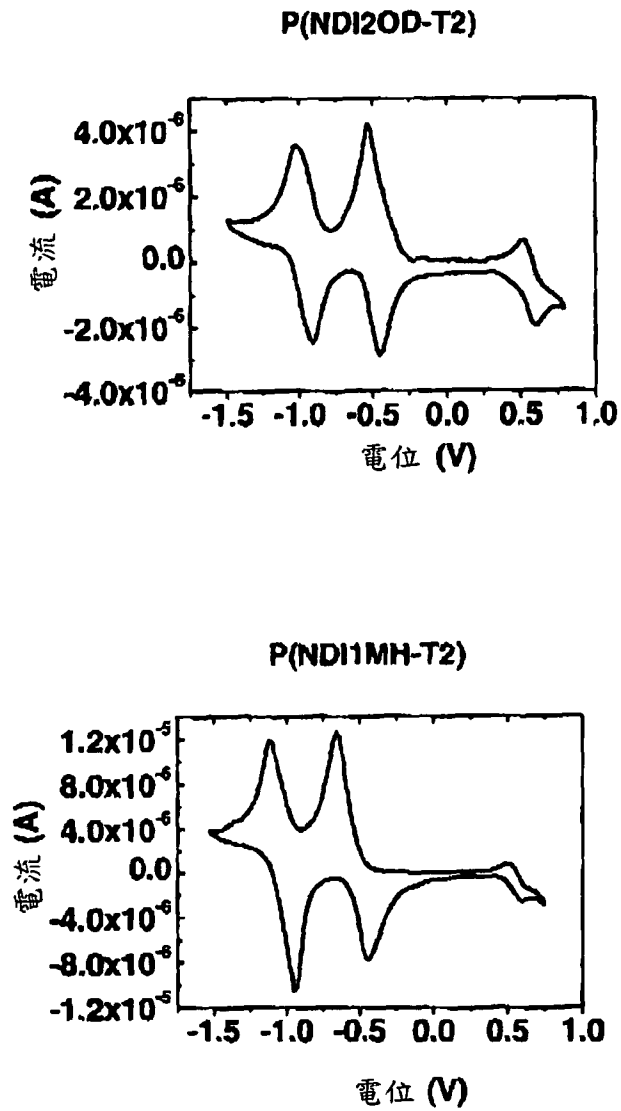


圖 1

公告本 發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：98103780

Co8G 61/12, (2006.01)

※ 申請日：

98.2.5

※IPC 分類：

H01B 1/12, (2006.01)

H01L 51/60 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

萘-醯亞胺半導體聚合物

NAPHTHALENE-IMIDE SEMICONDUCTOR POLYMERS

二、中文發明摘要：

本發明揭示一種由萘-醯亞胺共聚物所製備的新穎半導體材料。該等聚合物可具有合乎需要的電子性質且可具有加工優勢，包括溶液可加工性及/或環境條件下之良好穩定性。

三、英文發明摘要：

Disclosed are new semiconductor materials prepared from naphthalene-imide copolymers. Such polymers can exhibit desirable electronic properties and can possess processing advantages including solution-processability and/or good stability at ambient conditions.

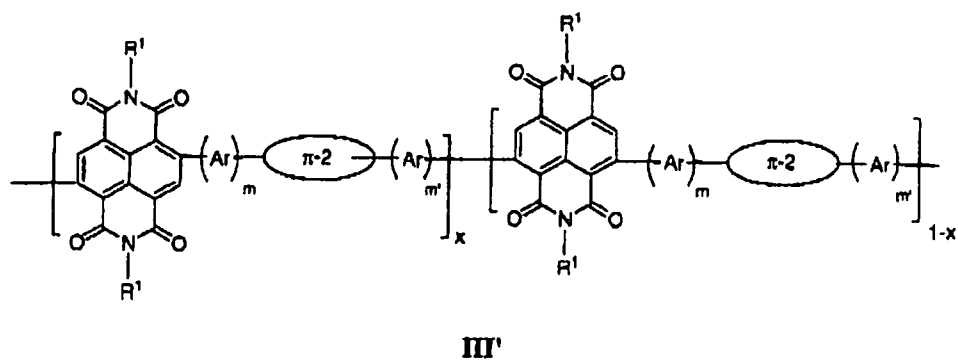
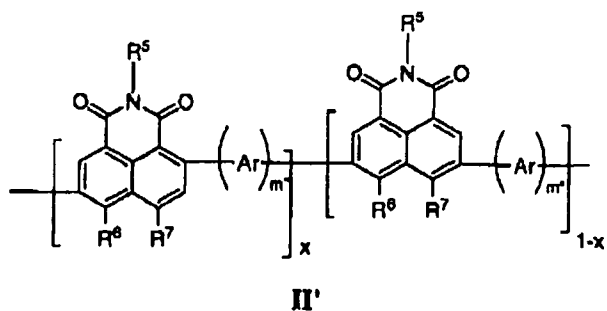
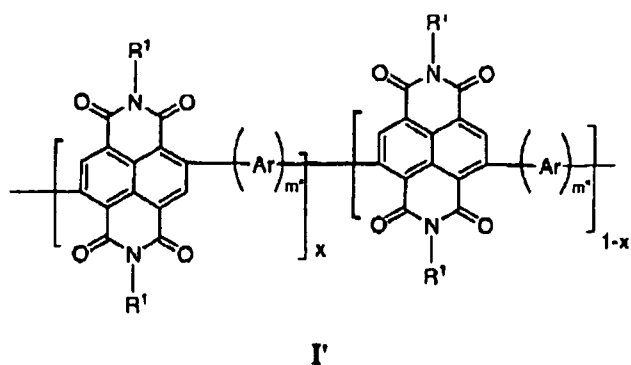
四、指定代表圖：

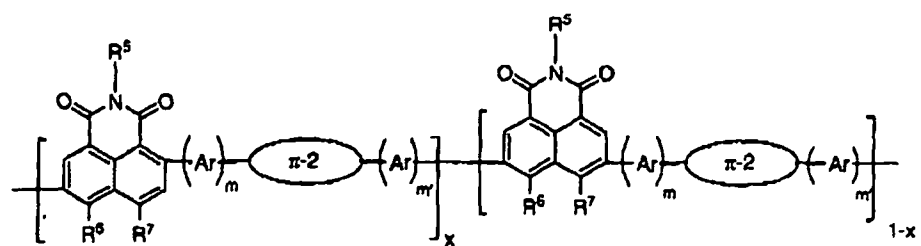
(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

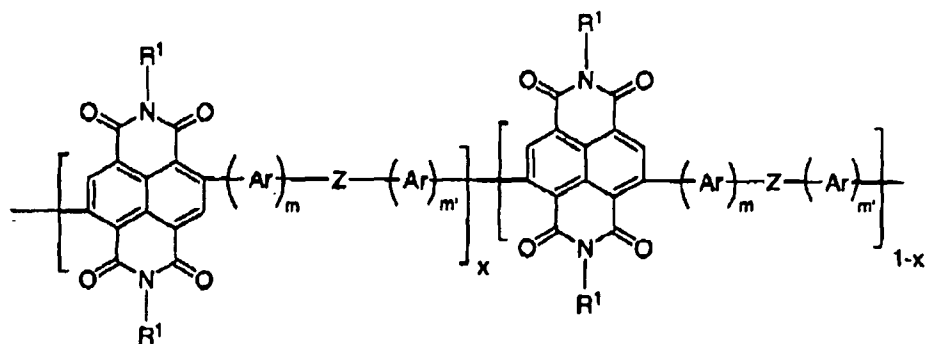
(無元件符號說明)

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

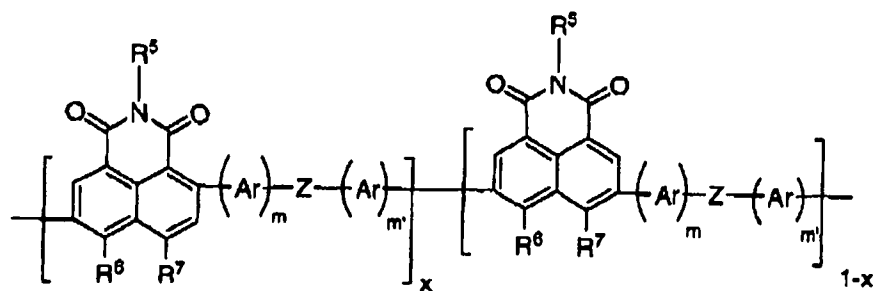




IV'



V'



VI'

六、發明說明：

相關申請案之交叉參考

本申請案主張以下美國臨時專利申請案之優先權及權利：2008年2月5日申請之第61/026,322號；2008年2月5日申請之第61/026,311號；2008年5月2日申請之第61/050,010號；2008年8月12日申請之第61/088,236號；2008年8月12日申請之第61/088,246號；2008年8月12日申請之第61/088,215號；及2008年11月7日申請之第61/112,478號，該等申請案之揭示內容全部以引用方式併入本文中。

【先前技術】

諸如有機薄膜電晶體(OTFT)、有機發光電晶體(OLET)、有機發光二極體(OLED)、可印刷電路、有機光電(OPV)裝置、電化學電容器及感測器之新一代光電子裝置係依賴有機半導體作為其主動式組件而製造。為能夠達成高裝置效率，諸如電晶體/電路操作所需之大電荷載流子遷移率(μ)或OLED/OPV操作所需之有效激子形成/分裂，需要利用p-型及n-型有機半導體材料。此外，該等基於有機半導體之裝置在環境條件下應具有令人滿意之穩定性且應可以成本效益方式加工。

若干種p-通道及n-通道分子半導體已達成可接受之裝置效能及穩定性。舉例而言，基於某些并苯、寡噻吩(p-通道)及茈(n-通道)之OTFT在環境條件下可具有大於約0.5 cm^2/Vs 之載流子遷移率(μ 's)。然而，與聚合半導體相比，分子半導體通常不易加工，且因溶液黏度要求而通常無法

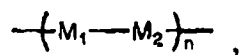
經由印刷方法加工。

因此，此項技術需要新穎的聚合半導體，尤其在環境條件下具有良好穩定性、加工性質及/或電荷傳輸特徵的聚合半導體。

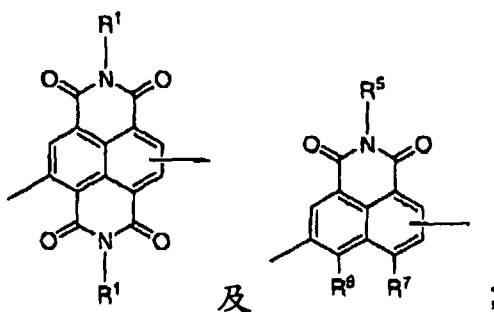
【發明內容】

根據以上所述，本發明之教示提供可克服先前技術之各種不足及缺點、包括上述彼等缺點之基於萘之半導體聚合物。亦提供用於製備及使用該等聚合物之相關裝置及相關方法。本發明聚合物可具有以下性質：諸如在環境條件下之優良電荷傳輸特徵、化學穩定性、低溫可加工性、在一般溶劑中之高溶解性及加工通用性(例如可印刷性)。因此，合併一或多種本發明聚合物作為半導體層的場效應裝置(諸如薄膜電晶體)在環境條件下可具有高效能，例如顯示大電子遷移率、低臨限電壓及高電流開關比中之一或多者。類似地，可使用本文中所述之聚合材料有效製造基於其他有機半導體之裝置，諸如 OPV、OLET 及 OLED。

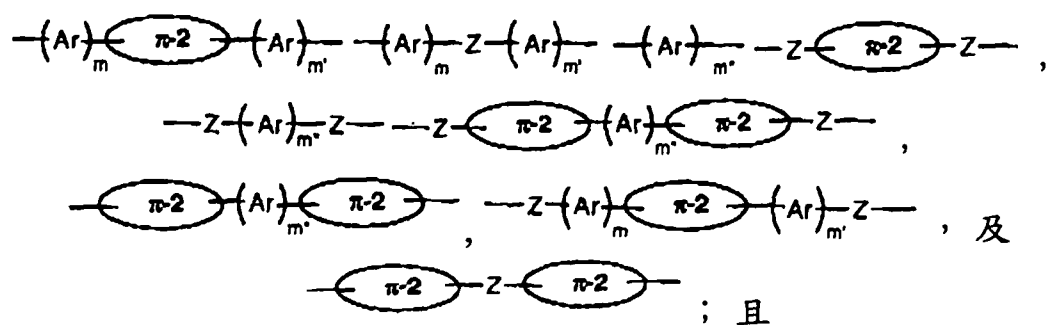
一般而言，本發明之教示提供可由下式表示之聚合物：



其中 M_1 為視情況經取代之萘醯亞胺，其係選自：



M₂具有選自以下各式之式：



n為大於或等於2之整數；

其中R¹、R⁵、R⁶、R⁷、π-2、Ar、Z、m、m'及m"如本文中所定義。

本發明之教示亦提供製備該等聚合物及半導體材料之方法，及合併本文中所揭示之聚合物及半導體材料的各種組合物、複合物及裝置。

由以下圖式、說明、實例及申請專利範圍將更充分瞭解本發明之教示之上述及其他特徵及優勢。

【實施方式】

應瞭解下述圖式僅用於說明目的。該等圖式不必依比例繪製，主要係一般說明本發明之教示之原理。不希望該等圖式以任何方式限制本發明之教示之範疇。

本發明之教示提供包括一或多種基於萘之半導體聚合物的有機半導體材料，及相關組合物、複合物及/或裝置。本發明之教示之聚合物可具有半導體性能，諸如場效裝置之高載流子遷移率及/或良好的電流調變特徵、光電裝置之光吸收/電荷分離，及/或發光裝置之電荷傳輸/再結合/發光性。此外，本發明之聚合物可具有某些加工優勢，諸

如溶解可加工性及/或環境條件下之良好穩定性(例如空氣穩定性)。本發明之教示之聚合物可用於製備p-型或n-型半導體材料，其又可用於製造各種有機電子物品、結構及裝置，包括場效電晶體、單極電路、互補電路、光電裝置及發光裝置。

因此，本發明之教示之一態樣提供具有半導體活性之聚合物及由此等聚合物所製備之半導體材料。更詳言之，該等聚合物可為A-B共聚物，其包含包括芳族醯亞胺之第一重複單元(單體A， M_1)及包括一或多個環部分之第二重複單元(單體B， M_2)。在不同實施例中，單體A及單體B均可包括芳族部分或高度共軛的環(碳環或雜環)部分，其中該等環部分可視情況經一或多個吸電子基或推電子基取代或官能化。藉由考量以下一或多種因素可實現單體A與B之配對、單體A之醯亞胺位置官能化及任一單體之任何額外官能化：1)對於在空氣中進行半導體加工之吸電子能力及穩定電荷傳輸操作；2)視單體A與B之電子結構而定，調變主要載流子類型；3)可能得到區域規則型聚合物的聚合反應之位向化學；4)聚合物鏈之核心平面度及線性度；5) π -共軛核心之額外官能化能力；6)供溶解加工之聚合物之高溶解性潛力；7)達成強 π - π 互相作用/分子間電子耦合；及8)經由貧電子(受體)及富電子(供體)A-B或B-A重複單元之電子供體-受體耦合之帶隙調變。所得聚合物及相關方法可用於增強相關裝置(例如有機場效電晶體、發光電晶體、太陽能電池及其類似物)之效能。

更詳言之，本發明聚合物之單體A一般包含視情況經取代(核心經取代及/或醯亞胺經取代)之萘二醯亞胺或萘單醯亞胺，而單體B一般包含一或多個視情況經取代之芳族(或另外 π -共軛)單環部分。在某些實施例中，除一或多個單環部分外，單體B亦可包括一或多個連接部分及/或一或多個多環部分。在不同實施例中，單體B總體而言可包含高度共軛系統。本發明之教示亦係關於單體A之均聚物。

在申請案通篇中，若描述組合物具有、包括或包含特定組分，或若描述方法具有、包括或包含特定方法步驟，則應瞭解本發明之教示之組合物亦基本上由所述組分組成或由所述組分組成且本發明之教示之方法亦基本上由所述方法步驟組成或由所述方法步驟組成。

在本申請案中，若稱一種元素或組分包括於及/或選自所述元素或組分之清單中，則應瞭解該元素或組分可為所述元素或組分中之任一者且可選自由兩種或兩種以上所述元素或組分組成之群。此外，應瞭解，本文中所述之組合物、裝置或方法中之元素及/或特徵不論明示或隱含於本文中，均可在不背離本發明之教示之精神及範疇之情況下以多種方式組合。

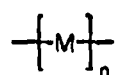
除非另外具體說明，否則所用術語"包括"或"具有"一般應依開放端及非限制性來理解。

除非另外具體說明，否則本文中所用之單數包括複數(反之亦然)。此外，除非另外具體說明，否則若在數值之前使用術語"約"，則本發明之教示亦包括特定數值本身。

除非另外指示或推論，否則如本文中所使用之術語"約"係指相對於標稱值之 $\pm 10\%$ 偏差。

應瞭解，只要本發明之教示保持可操作性，則步驟次序或執行某些行動之次序不重要。此外，可同時執行兩個或兩個以上步驟或行動。

如本文中所使用，"聚合物"或"聚合化合物"係指分子(例如巨分子)，其包括複數個經共價化學鍵連接的一或多個重複單元。聚合物可由以下通式表示：



其中M為重複單元或單體，且n為聚合物中M之數目。舉例而言，若n為3，則以上所示之聚合物可理解為：

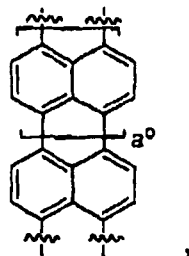


該聚合物或聚合化合物可具有僅一種類型重複單元，及兩種或兩種以上不同重複單元。在前者情況下，聚合物可稱為均聚物。在後者情況下，術語"共聚物"或"共聚化合物"可替換使用，尤其當聚合物包括化學結構明顯不同之重複單元時。聚合物或聚合化合物可為線性或分支聚合物。分支聚合物可包括樹枝狀聚合物，諸如樹枝化聚合物、超分支聚合物、刷狀聚合物(亦稱為瓶刷狀聚合物)及其類似物。除非另有說明，否則共聚物中之重複單元可以頭接尾、頭接頭或尾接尾之方式組合。此外，除非另有說明，否則共聚物可為無規共聚物、交替共聚物或嵌段共聚物。

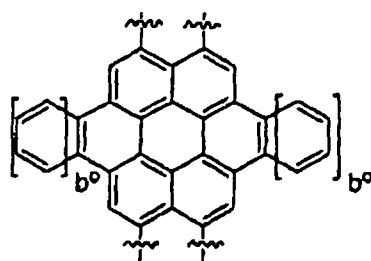
如本文中所使用，"環部分"可包括一或多個(例如1-6個)碳環或雜環。環部分可為環烷基、雜環烷基、芳基或雜芳

基(亦即，可僅包括飽和鍵，或可包括一或多個與芳族無關之不飽和鍵)，其各自包括例如3-24個環原子且可視情況如本文中所述經取代。在環部分為"單環部分"之實施例中，"單環部分"可包括3-14員芳族或非芳族碳環或雜環。單環部分可包括例如苯基或5員或6員雜芳基，其每一者可視情況如本文中所述經取代。在環部分為"多環部分"之實施例中，"多環部分"可包括兩個或兩個以上彼此稠合(亦即具有一共用鍵)及/或經由螺原子或一或多個橋原子彼此連接之環。多環部分可包括8-24員芳族或非芳族碳環或雜環，諸如C₈₋₂₄芳基或8-24員雜芳基，其每一者可視情況如本文中所述經取代。

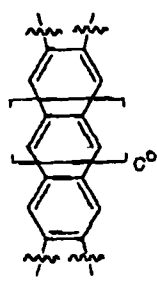
如本文中所使用，"稠環"或"稠環部分"係指具有至少兩個環的多環系統，其中至少一個環為芳族環且該芳族環(碳環或雜環)與至少一個可為芳族或非芳族及碳環或雜環之其他環共有一個鍵。該等多環系統可為高度 π -共軛系統且可包括多環芳烴，諸如具有下式之二甲苯(rylene)(或其含有一或多個雜原子之類似物)：



其中 a° 可為在0-3範圍內之整數；具有下式之蒽(或其含有一或多個雜原子之類似物)：



其中 b° 可為在 0-3 範圍內之整數；及具有下式之線性并苯
(或其含有一或多個雜原子之類似物)：



其中 c° 可為在 0-4 範圍內之整數。稠環部分可視情況如本文中
所述經取代。

如本文中所使用，"鹵基"或"鹵素"係指氟、氯、溴及
碘。

如本文中所使用，"側氧基"係指雙鍵氧(亦即=O)。

如本文中所使用，"烷基"係指直鏈或支鏈飽和烴基團。
烷基之實例包括甲基(Me)、乙基(Et)、丙基(例如正丙基及
異丙基)、丁基(例如正丁基、異丁基、第二丁基、第三
丁基)、戊基(例如正戊基、異戊基、新戊基)、己基及其類
似基團。在不同實施例中，烷基可具有 1 至 40 個碳原子(亦
即 C_{1-40} 烷基)，例如 1-20 個碳原子(亦即 C_{1-20} 烷基)。在一些
實施例中，烷基可具有 1 至 6 個碳原子，且可稱為"低碳烷
基"。低碳烷基之實例包括甲基、乙基、丙基(例如正丙基
及異丙基)及丁基(例如正丁基、異丁基、第二丁基、第三

丁基)。在一些實施例中，烷基可如本文中所述經取代。烷基一般不經另一烷基、烯基或炔基取代。

如本文中所使用，"鹵烷基"係指具有一或多個鹵素取代基之烷基。在不同實施例中，鹵烷基可具有1至40個碳原子(亦即C₁₋₄₀鹵烷基)，例如1-20個碳原子(亦即C₁₋₂₀鹵烷基)。鹵烷基之實例包括CF₃、C₂F₅、CHF₂、CH₂F、CCl₃、CHCl₂、CH₂Cl、C₂Cl₅及其類似基團。全鹵烷基(亦即其中全部氫原子經鹵素原子置換的烷基，例如CF₃及C₂F₅)係包括於"鹵烷基"之定義內。舉例而言，C₁₋₄₀鹵烷基可具有式-C_zH_{2z+1-t}X⁰_t，其中X⁰在每次出現時為F、Cl、Br或I，z為在1至40範圍內之整數，且t為在1至81範圍內之整數，其限制條件為t小於或等於2z+1。不為全鹵烷基之鹵烷基可如本文中所述經取代。

如本文中所使用，"烷氧基"係指-O-烷基。烷氧基之實例包括(但不限於)甲氧基、乙氧基、丙氧基(例如正丙氧基及異丙氧基)、第三丁氧基、戊氧基、己氧基及其類似基團。-O-烷基中之烷基可如本文中所述經取代。

如本文中所使用，"烷硫基"係指-S-烷基(在有些情況下，其可表示為-S(O)_w-烷基，其中w為0)。烷硫基之實例包括(但不限於)甲硫基、乙硫基、丙硫基(例如正丙硫基及異丙硫基)、第三丁硫基、戊硫基、己硫基及其類似基團。-S-烷基中之烷基可如本文中所述經取代。

如本文中所使用，"芳烷基"係指烷基芳基，其中芳烷基經由烷基共價連接至所定義之化學結構。芳烷基屬於-Y-

C₆₋₁₄芳基之定義內，其中Y如本文中所定義。芳烷基之一實例為苄基(-CH₂-C₆H₅)。芳烷基可視情況經取代，亦即，芳基及/或烷基可如本文中所揭示經取代。

如本文中所使用，"烯基"係指具有一或多個碳-碳雙鍵之直鏈或支鏈烷基。烯基之實例包括乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、丁二烯基、戊二烯基、己二烯基及其類似基團。一或多個碳-碳雙鍵可位於內部(諸如2-丁烯)或末端(諸如1-丁烯)。在不同實施例中，烯基可具有2至40個碳原子(亦即C₂₋₄₀烯基)，例如2至20個碳原子(亦即C₂₋₂₀烯基)。在一些實施例中，烯基可如本文所述經取代。烷基一般不經另一烯基、烷基或炔基取代。

如本文中所使用，"炔基"係指具有一或多個碳-碳三鍵之直鏈或支鏈烷基。炔基之實例包括乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基及其類似基團。一或多個碳-碳三鍵可位於內部(諸如2-丁炔)或末端(諸如1-丁炔)。在不同實施例中，炔基可具有2至40個碳原子(亦即C₂₋₄₀炔基)，例如2至20個碳原子(亦即C₂₋₂₀炔基)。在一些實施例中，炔基可如本文所述經取代。炔基一般不經另一炔基、烷基或烯基取代。

如本文中所使用，"環烷基"係指非芳族碳環基，其包括環狀烷基、環狀烯基及環狀炔基。在不同實施例中，環烷基可具有3至24個碳原子，例如3至20個碳原子(例如C₃₋₁₄環烷基)。環烷基可為單環基團(例如環己基)或多環基團(例如含有經稠合、經橋接之環系統及/或螺環系統)，其中

碳原子位於環系統內部或外部。環烷基之任何適當環位置可共價連接至所定義化學結構。環烷基之實例包括環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環戊烯基、環己烯基、環己二烯基、環庚三烯基、降萘基、降松油基、降萘基、金剛烷基及螺[4.5]癸基，及其同系物、異構體及其類似物。在一些實施例中，環烷基可如本文中所述經取代。

如本文中所使用，"雜原子"係指除碳或氫外之任何元素之原子，且包括例如氮、氧、矽、硫、磷及硒。

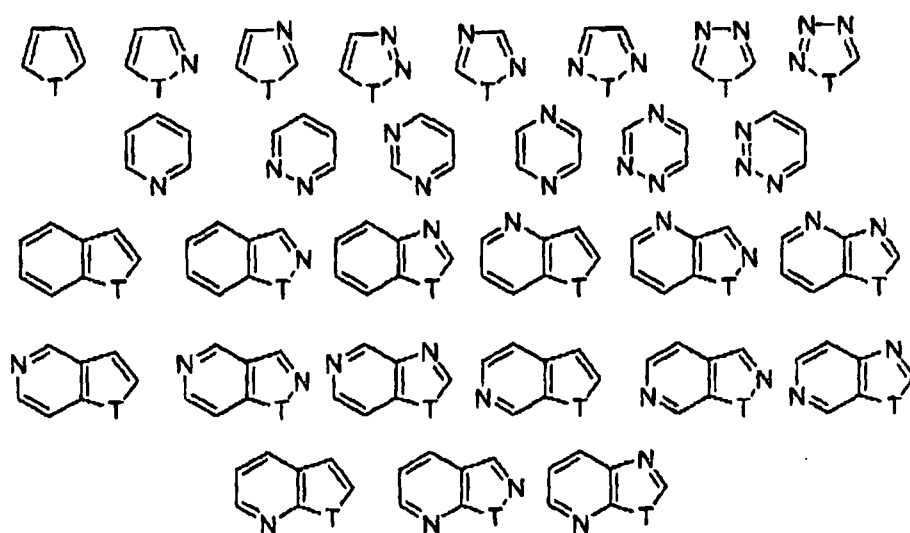
如本文中所使用，"雜環烷基"係指含有至少一個選自O、S、Se、N、P及Si之環雜原子(例如O、S及N)且視情況含有一或多個雙鍵或三鍵的非芳族環烷基。雜環烷基可具有3至24個環原子，例如3至20個環原子(例如3-14員雜環烷基)。雜環烷基環中之一或多個N、P、S或Se原子(例如N或S)可經氧化(例如嗎啉N-氧化物、硫代嗎啉S-氧化物、硫代嗎啉S,S-二氧化物)。在一些實施例中，雜環烷基中之氮原子或磷原子可具有取代基，例如氫原子、烷基或如本文中所述之其他取代基。雜環烷基亦可含有一或多個側氧基，諸如側氧基哌啶基、側氧基噁唑啶基、二側氧基-(1H,3H)-嘧啶基、側氧基-2(1H)-吡啶基及其類似基團。雜環烷基之實例尤其包括嗎啉基、硫代嗎啉基、哌喃基、咪唑啶基、咪唑啉基、噁唑啶基、吡唑啶基、吡唑啉基、吡咯啶基、吡咯啉基、四氫呋喃基、四氫噻吩基、哌啶基、哌嗪基及其類似基團。在一些實施例中，雜環烷基可如本文中所述

經取代。

如本文中所使用，"芳基"係指芳族單環烴環系統或多環系統，其中兩個或兩個以上芳族烴環稠合在一起(亦即，共用一鍵)或至少一個芳族單環烴環與一或多個環烷基及/或雜環烷基環稠合。芳基在其可包括多個稠環之環系統中可具有6至24個碳原子(例如C₆₋₂₀芳基)。在一些實施例中，多環芳基可具有8至24個碳原子。芳基之任何適當環位置可共價連接至所定義化學結構。僅具有芳族碳環之芳基之實例包括苯基、1-萘基(二環)、2-萘基(二環)、蒽基(三環)、菲基(三環)、稠五苯基(五環)及類似基團。其中至少一個芳族碳環與一或多個環烷基環及/或雜環烷基環稠合之多環系統之實例尤其包括環戊烷之苯并衍生物(亦即，作為5,6-二環環烷基/芳族環系統之二氫茚基)、環己烷之苯并衍生物(亦即，作為6,6-二環環烷基/芳族環系統之四氫萘基)、咪唑啉之苯并衍生物(亦即，作為5,6-二環雜環烷基/芳族環系統之苯并咪唑啉基)及哌喃之苯并衍生物(亦即，作為6,6-二環雜環烷基/芳族環系統之吡啶基)。芳基之其他實例包括苯并二噁烷基、苯并間二氧雜戊烯基、吡嗪基、吡啶基及其類似基團。在一些實施例中，芳基可如本文所述經取代。在一些實施例中，芳基可具有一或多個鹵素取代基，且可稱為"鹵芳基"。全鹵芳基(亦即其中全部氫原子經鹵素原子置換之芳基，例如-C₆F₅)係包括於"鹵芳基"之定義內。在某些實施例中，芳基經另一芳基取代且可稱為"聯芳基"。聯芳基中之各芳基可如本文中所揭示

經取代。

如本文中所使用，"雜芳基"係指含有至少一個選自氧(O)、氮(N)、硫(S)、矽(Si)及硒(Se)之環雜原子的芳族單環系統，或其中存在於環系統中之至少一個環為芳族環且含有至少一個環雜原子的多環系統。多環雜芳基包括具有兩個或兩個以上稠合在一起之雜芳基環的彼等基團，及具有至少一個與一或多個芳族碳環、非芳族碳環及/或非芳族雜環烷基環稠合之單環雜芳基環的彼等基團。雜芳基總體而言可具有例如5至24個環原子且含有1-5個環雜原子(亦即5-20員雜芳基)。雜芳基可在形成穩定結構的任何雜原子或碳原子處連接至所定義化學結構。通常，雜芳基環不含有O-O、S-S或S-O鍵。然而，雜芳基中之一或多個N或S原子可經氧化(例如吡啶N-氧化物、噻吩S-氧化物、噻吩S,S-二氧化物)。雜芳基之實例包括例如如下所示之5員或6員單環及5-6二環系統：



其中T為O、S、NH、N-烷基、N-芳基、N-(芳烷基)(例如N-苄基)、SiH₂、SiH(烷基)、Si(烷基)₂、SiH(芳烷基)、

Si(芳烷基)₂或Si(烷基)(芳烷基)。該等雜芳基環之實例包括吡咯基、呋喃基、噻吩基、吡啶基、嘧啶基、噻嗪基、吡嗪基、三唑基、四唑基、吡唑基、咪唑基、異噻唑基、噻唑基、噻二唑基、異噁唑基、噁唑基、噁二唑基、吲哚基、異吲哚基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、喹啉基、2-甲基喹啉基、異喹啉基、喹啶基、喹唑啉基、苯并三唑基、苯并咪唑基、苯并噻唑基、苯并異噻唑基、苯并異噁唑基、苯并噁二唑基、苯并噁唑基、吡啶基、1H-吲唑基、2H-吲唑基、吲哚基、異苯并呋喃基、噻啶基、呋嗪基、噻啶基、噻吩基、噁唑并吡啶基、噻唑并吡啶基、咪唑并吡啶基、呋喃并吡啶基、噻吩并吡啶基、吡啶并嘧啶基、吡啶并吡嗪基、吡啶并噻嗪基、噻吩并噻唑基、噻吩并噁唑基、噻吩并咪唑基及其類似基團。雜芳基之其他實例包括4,5,6,7-四氫吲哚基、四氫喹啉基、苯并噻吩并吡啶基、苯并呋喃并吡啶基及其類似基團。在一些實施例中，雜芳基可如本文中所述經取代。

本發明之教示之聚合物可包括本文中所定義之"二價基團"，其為能夠與兩個其他部分形成共價鍵之連接基團。舉例而言，本發明之教示之聚合物可包括二價C₁₋₂₀烷基(例如亞甲基)、二價C₂₋₂₀烯基(例如伸乙烯基)、二價C₂₋₂₀炔基(例如伸乙炔基)、二價C₆₋₁₄芳基(例如伸苯基)；二價3-14員雜環烷基(例如伸吡咯啶基)及/或二價5-14員雜芳基(例如伸噻吩基)。通常，化學基團(例如-Ar-)因包含兩個位於該基團之前及之後的鍵而視為二價。

體現所有同類取代基之幾百種最常見取代基之推電子或吸電子性質已經測定、量化且公開。推電子及吸電子性質之最常見量化形式係依據 Hammett σ 值。氫具有零之 Hammett σ 值，而其他取代基具有與其吸電子或推電子特徵直接相關之正增大或負增大之 Hammett σ 值。將具有負 Hammett σ 值之取代基視為推電子取代基，而將具有正 Hammett σ 值之取代基視為吸電子取代基。參見 Lange's Handbook of Chemistry，第12版，McGraw Hill, 1979，表 3-12，第 3-134 至 3-138 頁，該文獻列有很多常見取代基之 Hammett σ 值且以引用方式併入本文中。

應瞭解，術語"電子接受基團"在本文中可與"電子受體"及"吸電子基"同義使用。詳言之，"吸電子基"("EWG")或"電子接受基團"或"電子受體"係指本身吸引電子強於氫原子的官能基(若其在分子中佔據相同位置)。吸電子基之實例包括(但不限於)鹵素或鹵基(例如 F、Cl、Br、I)、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NC}$ 、 $-\text{S}(\text{R}^0)_2^+$ 、 $-\text{N}(\text{R}^0)_3^+$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}^0$ 、 $-\text{SO}_3\text{R}^0$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHR}^0$ 、 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^0)_2$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COR}^0$ 、 $-\text{COOR}^0$ 、 $-\text{CONHR}^0$ 、 $-\text{CON}(\text{R}^0)_2$ 、 C_{1-40} 鹵烷基、 C_{6-14} 芳基及 5-14 員貧電子雜芳基；其中 R^0 為 C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 烯基、 C_{2-20} 炔基、 C_{1-20} 鹵烷基、 C_{1-20} 烷氧基、 C_{6-14} 芳基、 C_{3-14} 環烷基、3-14 員雜環烷基及 5-14 員雜芳基，各基團可視情況如本文所述經取代。舉例而言， C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 烯基、 C_{2-20} 炔基、 C_{1-20} 鹵烷基、 C_{1-20} 烷氧基、 C_{6-14} 芳基、 C_{3-14} 環烷基、3-14 員雜環烷基及 5-14 員雜芳基中之每一者可視情況經 1-5

個諸如以下基團之小吸電子基取代：F、Cl、Br、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NC}$ 、 $-\text{S}(\text{R}^0)_2^+$ 、 $-\text{N}(\text{R}^0)_3^+$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}^0$ 、 $-\text{SO}_3\text{R}^0$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHR}^0$ 、 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^0)_2$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COR}^0$ 、 $-\text{COOR}^0$ 、 $-\text{CONHR}^0$ 及 $-\text{CON}(\text{R}^0)_2$ 。

應瞭解，術語"推電子基"在本文中可與"電子供體"同義使用。詳言之，"推電子基"或"電子供體"係指向相鄰原子排斥電子強於氫原子的官能基(若其在分子中佔據相同位置)。推電子基之實例包括 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}^0$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}^0$ 、 $-\text{N}(\text{R}^0)_2$ 及5-14員富電子雜芳基，其中 R^0 為 C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 烯基、 C_{2-20} 炔基、 C_{6-14} 芳基或 C_{3-14} 環烷基。

各種未經取代之雜芳基可描述為富電子(或 π -過量)或貧電子(或 π -不足)基團。此分類係基於各環原子上之平均電子密度(與苯中碳原子之電子密度相比)。富電子系統之實例包括具有一個雜原子之5員雜芳基，諸如呋喃、吡咯及噻吩；及其苯并稠合對應物，諸如苯并呋喃、苯并吡咯及苯并噻吩。貧電子系統之實例包括具有一或多個雜原子之6員雜芳基，諸如吡啶、吡嗪、噻嗪及嘧啶；及其苯并稠合對應物，諸如喹啉、異喹啉、喹諾啉、吡啶、酞嗪、喹啉、喹唑啉、啡啶、吡啶及嘌呤。視環中一或多個雜原子之類型、數目及位置而定，混合型雜芳族環可屬於任一類別。參見 Katritzky, A.R 及 Lagowski, J.M., *Heterocyclic Chemistry* (John Wiley & Sons, New York, 1960)。

在本說明書之不同處，單體A及B之取代基係依群組及範圍來揭示。特別希望該描述包括該等群組及範圍內之成

員之每一個別子組合。舉例而言，術語" C_{1-6} 烷基"具體旨在個別地揭示 C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_5 、 C_6 、 C_1-C_6 、 C_1-C_5 、 C_1-C_4 、 C_1-C_3 、 C_1-C_2 、 C_2-C_6 、 C_2-C_5 、 C_2-C_4 、 C_2-C_3 、 C_3-C_6 、 C_3-C_5 、 C_3-C_4 、 C_4-C_6 、 C_4-C_5 及 C_5-C_6 烷基。舉其他實例而言，在0至40範圍內之整數具體旨在個別地揭示0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31、32、33、34、35、36、37、38、39及40，且在1至20範圍內之整數具體旨在個別地揭示1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19及20。其他實例包括，習語"視情況經1-5個取代基取代"具體旨在個別地揭示可包括0、1、2、3、4、5、0-5、0-4、0-3、0-2、0-1、1-5、1-4、1-3、1-2、2-5、2-4、2-3、3-5、3-4及4-5個取代基的化學基團。

本文中所述之聚合物可含有不對稱原子(亦稱為對掌性中心)且一些化合物可含有兩個或兩個以上不對稱原子或中心，從而可產生光學異構體(對映異構體)及非對映異構體(幾何異構體)。本發明之教示包括該等光學異構體及非對映異構體，包括其經拆分之各別純對映異構體或純非對映異構體(例如，(+)或(-)立體異構體)及其外消旋混合物，以及對映異構體與非對映異構體之其他混合物。在一些實施例中，可藉由熟習此項技術者已知之標準程序獲得呈對映異構富集形式或純形式之光學異構體，該等程序包括例如對掌性分離、非對映異構體鹽形成、動力學拆分及不對

稱合成。本發明之教示亦涵蓋含有烯基部分(例如烯、偶氮基及亞胺)之聚合物之順式及反式異構體。亦應瞭解，本發明之教示之聚合物涵蓋呈純形式之所有可能區位異構體及其混合物。在一些實施例中，本發明之聚合物之製備可包括使用熟習此項技術者已知之標準分離程序(例如使用管柱層析法、薄層層板法、模擬移動床層析法及高效液相層析法中之一或多者)將該等異構體分離。然而，區位異構體之混合物可類似於如本文中所述及/或熟習此項技術者已知的本發明之教示之每一個別區位異構體之用法來使用。

尤其應瞭解，除非另有具體說明，否則描述一種區位異構體包括任何其他區位異構體及任何區位異構體混合物。

如本文中所使用，"離去基團"("LG")係指因例如取代或消除反應而置換為穩定物質的帶電或不帶電原子(或原子基團)。離去基團之實例包括(但不限於)鹵素(例如Cl、Br、I)、疊氮基(N_3)、硫氰酸酯基(SCN)、硝基(NO_2)、氰酸酯基(CN)、水(H_2O)、氨(NH_3)及磺酸酯基(例如 OSO_2-R ，其中R可為視情況各自經1-4個獨立選自 C_{1-10} 烷基及吸電子基之基團取代的 C_{1-10} 烷基或 C_{6-14} 芳基)，諸如甲苯磺酸酯基(OT)、甲磺酸酯基(OM)、對溴苯磺酸酯基(OB)、硝基苯磺酸酯基(4-硝基苯磺酸酯基；ON)及三氟甲磺酸酯基(OTf)。

如本文中所使用，"p-型半導體材料"或"p-型半導體"係指以電洞作為主要載流子之半導體材料。在一些實施例

中，當p-型半導體材料沈積於基板上時，其可提供超過約 10^{-5} cm²/Vs之電洞遷移率。在場效裝置之情況下，p-型半導體亦可具有大於約10之電流開/關比。

如本文中所使用，"n-型半導體材料"或"n-型半導體"係指以電子作為主要載流子之半導體材料。在一些實施例中，當n-型半導體材料沈積於基板上時，其可提供超過約 10^{-5} cm²/Vs之電子遷移率。在場效裝置之情況下，n-型半導體亦可具有大於約10之電流開關比。

如本文中所使用，"場效遷移率"係指電荷載流子(例如在p-型半導體材料之情況下之電洞(或正電荷之單位)及在n-型半導體材料之情況下之電子)在電場影響下穿過材料之速度的度量。

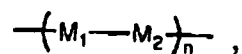
如本文中所使用，當化合物暴露於環境條件(例如空氣、環境溫度及濕度)一段時間，化合物之載流子遷移率或還原電位維持在其初始量測值左右，則可認為該化合物"具有環境穩定性"或"在環境條件下穩定"。舉例而言，若化合物在環境條件(包括空氣、濕度及溫度)下暴露3天、5天或10天期限後，其載流子遷移率或還原電位之變化幅度不超過其初始值之20%或10%，則該化合物可描述為具有環境穩定性。

如本文中所使用，"溶解可加工"係指可用於各種溶液相方法(包括旋塗、印刷(例如噴墨印刷、絲網印刷、移印、平版印刷、凹版印刷、彈性凸版印刷、微影印刷、批量印刷及其類似印刷)、噴塗、電噴霧塗佈、滴鑄、浸塗及刮

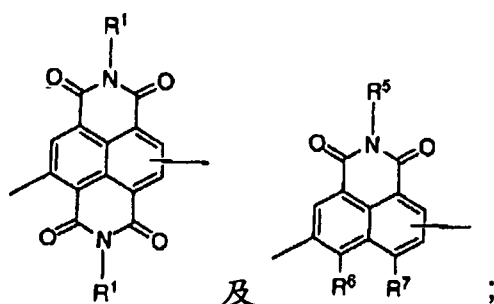
塗)中的化合物(例如聚合物)、材料或組合物。

在說明書通篇中，結構與化學名稱可一起或不一起提供。若產生與命名有關之任何問題，則以結構為準。

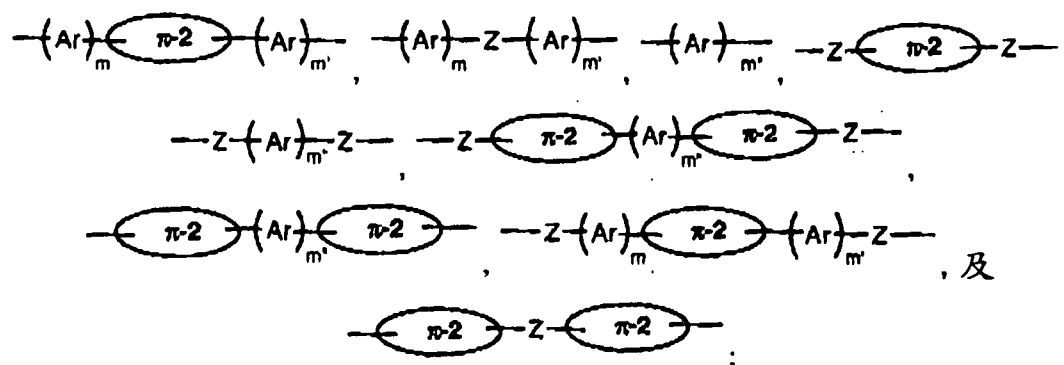
在不同實施例中，本發明之教示之聚合物可具有下式：



其中 M_1 為視情況經取代之萘醯亞胺，其係選自：



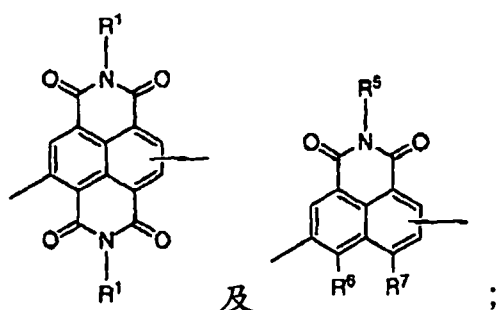
M_2 具有選自以下各式之式：



n 為介於 2 與 5,000 之間之整數；且

R^1 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 π -2、Ar、Z、 m 、 m' 及 m'' 如本文中所定義。

更特定而言，在選自以下各者之 M_1 式中：



R^1 在每次出現時獨立地選自 H、 C_{1-40} 烷基、 C_{2-40} 烯基、 C_{1-40} 鹵烷基及 1-4 個環部分，

其中：

C_{1-40} 烷基、 C_{2-40} 烯基及 C_{1-40} 鹵烷基中之每一者可視情況經 1-10 個獨立選自以下基團之取代基取代：鹵素、-CN、 NO_2 、OH、 $-NH_2$ 、 $-NH(C_{1-20} \text{ 烷基})$ 、 $-N(C_{1-20} \text{ 烷基})_2$ 、 $-S(O)_2OH$ 、-CHO、 $-C(O)-C_{1-20} \text{ 烷基}$ 、 $-C(O)OH$ 、 $-C(O)-OC_{1-20} \text{ 烷基}$ 、 $-C(O)NH_2$ 、 $-C(O)NH-C_{1-20} \text{ 烷基}$ 、 $-C(O)N(C_{1-20} \text{ 烷基})_2$ 、 $-OC_{1-20} \text{ 烷基}$ 、 $-SiH_3$ 、 $-SiH(C_{1-20} \text{ 烷基})_2$ 、 $-SiH_2(C_{1-20} \text{ 烷基})$ 及 $-Si(C_{1-20} \text{ 烷基})_3$ ；

C_{1-40} 烷基、 C_{2-40} 烯基及 C_{1-40} 鹵烷基中之每一者可經由可選連接物共價鍵結至鹽亞胺氮原子；且

1-4 個環部分中之每一者可相同或不同，其可經由可選連接物彼此共價鍵結或經由可選連接物共價鍵結至鹽亞胺氮，且可視情況經 1-5 個獨立選自以下基團之取代基取代：鹵素、側氧基、-CN、 NO_2 、OH、 $=C(CN)_2$ 、 $-NH_2$ 、 $-NH(C_{1-20} \text{ 烷基})$ 、 $-N(C_{1-20} \text{ 烷基})_2$ 、 $-S(O)_2OH$ 、-CHO、 $-C(O)OH$ 、 $-C(O)-C_{1-20} \text{ 烷基}$ 、 $-C(O)-OC_{1-20} \text{ 烷基}$ 、 $-C(O)NH_2$ 、 $-C(O)NH-C_{1-20} \text{ 烷基}$ 、 $-C(O)N(C_{1-20} \text{ 烷基})_2$ 、 $-SiH_3$ 、 $-SiH(C_{1-20} \text{ 烷基})_2$ 、 $-SiH_2(C_{1-20} \text{ 烷基})$ 、 $-Si(C_{1-20} \text{ 烷基})_3$ 、-O-

C_{1-20} 烷基、 $-O-C_{1-20}$ 烯基、 $-O-C_{1-20}$ 鹵烷基、 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 烯基及 C_{1-20} 鹵烷基；

R^5 如 R^1 所定義；且

R^6 及 R^7 獨立地選自H、吸電子基及視情況經1-5個吸電子基取代之 C_{1-40} 烷基。

在一些實施例中， R^1 及 R^5 每一者可獨立地選自H、 C_{1-40} 烷基、 C_{2-40} 烯基、 C_{2-40} 炔基、 C_{1-40} 鹵烷基、 $-L-R^a$ 、 $-L-Ar^1$ 、 $-L-Ar^1-Ar^1$ 、 $-L-Ar^1-R^a$ 、 $-L-Ar^1-Ar^1-R^a$ 、 $-L-Cy^1$ 、 $-L-Cy^1-Cy^1$ 、 $-L-Cy^1-R^a$ 及 $-L-Cy^1-Cy^1-R^a$ ；

其中：

L在每次出現時獨立地選自 $-Y-O-Y-$ 、 $-Y-[S(O)_w]-Y-$ 、 $-Y-C(O)-Y-$ 、 $-Y-[NR^cC(O)]-Y-$ 、 $-Y-[C(O)NR^c]-$ 、 $-Y-NR^c-$ 、 $-Y[SiR^c_2]-Y-$ 、二價 C_{1-20} 烷基、二價 C_{1-20} 烯基、二價 C_{1-20} 鹵烷基及共價鍵；

Ar^1 在每次出現時獨立地為單價或二價 C_{6-14} 芳基或5-14員雜芳基，其各自視情況經1-5個獨立選自以下基團之取代基取代：鹵素、 $-CN$ 、側氧基、 $=C(CN)_2$ 、 C_{1-6} 烷基、 C_{1-6} 烷氧基及 C_{1-6} 鹵烷基；

Cy^1 在每次出現時獨立地為單價或二價 C_{3-14} 環烷基或3-14員雜環烷基，其各自視情況經1-5個獨立選自以下基團之取代基取代：鹵素、 $-CN$ 、側氧基、 $=C(CN)_2$ 、 C_{1-6} 烷基、 C_{1-6} 烷氧基及 C_{1-6} 鹵烷基；且

R^a 在每次出現時獨立地選自 C_{1-40} 烷基、 C_{2-40} 烯基、 C_{2-40} 炔基、 C_{1-40} 鹵烷基、 C_{1-40} 烷氧基、 $-L'-R^b$ 、 $-L'-Ar^2$ 、 $-L'-$

$\text{Ar}^2\text{-Ar}^2$ 、 $\text{-L}'\text{-Ar}^2\text{-R}^b$ 、 $\text{-L}'\text{-Ar}^2\text{-Ar}^2\text{-R}^b$ 、 $\text{-L}'\text{-Cy}^2$ 、 $\text{-L}'\text{-Cy}^2\text{-Cy}^2$ 、 $\text{-L}'\text{-Cy}^2\text{-R}^b$ 、 $\text{-L}'\text{-Cy}^2\text{-Cy}^2\text{-R}^b$ ；

其中：

L' 在每次出現時獨立地選自 -Y-O-Y- 、 $\text{-Y-[S(O)}_w\text{]-Y-}$ 、 -Y-C(O)-Y- 、 $\text{-Y-[NR}^c\text{C(O)]-Y-}$ 、 $\text{-Y-[C(O)NR}^c\text{]-}$ 、 $\text{-Y-NR}^c\text{-}$ 、 $\text{-Y-[SiR}^c_2\text{]-Y-}$ 、二價 C_{1-20} 烷基、二價 C_{1-20} 烯基、二價 C_{1-20} 鹵烷基及共價鍵；

Ar^2 在每次出現時獨立地為單價或二價 C_{6-14} 芳基或 5-14 員雜芳基，其各自視情況經 1-5 個獨立選自以下基團之取代基取代：鹵素、 -CN 、側氧基、 =C(CN)_2 、 C_{1-6} 烷基、 C_{1-6} 烷氧基及 C_{1-6} 鹵烷基；

Cy^2 在每次出現時獨立地為單價或二價 C_{3-14} 環烷基或 3-14 員雜環烷基，其各自視情況經 1-5 個獨立選自以下基團之取代基取代：鹵素、 -CN 、側氧基、 =C(CN)_2 、 C_{1-6} 烷基、 C_{1-6} 烷氧基及 C_{1-6} 鹵烷基；

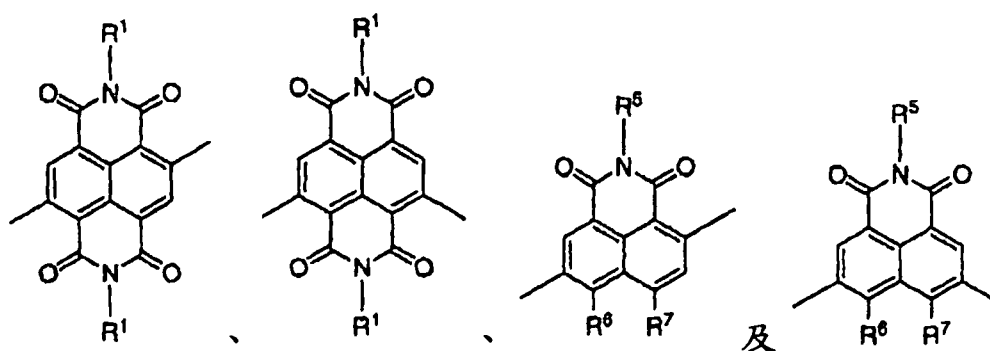
R^b 在每次出現時獨立地選自 C_{1-40} 烷基、 C_{2-40} 烯基、 C_{2-40} 炔基、 C_{1-40} 鹵烷基及 C_{1-40} 烷氧基；

R^c 在每次出現時獨立地選自 H 、 C_{1-6} 烷基及 -Y-C_{6-14} 芳基；

Y 在每次出現時獨立地選自二價 C_{1-6} 烷基、二價 C_{1-6} 鹵烷基及共價鍵；且

w 為 0、1 或 2。

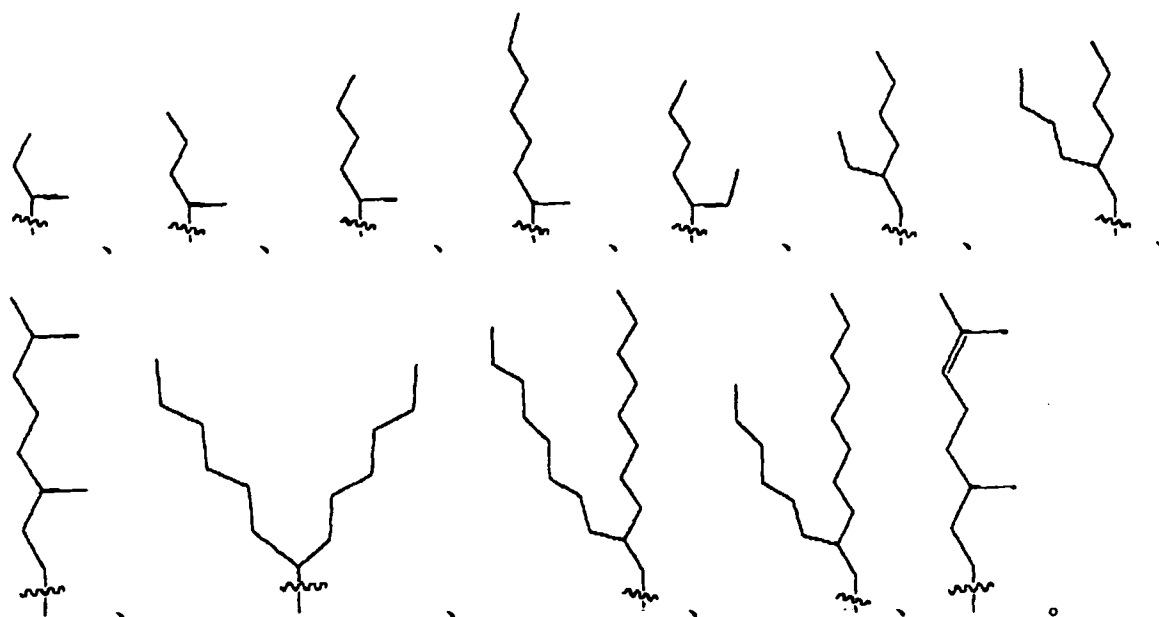
在不同實施例中， M_1 可選自：



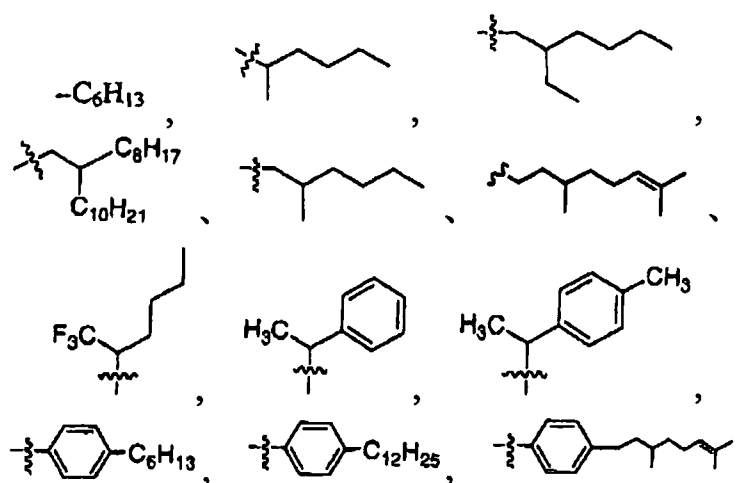
其中萘核可視情況經1-2個獨立選自以下基團之取代基取代：鹵素、 $-\text{CN}$ 、 NO_2 、 OH 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NH}(\text{C}_{1-20}\text{烷基})$ 、 $-\text{N}(\text{C}_{1-20}\text{烷基})_2$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2\text{OH}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ 、 $-\text{C}(\text{O})-\text{C}_{1-20}\text{烷基}$ 、 $-\text{C}(\text{O})-\text{OC}_{1-20}\text{烷基}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-\text{C}_{1-20}\text{烷基}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{C}_{1-20}\text{烷基})_2$ 、 $-\text{SiH}_3$ 、 $-\text{SiH}(\text{C}_{1-20}\text{烷基})_2$ 、 $-\text{SiH}_2(\text{C}_{1-20}\text{烷基})$ 、 $-\text{Si}(\text{C}_{1-20}\text{烷基})_3$ 、 $-\text{O}-\text{C}_{1-20}\text{烷基}$ 、 $-\text{O}-\text{C}_{1-20}\text{烯基}$ 、 $-\text{O}-\text{C}_{1-20}\text{鹵烷基}$ 、 $\text{C}_{1-20}\text{烷基}$ 、 $\text{C}_{1-20}\text{烯基}$ 及 $\text{C}_{1-20}\text{鹵烷基}$ ；且
 R^1 、 R^5 、 R^6 及 R^7 如本文中所定義。

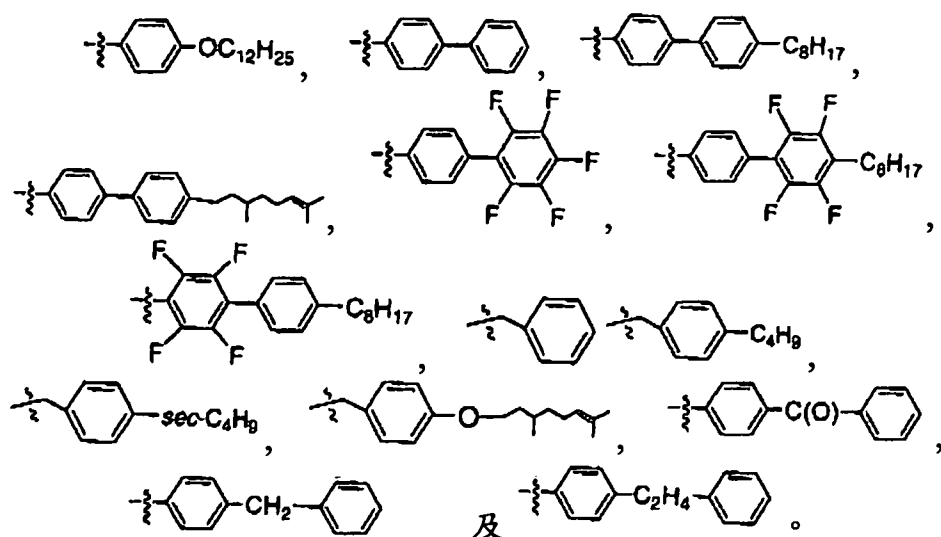
在一些實施例中，一或兩個鹽亞胺氮原子上之烷基鏈(及類似基團，諸如鹵烷基、芳烷基、雜芳烷基等)取代可改良聚合物在有機溶劑中之溶解性。

因此，在某些實施例中， R^1 可為直鏈或支鏈 C_{3-40} 烷基，其實例包括正己基、1-甲基丙基、1-甲基丁基、1-甲基戊基、1-甲基己基、1-乙基丙基、1-乙基丁基、1,3-二甲基丁基及2-辛基十二烷基。在某些實施例中， R^1 可為直鏈或支鏈 C_{3-40} 烯基。在特定實施例中， R^1 可為支鏈 C_{3-20} 烷基或支鏈 C_{3-20} 烯基。舉例而言， R^1 在每次出現時可獨立地選自以下各者：

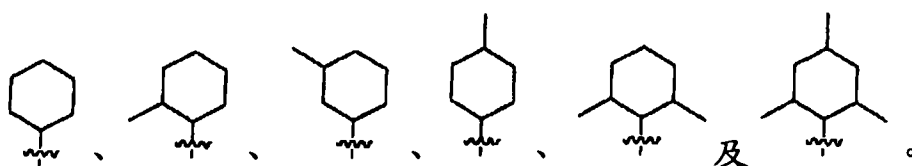


在某些實施例中， R^1 在每次出現時可為直鏈或支鏈 C_{6-40} 烷基或烯基、視情況經直鏈或支鏈 C_{6-40} 烷基或烯基取代之芳烷基、經直鏈或支鏈 C_{6-40} 烷基或烯基取代之芳基(例如苯基)，或視情況經直鏈或支鏈 C_{6-40} 烷基或烯基取代之聯芳基(例如聯苯基)，其中該等基團每一者可視情況經1-5個鹵基(例如F)取代。在一些實施例中， R^1 可為聯芳基，其中兩個芳基經由連接物(L')共價連接。舉例而言，連接物可為二價 C_{1-6} 烷基或羰基。在特定實施例中， R^1 在每次出現時可獨立地選自以下各者：

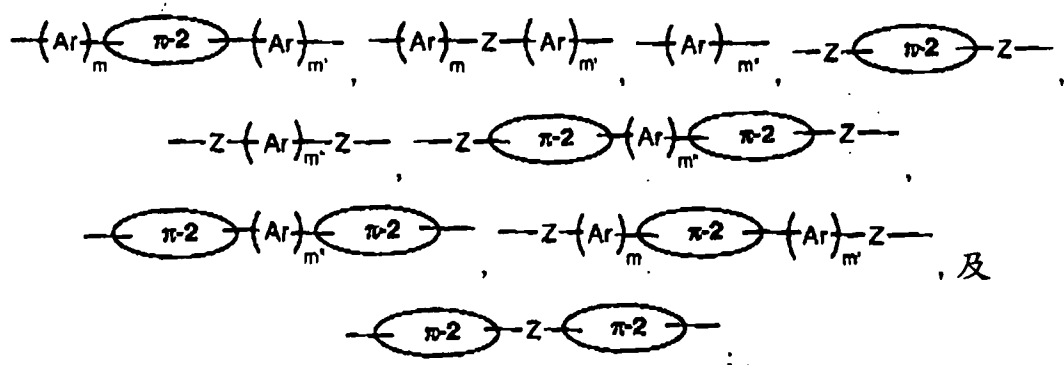




在一些實施例中， R^1 可為視情況經取代之 C_{6-14} 環烷基。
舉例而言， R^1 在每次出現時可獨立地選自以下各者：



在不同實施例中，本發明之教示之聚合物可包括具有選自以下各者之式的共聚單體 M_2 ：



其中：

$\pi-2$ 為視情況經取代之多環部分；

Ar在每次出現時獨立地為視情況經取代之單環芳基或雜芳基；

Z為共軛線性連接物；且

m、m'及m''獨立地為0、1、2、3、4、5或6。

在一些實施例中， π -2可為多環 C_{8-24} 芳基或多環8-24員雜芳基，其中該等基團每一者可視情況經1-6個 R^e 基團取代，其中：

R^e 在每次出現時獨立地為：a) 鹵素、b) $-CN$ 、c) $-NO_2$ 、d) 側氧基、e) $-OH$ 、f) $=C(R^f)_2$ 、g) C_{1-40} 烷基、h) C_{2-40} 烯基、i) C_{2-40} 炔基、j) C_{1-40} 烷氧基、k) C_{1-40} 烷硫基、l) C_{1-40} 鹵烷基、m) $-Y-C_{3-10}$ 環烷基、n) $-Y-C_{6-14}$ 芳基、o) $-Y-C_{6-14}$ 鹵芳基、p) $-Y-3-12$ 員雜環烷基、或q) $-Y-5-14$ 員雜芳基，其中 C_{1-40} 烷基、 C_{2-40} 烯基、 C_{2-40} 炔基、 C_{3-10} 環烷基、 C_{6-14} 芳基、 C_{6-14} 鹵芳基、3-12員雜環烷基及5-14員雜芳基中之每一者視情況經1-4個 R^f 基團取代；

R^f 在每次出現時獨立地為a) 鹵素、b) $-CN$ 、c) $-NO_2$ 、d) 側氧基、e) $-OH$ 、f) $-NH_2$ 、g) $-NH(C_{1-20}烷基)$ 、h) $-N(C_{1-20}烷基)_2$ 、i) $-N(C_{1-20}烷基)-C_{6-14}芳基$ 、j) $-N(C_{6-14}芳基)_2$ 、k) $-S(O)_wH$ 、l) $-S(O)_w-C_{1-20}烷基$ 、m) $-S(O)_2OH$ 、n) $-S(O)_w-OC_{1-20}烷基$ 、o) $-S(O)_w-OC_{6-14}芳基$ 、p) $-CHO$ 、q) $-C(O)-C_{1-20}烷基$ 、r) $-C(O)-C_{6-14}芳基$ 、s) $-C(O)OH$ 、t) $-C(O)-OC_{1-20}烷基$ 、u) $-C(O)-OC_{6-14}芳基$ 、v) $-C(O)NH_2$ 、w) $-C(O)NH-C_{1-20}烷基$ 、x) $-C(O)N(C_{1-20}烷基)_2$ 、y) $-C(O)NH-C_{6-14}芳基$ 、z) $-C(O)N(C_{1-20}烷基)-C_{6-14}芳基$ 、aa) $-C(O)N(C_{6-14}芳基)_2$ 、ab) $-C(S)NH_2$ 、ac) $-C(S)NH-C_{1-20}烷基$ 、ad) $-C(S)N(C_{1-20}烷基)_2$ 、ae) $-C(S)N(C_{6-14}芳基)_2$ 、af)

-C(S)N(C₁₋₂₀烷基)-C₆₋₁₄芳基、ag) -C(S)NH-C₆₋₁₄芳基、ah) -S(O)_wNH₂、ai) -S(O)_wNH(C₁₋₂₀烷基)、aj) -S(O)_wN(C₁₋₂₀烷基)₂、ak) -S(O)_wNH(C₆₋₁₄芳基)、al) -S(O)_wN(C₁₋₂₀烷基)-C₆₋₁₄芳基、am) -S(O)_wN(C₆₋₁₄芳基)₂、an) -SiH₃、ao) -SiH(C₁₋₂₀烷基)₂、ap) -SiH₂(C₁₋₂₀烷基)、aq) -Si(C₁₋₂₀烷基)₃、ar) C₁₋₂₀烷基、as) C₂₋₂₀烯基、at) C₂₋₂₀炔基、au) C₁₋₂₀烷氧基、av) C₁₋₂₀烷硫基、aw) C₁₋₂₀鹵烷基、ax) C₃₋₁₀環烷基、ay) C₆₋₁₄芳基、az) C₆₋₁₄鹵芳基、ba) 3-12員雜環烷基、或bb) 5-14員雜芳基；且

w為0、1或2。

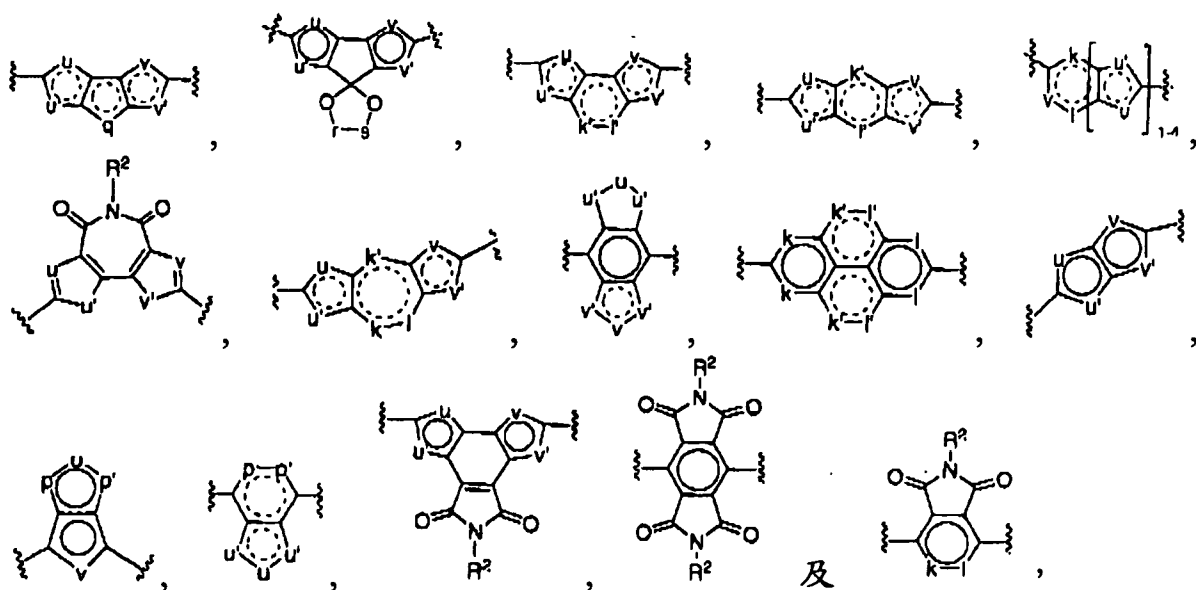
舉例而言， π -2可具有可視情況如本文中所揭示經取代之平面及高度共軛環核心。在不同實施例中， π -2可具有大於(亦即更偏正性)約-3.0 V的還原電位(相對於SCE電極，且於例如THF溶液中量測)。在某些實施例中， π -2可具有大於或等於約-2.2 V之還原電位。在特定實施例中， π -2可具有大於或等於約-2.2 V之還原電位。適當環核心之實例包括萘、蒽、并四苯、并五苯、芘、芘、蒹、芴、二環戊二烯并苯、茚并芴及四伸苯，及其類似物，其中一或多個碳原子可經雜原子(諸如O、S、Si、Se、N或P)置換。在某些實施例中， π -2可包括至少一個吸電子基。

在某些實施例中， π -2可包括兩個或兩個以上(例如2-4個)稠環，其中各環可為視情況經1-6個R^e基團取代的五員環、六員環或七員環，其中R^e如本文中所定義。舉例而言，在本文所述之不同實施例中，R^e可為吸電子基，諸

如鹵素、 $-\text{CN}$ 、側氧基、 $=\text{C}(\text{R}^f)_2$ 、 C_{1-20} 烷氧基、 C_{1-20} 烷硫基或 C_{1-20} 鹵烷基。在某些實施例中， R^e 可為鹵素(例如F、Cl、Br或I)、 $-\text{CN}$ 、 C_{1-6} 烷氧基、 $-\text{OCF}_3$ 或 $-\text{CF}_3$ 。在特定實施例中， R^e 可為 $=\text{O}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $=\text{C}(\text{CN})_2$ 、F、Cl、Br或I。

在一些實施例中， $\pi-2$ 可包括經由螺原子(例如螺碳原子)共價鍵結至第二單環或多環系統的單環(例如1,3-二氧戊環基團或其包括可選取代基及/或環雜原子之衍生物)。

在一些實施例中， $\pi-2$ 可選自：

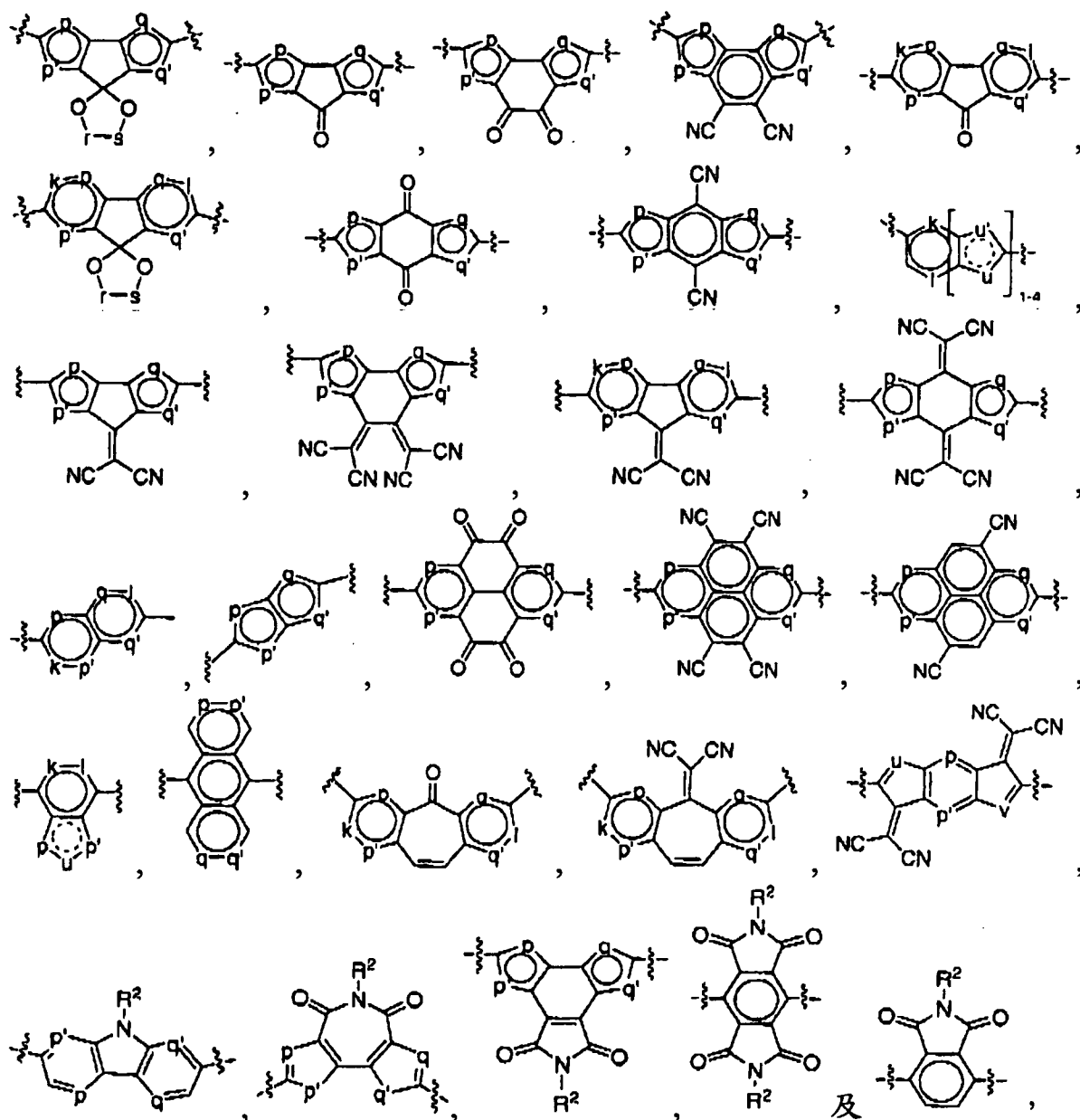


其中：

k 、 k' 、 l 及 l' 可獨立選自 $-\text{CR}^2=$ 、 $=\text{CR}^2-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ 及 $-\text{C}(\text{C}(\text{CN})_2)-$ ；
 p 、 p' 、 q 及 q' 可獨立選自 $-\text{CR}^2=$ 、 $=\text{CR}^2-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{C}(\text{C}(\text{CN})_2)-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{N}=\text{}$ 、 $=\text{N}-$ 、 $-\text{N}(\text{R}^2)-$ 、 $-\text{SiR}^2=$ 、 $=\text{SiR}^2-$ 及 $-\text{SiR}^2\text{R}^2-$ ；
 r 及 s 可獨立地為 $-\text{CR}^2\text{R}^2-$ 或 $-\text{C}(\text{C}(\text{CN})_2)-$ ；
 u 、 u' 、 v 及 v' 可獨立選自 $-\text{CR}^2=$ 、 $=\text{CR}^2-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{C}(\text{C}(\text{CN})_2)-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}(\text{O})-$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{N}=\text{}$ 、 $=\text{N}-$ 、 $-\text{SiR}^2=$ 、 $=\text{SiR}^2-$ 、 $-\text{SiR}^2\text{R}^2-$ 、 $-\text{CR}^2\text{R}^2-\text{CR}^2\text{R}^2-$ 及 $-\text{CR}^2=\text{CR}^2-$ ；且

R^2 在每次出現時可獨立地為H或 R^c ，其中 R^c 如本文中所定義。

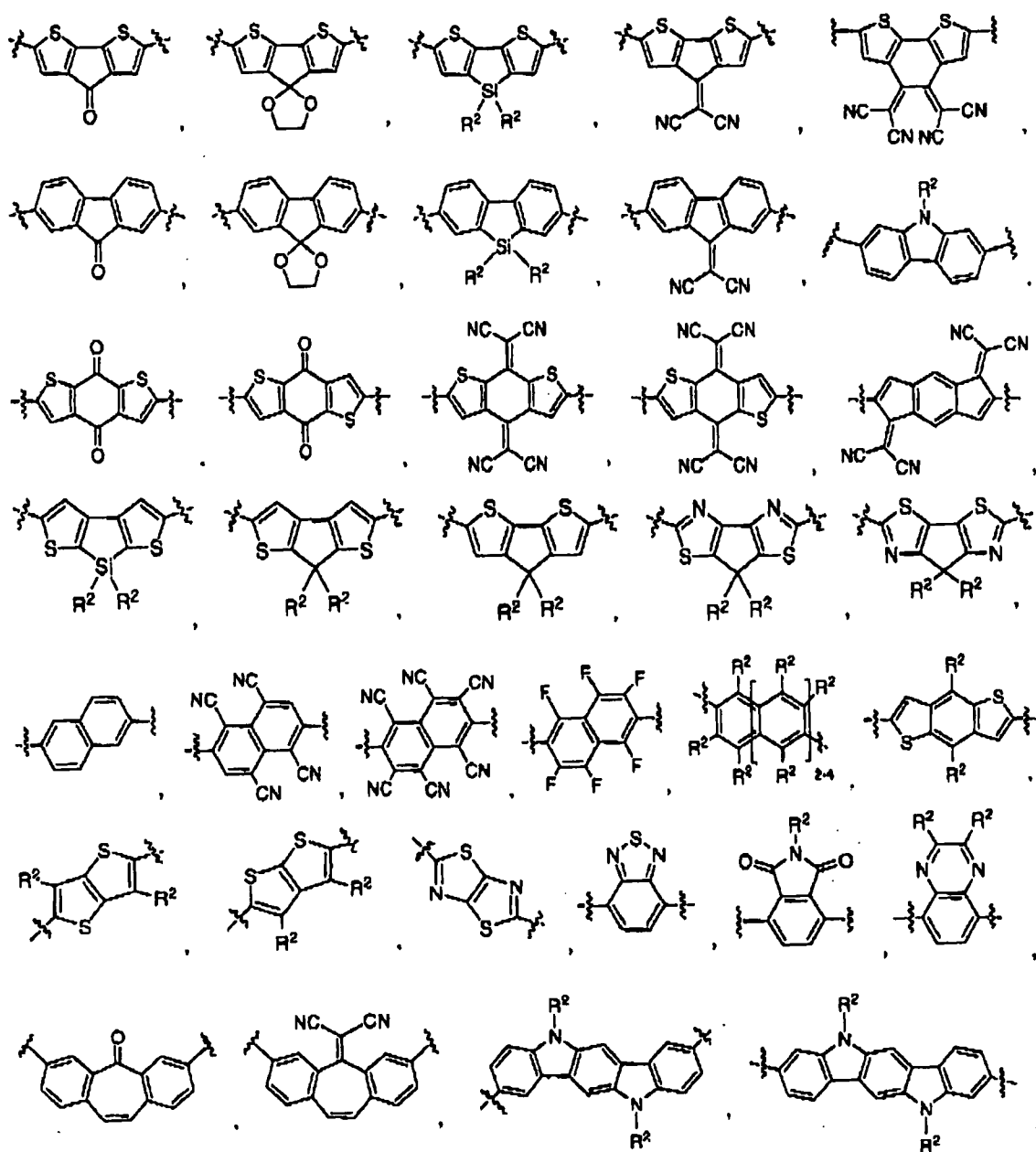
在某些實施例中， $\pi-2$ 可選自：

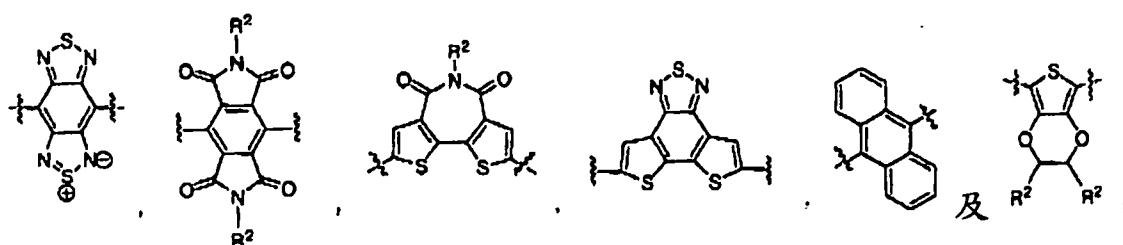


其中 k 、 l 、 p 、 p' 、 q 、 q' 、 r 、 s 及 R^2 如本文中所定義。在一些實施例中， k 及 l 可獨立選自 $-CR^2=$ 、 $=CR^2-$ 及 $-C(O)-$ ； p 、 p' 、 q 及 q' 可獨立選自 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R^2)-$ 、 $-N=$ 、 $=N-$ 、 $-CR^2=$ 及 $=CR^2-$ ； u 及 v 可獨立選自 $-CR^2=$ 、 $=CR^2-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(C(CN)_2)-$

、-S-、-O-、-N=、=N-、-CR²R²-CR²R²-及-CR²=CR²-，其中R²如本文中所定義。舉例而言，R²在每次出現時可獨立選自H、鹵素、-CN、-OR^c、-N(R^c)₂、C₁₋₂₀烷基及C₁₋₂₀鹵烷基，其中R^c如本文中所定義。r及s各自可為CH₂。

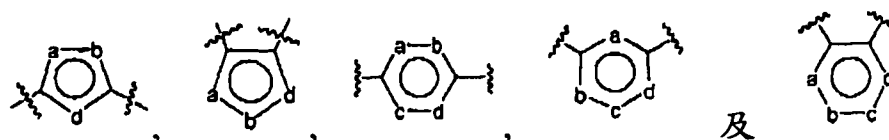
在某些實施例中， π -2可為包括一或多個噻吩基、噻唑基或苯基之多環部分，其中該等基團每一者可視情況如本文中所揭示經取代。舉例而言， π -2可選自：





其中 R^2 如本文中所定義。舉例而言， R^2 可選自 H、 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 烷氧基及 C_{1-20} 鹵烷基。

在一些實施例中，Ar 在每次出現時可獨立地為視情況經取代之單環部分，其係選自：



其中：

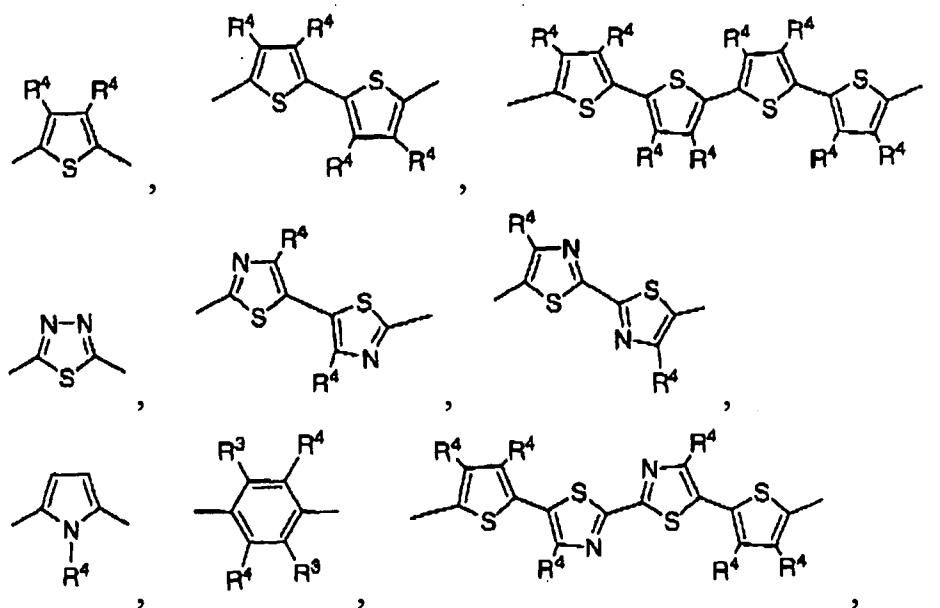
a、b、c 及 d 獨立地選自 -S-、-O-、-CH=、=CH-、-CR³=、=CR³-、-C(O)-、-C(C(CN)₂)-、-N=、=N-、-NH- 及 -NR³-；
 R^3 在每次出現時獨立選自 a) 鹵素、b) -CN、c) -NO₂、d) -N(R^c)₂、e) -OR^c、f) -C(O)R^c、g) -C(O)OR^c、h) -C(O)N(R^c)₂、i) C_{1-40} 烷基、j) C_{2-40} 烯基、k) C_{2-40} 炔基、l) C_{1-40} 烷氧基、m) C_{1-40} 烷硫基、n) C_{1-40} 鹵烷基、o) -Y- C_{3-14} 環烷基、p) -Y- C_{6-14} 芳基、q) -Y-3-14 員雜環烷基及 r) -Y-5-14 員雜芳基，其中 C_{1-40} 烷基、 C_{2-40} 烯基、 C_{2-40} 炔基、 C_{3-14} 環烷基、 C_{6-14} 芳基、3-14 員雜環烷基及 5-14 員雜芳基中之每一者視情況經 1-5 個 R^c 基團取代；且

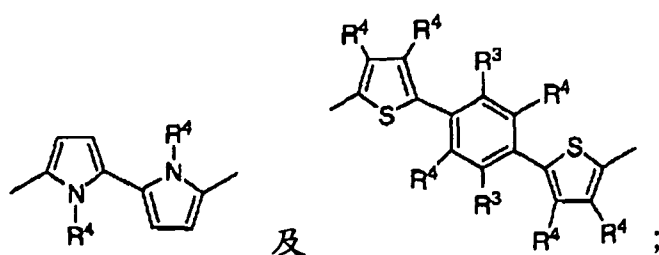
Y、 R^c 及 R^e 如本文中所定義。

Ar 視其是否位於聚合物主鏈內或其是否構成聚合物之一端基而定，可為二價或單價。在某些實施例中，各 Ar 可獨

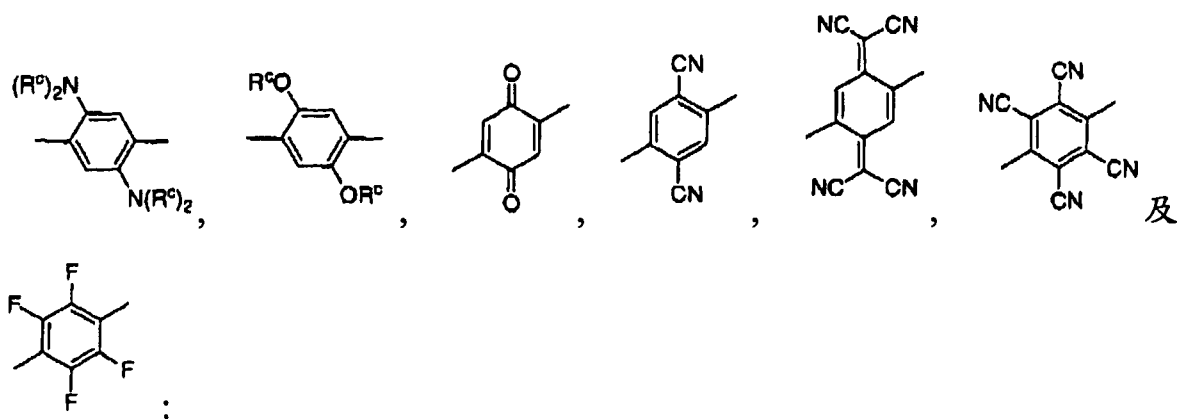
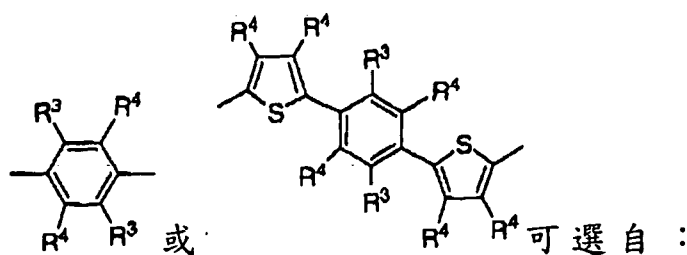
立地為5員或6員芳基或雜芳基。舉例而言，各Ar可選自苯基、噻吩基、呋喃基、吡咯基、異噻唑基、噻唑基、1,2,4-噻二唑基、1,3,4-噻二唑基及1,2,5-噻二唑基，其中各基團可為二價或單價基團，且視情況可經1-4個獨立選自以下基團之取代基取代：鹵素、-CN、側氧基、C₁₋₆烷基、C₁₋₆烷氧基、C₁₋₆鹵烷基、NH₂、NH(C₁₋₆烷基)及N(C₁₋₆烷基)₂。在特定實施例中，各Ar可選自噻吩基、異噻唑基、噻唑基、1,2,4-噻二唑基、1,3,4-噻二唑基、1,2,5-噻二唑基、苯基及吡咯基，其中各基團視情況可經1-2個獨立選自以下基團之取代基取代：鹵素、-CN、側氧基、C₁₋₆烷基、C₁₋₆烷氧基、C₁₋₆鹵烷基、NH₂、NH(C₁₋₆烷基)及N(C₁₋₆烷基)₂。在一些實施例中，Ar可未經取代。在一些實施例中，Ar可為噻吩基、異噻唑基、噻唑基、1,2,4-噻二唑基、1,3,4-噻二唑基及1,2,5-噻二唑基，其中各基團視情況經1-2個C₁₋₆烷基取代。

舉例而言，(Ar)_m、(Ar)_{m'}及(Ar)_{m''}可選自：



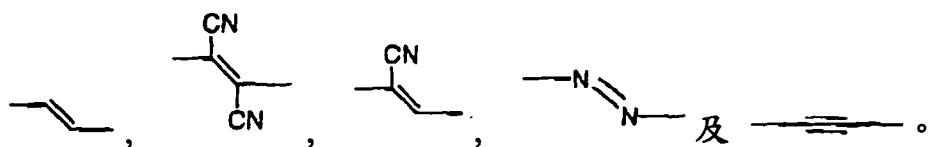
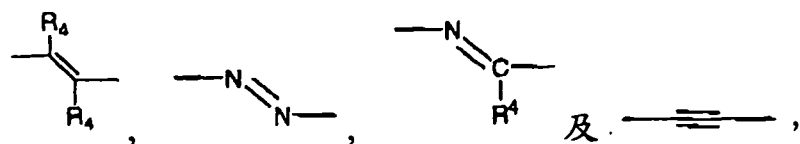


其中 R^4 在每次出現時獨立地為 H 或 R^3 ，且 R^3 如本文中所定義。在特定實施例中，

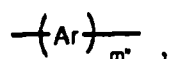


其中 R^c 如本文中所定義。

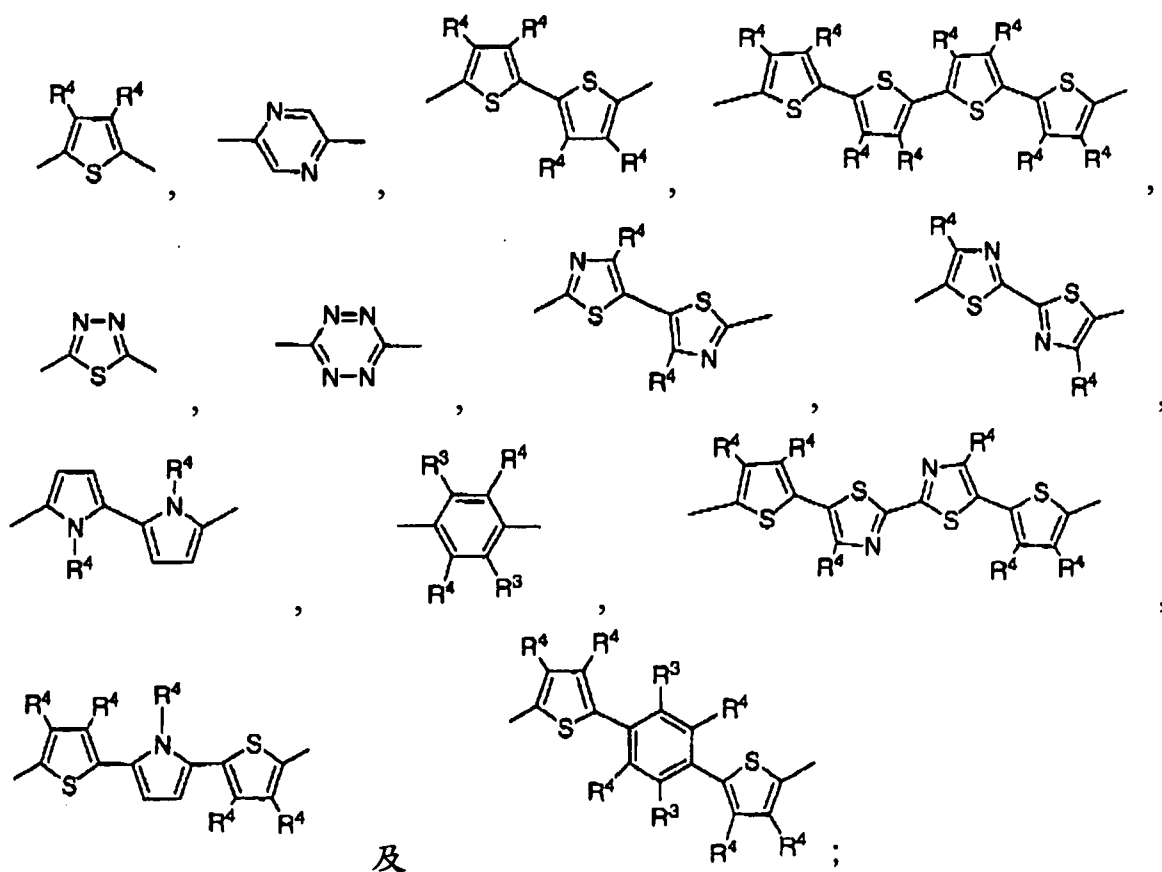
在不同實施例中，連接物 Z 自身可為共軛系統(例如包括兩個或兩個以上雙鍵或三鍵)或可與其相鄰組分形成共軛系統。舉例而言，在其中 Z 為線性連接物的實施例中，Z 可為二價乙烯基(亦即具有一個雙鍵)、二價乙炔基(亦即具有一個三鍵)、包括兩個或兩個以上共軛雙鍵或三鍵的 C_{4-40} 烯基或炔基，或可包括雜原子(諸如 Si、N、P 及其類似物)的一些其他非環共軛系統。舉例而言，Z 可選自：



在一些實施例中， M_2 可包括至少一個視情況經取代之單環芳基或雜芳基。舉例而言， M_2 可具有下式：

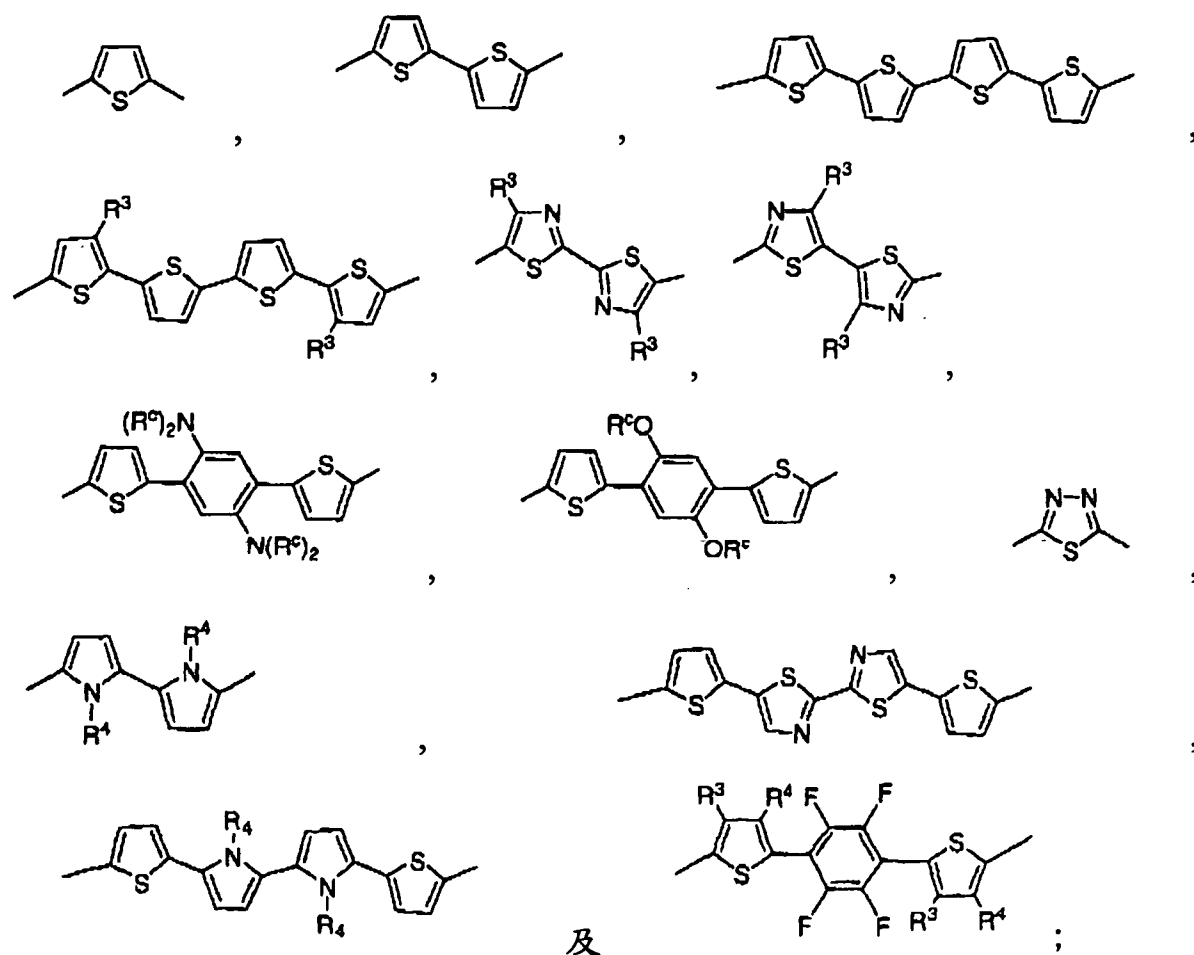


其中 m' 選自 1、2、4 或 6；且 Ar 如本文中所定義。舉例而言， M_2 可選自：



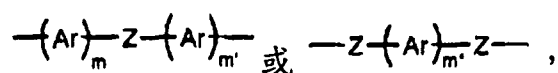
其中 R^3 及 R^4 如本文中所定義。在特定實施例中， M_2 可選

自：

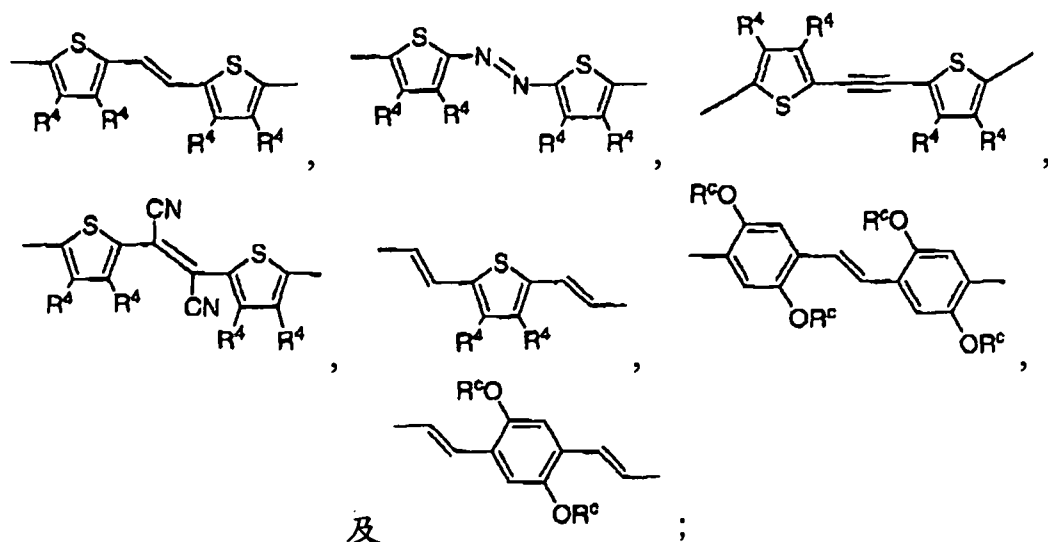


其中 R^3 可獨立地選自鹵素、 $-CN$ 、 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 烷氧基及 C_{1-20} 鹵烷基； R^4 可獨立地選自 H 、鹵素、 $-CN$ 、 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 烷氧基及 C_{1-20} 鹵烷基；且 R^c 在每次出現時可獨立地為 H 或 C_{1-6} 烷基。

在一些實施例中，除一或多個視情況經取代之單環芳基或雜芳基之外， M_2 亦可包括連接物。舉例而言， M_2 可具有下式：

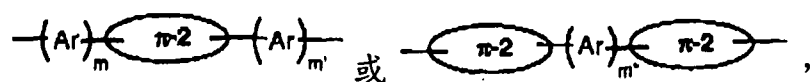


其中 m 及 m' 係選自 1、2、4 或 6； m'' 係選自 1、2、3 或 4；且 Ar 及 Z 如本文中所定義。在某些實施例中， M_2 可選自：

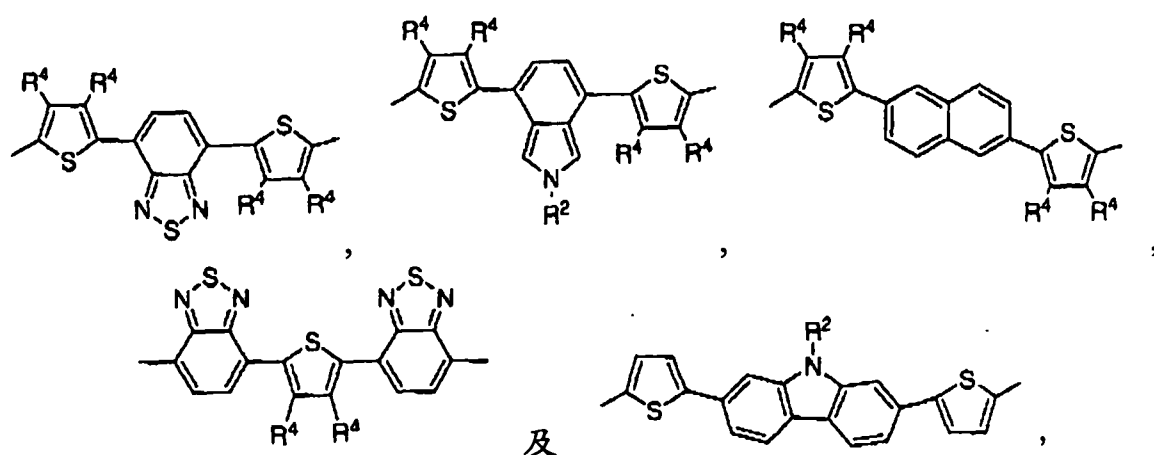


其中 R^4 及 R^c 如本文中所定義。

在一些實施例中，除一或多個視情況經取代之單環芳基或雜芳基之外， M_2 可包括一或多個視情況經取代之多環部分。舉例而言， M_2 可具有下式：



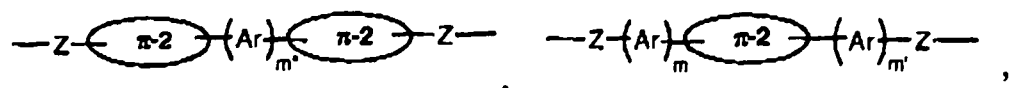
其中 m 及 m' 係選自 1、2、4 或 6；且 Ar 及 $\pi-2$ 如本文中所定義。在某些實施例中， M_2 可選自：



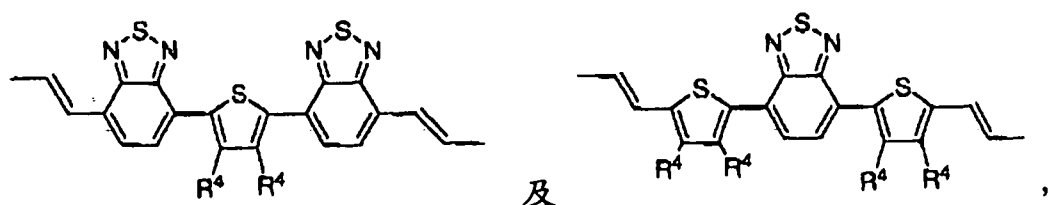
其中 R^2 及 R^4 如本文中所定義。

在一些實施例中，除一或多個視情況經取代之單環芳基或雜芳基之外， M_2 可包括一或多個連接物及/或視情況經

取代之多環部分。舉例而言， M_2 可具有選自以下各者之式：

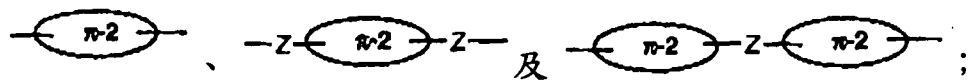


其中 m 、 m' 及 m'' 獨立地為 1、2、3 或 4；且 Ar 、 $\pi\text{-2}$ 及 Z 如本文中所定義。在某些實施例中， M_2 可選自：



其中 R^4 如本文中所定義。

在其他實施例中， M_2 可具有選自以下各者之式：



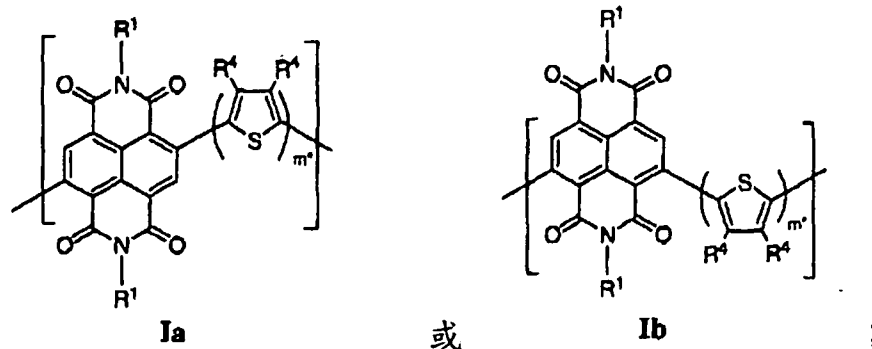
其中 $\pi\text{-2}$ 及 Z 如本文中所定義。

雖然本發明之教示一般係關於 M_1 與 M_2 之共聚物，但 M_1 之均聚物屬於本發明之教示之範疇內。

對於上述不同聚合物而言， n 可為在 2 至 5,000 範圍內之整數。舉例而言， n 可為 2-1,000、2-500、2-400、2-300 或 2-200。在某些實施例中， n 可為 2-100。在一些實施例中， n 可為介於 3 與 1,000 之間之整數。在某些實施例中， n 可為 4-1,000、5-1,000、6-1,000、7-1,000、8-1,000、9-1,000 或 10-1,000。舉例而言， n 可為 8-500、8-400、8-300 或 8-200。在某些實施例中， n 可為 8-100。

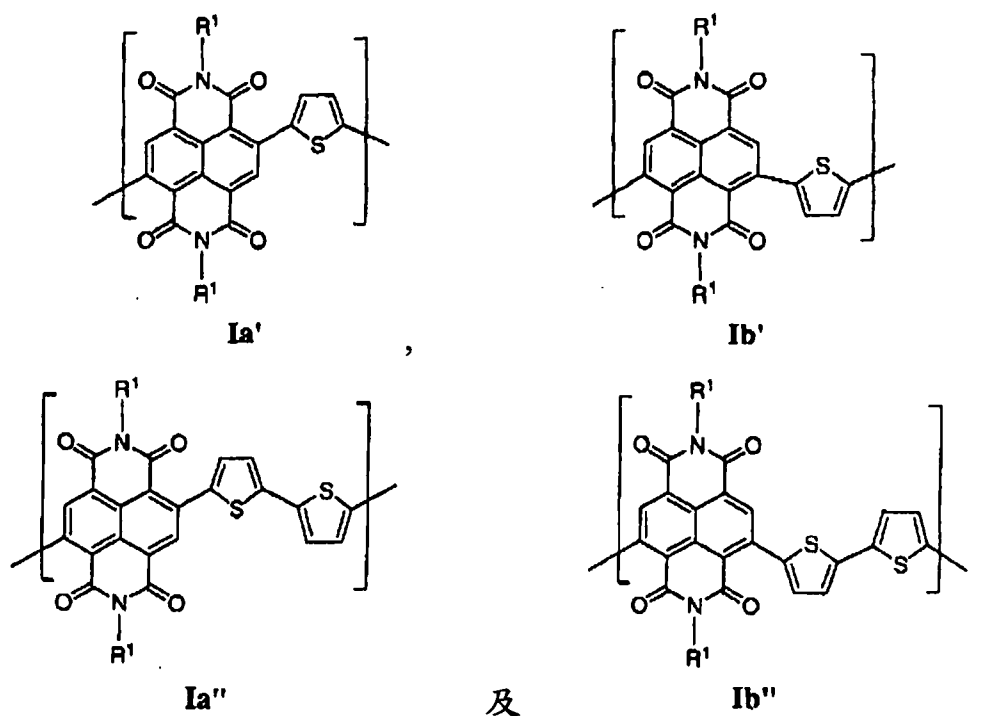
因此，在某些實施例中，本發明之教示之聚合物可包括

式 Ia、Ib 或兩者之重複單元：



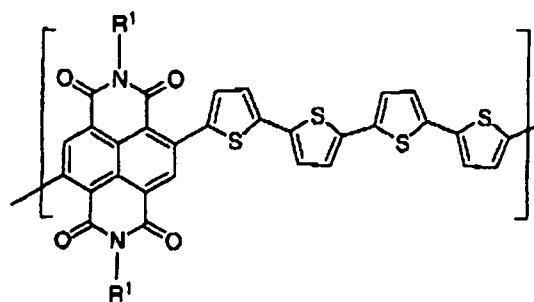
其中 R^1 、 R^4 及 m'' 如本文中所定義。

舉例而言，在某些實施例中，本發明之教示之聚合物可包括式 Ia'、Ib'、Ia'' 及 Ib'' 之一或多個重複單元：

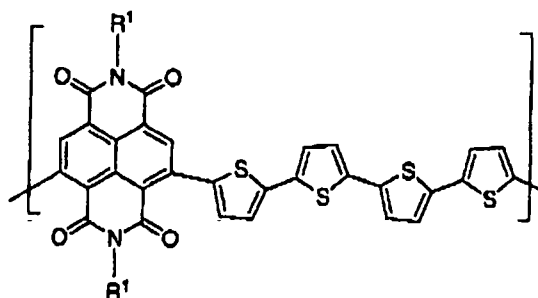


其中 R^1 如本文中所定義。

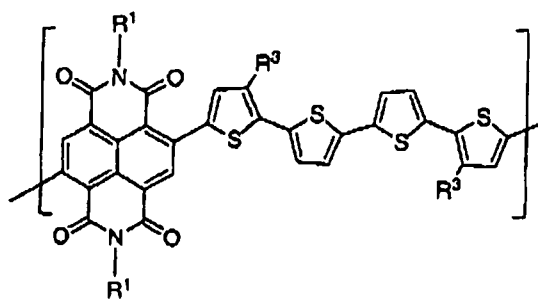
本發明之教示之聚合物的某些實施例可包括式 Ia'''、Ib'''、Ia''' 及 Ib''' 之一或多個重複單元：



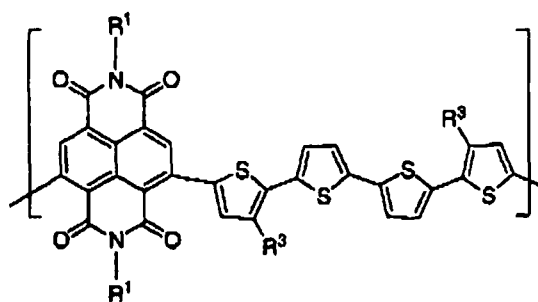
Ia'''



Ib'''



Ia''''



及

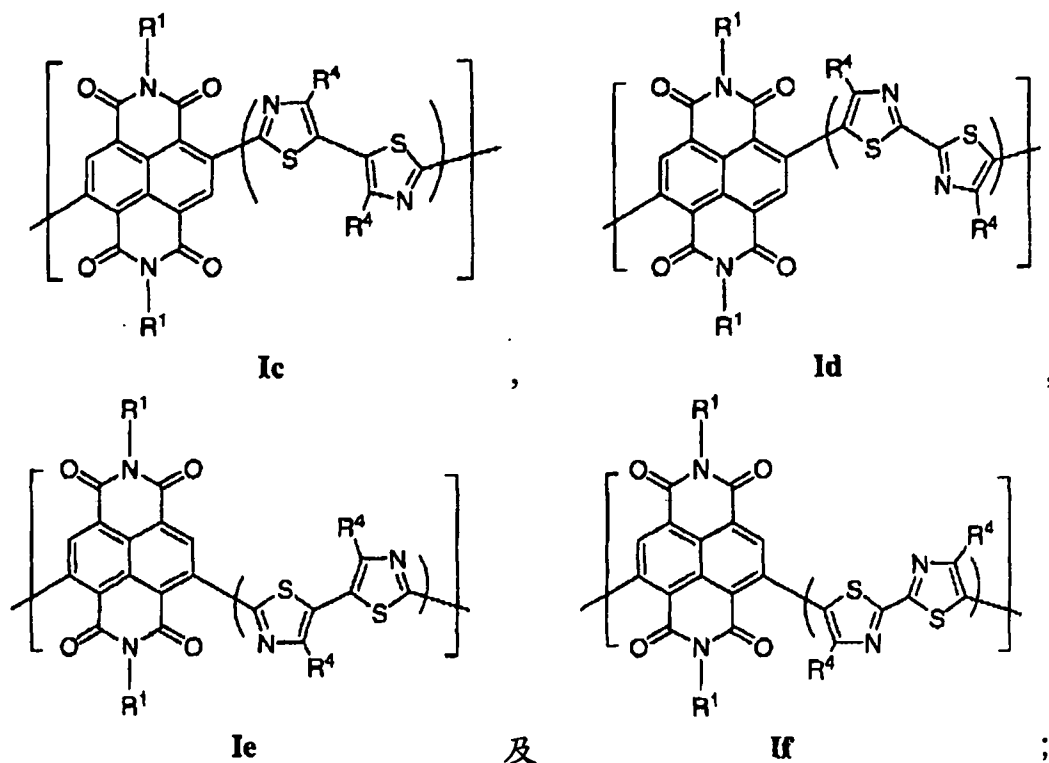
Ib''''

;

其中 R^1 及 R^3 如本文中所定義。舉例而言， R^3 在每次出現時可獨立地選自鹵素、 $-CN$ 、 C_{1-40} 烷基、 C_{1-40} 烷氧基及 C_{1-40} 鹵烷基。

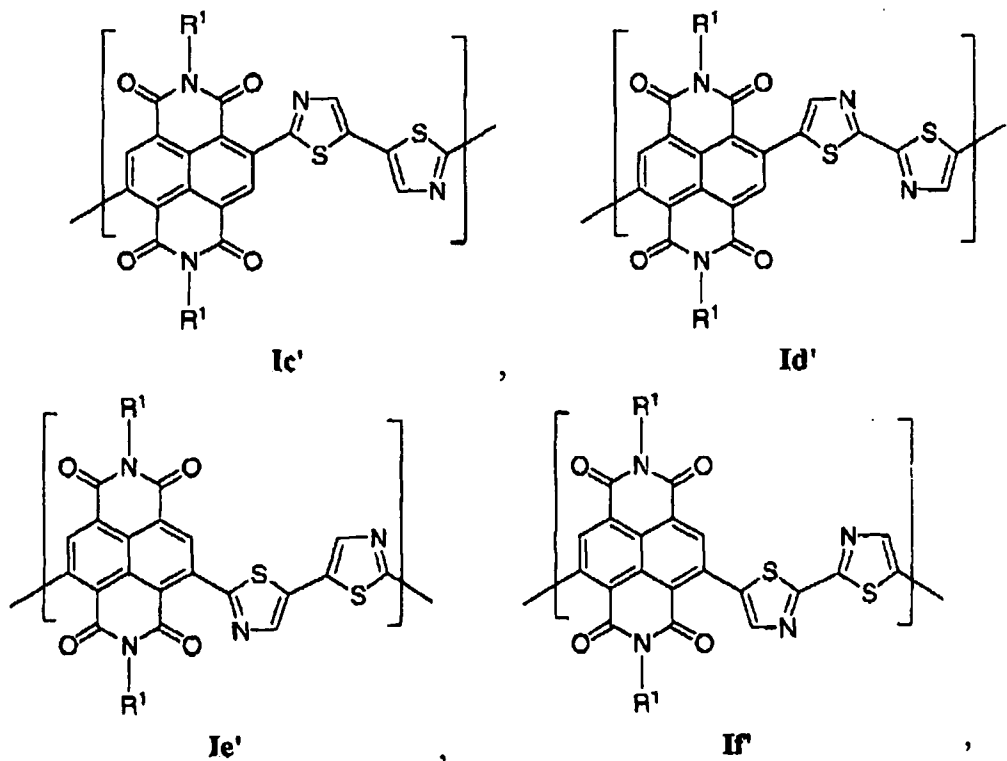
在一些實施例中，本發明之教示之聚合物可包括式 Ic、

Id、Ie及If之一或多個重複單元：



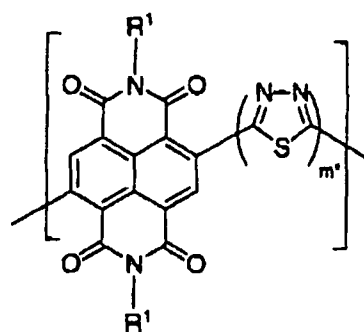
其中R¹及R⁴如本文中所定義。

舉例而言，在某些實施例中，本發明之教示之聚合物可包括式Ic'、Id'、Ie'及If'之一或多個重複單元：

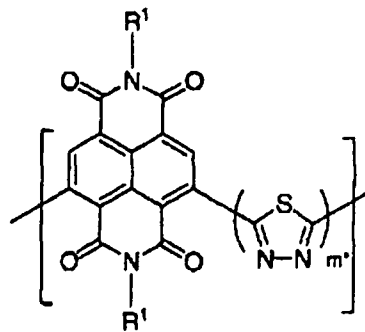


其中 R^1 如本文中所定義。

在某些實施例中，本發明之教示之聚合物可包括式 Ig、Ih 或兩者之重複單元：



Ig



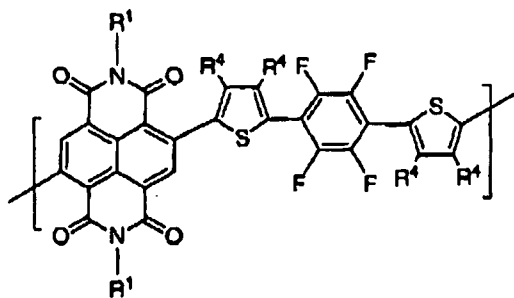
Ib

及

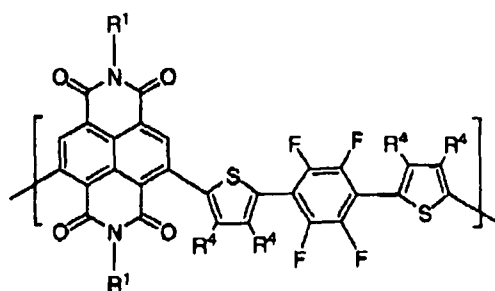
;

其中 R^1 及 m'' 如本文中所定義。

在某些實施例中，本發明之教示之聚合物可包括式 II'、Ij' 或兩者之重複單元：



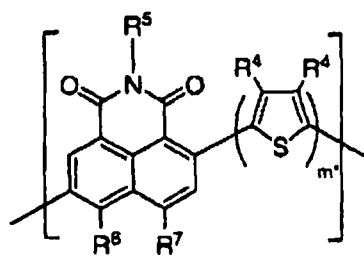
II'



Ij'

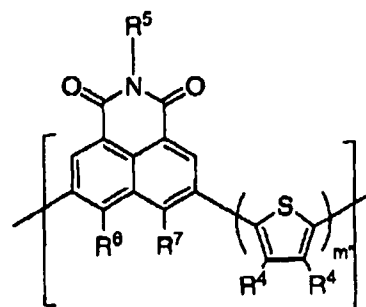
其中 R^1 如本文中所定義。

在某些實施例中，本發明之教示之聚合物可包括式 IIa、IIb 或兩者之重複單元：



IIa

或

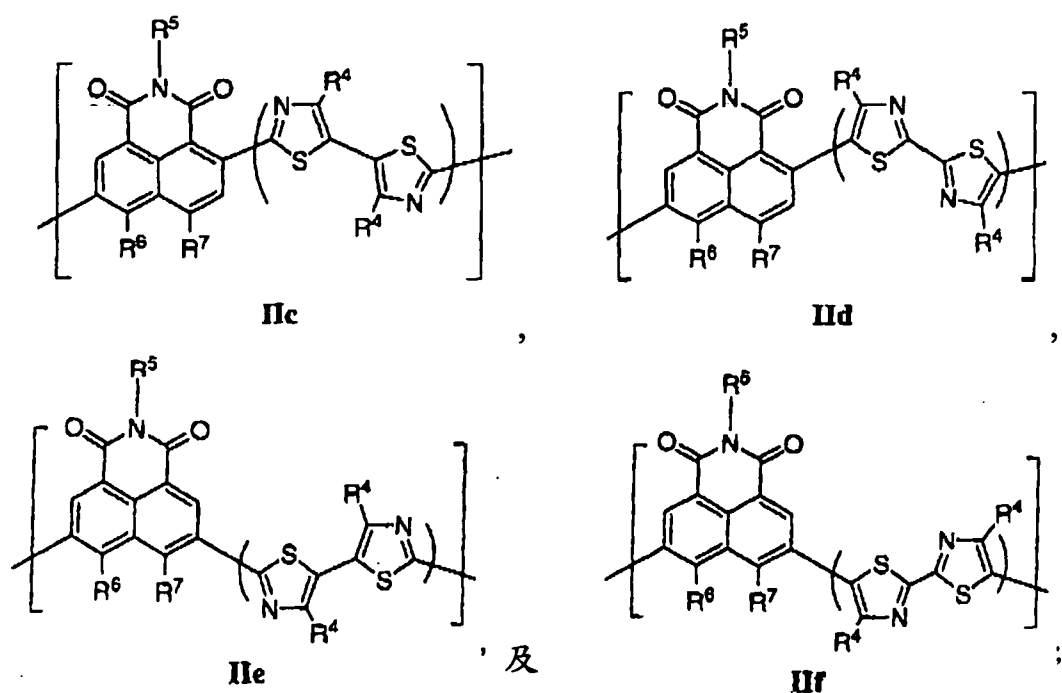


IIb

;

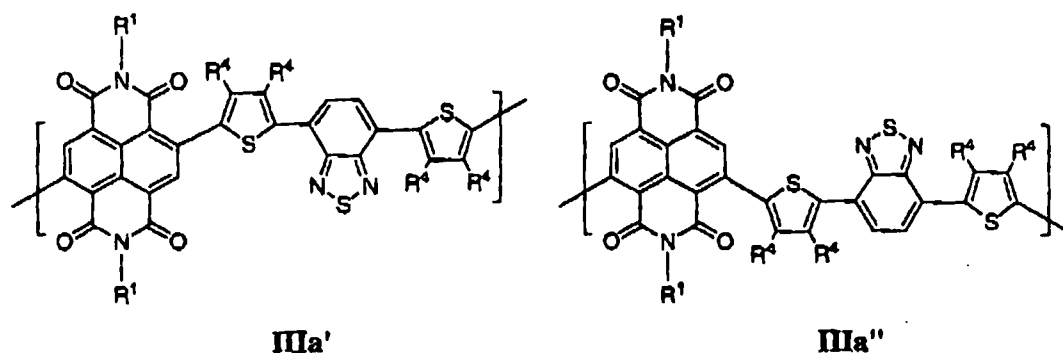
其中 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及 m'' 如本文中所定義。在一些實施例中， R^6 及 R^7 可獨立選自 H、鹵素、-CN 及 C_{1-10} 鹵烷基。舉例而言， R^6 及 R^7 可獨立地為 H、鹵素 (例如 F、Cl 及 Br) 或 -CN。

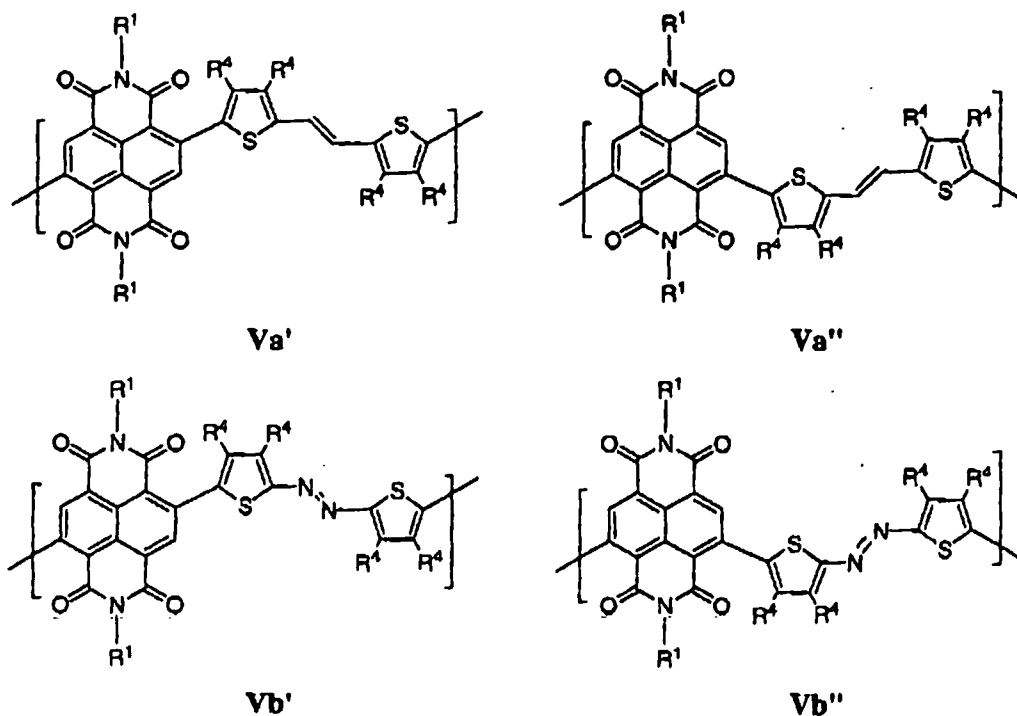
在某些實施例中，本發明之教示之聚合物可包括式 IIc、IIId、IIe 及 IIIf 之一或多個重複單元：



其中 R^4 、 R^5 、 R^6 及 R^7 如本文中所定義。

本發明之教示之聚合物的其他實例可包括式 IIIa'、IIIa''、Va'、Va''、Vb'、Vb''、Vc' 及 Vc'' 之一或多個重複單元：

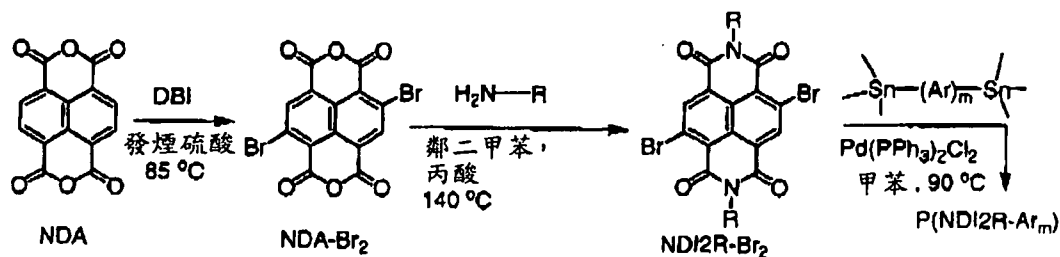




其中 R¹ 及 R⁴ 如本文中所定義。

本發明之聚合物之某些實施例可根據以下流程 1 中所概述之程序製備：

流程 1

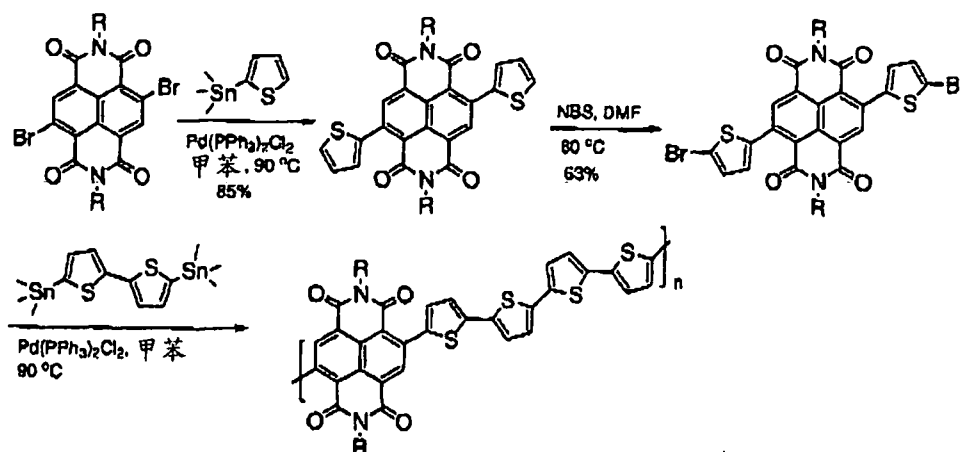


參看流程 1，本發明之聚合物之某些實施例可經由金屬催化之 Stille 聚合反應合成。特定而言，可使 1,4,5,8-萘四甲酸二酐 (NDA) 與二溴異三聚氰酸反應以提供二溴萘-1,4,5,8-雙(二甲醯亞胺)(NDI-Br₂)。可藉由使 NDI-Br₂ 與適當胺 (R-NH₂) 反應以提供 (例如) N,N'-二烷基萘-1,4,5,8-雙(二甲醯亞胺)(NDI2R-Br₂) 來實現醯亞胺官能化。在諸如二氯-雙(三苯基膦)鈀 (II) (Pd(PPh₃)₂Cl₂) 之金屬催化劑存在

下，NDI2R-Br₂與適當有機錫化合物之聚合反應形成所要聚合物。

以下流程2展示製備本發明之聚合物之某些實施例的替代合成。

流程2



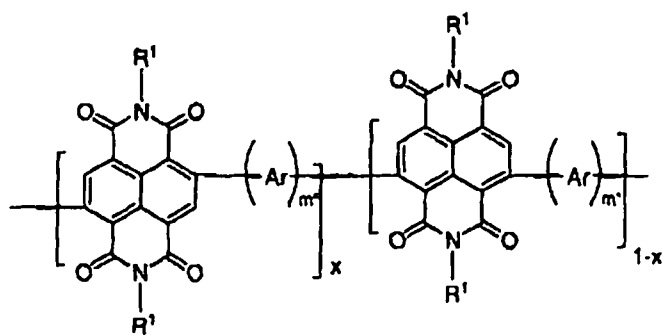
本發明之教示之其他聚合物可根據類似於流程1及2中所述之彼等程序的程序來製備。或者，本發明之聚合物可藉由使用標準合成方法及熟習此項技術者已知的程序，由市售初始物質、文獻中已知之化合物或經由其他容易製備之中間物來製備。用於製備有機分子之標準合成方法及程序及官能基轉換及操控法可易於獲自有關科學文獻或此領域內之標準教科書。應瞭解，在給定典型或較佳製程條件（亦即反應溫度、時間、反應物之莫耳比、溶劑、壓力等）的情況下，除非另有說明，否則亦可使用其他製程條件。最佳反應條件可隨所用特定反應物或溶劑而變，但該等條件可由熟習此項技術者依據常規優化程序來判定。熟習有機合成技術者將瞭解，出於優化本文中所述之聚合物形成

之目的，可改變所提供之合成步驟之性質及次序。

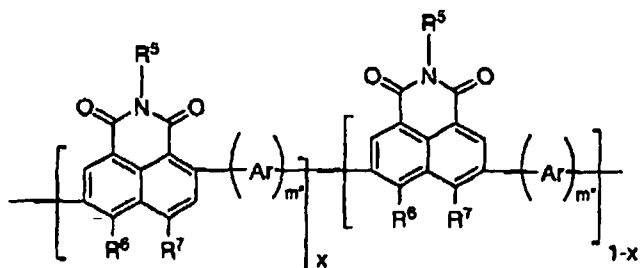
本文中所述之製程可根據此項技術中已知的任何適當方法來監測。舉例而言，產物形成可藉由光譜法(諸如核磁共振光譜法(NMR，例如 ^1H 或 ^{13}C)、紅外光譜法(IR)、分光光度法(例如紫外光-可見光)、質譜法(MS))或藉由層析法(諸如高壓液相層析法(HPLC)、氣相層析法(GC)、凝膠滲透層析法(GPC)或薄層層析法(TLC))監測。

本文中所述之反應或製程可於熟習有機合成技術者容易選擇的適當溶劑中進行。適當溶劑在反應所進行的溫度(亦即，在溶劑冷凍溫度至溶劑沸騰溫度範圍內的溫度)下與反應物、中間物及/或產物通常無實質性反應。給定反應可於一種溶劑或一種以上溶劑之混合物中進行。視特定反應步驟而定，可選擇用於特定反應步驟之適當溶劑。

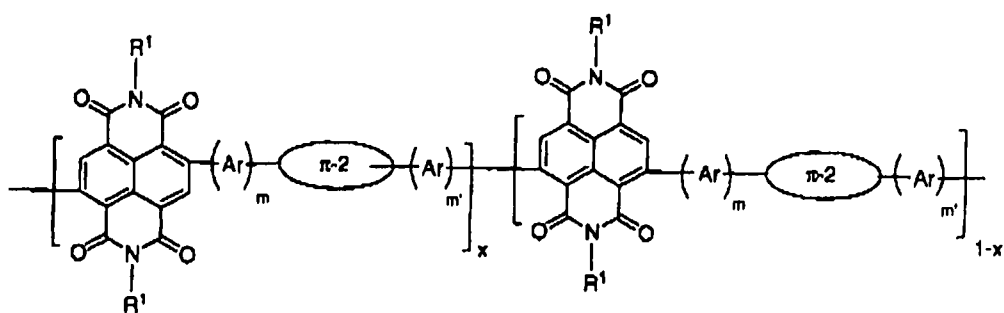
不希望受任何特定理論束縛，咸信具有區位規則型聚合主鏈的本發明之教示之聚合物可得到更高分子量、更強 π 共軛結構及因此更佳之電荷傳輸效率。因此，在本發明之聚合物製備中，本發明之教示可包括將特定平均分子量溶離份分離及/或將NDIR- Br_2 (及相應的二溴萘二甲醯亞胺)以經富集之2,6-非對映異構體或純2,6-非對映異構體之形式富集及/或分離。由於自異構體混合物中分離2,6-二溴萘-1,4,5,8-雙(二甲醯亞胺)可容易且有效地執行，因此本發明之聚合物包括具有式I'、II'、III'、IV'、V'、VI'、VII'、VIII'、IX'、X'、XI'、XII'、XIII'、XIV'、XV'或XVI'之彼等物：



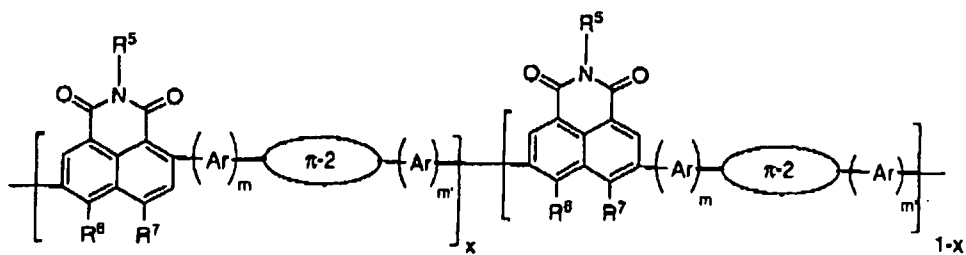
I'



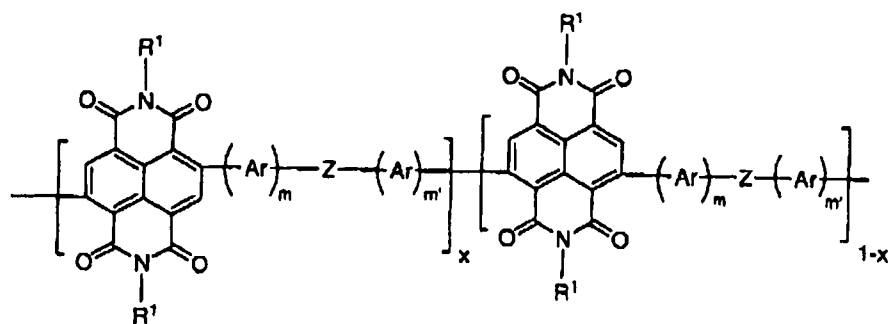
II'



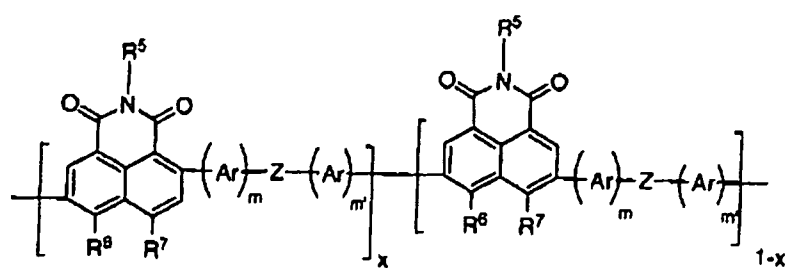
III'



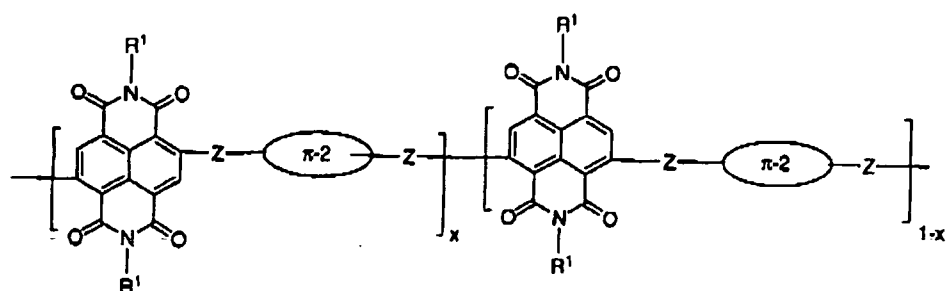
IV'



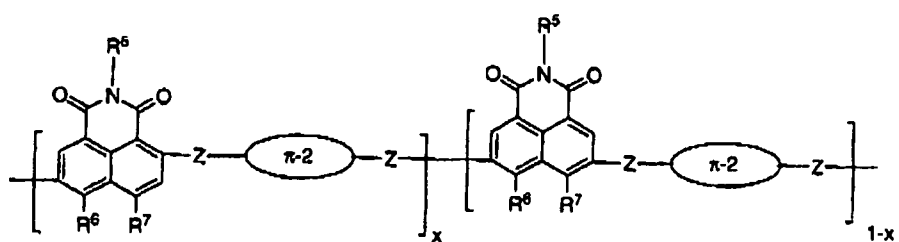
V'



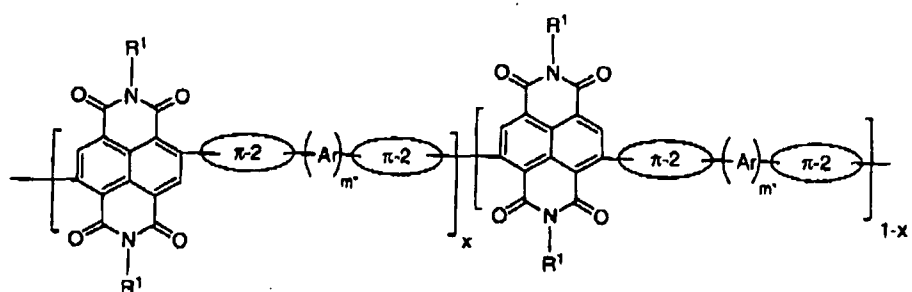
VI'



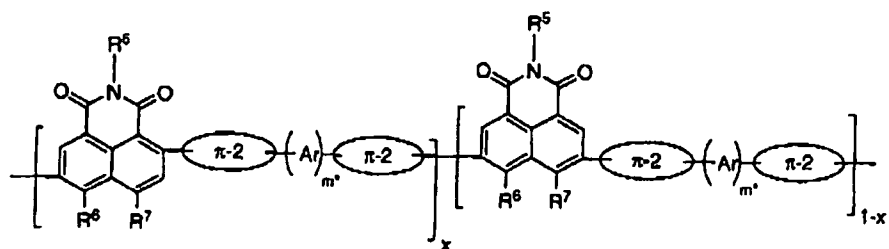
VII'



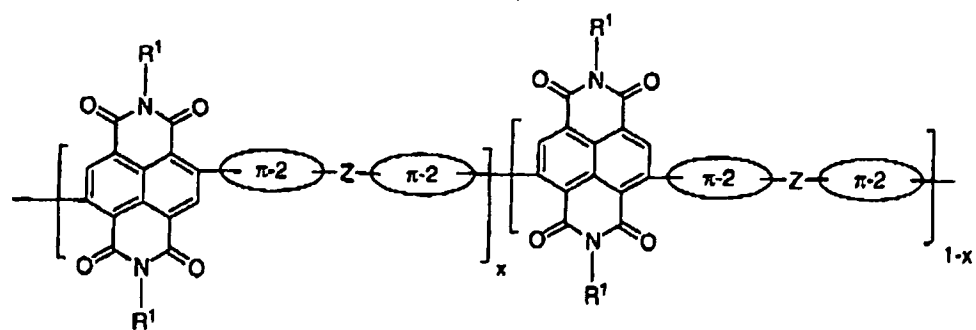
VIII'



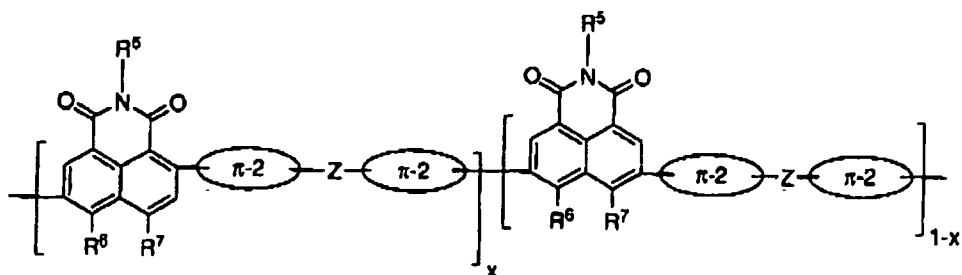
IX'



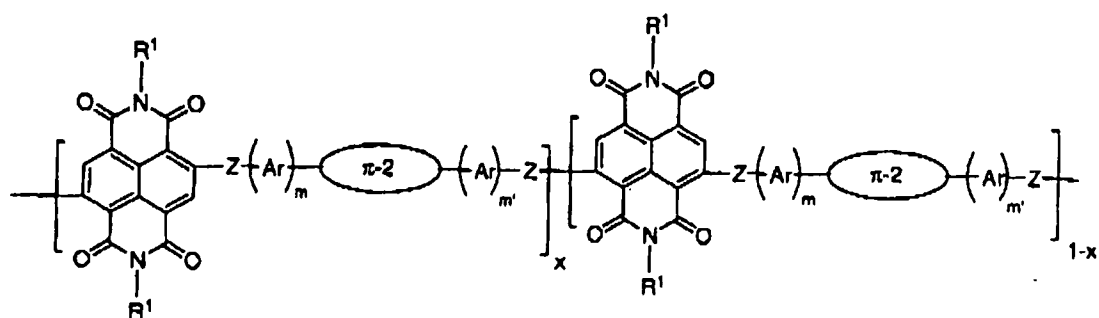
X'



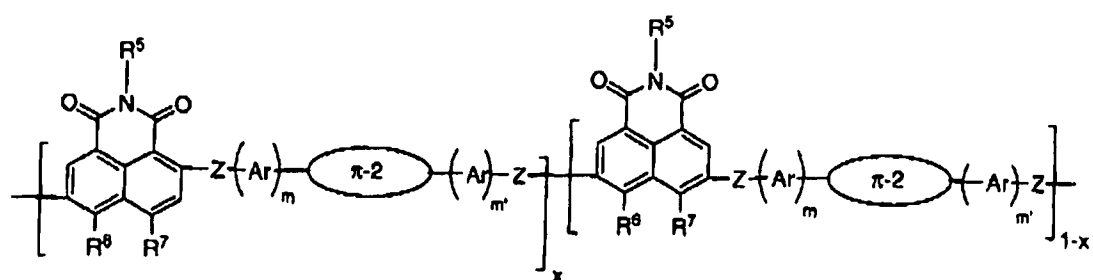
XI'



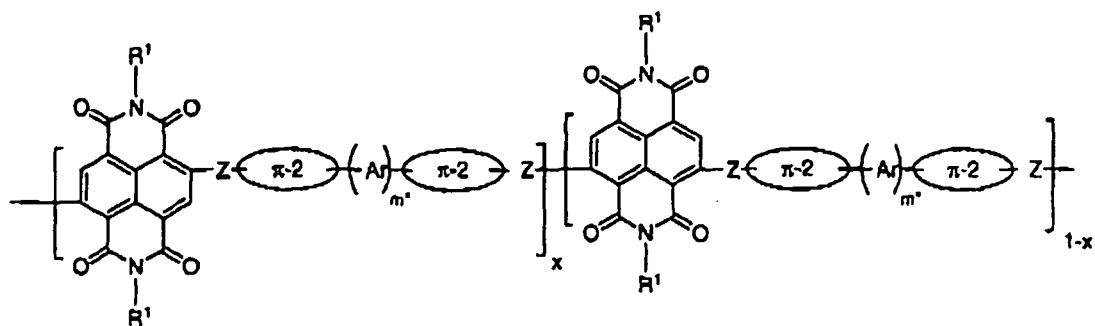
XII'



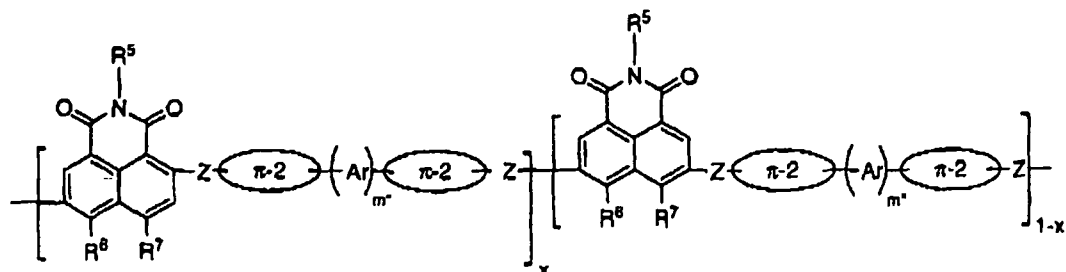
XIII'



XIV'



XV'



XVI'

其中 x 為實數且 $0.5 < x \leq 1$ ，且 R^1 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 $\pi-2$ 、 Ar 、 Z 、 m 、 m' 及 m'' 如本文中所定義。在不同實施例中， x 為至少約 0.6，例如大於約 0.75、大於約 0.80、大於約 0.85、大於約 0.90 或大於約 0.95。

本文中所揭示之某些實施例在環境條件下可具有穩定性 ("環境穩定性") 且可溶於一般溶劑中。如本文中所使用，當聚合物在環境條件 (例如空氣、環境溫度及濕度) 下暴露一段時間，聚合物之載流子遷移率或還原電位維持在其初始量測值左右時，在電學上可認為該聚合物 "具有環境穩定性" 或 "在環境條件下穩定"。舉例而言，若本發明之教示之聚合物在環境條件 (包括空氣、濕度及溫度) 下暴露 3 天、5 天或 10 天期限後，其載流子遷移率或還原電位之變化幅度不超過其初始值之 20% 或 10%，則該聚合物可描述為具有環境穩定性。此外，若在環境條件 (包括空氣、濕

度及溫度)下暴露3天、5天或10天期限後，相應膜之吸光率之變化幅度不超過其初始值之20%(較佳不超過10%)，則可認為該聚合物具有環境穩定性。

不希望受任何特定理論束縛，咸信若需要n-通道傳輸，則藉由 M_1 與強電子空乏之 M_2 重複單元共聚合所產生之強電子空乏電子結構連同本發明之聚合物之區位規則型高度 π -共軛聚合主鏈一起使得本發明之聚合物成為具有環境穩定性的n-通道半導體材料，而不需用強吸電子官能基進行額外的 π -核心官能化(亦即，萘部分之核心取代)。若需要高的吸光率(消光係數)，則應使本發明之聚合物具備高度 π -共軛之聚合主鏈且使 M_1 單元與推電子 M_2 共聚單體共聚合以能夠產生推挽式結構。若需要雙極性聚合物，例如在發光電晶體應用中，則本發明之聚合物可具有包含 M_1 與電子中性或推電子(富電子) M_2 單元之共聚物的高度 π -共軛聚合主鏈。

基於本發明之聚合物的OTFT在環境條件下可具有長期的可操作性及持續的高效能。舉例而言，基於本發明之聚合物之某些實施例的OTFT可在高度潮濕環境下維持令人滿意之裝置效能。在寬的退火溫度範圍內，本發明之聚合物之某些實施例亦可具有優良的熱穩定性。光電裝置可長期維持令人滿意之功率轉換效率。

如本文中所使用，若1 mL溶劑中可溶解至少0.1 mg化合物，則可認為該化合物可溶於溶劑中。一般有機溶劑之實例包括石油醚；乙腈；芳族烴，諸如苯、甲苯、二甲苯及

均三甲苯；酮類，諸如丙酮及甲基乙基酮；醚類，諸如四氫呋喃、二噁烷、雙(2-甲氧基乙基)醚、乙醚、二異丙醚及第三丁基甲基醚；醇類，諸如甲醇、乙醇、丁醇及異丙醇；脂族烴，諸如己烷；酯類，諸如乙酸甲酯、乙酸乙酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、乙酸異丙酯及乙酸丁酯；鹽胺類，諸如二甲基甲鹽胺及二甲基乙鹽胺；亞砷類，諸如二甲亞砷；鹵化脂族烴及鹵化芳族烴，諸如二氯甲烷、氯仿、氯乙烯、氯苯、二氯苯及三氯苯；及環烴溶劑，諸如環戊酮、環己酮及2-甲基吡咯啉酮。如下文實例中所論證，本發明之聚合物在習知有機溶劑(諸如二甲苯、二氯苯(DCB)及其他氯化烴(CHC))中可具有高達60 g/L之室溫溶解度。

本發明之聚合物鑒於其在一般溶劑中之高溶解度而可使用除其他更昂貴方法(諸如氣相沈積法)外之溶液加工技術製造成各種製品。各種溶液加工技術已用於有機電子裝置。常見溶液加工技術包括例如旋塗、滴鑄、帶鑄、浸塗、刮塗或噴塗。溶液加工技術之另一實例為印刷。如本文中所使用，"印刷"包括非接觸法(諸如噴墨、微分散法及其類似方法)及接觸法(諸如絲網印刷、凹版印刷、平版印刷、彈性凸版印刷、微影印刷、移印、微接觸印刷及其類似方法)。舉例而言，很多印刷電子技術集中於噴墨印刷，主要係由於此技術可對特徵位置及多層對準提供更大控制。噴墨印刷好處在於無需預成型母板(與接觸印刷技術相比)及對噴墨之數位控制，藉此提供按需滴墨印刷。

然而，接觸印刷技術優勢在於非常適用於極快速卷軸式加工。注意，不同印刷技術需要實質不同的墨水流變性質(範圍為：彈性凸版印刷中所用之極黏稠調配物至不太黏稠之凹版印刷墨水至適用於噴墨印刷之稀得多之溶液)。因此，始終無法推斷在旋塗裝置中起良好作用從而可溶液加工的聚合物必定可印刷。

因此，本發明之聚合物之一意外性質包括如下文實例中所論證之其加工通用性。包括本發明之聚合物的調配物經證明可經由不同類型的印刷技術(包括凹版印刷、彈性凸版印刷及噴墨印刷)印刷，得到平滑且均一的膜，該等膜容許例如在其上形成無針孔之介電膜且從而容許全印刷裝置之製造。

本發明之教示之聚合物可用於製備半導體材料(例如組合物及複合物)，其又可用於製造各種製品、結構及裝置。在一些實施例中，合併一或多種本發明之教示之聚合物的半導體材料可具有n-型半導體活性、雙極性活性、吸光性及/或發光性。

本發明之教示因此進一步提供製備半導體材料之方法。該等方法可包括：製備包括一或多種溶於或分散於液體介質(諸如溶劑或溶劑混合物)中之如本文中所揭示之聚合物的組合物；將該組合物沈積於一基板上以提供半導體材料前驅物；及加工(例如加熱)該半導體前驅物以提供包括如本文中所揭示之聚合物的半導體材料(例如薄膜半導體)。在不同實施例中，液體介質可為有機溶劑、諸如水之無機

溶劑、或其組合。在一些實施例中，組合物可進一步包括一或多種獨立選自以下各者之添加劑：黏度調節劑、清潔劑、分散劑、黏合劑、相容劑、固化劑、引發劑、保濕劑、消泡劑、濕潤劑、pH值調節劑、殺生物劑及抑菌劑。舉例而言，界面活性劑及/或聚合物(例如聚苯乙烯、聚乙烯、聚 α -甲基苯乙烯、聚異丁烯、聚丙烯、聚甲基丙烯酸甲酯及其類似物)可作為分散劑、黏合劑、相容劑及/或消泡劑包括在內。在一些實施例中，沈積步驟可藉由印刷技術執行，印刷技術包括噴墨印刷及各種接觸印刷技術(例如絲網印刷、凹版印刷、平版印刷、移印、微影印刷、彈性凸版印刷及微接觸印刷)。在其他實施例中，沈積步驟可藉由旋塗、滴鑄、帶鑄、浸塗、刮塗或噴塗法執行。

使用本文中所揭示之聚合物的各種製品及其製造方法屬於本發明之教示之範疇內，該等製品包括電子裝置、光學裝置及光電子裝置，諸如薄膜半導體、場效電晶體(例如薄膜電晶體)、光電裝置、光偵測器、有機發光裝置(諸如有機發光二極體(OLED)及有機發光電晶體(OLET))、互補金屬氧化物半導體(CMOS)、互補反相器、二極體、電容器、感測器、D正反器、整流器及環形振盪器。本發明之聚合物可在該等裝置之製造及/或使用中提供加工及操作優勢。

舉例而言，諸如本文中所述之各種裝置的製品可包括複合物，該複合物具有本發明之教示的半導體材料及基板組分及/或介電組分。基板組分可選自摻雜矽、氧化銦錫

(ITO)、鍍有 ITO 之玻璃、鍍有 ITO 之聚醯亞胺或其他塑膠、單獨或鍍於聚合物或其他基板上之鋁或其他金屬、摻雜聚噻吩及其類似物。介電組分可由以下材料製備：無機介電材料，諸如各種氧化物(例如 SiO_2 、 Al_2O_3 、 HfO_2)；有機介電材料，諸如各種聚合材料(例如聚碳酸酯、聚酯、聚苯乙烯、聚鹵乙烯、聚丙烯酸酯)；及自組合超晶格/自組合奈米介電(SAS/SAND)材料(例如，如 Yoon, M-H. 等人，PNAS, 102 (13): 4678-4682 (2005)中所述之材料，該文獻之全部揭示內容以引用方式併入本文中)，以及混合型有機/無機介電材料(例如，美國專利申請案第 11/642,504 號中所述之材料，該案之全部揭示內容以引用方式併入本文中)。在一些實施例中，介電組分可包括如美國專利申請案第 11/315,076 號、第 60/816,952 號及第 60/861,308 號中所述之交聯聚合物摻合物，該等各案之全部揭示內容以引用方式併入本文中。該複合物亦可包括一或多個電接點。用於源極、汲極及閘極的適當材料包括金屬(例如 Au、Al、Ni、Cu)、透明導電氧化物(例如 ITO、IZO、ZITO、GZO、GIO、GITO)及導電聚合物(例如聚(3,4-伸乙二氧基噻吩)聚(苯乙烯磺酸酯)(PEDOT:PSS)、聚苯胺(PANI)、聚吡咯(PPy))。本文中所述之一或多種複合物可包括於各種有機電子裝置、光學裝置及光電子裝置內，該等裝置係諸如有機薄膜電晶體(OTFT)(尤其有機場效電晶體(OFET))及感測器、電容器、單極電路、互補電路(例如反相電路)及其類似物。

因此，本發明之教示之一態樣係關於製造合併本發明之教示之半導體材料的有機場效電晶體之方法。本發明之教示之半導體材料可用於製造各種類型的有機場效電晶體，包括頂閘極頂接觸式電容器結構、頂閘極底接觸式電容器結構、底閘極頂接觸式電容器結構及底閘極底接觸式電容器結構。

圖7說明四種常見類型的OFET結構：(左頂圖)底閘極頂接觸式結構；(右頂圖)底閘極底接觸式結構；(左底圖)頂閘極底接觸式結構；及(右底圖)頂閘極頂接觸式結構。如圖7中所示，OFET可包括介電層(例如以8、8'、8"及8'''所示)、半導體層(例如以6、6'、6"及6'''所示)、閘極接點(例如以10、10'、10"及10'''所示)、基板(例如以12、12'、12"及12'''所示)及源極及汲極接點(例如以2、2'、2"、2'''、4、4'、4"及4'''所示)。

在某些實施例中，可使用 SiO_2 作為介電質、以頂接觸式幾何構型、用本發明之聚合物在摻矽基板上製造OTFT裝置。在特定實施例中，合併至少一種本發明之教示之聚合物的活性半導體層可在室溫下或在高溫下沈積。在其他實施例中，合併至少一種本發明之教示之聚合物的活性半導體層可藉由如本文中所述之旋塗或印刷法來塗覆。對於頂接觸式裝置而言，金屬接點可使用蔽蔭遮罩於膜頂部圖案化。

在某些實施例中，可使用聚合物作為介電質、以頂閘極底接觸式幾何構型、用本發明之聚合物在塑膠箔上製造

OTFT裝置。在特定實施例中，合併至少一種本發明之教示之聚合物的活性半導體層可在室溫下或在高溫下沈積。在其他實施例中，合併至少一種本發明之教示之聚合物的活性半導體層可藉由如本文中所述之旋塗或印刷法塗覆。閘極及源極/汲極接點可由Au、其他金屬或導電聚合物製成且藉由氣相沈積及/或印刷法沈積。

如下文實例中所論證，由本發明之聚合物所製造的裝置展示意外的理想性質組合。除上述加工優勢外，基於本發明之聚合物的OTFT在環境條件下展示高達約 $0.85 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 之電子遷移率及 $I_{\text{on}}:I_{\text{off}} > 10^6$ 。據本發明人所知，迄今為止尚無任何n-通道聚合半導體材料可達成該等特徵，尤其該等特徵之組合。

使用本發明之教示之聚合物的其他製品為光電電池或太陽能電池。本發明之教示之聚合物可具有寬範圍的吸光率及/或協調的氧化還原性質及體載流子遷移率，從而使其適於該等應用。因此，視光電設計中 M_2 單元之性質而定，本文中所述之聚合物可用作受體(n-型)半導體或供體(p-型)半導體，該半導體分別包括形成p-n接面之鄰接p-型或n-型半導體材料。聚合物可呈薄膜半導體形式，該薄膜半導體可沈積於基板上以形成複合物。將本發明之教示之聚合物利用於該等裝置中屬於熟習此項技術者之知識範圍。

因此，本發明之教示之另一態樣係關於製造合併一或多種本發明之教示之半導體材料之有機發光電晶體、有機發光二極體(OLED)或有機光電裝置的方法。圖17說明可合

併一或多種本發明之教示之聚合物作為供體及/或受體材料的體異質接面有機光電裝置(亦稱太陽能電池)之代表性結構。如圖所示，代表性太陽能電池通常包括基板20(例如玻璃)、陽極22(例如ITO)、陰極26(例如鋁或鈣)及介於該陽極與該陰極之間、可合併一或多種本發明之教示之聚合物作為電子供體(p-通道)及/或電子受體(n-通道)材料的活性層24。圖18說明可合併一或多種本發明之教示之聚合物作為電子傳輸材料及/或發射材料及/或電洞傳輸材料的OLED之代表性結構。如圖所示，OLED通常包括基板30(未圖示)、透明陽極32(例如ITO)、陰極40(例如金屬)，及可合併一或多種本發明之教示之聚合物作為電洞傳輸材料(n-通道)(如圖示之層34)及/或發射材料(如圖示之層36)及/或電子傳輸(p-通道)材料(如圖示之層38)的一或多個有機層。

以下實例供進一步說明及便於瞭解本發明之教示且不希望以任何方式限制本發明。

除非另作說明，否則所有試劑均購自商業來源且不經進一步純化而使用。特定而言，用於介電質及半導體調配物之二噁烷、二氯苯(DCB)、氯仿(CHCl_3)及其他氯化烴(CHC)係購自Sigma Aldrich且經蒸餾後再使用。無水四氫呋喃(THF)係自Na/二苯甲酮中蒸餾而得。除非另有說明，否則使用習知Schlenk技術且在 N_2 下進行反應。化合物5,5'-雙(三甲基錫烷基)-2,2'-聯噻吩係根據以下文獻中所述之程序來製備：Goto等人，*Angew. Chem. Int. Ed*，第44卷：

4322 (2005)。

在有些情況下藉由 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR 及 / 或元素分析提供表徵數據。NMR 光譜記錄於 Inova 500 NMR 光譜儀 (^1H , 500 MHz) 上。藉由 Midwest microlab, LLC 執行元素分析。在室溫下於 THF 中，經由 Waters GPC 系統 (Waters Pump 510) 對照聚苯乙烯標準來測定聚合物分子量。

實例 1：聚合物合成

以下實例描述本發明之教示之某些聚合物及相關中間物的製備。

實例 1A：製備聚{N,N'-雙(2-乙基己基)-1,4,5,8-萘二醯亞胺-2,6-二基}-交替-5,5'-(2,2'-聯噻吩)}[P(NDI2EH-T2)]

製備 2,6-二溴萘-1,4,5,8-四甲酸二酐 (NDA-Br₂)。將 1,4,5,8-萘四甲酸二酐 (2.8 g, 10.3 mmol) 與發煙硫酸 (20% SO₃, 100 mL) 之混合物在 55°C 下攪拌 2 小時。經 40 分鐘向此混合物中添加二溴異三聚氰酸 (3.0 g, 10.5 mmol) 於發煙硫酸 (50 mL) 中之溶液。接著將所得混合物溫至 85°C 且在此溫度下維持 43 小時。冷卻至室溫後，將反應混合物傾於碎冰 (420 g) 上，用水 (400 mL) 稀釋，且接著在室溫下攪拌 1 小時。藉由離心收集所得沈澱物，將其用水及甲醇洗滌，藉由離心收集且最後在真空下乾燥，產生黃綠色固體 (3.6 g, 8.5 mmol, 產率 82.2%)。元素分析 (計算值 C, 39.47; H, 0.47; N, 0.00)：實驗值 C, 38.20; H, 0.79; N, 0.00。

製備 N,N'-雙(2-乙基己基)-2,6-二溴萘-1,4,5,8-雙(二甲醯亞胺)(NDI2EH-Br₂)。將 NDA-Br₂ (上述產物, 1.6 g, 3.9

mmol)、2-乙基己胺(1.4 mL, 8.5 mmol)、鄰二甲苯(6 mL)及丙酸(2 mL)之混合物在140°C下攪拌1小時。冷卻至室溫後, 將甲醇(10 mL)添加至反應混合物中且藉由過濾收集所得沈澱物, 將其用甲醇洗滌且真空乾燥, 產生紅色固體狀之粗產物(0.81 g)。使用氯仿:己烷(5:1, v/v)之混合物作為溶離劑, 藉由矽膠管柱層析法進行進一步純化, 得到淺黃色固體產物(0.61 g, 0.94 mmol, 產率24.4%)。

^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): δ 9.01 (s, 2H), 4.10-4.25 (m, 4H), 19.4-1.97 (m, 2H), 1.20-1.40 (m, 16H), 0.87-1.03 (m, 12H)。 ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz): δ 161.4, 161.2, 139.4, 128.6, 127.9, 125.5, 124.3, 45.3, 38.0, 30.8, 28.7, 24.2, 23.3, 14.3, 10.8。

製備共聚物 P(NDI2EH-T2)。在氬氣下, 在90°C下, 將NDI2EH-Br₂(上述產物, 98 mg, 0.15 mmol)、5,5'-雙(三甲基錫烷基)-2,2'-聯噻吩(74 mg, 0.15 mmol)及Pd(PPh₃)₂Cl₂(3.5 mg, 0.005 mmol)於無水甲苯(5 mL)中之混合物攪拌4天。接著將溴苯(0.3 mL)添加至反應物中且將所得混合物再攪拌12小時。冷卻至室溫後, 添加氟化鉀(1.2 g)於水(2.5 mL)中之溶液。將此混合物在室溫下攪拌2小時且藉由過濾收集沈澱物。用少量氯仿處理固體, 添加甲醇且藉由過濾收集固體。使用氯仿及丙酮重複此程序, 產生深藍色固體粗產物。藉由丙酮進行索格利特萃取(S Soxhlet extraction) 24小時將此粗產物純化(80 mg, 產率80.7%)。

^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): δ 8.82 (br, 2H), 7.35 (br,

4H), 4.15 (br, 4H), 1.97 (br, 2H), 1.18-1.70 (m, br, 1.6H), 0.80-1.12 (m, br, 12H)。元素分析(計算值 C, 69.91; H, 6.18; N, 4.29): 實驗值 C, 69.63; H, 5.66; N, 3.71。

實例 1B: 製備聚{*N,N'*-雙(2-乙基己基)-1,4,5,8-萘二噻亞胺-2,6-二基}-交替-2,5-噻吩}[*P*(NDI2EH-T1)]

製備共聚物 *P*(NDI2EH-T1)。在氫氣下，在 90°C 下，將 NDI2EH-Br₂(實例 1A, 84 mg, 0.13 mmol)、2,5-雙(三甲基錫烷基)噻吩(53 mg, 0.13 mmol)及 Pd(PPh₃)₂Cl₂(3.0 mg, 0.004 mmol)於無水甲苯(5 mL)中之混合物攪拌 4 天。接著添加溴苯(0.3 mL)且將所得混合物在 90°C 下再攪拌 12 小時。冷卻至室溫後，添加氟化鉀(1.2 g)於水(2.5 mL)中之溶液。將此混合物在室溫下攪拌 2 小時且藉由過濾收集沈澱物。用少量氯仿處理固體，添加甲醇且藉由過濾收集所得固體。使用氯仿及丙酮重複此程序，產生深藍色固體粗產物(20.0 mg, 產率 20.7%)。元素分析(計算值 C, 71.55; H, 6.71; N, 4.91); 實驗值 C, 71.59; H, 6.00; N, 4.56。

實例 1C: 製備聚{[*N,N'*-雙(2-辛基十二烷基)-1,4,5,8-萘二噻亞胺-2,6-二基]-交替-5,5'-(2,2'-聯噻吩)}[*P*(NDI2OD-T2)]

製備 1-碘基-2-辛基十二烷。在 0°C 下，將碘(12.25 g, 48.3 mmol)添加至 2-辛基-1-十二醇(12.42 g, 41.6 mmol)、三苯膦(13.17 g, 50.2 mmol)及咪唑(3.42 g, 50.2 mmol)於 80 毫升二氯甲烷中之溶液中。攪拌 30 分鐘後，經 4 小時將反應混合物溫至室溫，之後添加 12 mL 飽和 Na₂SO₃(水溶

液)。將有機物藉由蒸發濃縮且將混合物溶解於500 mL戊烷中，用200 mL水洗滌三次且用150 mL鹽水洗滌一次。接著使混合物通過3 cm矽膠塞且經 Na_2SO_4 乾燥。將有機物藉由蒸發濃縮以產生無色油狀物(15.78 g，產率92.9%)。

^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): δ : 2.60 (d, $J = 5.0$ Hz, 2H), 2.00 (t, $J = 5.0$ Hz, 1H), 1.30-1.20 (b, 32H), 0.89 (t, $J = 7.5$ Hz, 6H); MS (EI): m/z (%) 408.23 (100) [M^+]。元素分析(計算值C, 58.81; H, 10.12): 實驗值C, 58.70; H, 9.97。

製備2-辛基十二烷胺。將1-碘基-2-辛基十二烷(5.90 g, 14.5 mmol)及酞醯亞胺鉀(2.94 g, 15.9 mmol)溶於25 mL DMF中且在25°C下劇烈攪拌72小時。將反應混合物傾入200 mL戊烷中且用100 mL水洗滌四次。接著使混合物通過3 cm矽膠塞且濃縮以產生無色油狀物。接著將油狀物溶於150 mL乙醇中，且添加4 mL水合肼，產生混合物，回流隔夜。藉由過濾收集所得沈澱物，將其溶於100 mL水中，且藉由添加6 M NaOH(水溶液)使溶液呈鹼性。將所得混合物溶於200 mL戊烷中，用100 mL水洗滌四次，用70 mL鹽水洗滌一次，經 MgSO_4 乾燥且濃縮以產生無色油狀物(3.08 g, 72%產率)。

^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): δ : 2.60 (d, $J = 5.0$ Hz, 2H), 2.00 (t, $J = 5.0$ Hz, 1H), 1.30-1.20 (b, 32H), 0.89 (t, $J = 7.5$ Hz, 6H); MS (EI): m/z (%) 297.34 (100) [M^+]。元素分析(計算值C, 80.73; H, 14.57): 實驗值C, 80.78; H, 14.52。

製備N,N'-雙(2-辛基十二烷基)-2,6-二溴萘-1,4,5,8-雙(二

甲醯亞胺)(NDI2OD-Br₂)。將NDA-Br₂(實例1A, 2.34 g, 5.49 mmol)、2-辛基十二烷胺(4.10 g, 13.78 mmol)、鄰二甲苯(18 mL)及丙酸(6 mL)之混合物在140°C下攪拌1小時。冷卻至室溫後, 將大部分溶劑真空移除, 且以氯仿:己烷(1:1, v/v)之混合物作為溶離劑、藉由矽膠管柱層析法純化殘餘物, 得到微黃色固體產物(1.98 g, 2.01 mmol, 產率36.7%)。

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ: 8.95 (s, 2H), 4.12 (d, J = 7.5 Hz, 4H), 1.97 (m, 2H), 1.20-1.40 (m, 64H), 0.84-0.89 (m, 12H)。 ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz): δ: 161.3, 161.1, 139.3, 128.5, 127.8, 125.4, 124.2, 45.6, 36.6, 32.1, 32.0, 31.7, 30.2, 29.9, 29.8, 29.7, 29.6, 29.5, 26.5, 22.9, 22.8, 14.3。元素分析(計算值C, 65.84; H, 8.60; N, 2.84): 實驗值C, 65.68; H, 8.60; N, 2.89。

製備共聚物P(NDI2OD-T2)。在氫氣下, 在90°C下, 將NDI2OD-Br₂(95 mg, 0.096 mmol)、5,5'-雙(三甲基錫烷基)-2,2'-聯噻吩(48 mg, 0.096 mmol)及Pd(PPh₃)₂Cl₂(3.5 mg, 0.005 mmol)於無水甲苯(5 mL)中之混合物攪拌4天。接著添加溴苯(0.2 mL)且將反應混合物在90°C下再維持12小時。冷卻至室溫後, 添加氟化鉀(1 g)於水(2 mL)中之溶液。將此混合物在室溫下攪拌2小時後, 再將其用氯仿(60 mL×2)萃取。將有機層組合, 用水(50 mL×2)洗滌, 經無水硫酸鈉乾燥且用旋轉蒸發器濃縮。用少量氯仿處理殘餘物且依序沈澱於甲醇及丙酮中。藉由用丙酮進行索格利特萃

取48小時將所得藍色固體產物純化。將剩餘固體殘餘物再溶解於氯仿(50 mL)中且將所得混合物加熱至沸騰。冷卻至室溫後，將氯仿溶液經由5 μm 過濾器過濾，且將濾液緩慢添加至甲醇(50 mL)中。藉由過濾收集沈澱物，將其用甲醇洗滌且真空乾燥，得到深藍色固體產物(88.0 mg，產率92.1%)。

^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): δ : 8.53-8.84 (m, br, 2H), 7.20-7.48 (br, 4H), 4.13 (s, br, 2H), 2.00 (s, br, 4H), 1.05-1.30 (s, br, 64H), 0.87 (s, br, 12H)。GPC: $M_n = 47.8$ K Da, $M_w = 264.4$ K Da, PDI = 5.53。元素分析(計算值C, 75.26; H, 8.96; N, 2.83, Br, 0.00): 實驗值C, 75.22; H, 9.01; N, 2.77, Br, 0.00。圖6展示P(NDI2OD-T2)之代表性GPC層析譜。

實例1D：製備聚{[N,N'-雙(1-甲基己基)-1,4,5,8-萘二醯亞胺-2,6-二基]-交替-5,5'-(2,2'-聯噻吩)} [P(NDI1MH-T2)]

製備N,N'-雙(1-甲基己基)-2,6-二溴萘-1,4,5,8-雙(二甲醯亞胺)(NDI1MH-Br₂)。在氫氣下，在140°C下，將NDA-Br₂(實例1A，2.42 g，5.68 mmol)、1-甲基己胺(2.5 mL，16.55 mmol)、丙酸(12 mL)及鄰二甲苯(36 mL)攪拌17小時。冷卻至室溫後，將溶劑真空移除且使用CHCl₃:己烷(1:1，v/v)之混合物作為溶離劑，使殘餘物經受矽膠管柱層析，產生微黃色固體產物(0.24 g，0.39 mmol，產率6.9%)。

^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): δ 8.96 (s, 2H), 5.24 (m, 2H),

2.13 (m, 2H), 1.94 (m, 2H), 1.56 (d, $J = 7.0$ Hz, 6H), 1.10-1.40 (m, 12H), 0.81-0.86 (t, $J = 7.0$ Hz, 6H)。 ^{13}C NMR(CDCl_3 , 125 MHz): δ : 161.3, 161.3, 139.3, 128.3, 127.8, 125.7, 124.5, 51.5, 33.5, 31.8, 26.9, 22.7, 18.3, 14.2。

製備共聚物 P(NDI1MH-T2)。在氫氣下，在 90°C 下，將 NDI1MH- Br_2 (上述產物，151 mg, 0.24 mmol)、5,5'-雙(三甲基錫烷基)-2,2'-聯噻吩 (120 mg, 0.24 mmol) 及 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (6.5 mg, 0.009 mmol) 於無水甲苯 (12 mL) 中之混合物攪拌 24 小時。接著添加溴苯 (0.2 mL) 且將反應混合物在 90°C 下再維持 12 小時。冷卻至室溫後，將反應混合物緩慢添加至甲醇 (50 mL) 中且將所得混合物在室溫下攪拌 10 分鐘。藉由過濾收集沈澱物且用甲醇洗滌。接著用氯仿 (30 mL) 處理經分離之固體且將其超音處理 5 分鐘。添加氟化鉀 (4 g) 於水 (8 mL) 中之溶液，且將此混合物在室溫下劇烈攪拌 1 小時。接著將混合物用氯仿 (100 mL) 稀釋且用水 (100 mL $\times$ 2) 洗滌。將有機層用旋轉蒸發器濃縮。用氯仿 (30 mL) 處理殘餘物，接著將其超音處理 5 分鐘。將此混合物於甲醇 (150 mL) 中沈澱，產生深藍色沈澱物，將其藉由過濾收集，用甲醇洗滌，且真空乾燥 (143 mg, 產率 94%)。進一步純化包括用丙酮進行索格利特萃取且接著於甲醇中再次沈澱。

^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): δ 8.70-8.82 (br, 2H), 7.05-7.73 (m, br, 3H), 6.64 (br, 1H), 5.15-5.50 (m, br, 2H), 0.71-

2.43 (m, br, 28H)。

實例 1E：製備聚{[N,N'-雙(2-辛基十二烷基)-1,4,5,8-萘二
 噻亞胺-2,6-二基]-交替-5,5'''-(四聯噻吩)} [P(NDI2OD-
 T4)]

製備 N,N'-雙(2-辛基十二烷基)-2,6-雙(2-噻吩基)萘-
 1,4,5,8-雙(二甲噻亞胺)(NDI2OD-T1)。在氫氣下，在 90°C
 下，將 NDI2OD-Br₂(實例 1A，280.0 mg，0.28 mmol)、2-
 三甲基錫烷基噻吩(400.0 mg，1.62 mmol)、Pd(PPh₃)₂Cl₂
 (28.0 mg，0.04 mmol)於無水甲苯(20 mL)中之混合物攪拌
 22 小時。冷卻至室溫後，將反應混合物用氯仿(100 mL)稀
 釋，且將所得混合物用水(80 mL×2)洗滌，經無水硫酸鈉
 (Na₂SO₄)乾燥且用旋轉蒸發器濃縮。用氯仿:己烷(3:2，
 v/v)之混合物作為溶離劑，使殘餘物經受矽膠管柱層析，
 產生橙色固體產物(240.0 mg，0.24 mmol，85.2%)。

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ: 8.77 (s, 2H), 7.57 (d, J =
 5.0 Hz, 2H), 7.31 (d, J = 3.5 Hz, 2H), 7.21 (m, 2H), 4.07 (d,
 J = 7.5 Hz, 4H), 1.95 (m, 2H), 1.18-40 (m, br, 64H), 0.84-
 0.88 (m, 12H); ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz): δ: 162.8, 162.6,
 141.1, 140.4, 136.8, 128.4, 128.2, 127.7, 127.6, 125.6,
 123.6, 45.0, 36.6, 32.1, 31.7, 30.3, 29.9, 29.8, 29.7, 29.6,
 29.5, 26.6, 22.9, 14.4, 14.3。

製備 N,N'-雙(2-辛基十二烷基)-2,6-雙(5-溴-2-噻吩基)萘-
 1,4,5,8-雙(二甲噻亞胺)(NDI2OD-BrT1)。在氫氣下，在
 80°C 下，將 NDI2OD-T1(200.0 mg，0.20 mmol)與 NBS

(125.0 mg, 0.70 mmol)於DMF(20 mL)中之混合物攪拌25小時。冷卻至室溫後，將反應混合物傾入水(1.00 mL)中，且用氯仿(100 mL)萃取所得混合物。將有機層分離，用水(100 mL×2)洗滌，經無水Na₂SO₄乾燥，且用旋轉蒸發器濃縮。用氯仿:己烷(2:3 v/v，逐漸至1:1)之混合物作為溶離劑，使殘餘物經受矽膠管柱層析，產生紅色固體產物(145.0 mg, 0.13 mmol, 62.5%)。

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ: 8.73 (s, 2H), 7.15 (d, J = 4.0 Hz, 2H), 7.09 (d, J = 4.0, 2H), 4.08 (d, J = 7.5 Hz, 4H), 1.93-1.98 (m, 2H), 1.20-1.40 (br, m, 64H), 0.83-0.89 (m, 12H)。元素分析(計算值C, 64.79; H, 7.72; N, 2.44): 實驗值C, 64.50; H, 7.74; N, 2.49。

製備共聚物P(NDI2OD-T4)。在氫氣下，在90℃下，將NDI2OD-BrT1(92.1 mg, 0.08 mmol)、5,5'-雙(三甲基錫烷基)-2,2'-聯噻吩(39.4 mg, 0.08 mmol)及Pd(PPh₃)₂Cl₂(2.8 mg, 0.004 mmol)於無水甲苯(5 mL)中之混合物攪拌4天。接著添加溴苯(0.3 mL)且將所得混合物再攪拌12小時。冷卻至室溫後，添加氟化鉀(1 g)於水(2 mL)中之溶液。將此混合物在室溫下攪拌且搖動1小時後，將其用氯仿(150 mL)稀釋。將所得混合物用水(100 mL×3)洗滌，經無水Na₂SO₄乾燥，且用旋轉蒸發器濃縮。將殘餘物用氯仿(30 mL)處理且沈澱於甲醇(50 mL)中。使用氯仿及丙酮重複此程序，產生深藍色固體粗產物。藉由用丙酮進行索格利特萃取48小時來純化此粗產物。將經分離之固體溶於氯仿

(50 mL)中且接著加熱至沸騰。冷卻至室溫後，使氯仿溶液通過針筒過濾器(5 μ m)且使濾液沈澱於甲醇(50 mL)中。藉由過濾收集沈澱物，將其用甲醇洗滌，且真空乾燥，產生深藍色固體(87.0 mg, 94.1%)。

^1H NMR ($\text{CDCl}_2\text{CDCl}_2$, 500 MHz): δ : 8.70-8.81 (m, br, 2H), 7.10-7.40 (m, br, 8H), 4.10 (br, 4H), 1.99 (s, br, 2H), 1.10-1.45 (m, br, 64H), 0.86 (m, br, 12H)。GPC: $M_n = 67.4$ K Da, $M_w = 170.3$ K Da, PDI = 2.5。元素分析(計算值 C, 72.87; H, 8.04; N, 2.43): 實驗值 C, 72.69; H, 8.06; N, 2.47。

實例 1F: 製備聚{[N,N'-雙(2-辛基十二烷基)-1,4,5,8-萘二醯亞胺-2,6-二基]-交替-5,5'-(2,2'-聯噻唑)}[P(NDI2OD-TZ2)]

製備共聚物 P(NDI2OD-TZ2)。在氬氣下，在 90°C 下，將 NDI2OD-Br₂(實例 1A, 235 mg, 0.239 mmol)、5,5'-雙(三甲基錫烷基)-2,2'-聯噻唑(118 mg, 0.239 mmol)及 Pd(PPh₃)₂Cl₂(7.0 mg, 0.010 mmol)於無水甲苯(12 mL)中之混合物攪拌 3 天。接著添加溴苯(0.3 mL)且將所得混合物再攪拌 12 小時。冷卻至室溫後，添加氟化鉀(2 g)於水(4 mL)中之溶液。將此混合物在室溫下攪拌且搖動 1 小時後，將其用氯仿(150 mL)稀釋。將所得混合物用水(100 mL×3)洗滌，經無水 Na₂SO₄ 乾燥，且用旋轉蒸發器濃縮。將殘餘物用氯仿(50 mL)處理且沈澱於甲醇(100 mL)中。使用氯仿及丙酮重複此程序，產生深紅色固體粗產物。藉由用丙酮進

行索格利特萃取72小時來純化此粗產物。將經分離之固體溶於氯仿(80 mL)中且接著加熱至沸騰。冷卻至室溫後，使此氯仿溶液通過針筒過濾器(5 μ m)且使濾液沈澱於甲醇(80 mL)中。藉由過濾收集沈澱物，將其用甲醇洗滌且真空乾燥，產生深紅色固體(222 mg, 93.7%)。

^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): δ : 7.71 (m, br, 2H), 7.54 (m, br, 2H), 4.20-4.25 (m, br, 4H), 1.69 (m, br, 2H), 1.15-1.50 (m, br, 64H), 0.80-0.95 (m, br, 12H)。元素分析(計算值 C, 72.68; H, 8.74; N, 5.65): 實驗值 C, 72.07; H, 8.61; N, 5.56。

實例1G: 製備聚{(N,N'-雙(2-辛基十二烷基)-1,4,5,8-萘二醯亞胺-2,6-二基]-交替-5,5-(4',7'-二-2-噻吩基-2',1',3'-苯并噻二唑)}[P(NDI2OD-TBT)]

製備共聚物 P(NDI2OD-TBT)(鈴木偶合反應(Suzuki Coupling Reaction))。在氬氣下，在100°C下，將N,N'-雙(2-辛基十二烷基)-2-雙(5'-溴-2'-噻吩基)萘-1,4,5,8-雙(二甲醯亞胺)(NDI2OD-BrT1)(實例1E, 85.0 mg, 0.074 mmol)、4,7-雙(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼戊烷-2-基)-2,1,3-苯并噻二唑(28.7 mg, 0.074 mmol)、碳酸鉀(81.0 mg, 0.586 mmol)及Pd(PPh₃)₄(1.8 mg, 0.002 mmol)於無水甲苯(4 mL)及DMF(2 mL)中之混合物攪拌3天。接著添加溴苯(0.3 mL)且將所得混合物再攪拌12小時。冷卻至室溫後，將反應混合物傾入甲醇(200 mL)中，且將所得混合物在室溫下攪拌15分鐘。藉由過濾收集沈澱物，將其用甲醇洗滌且真空乾

燥，產生深色固體產物(62.0 mg，74.6%)。

元素分析(計算值C, 72.68; H, 8.07; N, 4.99)：實驗值C, 72.41; H, 7.90; N, 5.00。

製備共聚物 **P(NDI2OD-TBT)**(Stille 偶合反應)。在氬氣下，在 90°C 下，將 NDI2OD-Br₂(實例 1A，84.3 mg，0.086 mmol)、5,5-雙(三甲基錫烷基)-4',7'-二-2-噻吩基)-2',1',3'-苯并噻二唑(53.6 mg，0.086 mmol)及 Pd(PPh₃)₂Cl₂(2.5 mg，0.004 mmol)於無水甲苯(6.5 mL)中之混合物攪拌 3 天。接著添加溴苯(0.3 mL)且將所得混合物再攪拌 12 小時。冷卻至室溫後，添加氟化鉀(1 g)於水(2 mL)中之溶液。將此混合物在室溫下攪拌且搖動 1 小時後，將其用氯仿(150 mL)稀釋。將所得混合物用水(100 mL×3)洗滌，經無水 Na₂SO₄ 乾燥，且用旋轉蒸發器濃縮。將殘餘物用氯仿(50 mL)處理且沈澱於甲醇(100 mL)中。使用氯仿及丙酮重複此程序，產生深色固體粗產物(58.0 mg，60.3%)。

實例 1H：製備聚{(N,N'-雙(2-辛基十二烷基)-1,4,5,8-萘二醯亞胺-2,6-二基]-交替-5,5-(1',4'-二-2-噻吩基-2',3',5',6'-四氟苯)}[**P(NDI2OD-TFBT)**]

製備共聚物 **P(NDI2OD-TFBT)**。在氬氣下，在 90°C 下，將 NDI2OD-BrT1(實例 1E，94.3 mg，0.082 mmol)、1,4-雙(三甲基錫烷基)-2,3,5,6-四氟苯(39.0 mg，0.082 mmol)及 Pd(PPh₃)₂Cl₂(1.8 mg，0.003 mmol)於無水甲苯(6 mL)中之混合物攪拌 4 天。接著添加溴苯(0.3 mL)且將反應混合物在 90°C 下再維持 12 小時。冷卻至室溫後，添加氟化鉀(1 g)於

水(2 mL)中之溶液。將此混合物在室溫下攪拌且搖動1小時後，將其用氯仿(150 mL)稀釋。將所得混合物用水(100 mL×3)洗滌，經無水Na₂SO₄乾燥，且用旋轉蒸發器濃縮。將殘餘物用氯仿(20 mL)處理且沈澱於甲醇(50 mL)中。藉由過濾收集沈澱物，將其用甲醇洗滌且真空乾燥，產生紫色/藍色固體產物(134 mg，產率94.4%)。

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ: 8.72-8.75 (m, 2H), 7.14-7.16 (m, 2H), 7.09-7.11 (m, 2H), 4.08 (m, 4H), 1.96 (s, br, 2H), 1.15-1.45 (m, br, 64H), 0.80-0.92 (m, br, 12H)。元素分析(計算值 C, 71.80; H, 7.80; N, 2.48): 實驗值 C, 69.73; H, 8.56; N, 1.83。

實例11：製備聚{[N,N'-雙(2-辛基十二烷基)-1,4,5,8-萘二醯亞胺-2,6-二基]-交替-5,5'-(1,2-雙(2'-噻吩基)乙烯基)} [P(NDI2OD-TVT)]

製備共聚物P(NDI2OD-TVT)。在氫氣下，在90℃下，將NDI2OD-Br₂(86.5 mg，0.088 mmol)、5,5'-雙(三甲基錫烷基)-(1,2-雙(2'-噻吩基)乙烯基)(45.5 mg，0.088 mmol)及Pd(PPh₃)₂Cl₂(3.1 mg，0.004 mmol)於無水甲苯(7 mL)中之混合物攪拌3天。接著添加溴苯(0.3 mL)且將所得混合物再攪拌12小時。冷卻至室溫後，添加氟化鉀(1.5 g)於水(3 mL)中之溶液。將此混合物在室溫下攪拌且搖動1小時後，將其用氯仿(150 mL)稀釋。將所得混合物用水(80 mL×3)洗滌，經無水Na₂SO₄乾燥，且用旋轉蒸發器濃縮。將殘餘物用氯仿(50 mL)處理且沈澱於甲醇(100 mL)中。藉由過濾收

集沈澱物且將其再溶於氯仿(50 mL)中。將此氯仿溶液再次沈澱於丙酮(100 mL)中，產生深藍色固體粗產物。藉由用丙酮進行索格利特萃取48小時來純化此粗產物。將經分離之固體溶於氯仿(60 mL)中且接著加熱至沸騰。冷卻至室溫後，使氯仿溶液通過針筒過濾器(5 μ m)且使濾液沈澱於甲醇(60 mL)中。藉由過濾收集沈澱物，將其用甲醇洗滌且真空乾燥，產生藍色固體(84.0 mg, 94.2%)。

^1H NMR ($\text{CDCl}_2\text{CDCl}_2$, 500 MHz): δ : 8.79 (br, 2H), 7.33 (br, 2H), 7.20 (br, 4H), 4.10 (br, 4H), 2.00 (br, 2H), 1.20-1.60 (br, 64H), 0.80-0.91 (br, 12H)。GPC: $M_n = 185.6$ K Da, $M_w = 713.0$ K Da, PDI = 3.8。元素分析(計算值 C, 75.69; H, 8.93; N, 2.76): 實驗值 C, 75.42; H, 8.79; N, 2.84。

實例1K: 製備聚{[N,N'-雙(2-辛基十二烷基)-1,4,5,8-萘二醯亞胺-2,6-二基]-交替-5,5'-[2,6-雙(2'-噻吩基)萘]} [P(NDI2OD-TNT)]

製備共聚物 P(NDI2OD-TNT)。在氫氣下，在 90°C 下，將 N,N'-雙(2-辛基十二烷基)-2,6-雙(2'-(5'-溴噻吩基))萘-1,4,5,8-雙(二甲醯亞胺)(39.1 mg, 0.034 mmol)、2,6-雙(三甲基錫烷基)萘(15.4 mg, 0.034 mmol)及 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (1.2 mg, 0.002 mmol)於無水甲苯(4 mL)中之混合物攪拌2天。接著添加溴苯(0.3 mL)且將反應混合物在 90°C 下再維持12小時。冷卻至室溫後，添加氟化鉀(1 g)於水(2 mL)中之溶液。將此混合物在室溫下攪拌且搖動1小時後，將其用氯仿(100 mL)稀釋。將所得混合物用水(80 mL $\times$ 3)洗滌，經無

水 Na_2SO_4 乾燥，且用旋轉蒸發器濃縮。將殘餘物用 THF (5 mL) 處理且沈澱於甲醇 (75 mL) 中。藉由過濾收集沈澱物，將其用甲醇洗滌且真空乾燥，產生藍色固體，藉由用甲醇進行索格利特萃取 72 小時來進一步純化該藍色固體。將經分離之固體殘餘物再溶於 THF (2 mL) 中，且使所得溶液通過針筒過濾器 (5 μm)。使濾液沈澱於甲醇 (70 mL) 中。藉由過濾收集沈澱物，將其用甲醇洗滌且真空乾燥，產生藍色固體產物 (33.2 mg，產率 87.5%)。

^1H NMR ($\text{CDCl}_2\text{CDCl}_2$, 500 MHz): δ : 8.80-8.90 (m, br, 2H), 6.83-8.20 (m, br, 10H), 4.11 (s, br, 4H), 2.02 (br, 2H), 1.10-1.50 (br, 64H), 0.76-0.92 (br, 12H)。元素分析 (計算值 C, 77.51; H, 8.49; N, 2.51): 實驗值 C, 76.89; H, 8.65; N, 2.16。

實例 1L：製備聚{[N,N'-雙(2-辛基十二烷基)-1,4,5,8-萘二醯亞胺-2,6-二基]-交替-5,5'-(1,1'-二甲基-2,2'-聯吡咯)}
[P(NDI2OD-Py2)]

製備 N,N'-雙(2-辛基十二烷基)-2,6-雙(1-甲基-1H-吡咯-2-基)萘-1,4,5,8-雙(二甲醯亞胺)(NDI2OD-Py)。在氬氣下，在 90°C 下，將 NDI2OD-Br₂ (489.7 mg, 0.50 mmol)、1-甲基-2-三甲基錫烷基吡咯 (736.1 mg, 1.99 mmol)、Pd(PPh₃)₂Cl₂ (35.0 mg, 0.050 mmol) 於無水甲苯 (35 mL) 中之混合物攪拌 48 小時。冷卻至室溫後，將反應混合物傾入水 (100 mL) 中，且用氯仿 (100 mL×2) 萃取所得混合物。將經組合之有機層用水 (100 mL×2) 洗滌，經無水硫酸鈉

(Na_2SO_4)乾燥，且用旋轉蒸發器濃縮。用氯仿:己烷(3:2，v/v)之混合物作為溶離劑，使殘餘物經受矽膠管柱層析，產生紫色/藍色固體產物(450.0 mg，0.457 mmol，91.9%)。

^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): δ : 8.77 (s, 2H), 6.91 (m, 2H), 6.38 (m, 4H), 4.08 (d, $J = 7.0$ Hz, 4H), 3.41 (s, 6H), 1.98 (m, 2H), 1.16-1.40 (m, br, 64H), 0.83-0.90 (m, 12H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz): δ : 163.1, 162.6, 137.7, 137.4, 132.3, 127.4, 125.5, 125.0, 123.2, 110.7, 109.1, 45.2, 36.6, 34.6, 32.1, 31.7, 30.3, 29.9, 29.8, 29.7, 29.6, 29.5, 26.6, 22.9, 14.3。

製備共聚物 P(NDI2OD-Py2)。在氫氣下，將 NDI2OD-Py(70.0 mg，0.071 mmol)於無水氯苯(3.5 mL)中之溶液逐滴添加至 FeCl_3 (65 mg，0.40 mmol)於氯苯(2.5 mL)中之懸浮液中。將所得混合物溫至 65°C 且在此溫度下維持 48 小時。冷卻至室溫後，向反應混合物中再添加氯苯(10 mL)，接著將其沈澱於甲醇(100 mL)中。將此混合物超音處理 10 分鐘且過濾以收集黑色固體，將其用甲醇充分洗滌且真空乾燥(28.2 mg，40.4%)。

實例 2：表徵聚合物

藉由多次溶解-沈澱程序純化 P(NDI2OD-T2)且藉由元素分析、GPC 量測($M_w \sim 265$ k, $PD = 5.5$)及 ^1H NMR 光譜充分表徵其。此聚合物於習知有機溶劑(諸如二甲苯、二氯苯(DCB)、 CHCl_3 及其他氯化烴(CHC))中之室溫溶解度經發現高達 60 g/L。P(NDI2OD-T2)之差示掃描熱量測定(DSC)

顯示熱轉移溫度未高達約 300℃。

為研究新穎聚合物之氧化還原性質，使用 THF-(NBu)₄PF₆ 溶劑-電解質溶液、Pt 作為工作電極，銀作為擬參考電極且二茂鐵(相對於 SCE 為 0.54 V)作為內標，對 P(NDI2OD-T2)、P(NDI1MH-T2)、P(NDI2EH-T2)、P(NDI2EH-T1)、P(NDI1MH-T2)、P(NDI2OD-TZ2)及 P(NDI2OD-T4)執行循環伏安法實驗。藉由將 CHCl₃ 溶液滴鑄來將 Pt 工作電極塗上聚合物薄膜。循環伏安圖展示於圖 1-3 中，且例示性氧化還原電位數據收集於表 1a 及 1b 中。

表 1a

聚合物	$\lambda_{abs}(nm)$	還原電位(V，相對於SCE)			
		E _{red1} (陰極)	E _{red1} (陽極)	E _{red2} (陰極)	E _{red2} (陽極)
P(NDI2OD-T2)	702(s), 660 384, 366(s)	-0.54	-0.45	-1.02	-0.91
P(NDI2EH-T2)	699(s), 625 383(s), 365	-0.60	-0.34	-1.06	-0.89
P(NDI2EH-T1)	648(s), 573 383, 338	-0.66	-0.38	-1.10	-0.93
P(NDI1MH-T2)	621, 574 (s) 368	-0.66	-0.45	-1.02	-0.95

表 1b

聚合物	紫外光-可見光 $\lambda_{abs}(nm)$ (除非另外說明，否則於溶液中)	還原電位(V，相對於SCE)			
		E _{red1} (陰極)	E _{red1} (陽極)	E _{red2} (陰極)	E _{red2} (陽極)
P(NDI2OD-T1)	548, 385(s), 327	-0.69	-0.53	-1.08	-0.92
P(NDI2OD-T2)	702(s), 660, 384, 366(s)	-0.54	-0.45	-1.02	-0.91
P(NDI2OD-TZ2)	542, 512(s), 368	-0.45	-0.35	-1.02	-0.85
P(NDI2OD-T4)	710, 420(膜)	-0.63	-0.52	-1.03	-0.94

對於所有聚合物皆觀測到兩次半可逆性還原，但未觀測到氧化，說明所有聚合物在本質上為 n-摻雜型。半波電位

分析揭示聚合物主鏈之萘醌亞胺官能化在調節還原性能、由此調節LUMO能量方面具有重要作用。該等聚合物之第一及第二還原電位分別位於約0.5 V及約1 V，無關於N-烷基官能化及共聚單體類型。該等值為半導體聚合物之最低記錄值，接近例如強電子空乏核氰化二甲苯之彼等值。該等值亦證明相應電晶體在環境條件下之穩定性。

圖4-6展示本發明之聚合物之不同實施例的薄膜聚合物光學吸收譜(旋塗於玻璃上，約30 nm厚)。對於P(NDI2OD-T2)而言，兩個主吸收峰位於 $\lambda_{\max}=697/391$ nm處。距離光譜低吸收帶邊緣之相應(光學)能隙(E_g)據估算為約1.45 eV。注意，形式NDI2OD單體單元(E_g =約3.0)至相應聚合物之 E_g 縮小(ΔE_g)相對較大(ΔE_g 約為1.65 eV)。低 E_g 及大 ΔE_g 證實P(NDI2OD-T2)之延長性/區位規則性 π -共軛主鏈及有效供體(T2)-受體(NDI)性質。

實例3：裝置製造

本發明之教示之聚合物的半導體性質係用兩種電晶體架構(底閘極頂接觸及頂閘極底接觸)評價。p-通道聚合物P3HT以商品名 Sepiolid™ P 100 獲自 BASF(Mannheim, Germany)。介電材料ActivInk™ D1100及ActivInk™ D2200獲自 Polyera Corporation(Skokie, IL)。所有溶液在使用前均經由0.2 μm 針筒過濾器過濾。下文所報導之程序係針對基於聚合物P(NDT2OD-T2)之TFT。雖然半導體溶液濃度及溶劑可改變，但對於其他聚合物可使用相似程序。所有裝置製造方法(除金屬蒸鍍及薄膜乾燥步驟($\leq 110^\circ\text{C}$)之外)均在環境條件下執行。表2總結結構、不同組分之材料及

所製造之各種裝置的製造方法。

表 2

項目	裝置結構	基板	介電質 ^a (<i>d</i> , nm)	P(NDI2OD-T2) ^b 沈積	μ^c (cm ² /Vs)	$I_{on}:I_{off}^d$ (log10)	V_{on} (V)	V_T (V)	S_d (V/dec.)
1	BGTC	n ⁺⁺ -Si	SiO ₂ (300)	旋塗	0.06-0.08	7	-20~-15	-5-0	3-4
2	BGTC	n ⁺⁺ -Si	D1100 (700-800)	旋塗	0.01-0.02	6-7	0~+5	+10~+20	2-3
3	TGBC	玻璃	D2200 (350-450)	旋塗	0.2-0.85	6-7	0~+5	+5~+10	1-2
4	TGBC	PET	D2200 (350-450)	旋塗	0.3-0.5	6-7	0~+5	+5~+10	1-2
5	TGBC	PET	D2200 (1000-1200)	凹版印刷 (3遍)	0.1-0.4	6-7	0~+5	+5~+10	2-3
6	TGBC	PET	D2200 (1000-1200)	凹版印刷 (1遍)	0.2-0.3	6-7	0~+5	+5~+10	2-3
7	TGBC	PET	D2200 (350-450)	凹版印刷 (2遍)	0.1-0.3	6-7	0~+5	+5~+10	1-2
8	TGBC	PET	D2200 (350-450)	凹版印刷 (1遍)	0.1-0.3	6-7	0~+5	+5~+10	1-2
9	TGBC	PET	D2200 (1100-1200)	彈性凸 版印刷	0.1-0.3	5-6	+10~+20	+25~+35	8-10
10	TGBC	PET	D2200 (400-900)	彈性凸 版印刷	0.1-0.3	5-7	0~+5	+35~40	4-6
11	TGBC	PET	D2200 (1100-1200)	噴墨印刷	~0.1	~5	~+10	~+40	~10
12	TGBC	PETg	凹版 D2200 (700-800)	凹版印刷 (1遍)	0.1-0.5	6-8	0~+5	+10~+15	1-2
13	TGBC	PETg	凹版 D2200 (1100-1200)	凹版印刷 (1遍)	0.1-0.65	5-7	+5~+10	+30~+35	4-6

實例3A：製造基於P(NDI2OD-T2)之底閘極頂接觸式電晶體

在具有熱生長之SiO₂(300 nm, Montco Silicon Tech)層之n⁺⁺-Si基板上製造底閘極頂接觸式(BGTC)薄膜電晶體(TFT)。在半導體沈積之前，將該等基板用十八烷基三氯矽烷(OTS，於甲苯中之10 mM溶液，水接觸角約95°)處理隔夜。於起閘極作用之n⁺⁺-Si基板(Montco Silicon Tech)上製造第2項之底閘極頂接觸式裝置(表2)。將ActivInk™ 1100二噁烷溶液旋塗(濃度約80-110 mg/ml，於二噁烷中，1500-2000 rpm)於該等基板上以得到約700-800 nm厚度之閘極介電層。接著用紫外光($\lambda=300$ nm)使該等膜交聯且於真空烘箱(110°C，10 min)中乾燥以得到堅固的完全不溶性介電層。膜介電常數(ϵ)為約3.3-3.5。藉由旋塗(濃度約5-10 mg/ml，於DCB-CHC混合物中，1500-2000 rpm，將膜於真空烘箱中在約110°C下乾燥1小時，膜厚度=40-80 nm)，接著使用蔽蔭遮罩沈積Au源極及汲極接點(30 nm厚度)來完成所有BGTC裝置之P(NDI2OD-T2)層沈積。通道長度及寬度分別為25-75 μm 及0.5-1.5 mm以得到W/L=20。

實例3B：製造基於P(NDI2OD-T2)之頂閘極底接觸式電晶體

在玻璃(PGO玻璃)及PET(DuPont或其他供應商)基板上製造頂閘極底接觸式(TGBC)TFT。視基板來源而定，其依原樣使用，或藉由沈積約400 nm厚之ActivInk™ 1100膜(如上所述固化)、接著熱蒸發Au源極-汲極接點(30 nm厚)來首先平坦化。該等基板塗有藉由以下方法所沈積之半導體層：旋塗(旋塗條件參見BGTC裝置)、凹版印刷(濃度約1-2%

w/w，於DCB-CHC混合物中，網紋輥壓力=50-100 N，印刷速度0.2 m/s，網紋輥滾筒402.110 IGT印刷機)、彈性凸版印刷(濃度約5-9% w/w，於DCB-CHC混合物中，網紋輥壓力=100-150 N，印刷力=30-100 N，印刷速度0.2 m/s，網紋輥滾筒402.110 IGT印刷機)及噴墨印刷(濃度約0.1-0.2% w/w，於DCB-CHC混合物中，墨滴尺寸=5 pL，Dimatix 2800串行式印刷機)。典型的半導體膜厚度為40-120 nm。對於凹版印刷實驗而言，對不同半導體印刷遍數(1至3遍)測試，從而得到各種半導體膜厚度(分別為約80 nm至約200 nm)。接著，旋塗或凹版印刷介電層以得到400-1200 nm厚之膜。膜介電常數(ϵ)為約3.0-3.2。經由蔽蔭遮罩，藉由氣相沈積圖案化Au閘極接點(約30 nm厚度)完成裝置結構。通道長度及寬度分別為25-75 μm 及0.5-1.5 mm以得到W/L=20。

實例3C：製造基於P(NDI2OD-T2)之反相器

對於製造互補反相器而言，P3HT(p-通道)電晶體係藉由旋塗(濃度約1% w/w，於DCB中，1500-2000 rpm)及凹版印刷(濃度約1-2% w/w，於DCB中，1500-2000 rpm)來製造。如上所述製造n-通道裝置且經由共用閘極線(Au，30 nm)將其與p-通道TFT連接。

實例4：裝置表徵

使用Keithley 4200半導體表徵系統執行與底閘極裝置有關的所有電學/TFT表徵。4200 SCS系統係由三個源極量測單元(SMU)組成，所有量測單元均配備遠程前置放大器。

測試系統之其他主要組件為Signatone探針台。為提供一級屏蔽，對於所有電極均使用三同軸電纜(Triax cable)及探針。使用暗箱/金屬箱罩以避免曝光及進一步降低環境雜訊。暗箱具有穿通面板的三同軸電纜以在前置放大器至三同軸探針尖端之全程維持一致的三同軸屏蔽。藉由廣角X射線繞射(WA-XRD)及原子力顯微術(AFM)研究半導體膜形態及微觀結構。使用具有Ni過濾Cu K α 輻射之Rigaku ATXG薄膜繞射計執行薄膜XRD表徵。經由具有Si懸臂之JEOL-SPM5200拍攝AFM影像。使用Veeco Dektak 150，藉由表面輪廓儀測定膜厚度。

藉由標準場效電晶體方程式計算電晶體載流子遷移率(μ)。在傳統金屬-絕緣體-半導體FET(MISFET)中，在不同 V_G 下 I_{DS} 與 V_{DS} 關係曲線通常存在線性及飽和區(其中 I_{DS} 為源極-汲極飽和電流， V_{DS} 為源極與汲極之間的電位，且 V_G 為閘極電壓)。 V_{DS} 大時，電流飽和且由下式解得：

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

其中L及W分別為裝置通道長度及寬度， C_i 為閘極絕緣體之電容，且 V_t 為臨限電壓。藉由將方程式(1)重排來計算飽和區之遷移率(μ)：

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

臨限電壓(V_t)可以 V_G 相對於 $(I_{DS})^{1/2}$ 之圖之線段截距x來估算。

以上表2總結在環境條件下所量測之電晶體效能參數，包括場效電子遷移率(μ_c ，除非另有說明，否則處於飽

和)、電流開關比($I_{on}:I_{off}$)、接通電壓(V_{on})、臨限電壓(V_T)及次臨限電壓擺動(S)。習知Si/SiO₂(對照裝置,圖8)及Si/Activink™ D1100基板上之BGTC TFT之電子遷移率可以約 10^6 - 10^7 之 $I_{on}:I_{off}$ 比率、在 0.02 - 0.08 cm²/Vs之間變化(表2第1項及第2項)。應注意,該等數據證明P(NDI2OD-T2)為容易於習知有機溶劑中加工且在環境條件下發揮作用的第一n-通道聚合半導體。更重要地,發現藉由寬溫度範圍內之P(NDT2OD-T2)半導體層熱退火(T_a)[對表2中第1項之裝置陣列而言, $\mu_e(T_a)=0.047$ - $0.049(110^\circ\text{C})$ 、 0.036 - $0.047(150^\circ\text{C})$ 、 0.037 - $0.085(210^\circ\text{C})$ cm²/Vs]可輕鬆實現裝置效能。此結果符合P(NDI2OD-T2)DSC圖中不存在低於 300°C 之熱轉移溫度及聚合物膜形態及微觀結構在熱退火後之最小變化。在不同 T_a 下退火之膜之原子力顯微影像具有相似的纖維樣形態。此外,相應的廣角X射線繞射掃描圖揭示在所有的膜熱退火條件下可忽略的布拉格反射(Bragg reflection)強度。亦應注意,熟習此項技術者未預期本發明之教示之聚合物的高電子遷移率使得合併該等聚合物之膜具有非晶形性質。

製造且優化若干TGBC裝置結構(表2第3-13項)。圖10展示藉由在玻璃/Au基板上旋塗半導體與介電層(表2第3項)所製造之TGBC TFT之代表性輸出(圖10a)及轉移(圖10c)電流-電壓圖。該等裝置具有極高效能,平均 μ_e 為約 0.5 cm²/Vs, $I_{on}:I_{off}$ 約 10^7 , V_{on} 約 $+3$ V, V_{th} 約 $+7$ V且 $S<2$ V/dec,良率接近100%。不同批次之若干裝置甚至具有約

0.85 cm^2/Vs 之 μ_e ， $I_{\text{on}}:I_{\text{off}} > 10^6$ 。PET 塑膠基板上之 TGBC TFT(表 2 第 4 項，圖 10d)亦達成類似的裝置效能及裝置良率。據本發明人所知，基於極薄旋塗介電層(<200 nm)的 TGBC TFT為首次製造(圖 10e)。所得 TFT在<10 V下操作且達成低至約 280 mV/dec之 S 。儘管 TFT架構未優化，但在該等所有裝置中，閘極洩漏電流(I_{SG})比汲極電流(I_{SD})低至少 2-3 個數量級，符合介電層大崩潰場 [E_{break} (固有)]>4 MV/cm]。

總之，基於本發明之聚合物的 TFT展現優良的場效特徵。尤其值得注意的為該等 TFT之電子遷移率，其接近基於氣相沈積於習知 Si-SiO₂基板上之分子半導體之最佳 n-通道裝置之電子遷移率且比迄今所報導之最佳單晶體 n-通道電晶體之電子遷移率僅低約 2 倍(對於 TCNQ 而言，真空中之 μ_e 約為 1.6 cm^2/Vs)。此外，應注意該等裝置本身不僅具有大 μ_e 。大遷移率與極低臨限電壓及陡接通之組合使該等裝置有別於其他現行聚合物裝置。

基於有機半導體之電子技術之一重要問題(對於 n-通道電晶體尤其具有挑戰性)為穩定性。為測試基於本發明之聚合物的 TFT之穩定性，將玻璃上之 TGBC TFT陣列(表 2 第 3 項)在環境條件下儲存，且製造後數月期間定期監測裝置效能。圖 10c 展示同一裝置製成 9 週及 16 週後之代表性 I-V 轉移圖，其揭示不明顯之 I_{SD} 差異。圖 10f 圖示同時期完整陣列之平均 TFT效能參數(μ_e 、 $I_{\text{on}}:I_{\text{off}}$ 及 V_{on})，展示 μ_e 及 $I_{\text{on}}:I_{\text{off}}$ 之不明顯的統計變化及穩定在約 +4.5 V 之 V_{on} 的極小

增大(約+2.5 V)。此外，在相對濕度增大(RH，約0%→98%)之氣氛下監測空氣中之裝置穩定性。圖10g展示表2中第4項之PET上之一套裝置的電子遷移率與RH之關係圖。此圖展示高達約70% RH下裝置之不腐蝕特徵(μ_e 約0.30 cm^2/Vs)，證明P(NDI2OD-T2)TFT在環境條件下、在 O_2 存在下及潮濕下可恰當操作。在約98% RH時，電子遷移率由初始值降低約3倍(μ_e 約0.1 cm^2/Vs)。將該等裝置在110°C下、在空氣中烘焙隔夜可部分地恢復初始效能(μ_e 約0.2 cm^2/Vs)。

實例4：製造可印刷裝置

由於本發明之聚合物在硬質及可撓性基板[表2中第3項(玻璃)對比第4項(PET)]上具有高溶解度、低半導體膜固化溫度及可比的載流子遷移率之獨特組合，因此可探究加工半導體膜的各種印刷方法用於TFT製造。

藉由控制半導體濃度及溶劑混合物(1-2% w/w，於DCB-CHC中)、凹印滾筒在PET/Au(源極-汲極接點)基板上之印刷速度及作用力及印刷遍數可優化P(NDI2OD-T2)溶液之凹版印刷。為藉由印刷成功製造TFT，必需達成平滑且均一的半導體膜形態且完全的基板覆蓋率，以便可在其上沈積無針孔閘極介電膜。此外，令人感興趣之問題在於閘極介電質薄層是否可用於經由印刷半導體製造TFT。此與低電壓TFT操作相關。

本發明之聚合物的凹版印刷膜之光學影像證明半導體墨水調配物黏度及凹印滾筒網孔體積對於得到適當聚合物膜

形態的重要作用。PET/Au基板上之經優化凹版印刷膜相對於旋塗P(NDI2OD-T2)膜的AFM影像展示兩種膜皆具有纖維樣形態，且聚合物域尺寸比先前所觀測之Si-SiO₂/OTS基板上之旋塗膜之聚合物域尺寸小約10倍。此外，凹版印刷膜呈現由凹印滾筒構形所引起的週期性凹坑(對於約80 nm厚度之膜，深度僅約2 nm)。然而，兩種膜均類似地平滑(20×20 μm²區域之均方根粗糙度為約1-2 nm)，且可能製造具有高保真度約1 μm厚之ActivInk™ D2200介電層之TGBC TFT(表2中第5及6項，裝置良率>95%)。具有不同介電層厚度之同等積累載流子密度相當TFT之轉移圖(圖11a)證明亦可使用極薄介電膜(約400 nm)(表2中第7及8項，裝置良率>85%)。所有該等TFT皆具有 $\mu_e's \sim 0.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、 $I_{\text{on}}:I_{\text{off}} > 10^6$ 及 $V_{\text{on}} \sim 0 \sim +5 \text{ V}$ 之卓越效能。

圖11b展示使用標準FET方程式所計算之兩種代表性旋塗及凹版印刷裝置的飽和區遷移率 $[\mu_e(\text{sat})]$ 及線性區遷移率 $[\mu_e(\text{lin})]$ 之閘極電壓依賴關係。聯合圖10及11a中所示之轉移圖，該等數據證明半導體-絕緣體介面與半導體接點介面之高品質。首先， $\mu_e(\text{sat})$ 快速增大至最大值及極小的亞臨限擺動清楚地表明D2200/P(NDI2OD-T2)介面的淺俘獲狀態之密度極低。該等裝置在室溫下之俘獲電荷密度(N_t^{max})依據S值計算為約 $0.5\text{-}2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 。其次，旋塗裝置與印刷裝置之線性遷移率及飽和遷移率相似。不希望受任何特定理論束縛，線性區中通道之較高電導率導致裝置之較低遷移率估算值，其中接點形成大部分之裝置電阻。此

影響存在於旋塗裝置，但在所測試之電導率範圍內， $\mu_e(\text{sat})$ 與 $\mu_e(\text{lin})$ 之間的差異最小(約5%)。與輸出特徵(圖10b)之低 V_{SD} 區中缺乏有效二階彎曲度相關之此結果證明接點之高品質。對於凹版印刷裝置而言，遷移率隨 V_{SG} 之變化更明顯。在交錯式TFT架構(諸如TGBC)中，過厚的半導體膜表明其本身在電特徵中具有較高接觸電阻。

TGBC TFT亦藉由彈性凸版印刷(5-9% w/w，於DCB-CHC中，表2第9項)半導體層及噴墨印刷(0.1-0.2% w/w，於DCB中，表2第10項)半導體層來製造。彈性凸版印刷膜形態顯著地呈現彈性凸版印刷板表面之環形圖案。經彈性凸版印刷之P(NDI2OD-T2)膜可為相當均一的膜且平滑度僅比旋塗/凹版印刷膜(均方根粗糙度=4-6 nm，圖11b)稍小，從而得到良好的裝置良率(>70%)。使用吾人未經優化之印刷機進行噴墨印刷會導致更粗糙且均一性小得多的形態，通道區僅部分得到均一覆蓋(均方根粗糙度=8-9 nm)。彈性凸版印刷TFT與噴墨印刷TFT通常得到大於 $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 之電子遷移率及可接受之裝置特徵(圖11a)。

亦可製造且測試完全印刷(或全印刷)裝置，其中半導體與介電層均經凹版印刷。代表性裝置之轉移圖展示於圖11c中，其展示高達約 $0.65 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 之 μ_e 's(平均約 $0.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)及 $I_{\text{on}}:I_{\text{off}} > 10^6$ (表2中第12項及第13項)。應注意，所有凹版印刷裝置與旋塗TFT同樣穩定且呈現可忽略的閘極洩漏(<0.1 μA)及I-V滯後(<5%)，證明兩種凹版印刷膜之間存在優良的介面品質(圖12)。

使用聚(3-己基噻吩)(P3HT)作為電洞傳輸半導體及 Au/ActivInk™ D2200作為接點/介電材料來製造P-通道TGBC聚合物電晶體。該等TFT具有約 $0.01\text{--}0.08\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 之電洞遷移率、 $I_{\text{on}}:I_{\text{off}}=10^2\text{--}10^3$ 且 $V_{\text{on}}=-20\sim-5\text{ V}$ 。具有P3HT(p-通道)及P(NDI2OD-T2)(n-通道)電晶體之互補反相器亦可利用兩個程序來製造，第一程序係旋塗p-通道/n-通道半導體與介電層，且第二程序係凹版印刷所有層。對於兩種裝置，均清楚地觀測到邏輯"1"(10-40 V)與邏輯"0"(0 V)之間的切換(圖13a及c)。所有反相器展示小滯後。凹版印刷裝置(圖13b)及旋塗裝置(圖13d)之電壓增益極大($dV_{\text{OUT}}/dV_{\text{IN(max)}}$ 分別大於25及45)，意味該等裝置可用於切換更複雜邏輯電路中之後續階段。

實例5：製造其他裝置

用P(NDI2OD-TZ2)(於DCB中，7 mg/ml)、藉由旋塗於玻璃基板上來製造TGBC TFT。電子遷移率經測得為高達 $0.01\text{ cm}^2/\text{Vs}$ ， $I_{\text{on}}:I_{\text{off}}$ 為約 2×10^5 。例示性轉移及輸出圖展示於圖14中。

用P(NDI2OD-T1)所製造之類似TGBC TFT之轉移及輸出圖展示於圖15中。電子遷移率經測得為高達 $0.015\text{ cm}^2/\text{Vs}$ ， $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ 為約 2×10^5 。

用P(NDI2OD-TVT)製造類似TGBC TFT。轉移及輸出圖(n-型)展示於圖16中。電子遷移率經量測為介於約 $0.295\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 與約 $0.338\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 之間，且開關比經測得為約 3×10^3 。

本發明之教示在不背離其精神或基本特徵之情況下涵蓋其他特定形式之實施例。因此認為上述實施例在所有態樣中對本文中所述之本發明之教示具有說明性而非限制性。因此，本發明之範疇係由隨附申請專利範圍而非上述說明指示，且其中意欲涵蓋屬於本申請專利範圍之均等案之含義及範疇內的所有變化。

【圖式簡單說明】

圖1展示本發明聚合物之兩個實施例(亦即，P(NDI2OD-T2)(頂圖)及P(NDI1MH-T2)(底圖))在 $v=80\text{ mVs}^{-1}$ 之掃描速率下之循環伏安圖，其中聚合物沈積於0.4 mm直徑之Pt工作電極上，TFH-TBAPF6電解質溶液中之銀為反電極，二茂鐵為內標(相對於SCE為0.54 V)。

圖2展示本發明聚合物之兩個實施例(亦即，P(NDI2EH-T2)(頂圖)及P(NDI2EH-T1)(底圖))在 $v=80\text{ mVs}^{-1}$ 之掃描速率下之循環伏安圖，其中聚合物沈積於0.4 mm直徑之Pt工作電極上，TFH-TBAPF6電解質溶液中之銀為反電極，二茂鐵為內標(相對於SCE為0.54 V)。

圖3展示本發明聚合物之兩個實施例(亦即，P(NDI2OD-TZ2)(頂圖)及P(NDI2OD-T4)(底圖))在 $v=80\text{ mVs}^{-1}$ 之掃描速率下之循環伏安圖，其中聚合物沈積於0.4 mm直徑之Pt工作電極上，TFH-TBAPF6電解質溶液中之銀為反電極，二茂鐵為內標(相對於SCE為0.54 V)。

圖4展示本發明聚合物之兩個實施例(亦即P(NDI2OD-T2)(頂圖)及P(NDI1MH-T2)(底圖))於溶液(CHCl_3)中之紫

外-可見光(UV-vis)光譜。

圖5展示本發明聚合物之兩個實施例(亦即，P(NDI2EH-T2)(頂圖)及P(NDI2EH-T1)(底圖))於溶液(CHCl_3)中之UV-vis光譜。

圖6展示本發明聚合物之兩個實施例(亦即，P(NDI2OD-TZ2)(頂圖)及P(NDI2OD-T4)(底圖))於溶液(CHCl_3)中之UV-vis光譜。

圖7說明薄膜電晶體之四種不同組態：底閘極頂接觸式(左頂圖)、底閘極底接觸式(右頂圖)、頂閘極底接觸式(左底圖)及頂閘極頂接觸式(右底圖)；各種組態可用於合併本發明之教示之聚合物。

圖8展示四個合併旋塗P(NDI2OD-T2)作為薄膜半導體及 SiO_2 (左圖)及ActivInk™ D1100(右圖)分別作為閘極介電質(表2中之第1項及第2項)之底閘極頂接觸式(BGTC)TFT之代表性轉移特徵。虛線及實線代表同一組合物之兩種不同裝置且顯示裝置效能之再現性。

圖9展示膜之代表性 2θ XRD掃描圖，該等膜係藉由將本發明之教示之聚合物(例如P(NDI2OD-T2))旋塗於Si-SiO₂基板上且在指示溫度下退火1小時獲得。

圖10展示代表性TFT裝置在環境條件下之效能及穩定性，該等裝置合併有經旋塗之本發明之教示之聚合物(亦即P(NDI2OD-T2))及ActivInk™ D2200(厚度 d)層。詳言之，圖10a展示玻璃上之代表性TGBC裝置(表2中之第3項)之典型電流-電壓輸出隨 V_{SG} 變化之曲線圖。圖10b展示圖

10a中之低 V_{SD} 區域之放大圖。圖10c展示製成後立即量測及製成9週後及16週後量測之玻璃上之代表性TGBC裝置(表2中之第3項)之電流與 V_{SG} 之典型TFT轉移曲線圖。圖10d展示PET上之代表性TGBC裝置(表2中之第4項)之電流與 V_{SG} 之典型TFT轉移曲線圖。圖10e展示具有約120 nm厚度之介電層的PET上之代表性TGBC裝置之電流與 V_{SG} 之典型TFT轉移曲線圖。圖10f展示玻璃上之TGBC TFT陣列之代表性電晶體效能參數與時間之曲線圖。圖10g展示PET上之TGBC TFT陣列(表2中之第4項)之代表性電子遷移率與相對濕度之曲線圖。

圖11展示使用不同溶解加工技術在PET/Au基板上所製造之聚合物膜/裝置之TGBC TFT效能。圖11a展示具有不同厚度之介電層及半導體層之不同凹版印刷型TGBC TFT(表2中之第5-9項及第11項)之電流與載流子密度(N_{ind})之代表性TFT轉移曲線圖。圖11b展示代表性旋塗型(矩形)及凹版印刷型(星形)TGBC裝置(表2中之第4項及第8項)之電流與 V_{SG} 之代表性TFT轉移曲線圖。圖11c展示代表性全凹版印刷型TGBC裝置(表2中之第12項及第13項)之電流與 V_{SG} 之代表性TFT轉移曲線圖。

圖12展示製造6週後所量測之代表性全凹版印刷型(半導體層與介電層均經凹版印刷)TGBC TFT(表2中之第12項及第13項)之正向掃描及反向掃描的代表性轉移特徵。虛線表示閘極洩漏電流。此裝置具有約 $0.46 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 之遷移率，類似於剛測試之裝置(約 $0.45 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)。

圖 13a 展示藉由本發明之教示之聚合物(例如 P(NDI2OD-T2))的凹版印刷所製備之反相器之靜態轉換特徵。圖 13b 展示相應裝置之典型增益圖。圖 13c 展示使用本發明之教示之聚合物(例如 P(NDI2OD-T2))藉由旋塗所製備之反相器之靜態轉換特徵。圖 13d 展示使用本發明之教示之聚合物(例如 P(NDI2OD-T2))藉由旋塗所製備之反相器之代表性增益。

圖 14 展示合併旋塗型半導體層之 TGBC TFT 之代表性轉移及輸出圖，該半導體層係由本發明之教示之聚合物(亦即 P(NDI2OD-TZ2))製備。

圖 15 展示合併旋塗型半導體層之 TGBC TFT 之代表性轉移及輸出圖，該半導體層係由本發明之教示之聚合物(亦即 P(NDI2OD-T1))製備。

圖 16 展示合併旋塗型半導體層之 TGBC TFT 之代表性轉移及輸出圖，該半導體層係由本發明之教示之聚合物(亦即 P(NDI2OD-TVT)，n-型)製備。

圖 17 說明可合併一或多種本發明之教示之聚合物作為供體及/或受體材料的體異質接面有機光電裝置(亦稱太陽能電池)之代表性結構。

圖 18 說明可合併一或多種本發明之教示之聚合物作為電子傳輸材料及/或發射材料及/或電洞傳輸材料的有機發光裝置之代表性結構。

【主要元件符號說明】

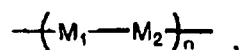
2、2'、2''、2'''

源極接點

4、4'、4"、4'''	汲極接點
6、6'、6"、6'''	半導體層
8、8'、8"、8'''	介電層
10、10'、10"、10'''	閘極接點
12、12'、12"、12'''	基板
20	基板
22	陽極
24	活性層
26	陰極
32	透明陽極
34、36、38	有機層
40	陰極

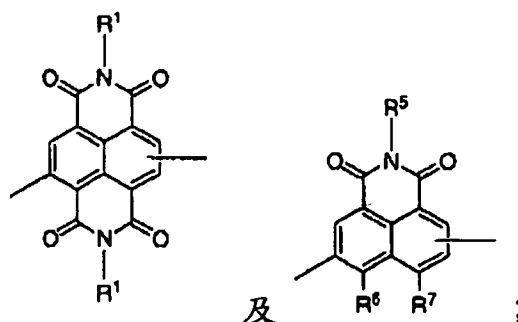
七、申請專利範圍：

1. 一種具有下式之聚合物：



其中：

M_1 為視情況經取代之萘醌亞胺，其係選自：



其中：

R^1 在每次出現時獨立地選自 H、 C_{1-40} 烷基、 C_{2-40} 烯基、 C_{1-40} 鹵烷基及 1-4 個環部分，

其中：

C_{1-40} 烷基、 C_{2-40} 烯基及 C_{1-40} 鹵烷基中之每一者可視情況經 1-10 個獨立選自以下基團之取代基取代：鹵素、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NH}(\text{C}_{1-20}\text{烷基})$ 、 $-\text{N}(\text{C}_{1-20}\text{烷基})_2$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2\text{OH}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{C}(\text{O})-\text{C}_{1-20}\text{烷基}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ 、 $-\text{C}(\text{O})-\text{OC}_{1-20}\text{烷基}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-\text{C}_{1-20}\text{烷基}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{C}_{1-20}\text{烷基})_2$ 、 $-\text{OC}_{1-20}\text{烷基}$ 、 $-\text{SiH}_3$ 、 $-\text{SiH}(\text{C}_{1-20}\text{烷基})_2$ 、 $-\text{SiH}_2(\text{C}_{1-20}\text{烷基})$ 及 $-\text{Si}(\text{C}_{1-20}\text{烷基})_3$ ；

C_{1-40} 烷基、 C_{2-40} 烯基及 C_{1-40} 鹵烷基中之每一者可經由可選連接物共價鍵結至該醌亞胺氮原子；且

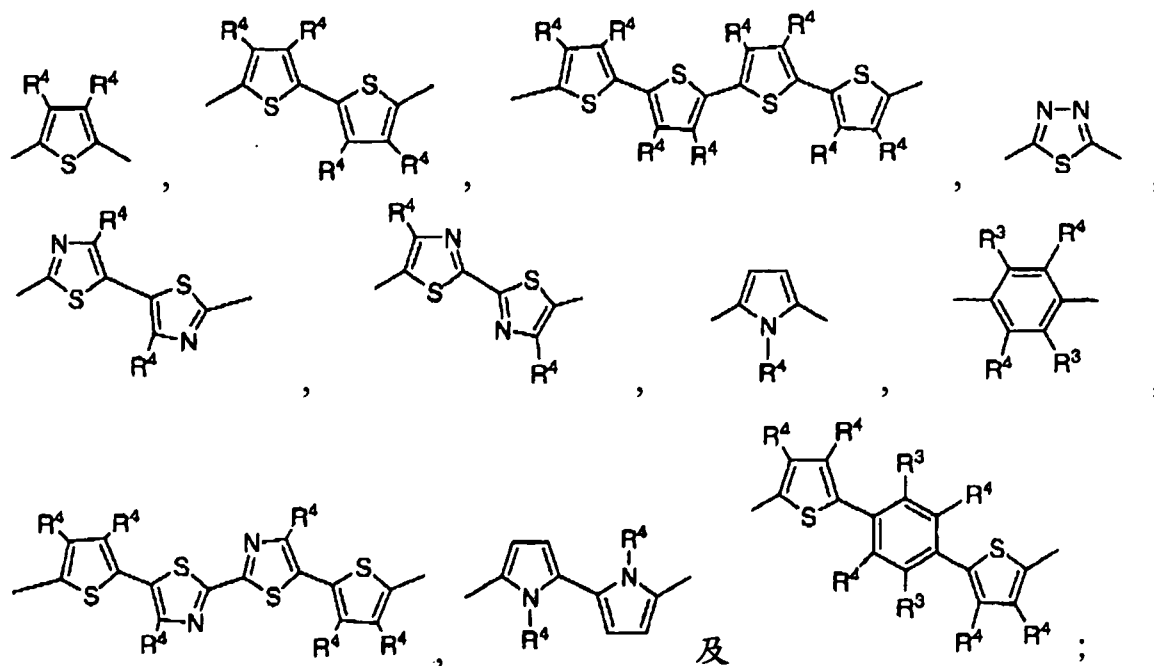
該等 1-4 個環部分中之每一者可相同或不同，可經由

可選連接物彼此共價鍵結或經由可選連接物共價鍵結至該醯亞胺氮，且可視情況經1-5個獨立選自以下基團之取代基取代：鹵素、側氧基、 $-\text{CN}$ 、 NO_2 、 OH 、 $=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NH}(\text{C}_{1-20}\text{烷基})$ 、 $-\text{N}(\text{C}_{1-20}\text{烷基})_2$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2\text{OH}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ 、 $-\text{C}(\text{O})-\text{C}_{1-20}\text{烷基}$ 、 $-\text{C}(\text{O})-\text{OC}_{1-20}\text{烷基}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-\text{C}_{1-20}\text{烷基}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{C}_{1-20}\text{烷基})_2$ 、 $-\text{SiH}_3$ 、 $-\text{SiH}(\text{C}_{1-20}\text{烷基})_2$ 、 $-\text{SiH}_2(\text{C}_{1-20}\text{烷基})$ 、 $-\text{Si}(\text{C}_{1-20}\text{烷基})_3$ 、 $-\text{O}-\text{C}_{1-20}\text{烷基}$ 、 $-\text{O}-\text{C}_{1-20}\text{烯基}$ 、 $-\text{O}-\text{C}_{1-20}\text{鹵烷基}$ 、 $\text{C}_{1-20}\text{烷基}$ 、 $\text{C}_{1-20}\text{烯基}$ 及 $\text{C}_{1-20}\text{鹵烷基}$ ；

R^5 如 R^1 所定義；

R^6 及 R^7 獨立地選自 H 、吸電子基及視情況經1-5個吸電子基取代之 $\text{C}_{1-40}\text{烷基}$ ；

M_2 為包含一或多個單環部分之重複單元，其選自如下：



R^3 在每次出現時獨立地選自a)鹵素、b) $-\text{CN}$ 、c) $-\text{NO}_2$ 、

d) $-N(R^c)_2$ 、e) $-OR^c$ 、f) $-C(O)R^c$ 、g) $-C(O)OR^c$ 、h) $-C(O)N(R^c)_2$ 、i) C_{1-40} 烷基、j) C_{2-40} 烯基、k) C_{2-40} 炔基、l) C_{1-40} 烷氧基、m) C_{1-40} 烷硫基、n) C_{1-40} 鹵烷基、o) $-Y-C_{3-14}$ 環烷基、p) $-Y-C_{6-14}$ 芳基、q) $-Y-3-14$ 員雜環烷基及r) $-Y-5-14$ 員雜芳基，其中 C_{1-40} 烷基、 C_{2-40} 烯基、 C_{2-40} 炔基、 C_{3-14} 環烷基、 C_{6-14} 芳基、 $3-14$ 員雜環烷基及 $5-14$ 員雜芳基中之每一者視情況經1-5個 R^c 基團取代；

R^c 在每次出現時獨立地選自H、 C_{1-6} 烷基及 $-Y-C_{6-14}$ 芳基；

其中 R^c 在每次出現時獨立地為：a) 鹵素、b) $-CN$ 、c) $-NO_2$ 、d) 側氧基、e) $-OH$ 、f) $=C(R^f)_2$ 、g) C_{1-40} 烷基、h) C_{2-40} 烯基、i) C_{2-40} 炔基、j) C_{1-40} 烷氧基、k) C_{1-40} 烷硫基、l) C_{1-40} 鹵烷基、m) $-Y-C_{3-10}$ 環烷基、n) $-Y-C_{6-14}$ 芳基、o) $-Y-C_{6-14}$ 鹵芳基、p) $-Y-3-12$ 員雜環烷基、或q) $-Y-5-14$ 員雜芳基，其中 C_{1-40} 烷基、 C_{2-40} 烯基、 C_{2-40} 炔基、 C_{3-10} 環烷基、 C_{6-14} 芳基、 C_{6-14} 鹵芳基、 $3-12$ 員雜環烷基及 $5-14$ 員雜芳基中之每一者視情況經1-4個 R^f 基團取代；

R^f 在每次出現時獨立地為：a) 鹵素、b) $-CN$ 、c) $-NO_2$ 、d) 側氧基、e) $-OH$ 、f) $-NH_2$ 、g) $-NH(C_{1-20}烷基)$ 、h) $-N(C_{1-20}烷基)_2$ 、i) $-N(C_{1-20}烷基)-C_{6-14}芳基$ 、j) $-N(C_{6-14}芳基)_2$ 、k) $-S(O)_wH$ 、l) $-S(O)_w-C_{1-20}烷基$ 、m) $-S(O)_2OH$ 、n) $-S(O)_w-OC_{1-20}烷基$ 、o) $-S(O)_w-OC_{6-14}芳基$ 、p) $-CHO$

、q) $-\text{C}(\text{O})-\text{C}_{1-20}$ 烷基、r) $-\text{C}(\text{O})-\text{C}_{6-14}$ 芳基、s) $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ 、t) $-\text{C}(\text{O})-\text{OC}_{1-20}$ 烷基、u) $-\text{C}(\text{O})-\text{OC}_{6-14}$ 芳基、v) $-\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$ 、w) $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-\text{C}_{1-20}$ 烷基、x) $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{C}_{1-20}\text{烷基})_2$ 、y) $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-\text{C}_{6-14}$ 芳基、z) $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{C}_{1-20}\text{烷基})-\text{C}_{6-14}$ 芳基、aa) $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{C}_{6-14}\text{芳基})_2$ 、ab) $-\text{C}(\text{S})\text{NH}_2$ 、ac) $-\text{C}(\text{S})\text{NH}-\text{C}_{1-20}$ 烷基、ad) $-\text{C}(\text{S})\text{N}(\text{C}_{1-20}\text{烷基})_2$ 、ae) $-\text{C}(\text{S})\text{N}(\text{C}_{6-14}\text{芳基})_2$ 、af) $-\text{C}(\text{S})\text{N}(\text{C}_{1-20}\text{烷基})-\text{C}_{6-14}$ 芳基、ag) $-\text{C}(\text{S})\text{NH}-\text{C}_{6-14}$ 芳基、ah) $-\text{S}(\text{O})_w\text{NH}_2$ 、ai) $-\text{S}(\text{O})_w\text{NH}(\text{C}_{1-20}\text{烷基})$ 、aj) $-\text{S}(\text{O})_w\text{N}(\text{C}_{1-20}\text{烷基})_2$ 、ak) $-\text{S}(\text{O})_w\text{NH}(\text{C}_{6-14}\text{芳基})$ 、al) $-\text{S}(\text{O})_w\text{N}(\text{C}_{1-20}\text{烷基})-\text{C}_{6-14}$ 芳基、am) $-\text{S}(\text{O})_w\text{N}(\text{C}_{6-14}\text{芳基})_2$ 、an) $-\text{SiH}_3$ 、ao) $-\text{SiH}(\text{C}_{1-20}\text{烷基})_2$ 、ap) $-\text{SiH}_2(\text{C}_{1-20}\text{烷基})$ 、aq) $-\text{Si}(\text{C}_{1-20}\text{烷基})_3$ 、ar) C_{1-20} 烷基、as) C_{2-20} 烯基、at) C_{2-20} 炔基、au) C_{1-20} 烷氧基、av) C_{1-20} 烷硫基、aw) C_{1-20} 鹵烷基、ax) C_{3-10} 環烷基、ay) C_{6-14} 芳基、az) C_{6-14} 鹵芳基、ba) 3-12員雜環烷基、或 bb) 5-14員雜芳基；

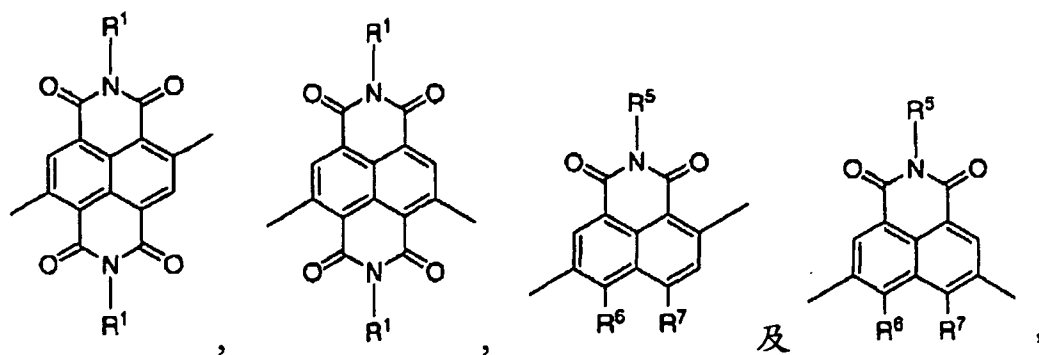
Y在每次出現時獨立地選自二價 C_{1-6} 烷基、二價 C_{1-6} 鹵烷基及共價鍵；且

w為0、1或2；

R^4 在每次出現時獨立地為H或 R^3 ；且

n為介於2與5,000之間的整數。

2. 如請求項1之聚合物，其中 M_1 係選自：



其中 R^1 、 R^5 、 R^6 及 R^7 如請求項 1 中所定義。

3. 如請求項 1 之聚合物，其中 R^1 及 R^5 係選自 H、 C_{1-40} 烷基、 C_{2-40} 烯基、 C_{2-40} 炔基、 C_{1-40} 鹵烷基、 $-L-R^a$ 、 $-L-Ar^1$ 、 $-L-Ar^1-Ar^1$ 、 $-L-Ar^1-R^a$ 、 $-L-Ar^1-Ar^1-R^a$ 、 $-L-Cy^1$ 、 $-L-Cy^1-Cy^1$ 、 $-L-Cy^1-R^a$ 及 $-L-Cy^1-Cy^1-R^a$ ；

其中：

L 在每次出現時獨立地選自 $-Y-O-Y-$ 、 $-Y-[S(O)_w]-Y-$ 、 $-Y-C(O)-Y-$ 、 $-Y-[NR^cC(O)]-Y-$ 、 $-Y-[C(O)NR^c]-$ 、 $-Y-NR^c-$ 、 $-Y-[SiR^c_2]-Y-$ 、二價 C_{1-20} 烷基、二價 C_{1-20} 烯基、二價 C_{1-20} 鹵烷基及共價鍵；

Ar^1 在每次出現時獨立地為單價或二價 C_{6-14} 芳基或 5-14 員雜芳基，其各自視情況經 1-5 個獨立選自以下基團之取代基取代：鹵素、 $-CN$ 、側氧基、 $=C(CN)_2$ 、 C_{1-6} 烷基、 C_{1-6} 烷氧基及 C_{1-6} 鹵烷基；

Cy^1 在每次出現時獨立地為單價或二價 C_{3-14} 環烷基或 3-14 員雜環烷基，其各自視情況經 1-5 個獨立選自以下基團之取代基取代：鹵素、 $-CN$ 、側氧基、 $=C(CN)_2$ 、 C_{1-6} 烷基、 C_{1-6} 烷氧基及 C_{1-6} 鹵烷基；且

R^a 在每次出現時獨立地選自 C_{1-40} 烷基、 C_{2-40} 烯基、 C_{2-40}

炔基、 C_{1-40} 鹵烷基、 C_{1-40} 烷氧基、 $-L'-R^b$ 、 $-L'-Ar^2$ 、 $-L'-Ar^2-Ar^2$ 、 $-L'-Ar^2-R^b$ 、 $-L'-Ar^2-Ar^2-R^b$ 、 $-L'-Cy^2$ 、 $-L'-Cy^2-Cy^2$ 、 $-L'-Cy^2-R^b$ 、 $-L'-Cy^2-Cy^2-R^b$ ；

其中：

L' 在每次出現時獨立地選自 $-Y-O-Y-$ 、 $-Y-[S(O)_w]-Y-$ 、 $-Y-C(O)-Y-$ 、 $-Y-[NR^cC(O)]-Y-$ 、 $-Y-[C(O)NR^c]-$ 、 $-Y-NR^c-$ 、 $-Y-[SiR^c_2]-Y-$ 、二價 C_{1-20} 烷基、二價 C_{1-20} 烯基、二價 C_{1-20} 鹵烷基及共價鍵；

Ar^2 在每次出現時獨立地為單價或二價 C_{6-14} 芳基或 5-14員雜芳基，其各自視情況經 1-5 個獨立選自以下基團之取代基取代：鹵素、 $-CN$ 、側氧基、 $=C(CN)_2$ 、 C_{1-6} 烷基、 C_{1-6} 烷氧基及 C_{1-6} 鹵烷基；

Cy^2 在每次出現時獨立地為單價或二價 C_{3-14} 環烷基或 3-14員雜環烷基，其各自視情況經 1-5 個獨立選自以下基團之取代基取代：鹵素、 $-CN$ 、側氧基、 $=C(CN)_2$ 、 C_{1-6} 烷基、 C_{1-6} 烷氧基及 C_{1-6} 鹵烷基；

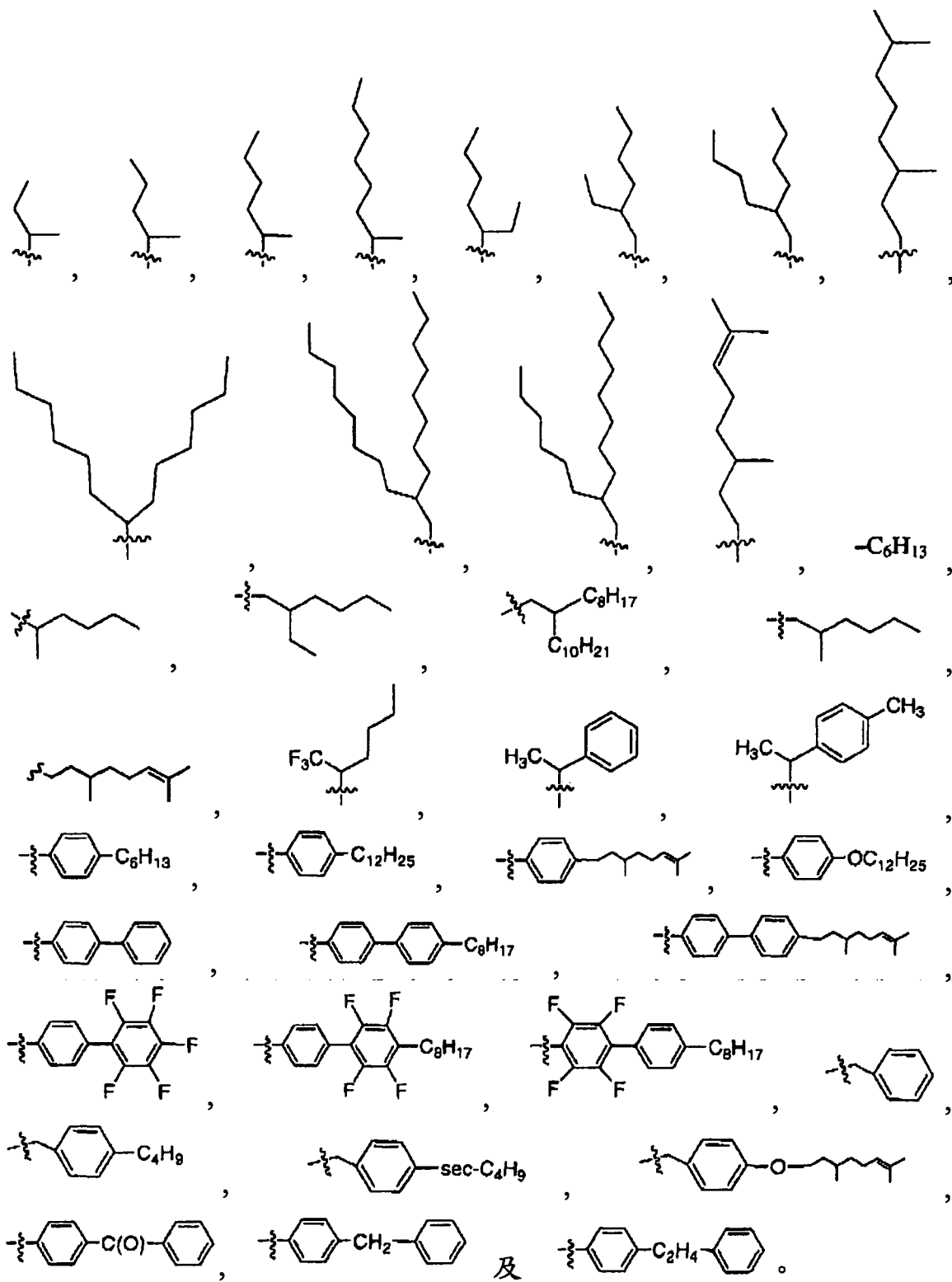
R^b 在每次出現時獨立地選自 C_{1-40} 烷基、 C_{2-40} 烯基、 C_{2-40} 炔基、 C_{1-40} 鹵烷基及 C_{1-40} 烷氧基；

R^c 在每次出現時獨立地選自 H 、 C_{1-6} 烷基及 $-Y-C_{6-14}$ 芳基；

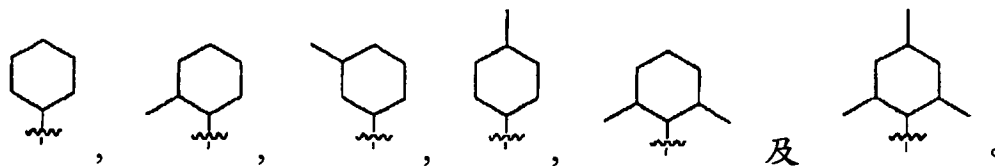
Y 在每次出現時獨立地選自二價 C_{1-6} 烷基、二價 C_{1-6} 鹵烷基及共價鍵；且

w 為 0、1 或 2。

4. 如請求項 1 之聚合物，其中 R^1 及 R^5 係選自：

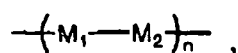


5. 如請求項1之聚合物，其中R¹及R⁵係選自支鏈C₃₋₄₀烷基或支鏈C₃₋₄₀烯基，或其中R¹及R⁵係選自：



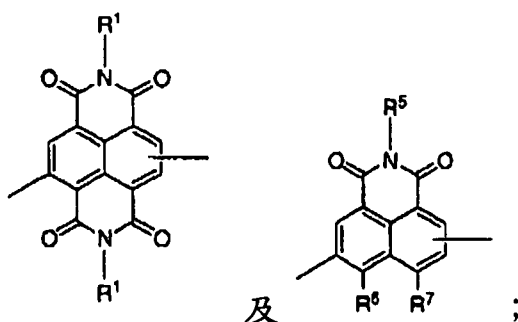
6. 如請求項1之聚合物，其中 R^6 及 R^7 獨立地選自H、鹵素、-CN及 C_{1-10} 鹵烷基。

7. 一種具有下式之聚合物：



其中：

M_1 為視情況經取代之萘醌亞胺，其係選自：



其中：

R^1 在每次出現時獨立地選自H、 C_{1-40} 烷基、 C_{2-40} 烯基、 C_{1-40} 鹵烷基及1-4個環部分，

其中：

C_{1-40} 烷基、 C_{2-40} 烯基及 C_{1-40} 鹵烷基中之每一者可視情況經1-10個獨立選自以下基團之取代基取代：鹵素、-CN、 NO_2 、OH、 -NH_2 、 $\text{-NH(C}_{1-20}\text{烷基)}$ 、 $\text{-N(C}_{1-20}\text{烷基})}_2$ 、 $\text{-S(O)}_2\text{OH}$ 、-CHO、 $\text{-C(O)-C}_{1-20}\text{烷基}$ 、 -C(O)OH 、 $\text{-C(O)-OC}_{1-20}\text{烷基}$ 、 -C(O)NH_2 、 $\text{-C(O)NH-C}_{1-20}\text{烷基}$ 、 $\text{-C(O)N(C}_{1-20}\text{烷基})}_2$ 、 $\text{-OC}_{1-20}\text{烷基}$ 、 -SiH_3 、 $\text{-SiH(C}_{1-20}\text{烷基})}_2$ 、 $\text{-SiH}_2\text{(C}_{1-20}\text{烷基)}$ 及 $\text{-Si(C}_{1-20}\text{烷基})}_3$ ；

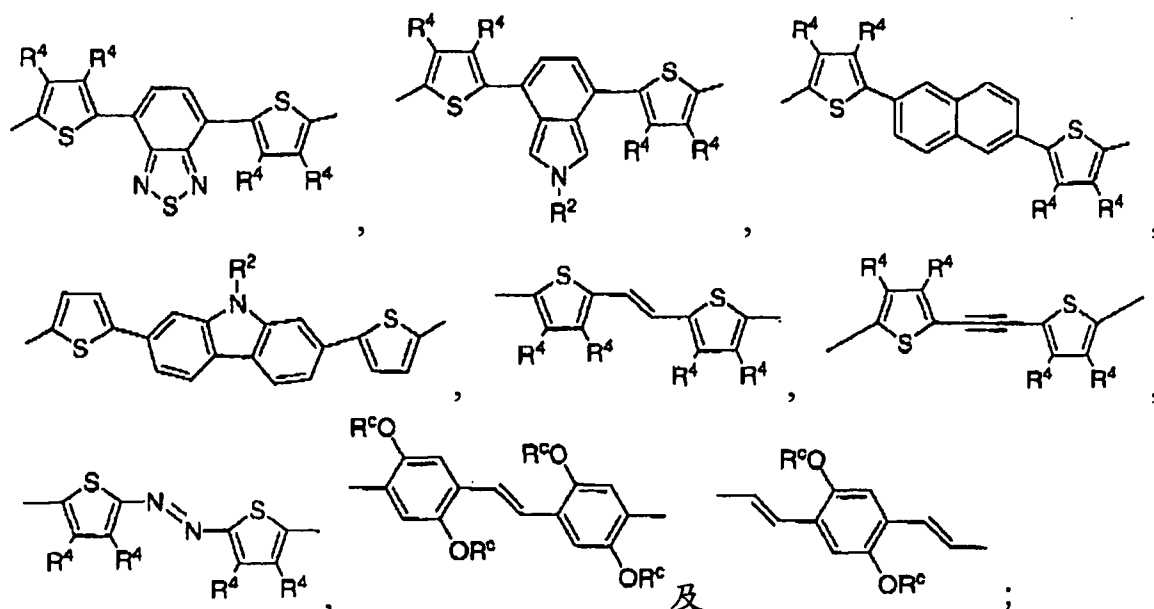
C_{1-40} 烷基、 C_{2-40} 烯基及 C_{1-40} 鹵烷基中之每一者可經由可選連接物共價鍵結至該醌亞胺氮原子；且

該等1-4個環部分中之每一者可相同或不同，可經由可選連接物彼此共價鍵結或經由可選連接物共價鍵結至該鹽亞胺氮，且可視情況經1-5個獨立選自以下基團之取代基取代：鹵素、側氧基、 $-\text{CN}$ 、 NO_2 、 OH 、 $=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NH}(\text{C}_{1-20}\text{烷基})$ 、 $-\text{N}(\text{C}_{1-20}\text{烷基})_2$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2\text{OH}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ 、 $-\text{C}(\text{O})-\text{C}_{1-20}\text{烷基}$ 、 $-\text{C}(\text{O})-\text{OC}_{1-20}\text{烷基}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-\text{C}_{1-20}\text{烷基}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{C}_{1-20}\text{烷基})_2$ 、 $-\text{SiH}_3$ 、 $-\text{SiH}(\text{C}_{1-20}\text{烷基})_2$ 、 $-\text{SiH}_2(\text{C}_{1-20}\text{烷基})$ 、 $-\text{Si}(\text{C}_{1-20}\text{烷基})_3$ 、 $-\text{O}-\text{C}_{1-20}\text{烷基}$ 、 $-\text{O}-\text{C}_{1-20}\text{烯基}$ 、 $-\text{O}-\text{C}_{1-20}\text{鹵烷基}$ 、 $\text{C}_{1-20}\text{烷基}$ 、 $\text{C}_{1-20}\text{烯基}$ 及 $\text{C}_{1-20}\text{鹵烷基}$ ；

R^5 如 R^1 所定義；

R⁶及R⁷獨立地選自H、吸電子基及視情況經1-5個吸電子基取代之C₁₋₄₀烷基；

M_2 為包含一或多個單環部分之重複單元，其係選自：



其中：

R^2 係選自 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 烷氧基及 C_{1-20} 鹵烷基；

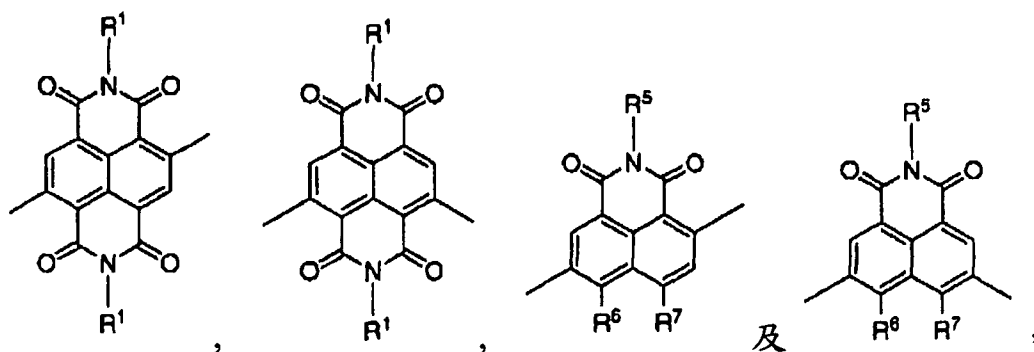
R^c 為 C_{1-6} 烷基；

R^3 在每次出現時獨立地選自鹵素、 $-CN$ 、 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 烷氧基及 C_{1-20} 鹵烷基；且

R^4 在每次出現時獨立地選自 H 、鹵素、 $-CN$ 、 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 烷氧基及 C_{1-20} 鹵烷基；且

n 為介於2與5,000之間的整數。

8. 如請求項7之聚合物，其中 M_1 係選自：



其中 R^1 、 R^5 、 R^6 及 R^7 如請求項7中所定義。

9. 如請求項7之聚合物，其中 $R1$ 及 $R5$ 如請求項3至5中任一項所定義。

10. 如請求項7之聚合物，其中 $R6$ 及 $R7$ 如請求項3至5中任一項所定義。

11. 一種選自由電子裝置、光學裝置及光電子裝置所組成之群的製品，其包含一或多種如請求項1至10中任一項之聚合物。

12. 一種包含一或多種如請求項1至10中任一項之聚合物的薄膜半導體。

13. 如請求項11之製品，其中該製品為一種包含如請求項12之薄膜半導體之場效電晶體裝置。
14. 如請求項11之製品，其中該製品為一種包含如請求項12之薄膜半導體的光電裝置。
15. 如請求項11之製品，其中該製品為一種包含如請求項12之薄膜半導體的有機發光裝置。

八、圖式：

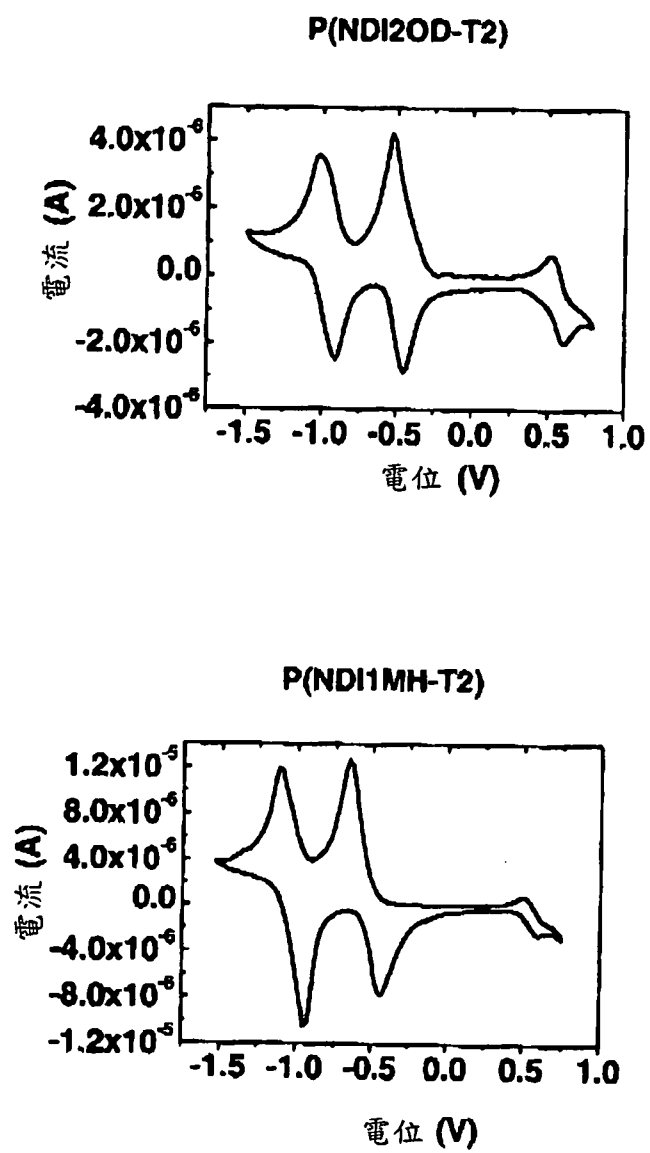


圖 1

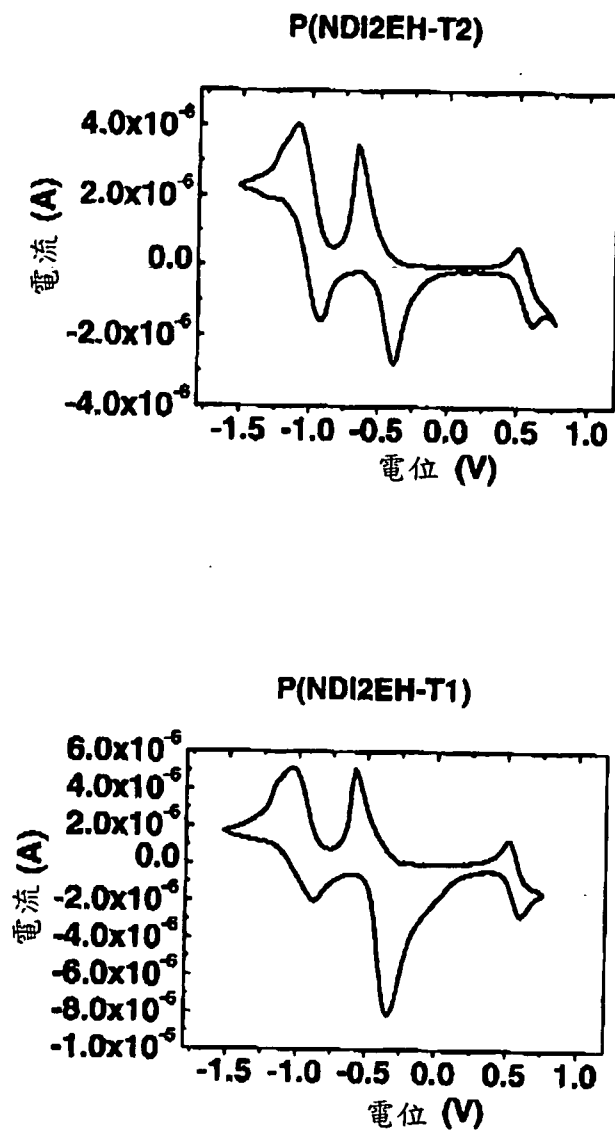


圖2

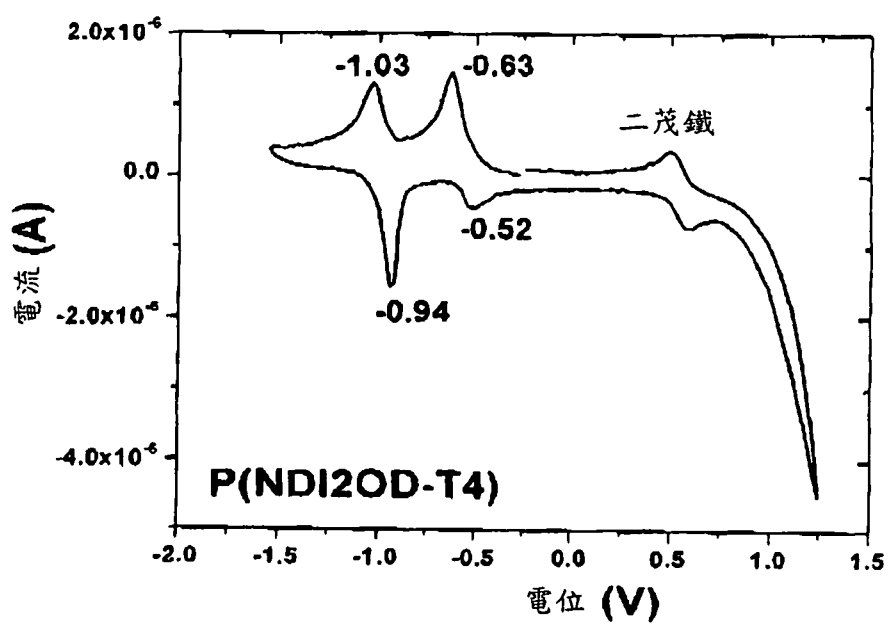
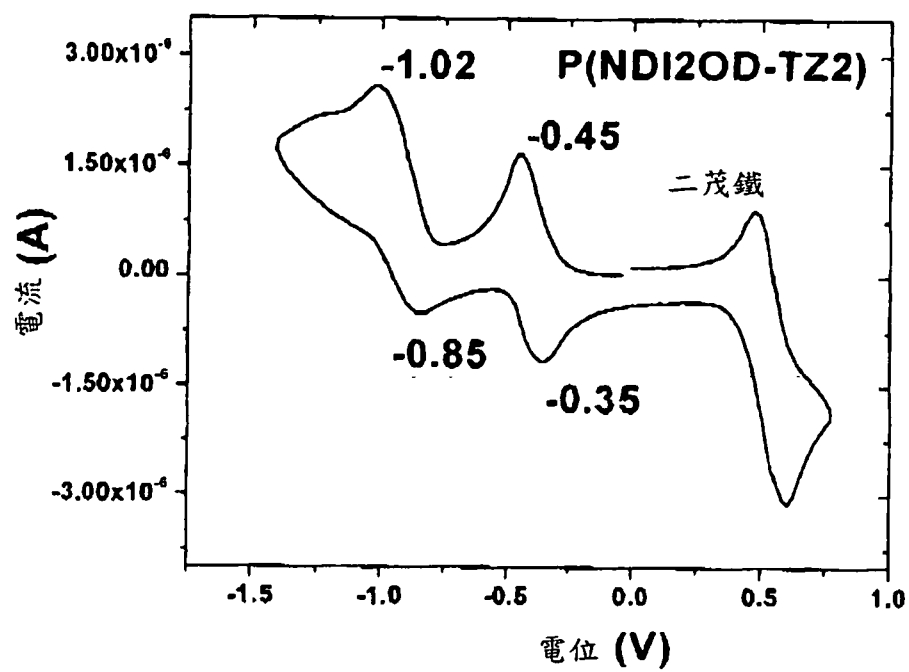


圖3

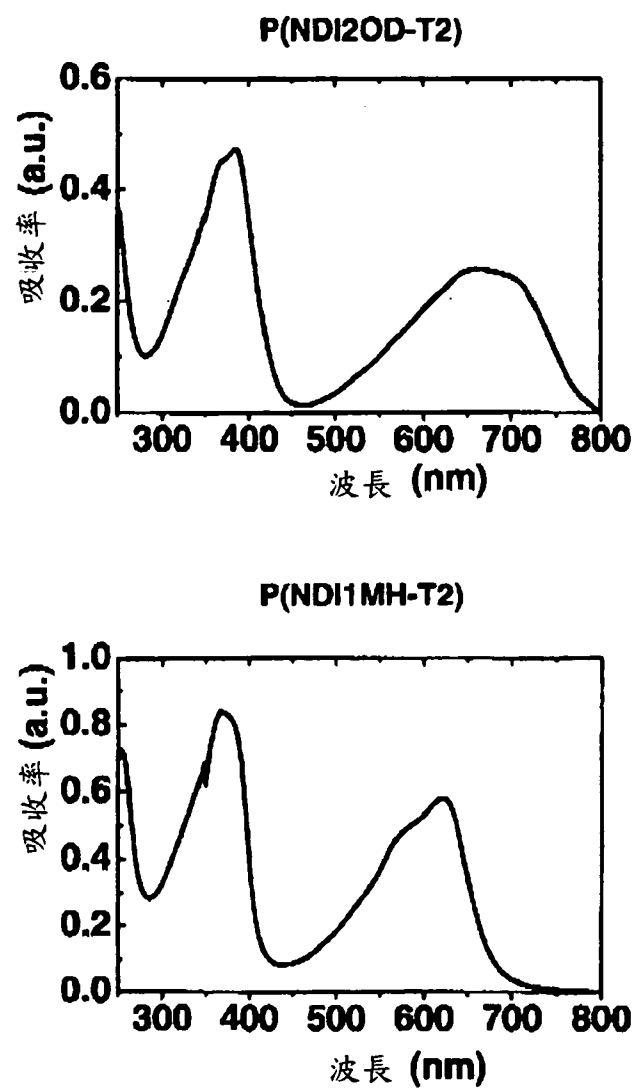


圖 4

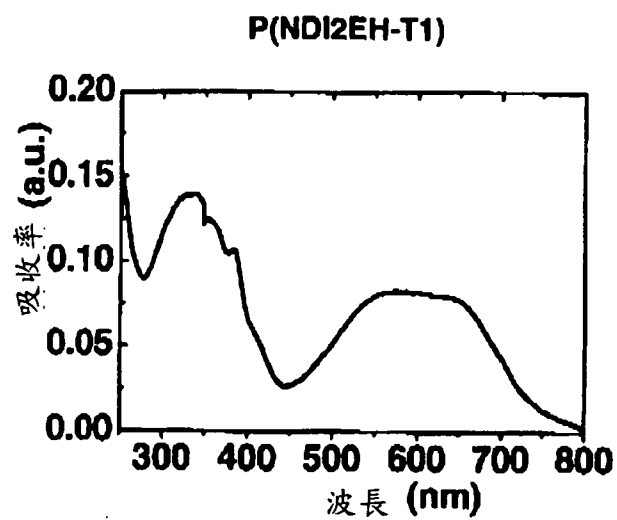
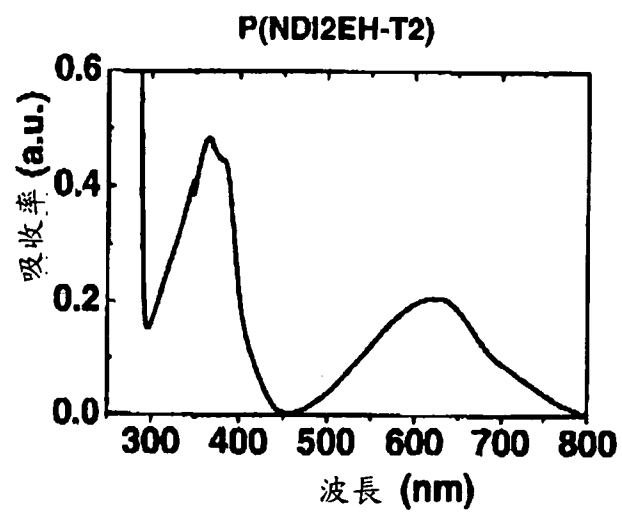


圖5

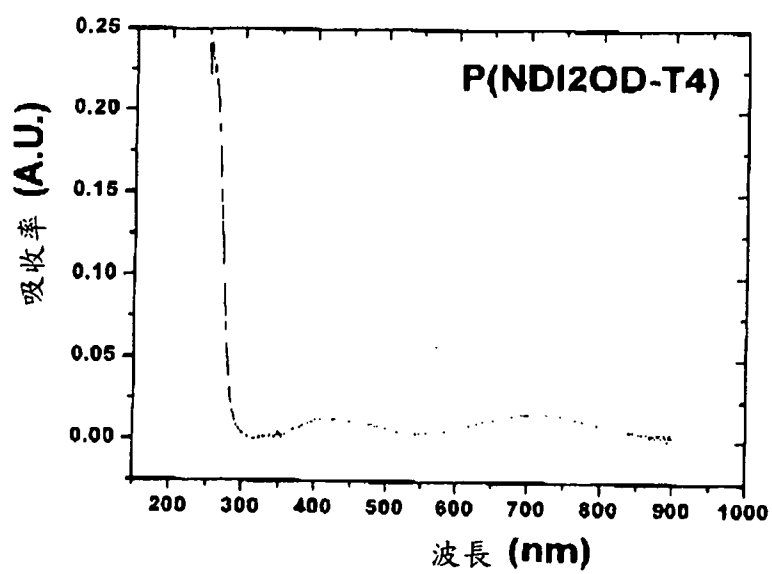
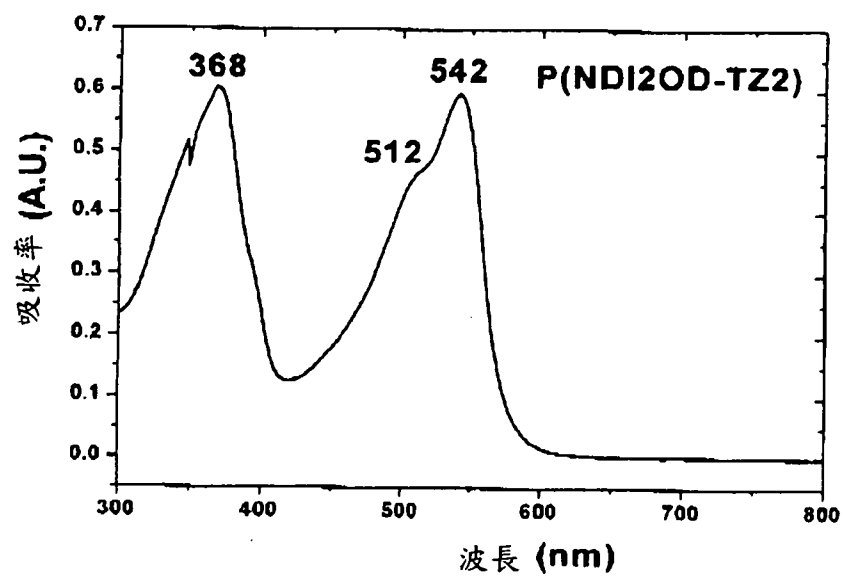


圖6

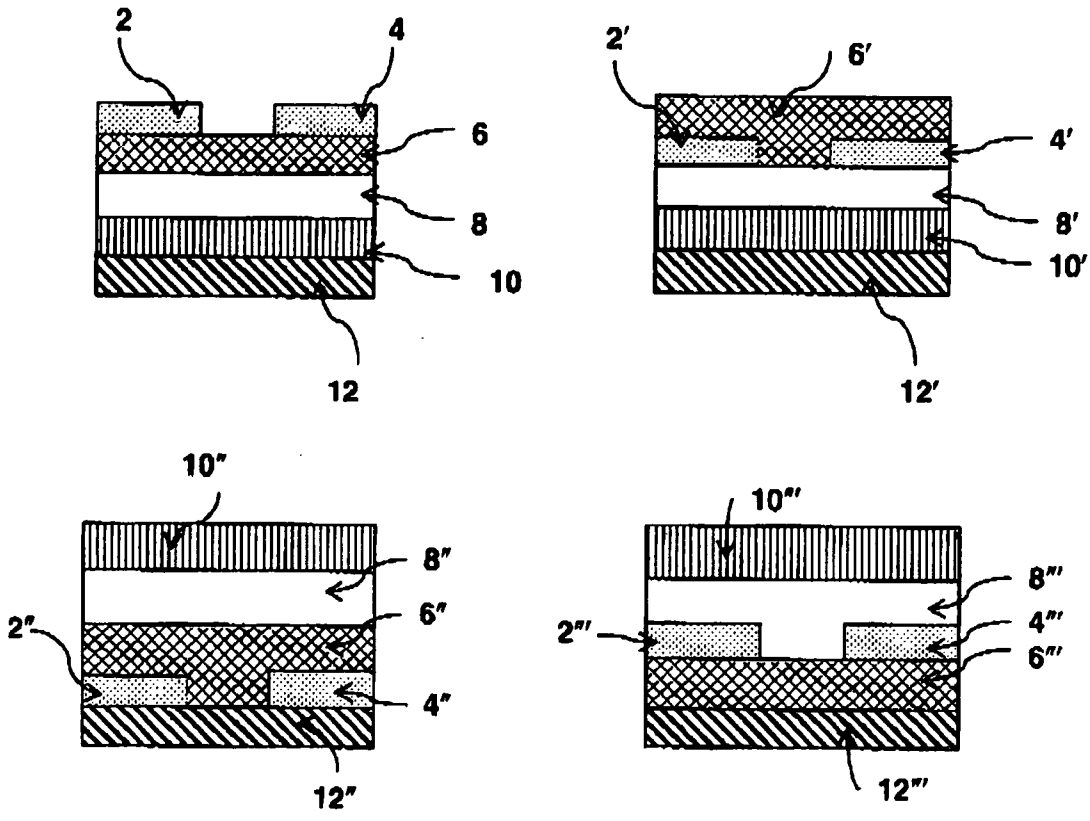


圖 7

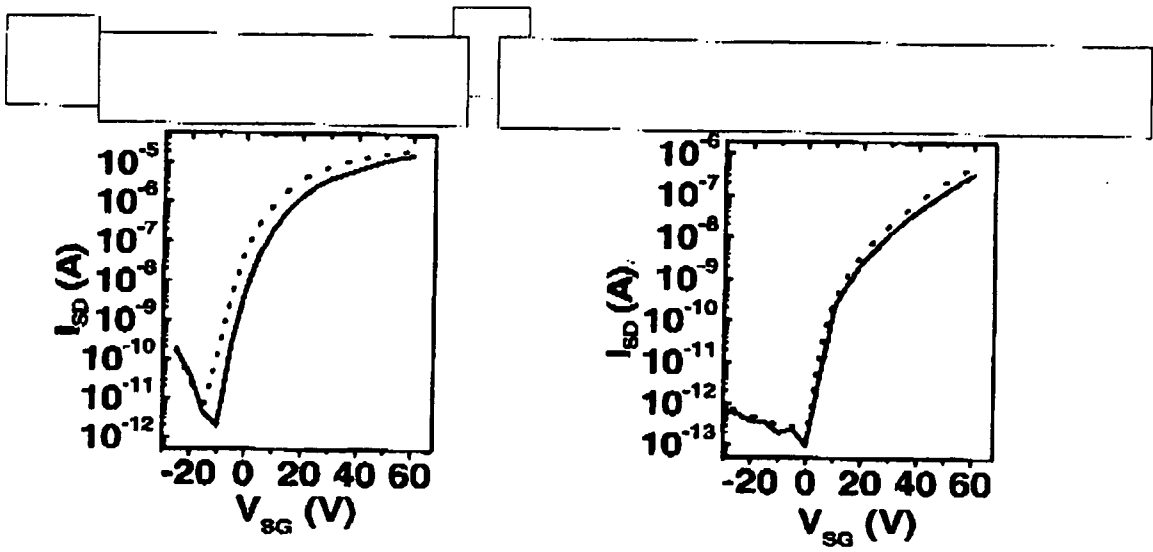


圖 8

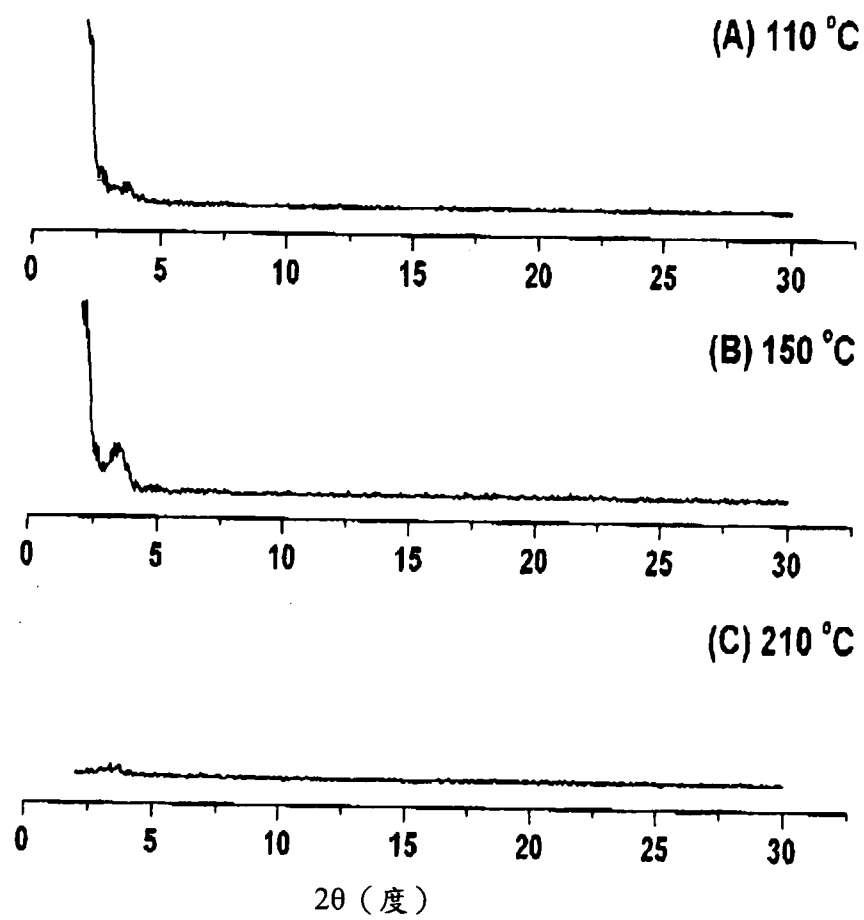


圖 9

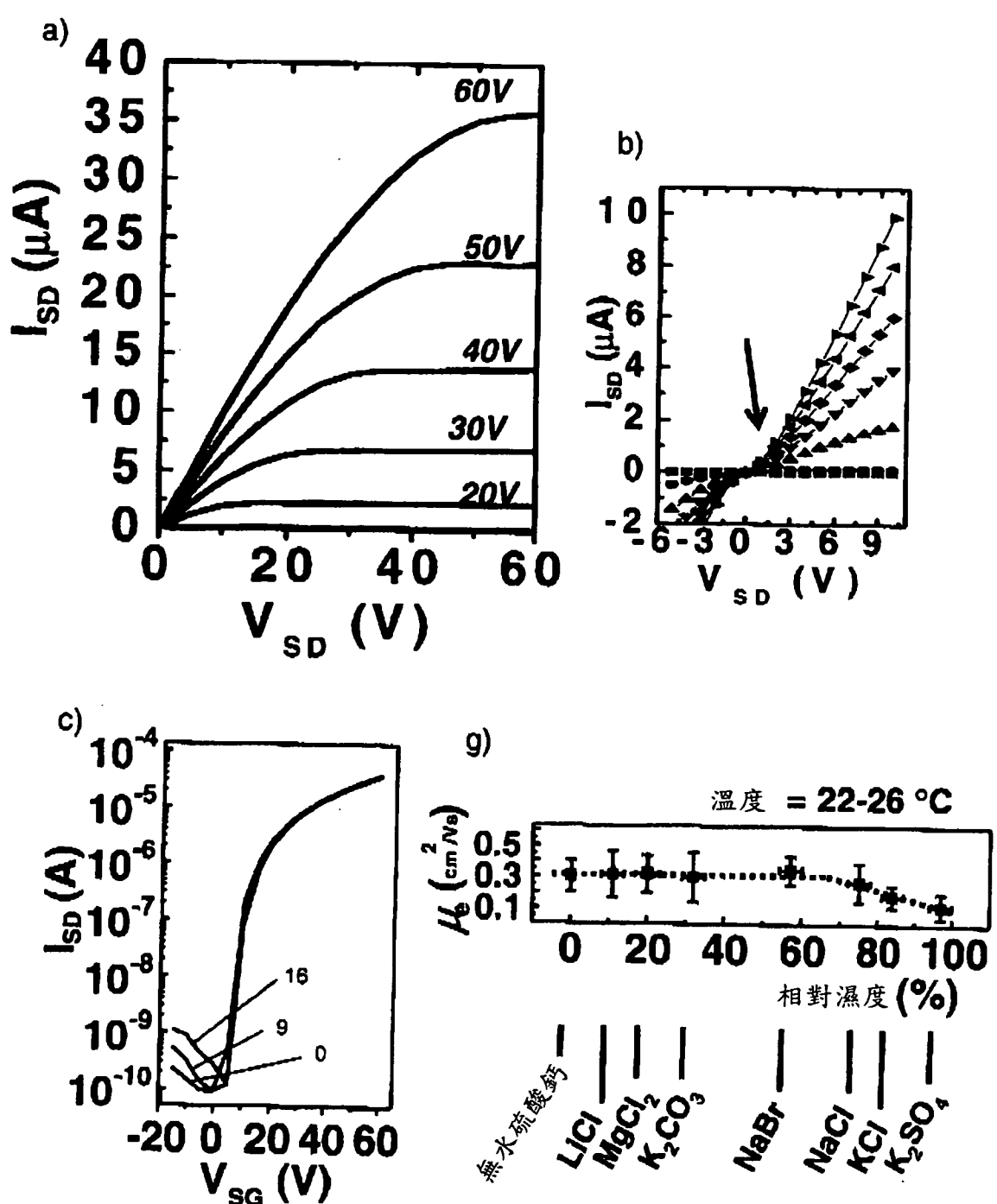


圖 10

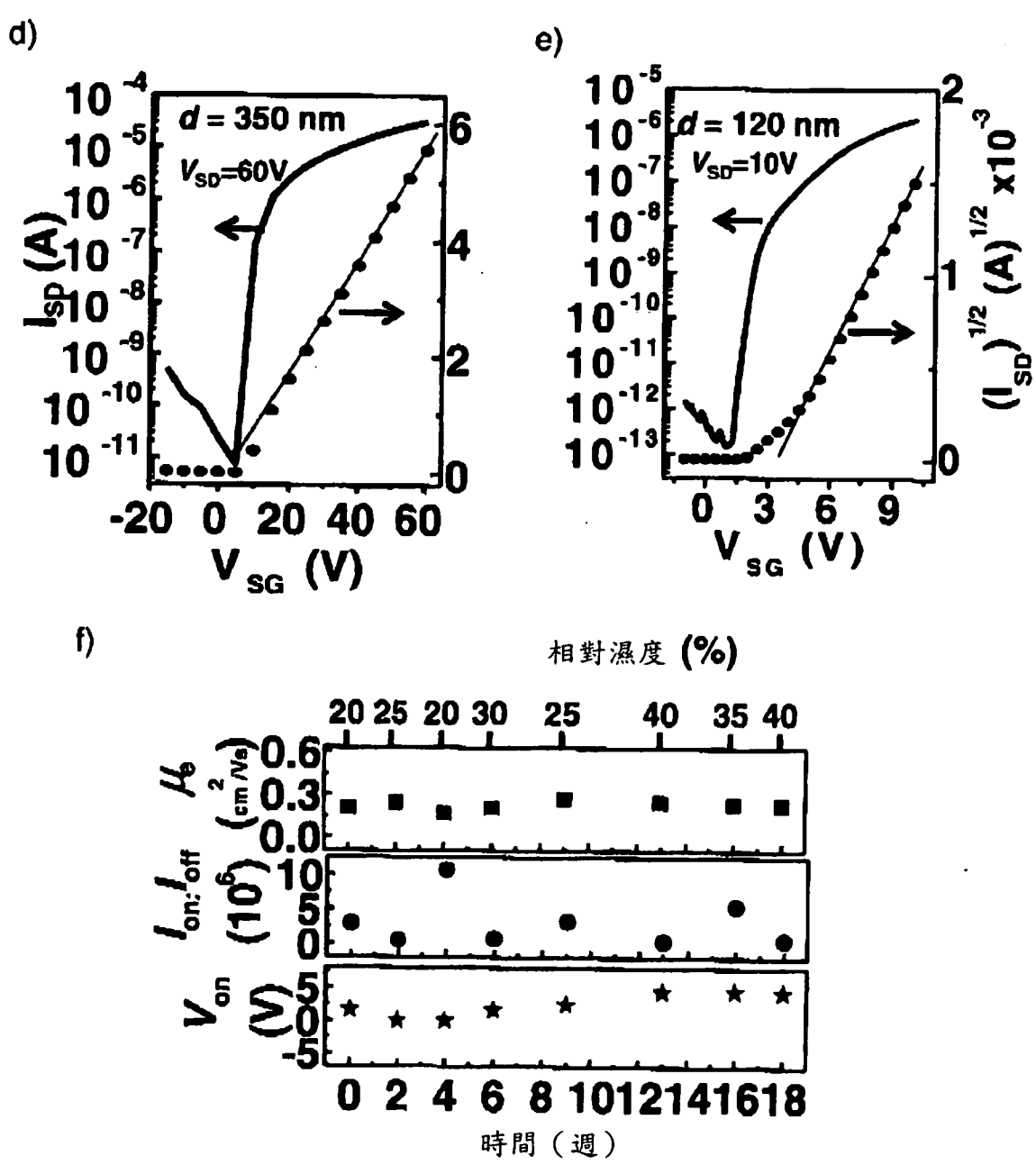


圖 10

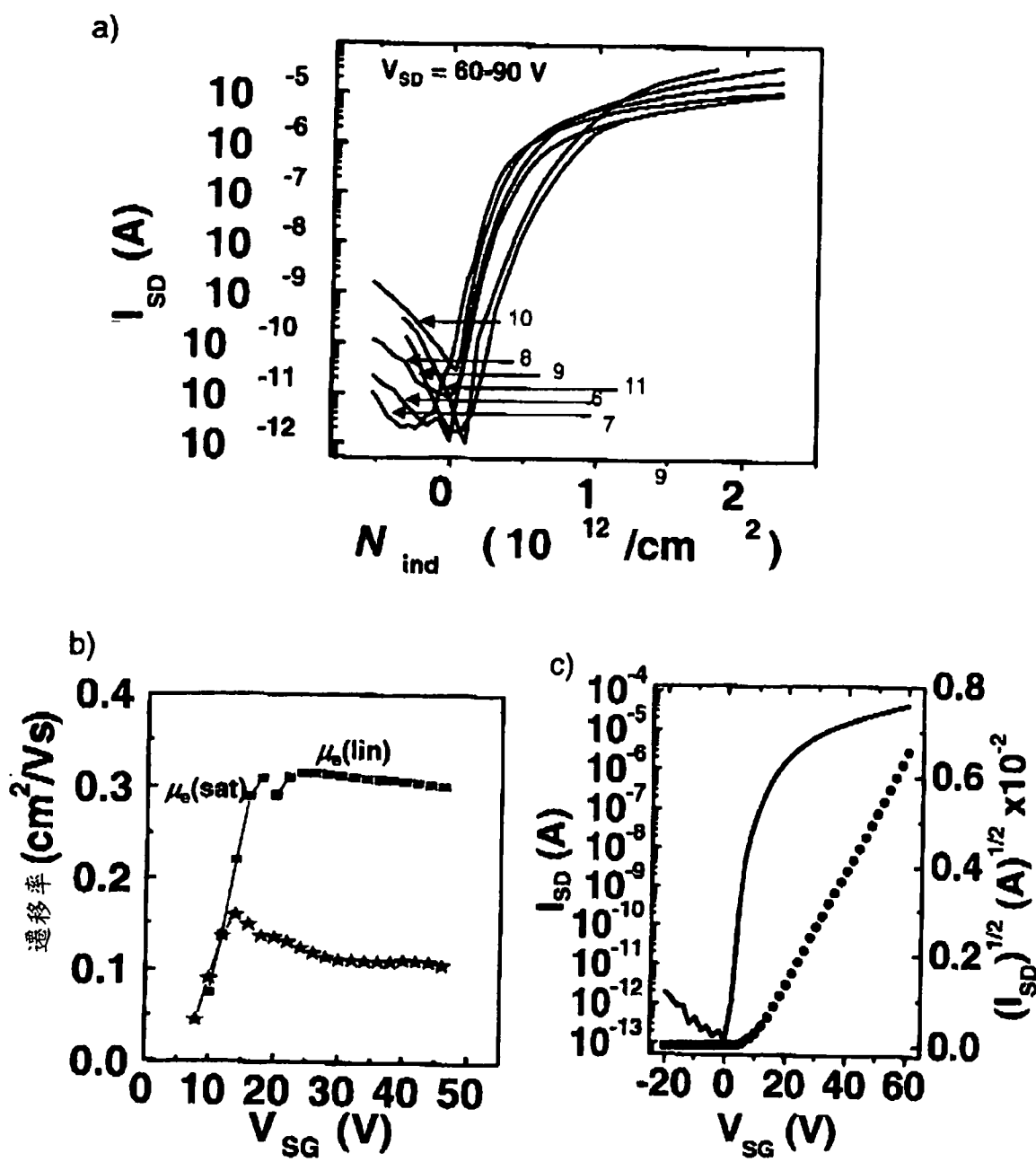


圖 11

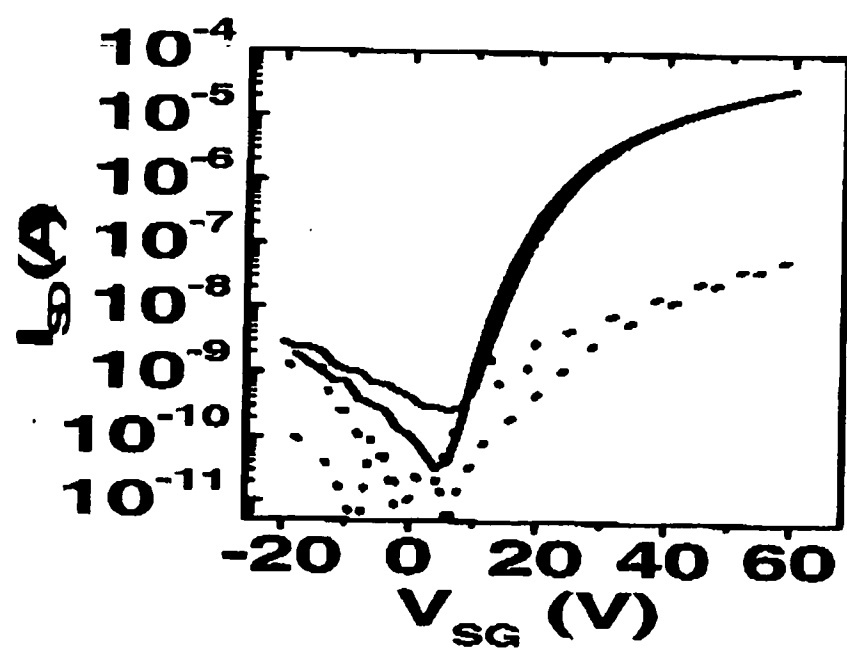


圖12

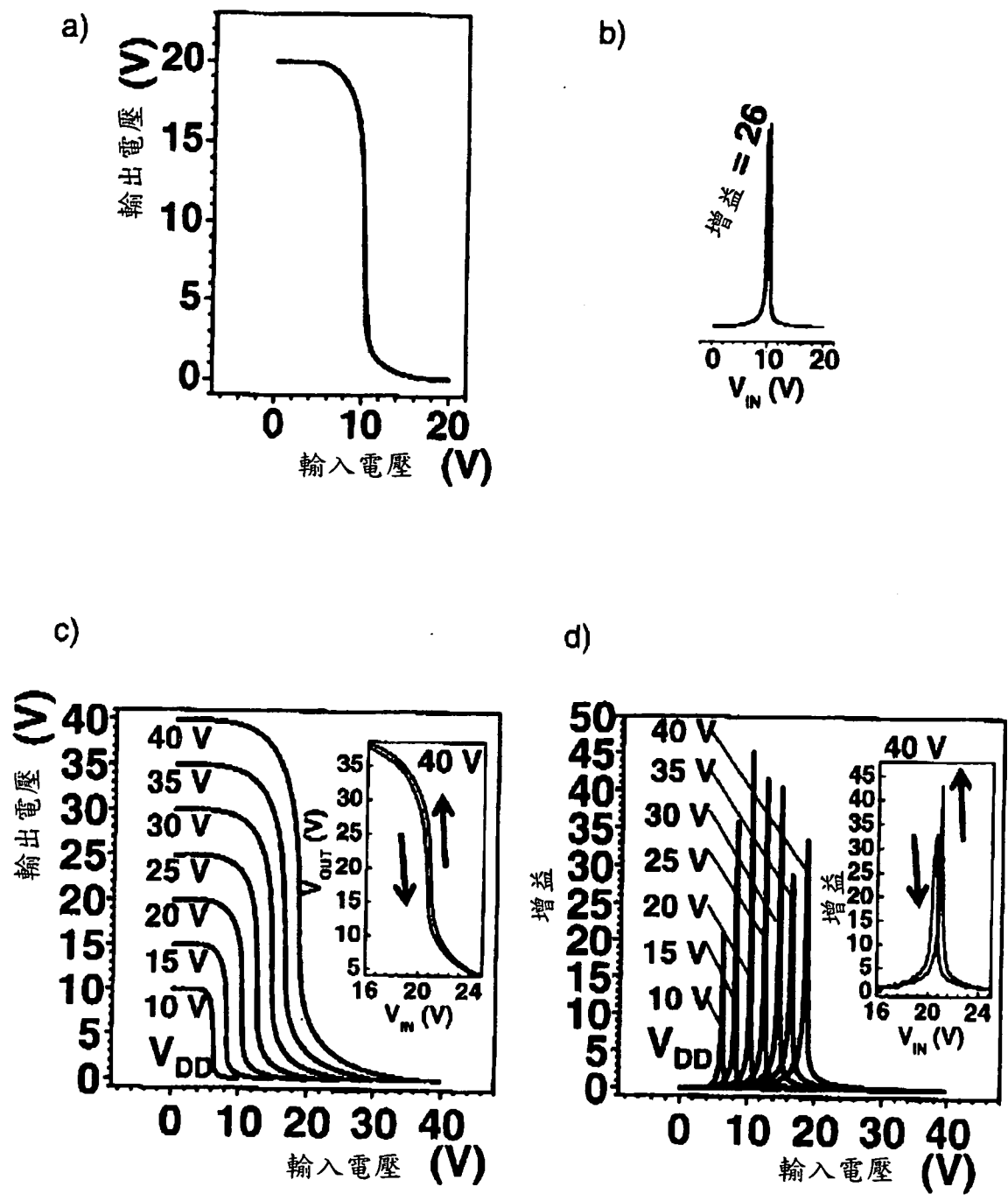


圖13

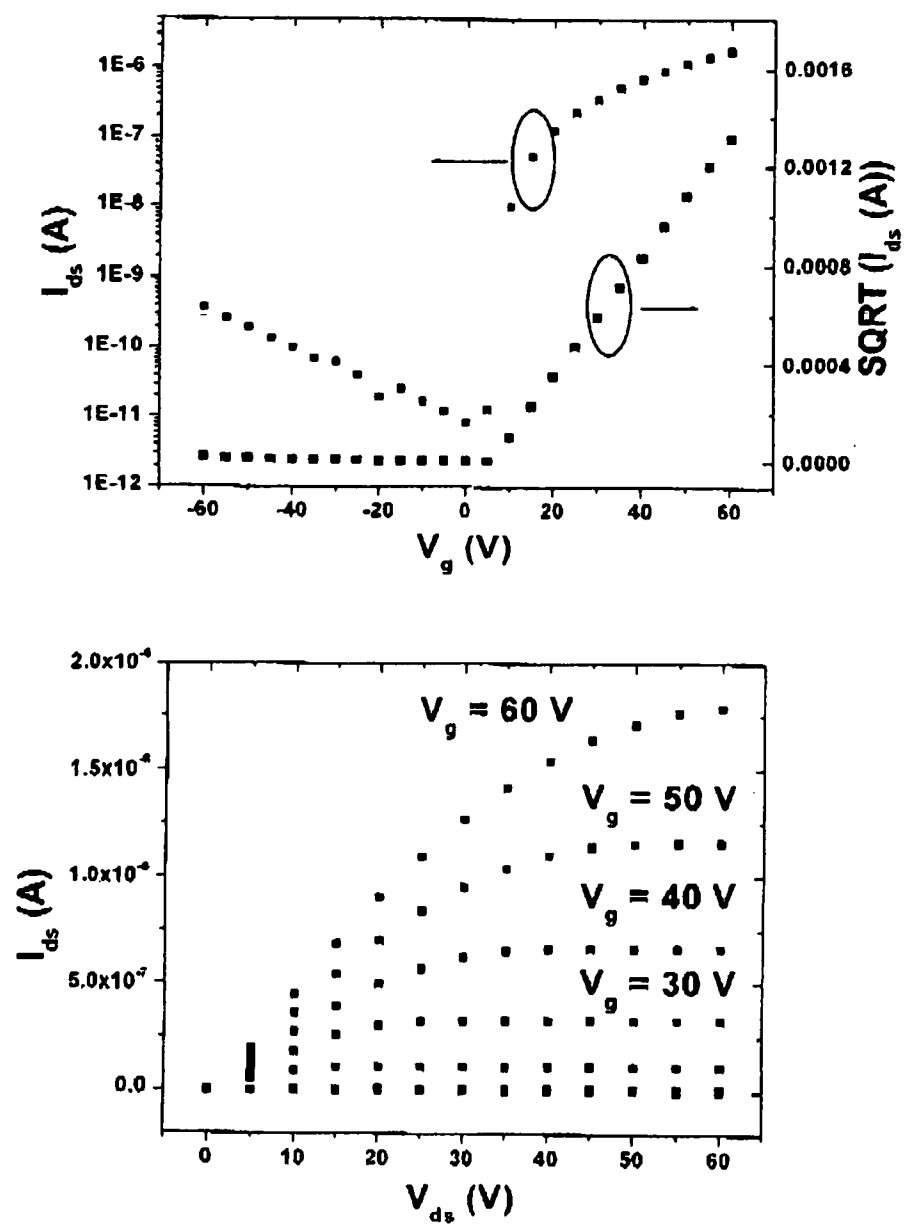


圖14

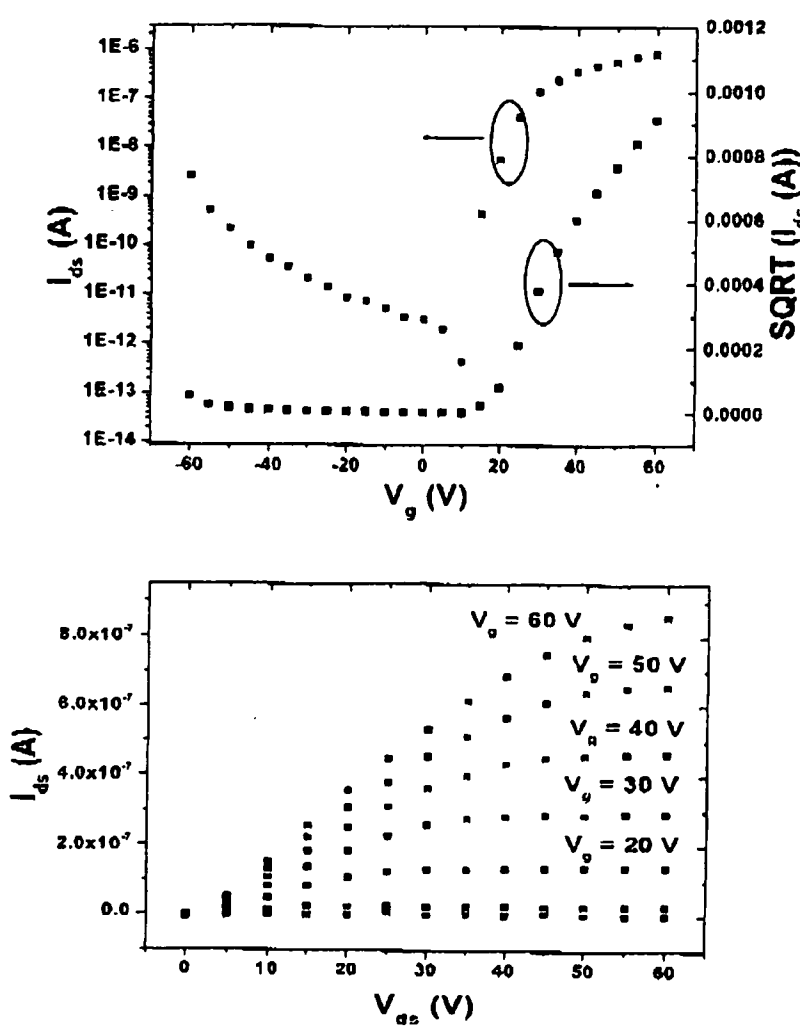


圖15

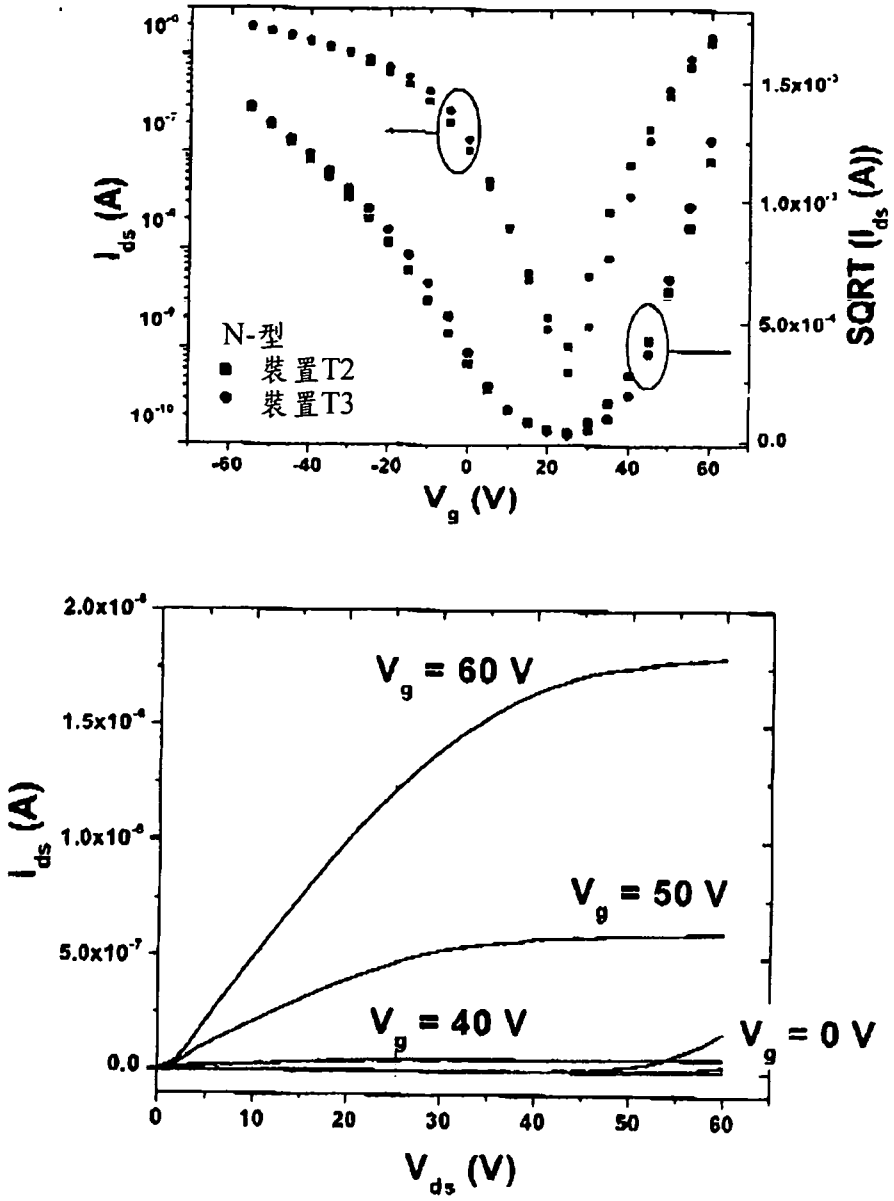


圖 16

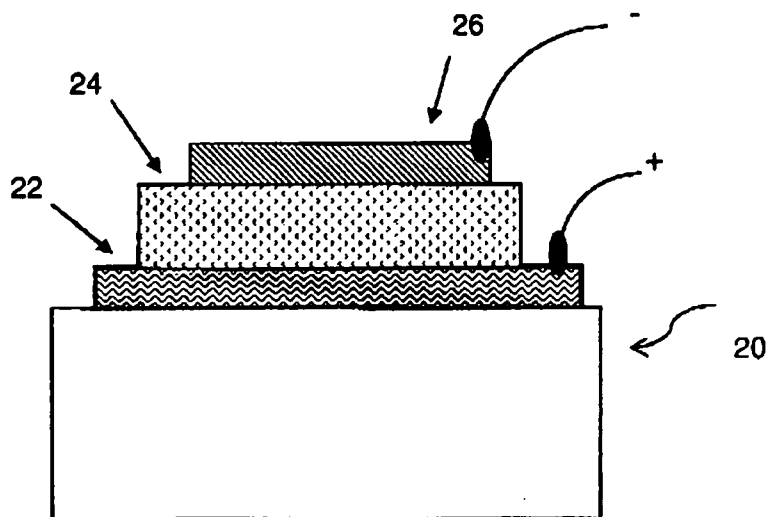


圖17

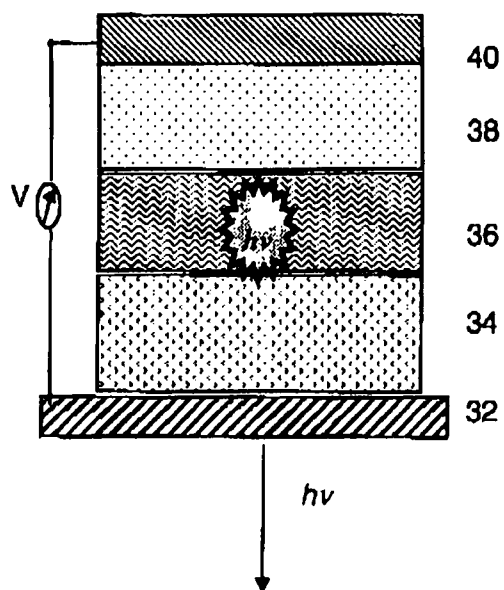


圖18