



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201307433 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 02 月 16 日

(21)申請案號：101126369

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 07 月 20 日

(51)Int. Cl.：

C08G61/12 (2006.01)

H01L51/00 (2006.01)

(30)優先權：2011/07/21

歐洲專利局

11005983.9

(71)申請人：馬克專利公司 (德國) MERCK PATENT GMBH (DE)

德國

(72)發明人：陶普利 艾咪 TOPLEY, AMY (GB)；布羅茵 尼可拉司 BLOUIN, NICOLAS (CA)；米契爾 威廉 MITCHELL, WILLIAM (GB)；提爾尼 史蒂芬 TIERNEY, STEVEN (GB)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：17 項 圖式數：0 共 73 頁

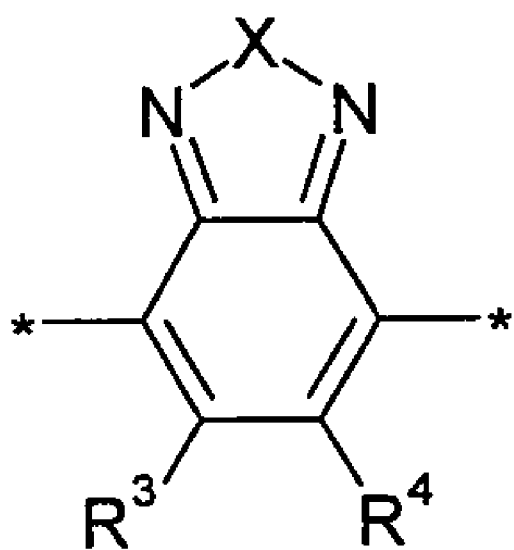
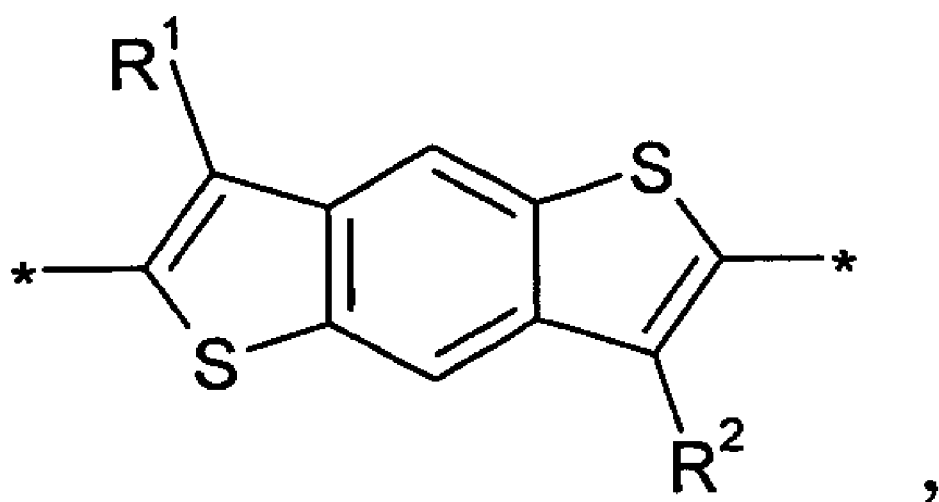
(54)名稱

共軛聚合物

CONJUGATED POLYMERS

(57)摘要

本發明係關於一種含有一或多個 3,7-二烷基-苯并[1,2-b：4,5-b']二噻吩重複單元之新穎聚合物；其製備方法及其中所使用的單體；含有其等之摻合物、混合物及調配物；該等聚合物、摻合物、混合物及調配物作為有機電子(OE)裝置(尤其係有機光伏打裝置(OPV))中之半導體之用途；及包含此等聚合物、摻合物、混合物或調配物之 OE 及 OPV 裝置。





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201307433 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 02 月 16 日

(21)申請案號：101126369

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 07 月 20 日

(51)Int. Cl.：

C08G61/12 (2006.01)

H01L51/00 (2006.01)

(30)優先權：2011/07/21

歐洲專利局

11005983.9

(71)申請人：馬克專利公司 (德國) MERCK PATENT GMBH (DE)

德國

(72)發明人：陶普利 艾咪 TOPLEY, AMY (GB)；布羅茵 尼可拉司 BLOUIN, NICOLAS

(CA)；米契爾 威廉 MITCHELL, WILLIAM (GB)；提爾尼 史蒂芬 TIERNEY, STEVEN (GB)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：17 項 圖式數：0 共 73 頁

(54)名稱

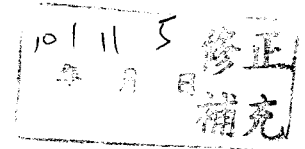
共軛聚合物

CONJUGATED POLYMERS

(57)摘要

本發明係關於一種含有一或多個 3,7-二烷基-苯并[1,2-b：4,5-b']二噻吩重複單元之新穎聚合物；其製備方法及其中所使用的單體；含有其等之摻合物、混合物及調配物；該等聚合物、摻合物、混合物及調配物作為有機電子(OE)裝置(尤其係有機光伏打裝置(OPV))中之半導體之用途；及包含此等聚合物、摻合物、混合物或調配物之 OE 及 OPV 裝置。

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：101126369

※ 申請日：101. 7 20

※IPC 分類：C08G^{61/12} (2006.01)
H01C^{51/60} (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

共軛聚合物

CONJUGATED POLYMERS

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種含有一或多個3,7-二烷基-苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩重複單元之新穎聚合物；其製備方法及其中所使用的單體；含有其等之摻合物、混合物及調配物；該等聚合物、摻合物、混合物及調配物作為有機電子(OE)裝置(尤其係有機光伏打裝置(OPV))中之半導體之用途；及包含此等聚合物、摻合物、混合物或調配物之OE及OPV裝置。

三、英文發明摘要：

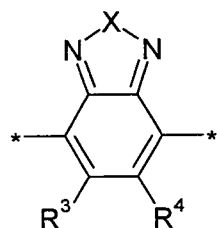
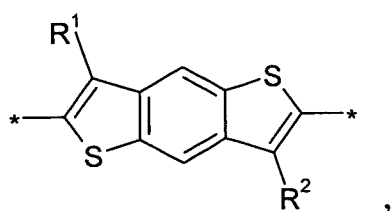
The invention relates to novel polymers containing one or more 3,7-dialkyl-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene repeating units, methods for their preparation and monomers used therein, blends, mixtures and formulations containing them, the use of the polymers, blends, mixtures and formulations as semiconductor in organic electronic (OE) devices, especially in organic photovoltaic (OPV) devices, and to OE and OPV devices comprising these polymers, blends, mixtures or formulations.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種含有一或多個3,7-二烷基-苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩重複單元之新穎聚合物；其製備方法及其中所使用的單體；含有其等之摻合物、混合物及調配物；該等聚合物、摻合物、混合物及調配物作為有機電子(OE)裝置(尤其係有機光伏打裝置(OPV))中之半導體之用途；及包含此等聚合物、摻合物、混合物或調配物之OE及OPV裝置。

【先前技術】

近年來，對共軛半導體聚合物在電子應用中之用途的關注已不斷增加。一重要的特定領域係有機光伏打裝置(OPV)。已發現共軛聚合物在OPV中之用途，因為其等允許藉由溶液處理技術(例如，旋轉澆鑄、浸漬塗佈或噴墨印刷)來製造裝置。與用於製造無機薄膜裝置之蒸發技術相比，溶液處理可更廉價且更大規模地進行。目前，基於聚合物之光伏打裝置可實現最高達8%之效率。

該等共軛聚合物係用作太陽能之主要吸收劑，因此低能帶隙係用於吸收最大太陽光譜之理想聚合物設計之基本要求。用於提供具有窄能帶隙之共軛聚合物之常用策略係利用聚合物主鏈由富電子供體單元及缺電子受體單元組成之交替共聚物。

然而，已在先前技術中提出的用於OPV裝置之共軛聚合物仍具有某些缺點。例如，諸多聚合物在常用有機溶劑中

具有有限溶解度(此可抑制其等在基於溶液處理之裝置製造方法中之適用性)、或在OPV異質接面裝置中僅顯示有限的功率轉化效率、或僅具有有限的電荷載子遷移率、或難以合成且需要不適於大規模生產之合成方法。

因此，仍需要具有以下特徵之有機半導體(OSC)材料：易於合成(尤其藉由適於大規模生產之方法)；顯示良好的結構組織及薄膜形成性質；顯示良好電子特性(尤其係高電荷載子遷移率)、良好可加工性(尤其在有機溶劑中之高溶解度)及在空氣中之高安定性。尤其就用於OPV電池而言，需要具有低能帶隙之OSC材料，其與先前技術聚合物相比，允許藉由光活性層改良光捕獲且可產生更高電池效率。

本發明之目的係提供用作有機半導體材料之化合物，其不具有上述先前技術材料之缺點、易於合成(尤其藉由適於大規模生產之方法)且尤其顯示良好可加工性、高安定性、在有機溶劑中之良好溶解度、高電荷載子遷移率及低能帶隙。本發明之另一目的係擴展熟練者可用的OSC材料庫。熟練者將自以下詳細描述立即明白本發明之其他目的。

本發明之發明者已發現可藉由提供含有經3,7-二取代之苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩(下文簡稱為「BDT」)重複單元作為供體及一或多個雜芳基單元作為受體之共軛共聚物來實現上述目的中之一或多者。

發現此等共聚物係光伏打應用(明確言之係異質接面

(BHJ)光伏打裝置)中受關注的候選者。藉由將供電子BDT單元及受電子單元併入共聚物(即,「供體-受體」聚合物)中,可實現降低能帶隙,此允許改良異質接面(BHJ)光伏打裝置之光捕獲性質。此外,藉由在3-及7-位置添加烷基官能基以修飾BDT核心單元,可使該共聚物之溶解度及電子特性進一步最優化。

US 7,524,922 B2揭示一種聚合物,其包含在4-及8-位置及/或3-及7-位置經視需要經取代的基團(如烷基或芳基)取代之BDT單元。

US 2010/0078074 A1揭示一種聚合物,其包含在4-及8-位置及/或3-及7-位置經選自由以下組成之群的基團取代之BDT單元:H、烷基、烷氧基、氰基、硝基及視需要經取代的芳基。

WO 2010/135701 A1揭示一種聚合物,其包含在4-及8-位置及/或3-及7-位置經選自以下各種類別之基團取代之BDT單元:H、CN、烷氧基、硫烷基、酮基、酯基、磺酸酯基、烷基、烯基、炔基、鹵代烷基、環烷基、芳基、鹵代芳基、環雜烷基及雜芳基。

US 2011/049477 A1揭示一種聚合物,其包含在4-及8-位置及/或3-及7-位置經選自以下各種類別之基團取代之BDT單元:H、烷基、芳基、鹵素、羥基、芳氧基、烷氧基、烯基、炔基、胺基、硫烷基、膦基、矽烷基、-COR、COOK、-PO₃R₂、-OPO₃R₂及CN。

US 2011/0040069 A1揭示一種化合物及聚合物,其包含

由1至5個稠合苯環組成之多環稠環基團，該等稠合苯環之各側具有一個經鹵素、烷基或芳基取代之苯并稠合呋喃、噻吩或硒吩環；且另外揭示此等聚合物在有機電晶體中之用途。

然而，此等文獻並未揭示如本發明所主張之特定共聚物或其在OPV裝置中之用途。

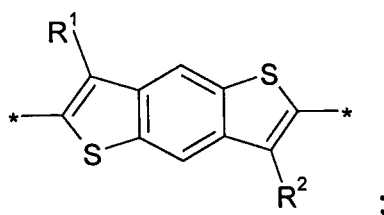
【發明內容】

本發明係關於包含式IA重複單元及式IB重複單元(較佳由其組成)之共軛聚合物：

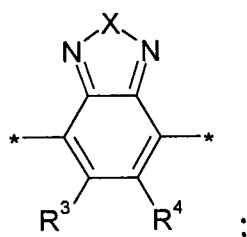


其中

B 係下式二價基團：



A 係下式二價基團：



X 係 O、Se、Te、NR⁰ 或 S；

R¹、R² 相互獨立地且在每次出現時相同或不同地表

示具有1至30個C原子(較佳具有1至20個C原子)之直鏈、分支鏈或環狀烷基；

R^3 、 R^4 相互獨立地且在每次出現時相同或不同地表示H、F或具有1至30個C原子(較佳具有1至20個C原子)之直鏈或分支鏈烷基或烷氧基；

Ar^1 、 Ar^2 在每次出現時相同或不同地且相互獨立地為不同於B及A之較佳具有5至30個環原子且視需要較佳經一或多個基團 R^S 取代之芳基或雜芳基；

R^S 在每次出現時相同或不同地為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、視需要經取代之矽烷基、視需要經取代且視需要包含一或多個雜原子之具有1至40個C原子之碳基或烴基；

R^0 、 R^{00} 相互獨立地為H或視需要經取代的C₁₋₄₀碳基或烴基；

X^0 係鹵素，較佳係F、Cl或Br；

a、b 相互獨立地為1、2或3。

在本發明聚合物中，基團A及B係不直接相互鏈接(即，不存在A-A、B-B、A-B或B-A偶合)。

本發明另外係關於此等共軛聚合物作為p型半導體(較佳作為半導體材料、調配物、摻合物、裝置或裝置組件中之

電子供體組分)之用途。

本發明另外係關於一種半導體材料、調配物、摻合物、裝置或裝置組件，其等包含上下文所述之共軛聚合物作為電子供體組分且較佳另外包含具有電子受體性質之一或多種化合物或聚合物。

本發明另外係關於一種包含一或多種如上下文所述之共軛聚合物及一或多種其他化合物或聚合物之混合物或摻合物，該等其他化合物或聚合物較佳係選自具有半導體、電荷傳輸、電洞或電子傳輸、電洞或電子阻擋、導電、光導或發光性質中之一或多者之化合物及聚合物。

本發明另外係關於一種如上下文所述之混合物或摻合物，其包含一或多種如上下文所述之共軛聚合物及一或多種n型有機半導體化合物(較佳係選自富勒烯或經取代之富勒烯)。

本發明另外係關於一種調配物，其包含一或多種如上下文所述之聚合物、混合物或摻合物及視需要之一或多種溶劑(較佳係選自有機溶劑)。

本發明另外係關於本發明聚合物、混合物、摻合物及調配物作為光學、光電、電子、電致發光或光致發光組件或裝置中之電荷傳輸、半導體、導電、光導或發光材料之用途。

本發明另外係關於一種電荷傳輸、半導體、導電、光導或發光材料或組件，其包含本發明之一或多種聚合物、聚合物摻合物或調配物。

本發明另外係關於一種光學、光電或電子組件或裝置，其包含本發明之一或多種聚合物、聚合物摻合物、調配物、組件或材料。

該等光學、光電、電子、電致發光及光致發光組件或裝置包括(但不限於)有機場效應電晶體(OFET)；薄膜電晶體(TFT)；積體電路(IC)；邏輯電路；電容器；射頻識別(RFID)標籤、裝置或組件；有機發光二極體(OLED)；有機發光電晶體(OLET)；平板顯示器；顯示器背光；有機光伏打裝置(OPV)；太陽能電池；雷射二極體；光導體；光探測器；電子照相裝置；電子照相記錄裝置；有機記憶裝置；感應器裝置；聚合物發光二極體(PLED)中之電荷注入層、電荷傳輸層或中間層；有機電漿子發射二極體(OPED)；肖特基(Schottky)二極體；平面化層；抗靜電薄膜；聚合物電解質膜(PEM)；導電基板；導電圖案；電池中之電極材料；對準層；生物傳感器；生物晶片；安全標記；安全裝置；及用於檢測及識別DNA序列之組件或裝置。

【實施方式】

本發明單體及聚合物係易於合成且顯示有利性質。本發明共軛聚合物顯示用於裝置製造方法之良好可加工性、在有機溶劑中之高溶解度，且係尤其適於使用溶液處理法進行大規模生產。同時，其等顯示低能帶隙、高電荷載子遷移率、在BHJ太陽能電池中之高外部量子效率、當與(例如)富勒烯一起用於p/n型摻合物中時之良好形態、高氧化

安定性、及在電子裝置中之長壽命且係用於有機電子OE裝置(尤其係具有高功率轉化效率之OPV裝置)之有前景的材料。

本發明聚合物係尤其適於製備可用於異質接面光伏打裝置應用中的p型及n型半導體之摻合物。

另外，其等顯示以下有利性質：

i)與經4,8-二取代之苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩相比，經3,7-二取代之苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩核心導致其他溶解度及形態特徵。該差異影響OPV裝置之製造過程及性能。

ii)與基於經4,8-二取代之苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩之聚合物相比，基於經3,7-二取代之苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩之聚合物顯示更高開路電壓 V_{oc} 。

可根據熟習此項技術者已知及文獻中所述之方法(文中將另外闡釋)實現本發明聚合物及單體之合成。

在上下文中，術語「聚合物」通常意指高相對分子質量之分子，其結構基本上包含實際上或概念上衍生自低相對分子質量分子的多個重複單元(PAC, 1996, 68, 2291)。術語「寡聚物」通常意指中間相對分子質量之分子，其結構基本上包含實際上或概念上衍生自低相對分子質量分子的少量複數個單元(PAC, 1996, 68, 2291)。在本發明之一較佳定義中，聚合物意指具有>1個(即，至少2個)重複單元(較佳 ≥ 5 個重複單元)之化合物；且寡聚物意指具有>1且<10(較佳<5)個重複單元之化合物。

在上下文中，在表示聚合物或重複單元之式中，星號

(「*」)表示與聚合物鏈中之相鄰重複單元或末端基團相連的鍵。

術語「重複單元」及「單體單元」意指組成性重複單元(CRU)，其係最小組成單元且其重複組成規則高分子、規則寡聚物分子、規則嵌段或規則鏈(PAC, 1996, 68, 2291)。

除非另有說明，否則術語「供體」及「受體」分別意指電子供體或電子受體。「電子供體」意指將電子貢獻給另一化合物或化合物之另一原子團之化學實體。「電子受體」意指接受自另一化合物或化合物之另一原子團轉移至其之電子之化學實體。(亦參見 U.S. Environmental Protection Agency, 2009, Glossary of technical terms, <http://www.epa.gov/oust/cat/TUMGLOSS.HTM>)。

術語「離去基」意指自參與特定反應之分子之殘基或主要部分中之原子脫離之原子或基團(帶電或不帶電)(亦參見 PAC, 1994, 66, 1134)。

術語「共軛」意指主要含有具有 sp^2 雜化(或視需要亦為 sp 雜化)之 C 原子(其亦可經雜原子置換)之化合物。在最簡單例中，此係(例如)具有交替 C-C 單鍵及雙鍵(或三鍵)之化合物，但亦包括具有如 1,3-伸苯基之單元之化合物。就此而言，「主要」意指具有可導致共軛中斷之天然(自然)生成缺陷之化合物仍被視為共軛化合物。

除非另有說明，否則分子量係以數量平均分子量 M_n 或重量平均分子量 M_w 提供，其係藉由於洗脫溶劑(例如，四氫

呋喃、三氯甲烷(TCM, 氯仿)、氯苯或1,2,4-三氯苯)中參照聚苯乙烯標準物之凝膠滲透層析法(GPC)來測定。除非另有說明, 否則使用1,2,4-三氯苯作為溶劑。聚合度(亦稱作重複單元總數) n 意指以 $n=M_n/M_U$ 表示之數量平均聚合度, 其中 M_n 係數量平均分子量且 M_U 係單個重複單元之分子量(參見J. M. G. Cowie, *Polymers: Chemistry & Physics of Modern Materials*, Blackie, Glasgow, 1991)。

如上下文中所使用, 術語「碳基」表示包含至少一個碳原子且不含任何非碳原子(如, 例如 $-C\equiv C-$)或視需要與至少一個非碳原子(例如, N、O、S、P、Si、Se、As、Te或Ge)組合(例如, 羰基等)之任何單價或多價有機基團。術語「烴基」表示另外含有一或多個H原子且視需要含有一或多個雜原子(如, 例如N、O、S、P、Si、Se、As、Te或Ge)之碳基。

術語「雜原子」意指有機化合物中之非H或C原子之原子, 且較佳意指N、O、S、P、Si、Se、As、Te或Ge。

包含3個或更多個C原子之鏈之碳基或烴基可係直鏈、分支鏈及/或環狀, 其包括螺環及/或稠環。

較佳的碳基及烴基包括烷基、烷氧基、烷基羰基、烷氧基羰基、烷基羰氧基及烷氧基羰氧基, 其各係視需要經取代且具有1至40(較佳1至25, 極佳1至18)個C原子; 另外係視需要經取代的具有6至40(較佳6至25)個C原子之芳基或芳氧基; 另外係烷基芳氧基、芳基羰基、芳氧基羰基、芳基羰氧基及芳氧基羰氧基, 其各係視需要經取代且具有6

至40(較佳7至40)個C原子，其中所有此等基團視需要含有一或多個較佳選自N、O、S、P、Si、Se、As、Te及Ge之雜原子。

該碳基或烴基可係飽和或不飽和非環狀基團，或係飽和或不飽和環狀基團。以不飽和非環狀或環狀基團較佳，尤其係芳基、烯基及炔基(尤其乙炔基)。當C₁-C₄₀碳基或烴基係非環狀時，該基團可係直鏈或分支鏈。該C₁-C₄₀碳基或烴基包括(例如)：C₁-C₄₀烷基、C₁-C₄₀烷氧基或氧雜烷基、C₂-C₄₀烯基、C₂-C₄₀炔基、C₃-C₄₀烯丙基、C₄-C₄₀烷基二烯基、C₄-C₄₀多烯基、C₆-C₁₈芳基、C₆-C₄₀烷芳基、C₆-C₄₀芳烷基、C₄-C₄₀環烷基、C₄-C₄₀環烯基及類似物。前述基團中較佳分別係C₁-C₂₀烷基、C₂-C₂₀烯基、C₂-C₂₀炔基、C₃-C₂₀烯丙基、C₄-C₂₀烷基二烯基、C₆-C₁₂芳基及C₄-C₂₀多烯基。亦包括具有碳原子之基團與具有雜原子之基團之組合，如(例如)經矽烷基(較佳係三烷基矽烷基)取代之炔基(較佳係乙炔基)。

芳基及雜芳基較佳表示具有4至30個環C原子之單-、雙-或三環芳族或雜芳族基團，其亦可包含縮合環且係視需要經一或多個基團L取代，其中L係選自鹵素、-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、P-Sp-、視需要經取代之矽烷基、或具有1至40個C原子且視需要經取代及視需要包含一或多個雜原子之碳基或烴基，且較佳係具有1至20個C原子

且視需要經氟化之烷基、烷氧基、硫雜烷基、烷基羰基、烷氧基羰基或烷氧基羰氧基，且 R^0 、 R^{00} 、 X^0 、P及Sp具有上下文所述的定義。

極佳的取代基L係選自鹵素(最佳係F)，或具有1至12個C原子之烷基、烷氧基、氧雜烷基、硫烷基、氟烷基及氟烷氧基或具有2至12個C原子之烯基、炔基。

尤其佳的芳基及雜芳基係苯基(此外，其中一或多個CH基團可經N置換)、萘、噻吩、硒吩、噻吩并噻吩、二噻吩并噻吩、茚及噁唑，其等均可係未經取代、經上述L基團單-或多取代。極佳的環係選自吡咯(較佳係N-吡咯)、呋喃、吡啶(較佳係2-或3-吡啶)、嘧啶、噻嗪、吡嗪、三唑、四唑、吡唑、咪唑、異噻唑、噻唑、噻二唑、異噁唑、噁唑、噁二唑、噻吩(較佳係2-噻吩)、硒吩(較佳係2-硒吩)、噻吩并[3,2-b]噻吩、吡啶、異吡啶、苯并呋喃、苯并噻吩、苯并二噻吩、氫醌(quinole)、2-甲基氫醌、異氫醌、喹噁啉、喹唑啉、苯并三唑、苯并咪唑、苯并噻唑、苯并異噻唑、苯并異噁唑、苯并噁二唑、苯并噁唑、苯并噻二唑，其等均可係未經取代、經上述L基團單-或多取代。雜芳基之其他實例係彼等選自下式者。

烷基或烷氧基(即，其中末端 CH_2 基團係經-O-置換)可係直鏈或分支鏈。其較佳係直鏈，具有2、3、4、5、6、7或8個碳原子且因此較佳係乙基、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，另外係(例如)甲基、壬基、癸

基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、壬氧基、癸氧基、十一烷氧基、十二烷氧基、十三烷氧基或十四烷氧基。

烯基(其中一或多個 CH_2 基團係經 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 置換)可係直連或分支鏈。其較佳係直鏈，具有2至10個C原子且因此較佳係乙烯基；丙-1-或丙-2-烯基；丁-1-、2-或丁-3-烯基；戊-1-、2-、3-或戊-4-烯基；己-1-、2-、3-、4-或己-5-烯基；庚-1-、2-、3-、4-、5-或庚-6-烯基；辛-1-、2-、3-、4-、5-、6-或辛-7-烯基；壬-1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-或壬-8-烯基；癸-1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-或癸-9-烯基。

尤其佳的烯基係 $\text{C}_2\text{-C}_7\text{-1E}$ -烯基、 $\text{C}_4\text{-C}_7\text{-3E}$ -烯基、 $\text{C}_5\text{-C}_7\text{-4-}$ 烯基、 $\text{C}_6\text{-C}_7\text{-5-}$ 烯基及 $\text{C}_7\text{-6-}$ 烯基，特定言之為 $\text{C}_2\text{-C}_7\text{-1E}$ -烯基、 $\text{C}_4\text{-C}_7\text{-3E}$ -烯基及 $\text{C}_5\text{-C}_7\text{-4-}$ 烯基。特別佳烯基的實例係乙烯基、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-庚烯基及類似物。通常以具有至多5個C原子之基團較佳。

氧雜烷基(即，其中一個 CH_2 基團係經 $-\text{O}-$ 置換)較佳係(例如)直鏈2-氧雜丙基(=甲氧基甲基)；2-(=乙氧基甲基)或3-氧雜丁基(=2-甲氧基乙基)；2-、3-或4-氧雜戊基；2-、3-、4-或5-氧雜己基；2-、3-、4-、5-或6-氧雜庚基；2-、3-、4-、5-、6-或7-氧雜辛基；2-、3-、4-、5-、6-、7-或8-

氧雜壬基；或2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-或9-氧雜癸基。
 氧雜烷基(即，其中一個CH₂基團係經-O-置換)較佳係(例如)直鏈2-氧雜丙基(=甲氧基甲基)；2-(=乙氧基甲基)或3-氧雜丁基(=2-甲氧基乙基)；2-、3-或4-氧雜戊基；2-、3-、4-或5-氧雜己基；2-、3-、4-、5-或6-氧雜庚基；2-、3-、4-、5-、6-或7-氧雜辛基；2-、3-、4-、5-、6-、7-或8-氧雜壬基；或2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-或9-氧雜癸基。

在其中一個CH₂基團係經-O-置換且一個係經-C(O)-置換之烷基中，此等基團較佳係相鄰。因此，此等基團一起形成羧氧基-C(O)-O-或氧羰基-O-C(O)-。較佳地，此基團係直鏈且具有2至6個C原子。因此，其較佳係乙醯氧基、丙醯氧基、丁醯氧基、戊醯氧基、己醯氧基、乙醯氧基甲基、丙醯氧基甲基、丁醯氧基甲基、戊醯氧基甲基、2-乙醯氧基乙基、2-丙醯氧基乙基、2-丁醯氧基乙基、3-乙醯氧基丙基、3-丙醯氧基丙基、4-乙醯氧基丁基、甲氧羰基、乙氧羰基、丙氧羰基、丁氧羰基、戊氧羰基、甲氧羰基甲基、乙氧羰基甲基、丙氧羰基甲基、丁氧羰基甲基、2-(甲氧羰基)乙基、2-(乙氧羰基)乙基、2-(丙氧羰基)乙基、3-(甲氧羰基)丙基、3-(乙氧羰基)丙基、4-(甲氧羰基)-丁基。

其中兩個或更多個CH₂基團係經-O-及/或-C(O)O-置換之烷基可係直鏈或分支鏈。其較佳係直鏈且具有3至12個C原子。因此，其較佳係雙-羧基-甲基、2,2-雙-羧基-乙基、3,3-雙-羧基-丙基、4,4-雙-羧基-丁基、5,5-雙-羧基-戊基、

6,6-雙-羧基-己基、7,7-雙-羧基-庚基、8,8-雙-羧基-辛基、9,9-雙-羧基-壬基、10,10-雙-羧基-癸基、雙-(甲氧羰基)-甲基、2,2-雙-(甲氧羰基)-乙基、3,3-雙-(甲氧羰基)-丙基、4,4-雙-(甲氧羰基)-丁基、5,5-雙-(甲氧羰基)-戊基、6,6-雙-(甲氧羰基)-己基、7,7-雙-(甲氧羰基)-庚基、8,8-雙-(甲氧羰基)-辛基、雙-(乙氧羰基)-甲基、2,2-雙-(乙氧羰基)-乙基、3,3-雙-(乙氧羰基)-丙基、4,4-雙-(乙氧羰基)-丁基、5,5-雙-(乙氧羰基)-己基。

硫烷基(即，其中一個 CH_2 基團係經-S-置換)較佳係直鏈硫甲基($-\text{SCH}_3$)、1-硫乙基($-\text{SCH}_2\text{CH}_3$)、1-硫丙基($=-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)、1-(硫丁基)、1-(硫戊基)、1-(硫己基)、1-(硫庚基)、1-(硫辛基)、1-(硫壬基)、1-(硫癸基)、1-(硫十一烷基)或1-(硫十二烷基)，其中較佳係與 sp^2 雜化乙烯基碳原子相鄰之 CH_2 基團經置換。

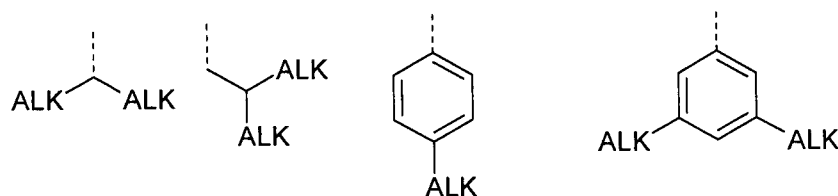
氟烷基較佳係直鏈全氟烷基 $\text{C}_i\text{F}_{2i+1}$ ，其中 i 係1至15之整數，特定言之係 CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、 C_4F_9 、 C_5F_{11} 、 C_6F_{13} 、 C_7F_{15} 或 C_8F_{17} ，極佳係 C_6F_{13} 。

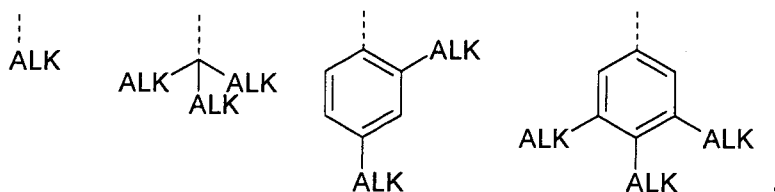
上述烷基、烷氧基、烯基、氧雜烷基、硫烷基、羰基及羧基可係非對掌性或對掌性基團。特別佳的對掌性基團係(例如)2-丁基(=1-甲基丙基)、2-甲基丁基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、2-乙基己基、2-丙基戊基(特定言之係2-甲基丁基)、2-甲基丁氧基、2-甲基戊氧基、3-甲基戊氧基、2-乙基-己氧基、1-甲基己氧基、2-辛氧基、2-氧雜-3-甲基丁基、3-氧雜-4-甲基-戊基、4-甲基己基、2-己基、2-

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-甲基辛醯氧基、5-甲基庚氧基-羰基、2-甲基丁醯氧基、3-甲基戊醯氧基、4-甲基己醯氧基、2-氯丙醯氧基、2-氯-3-甲基丁醯氧基、2-氯-4-甲基-戊醯氧基、2-氯-3-甲基戊醯氧基、2-甲基-3-氧雜戊基、2-甲基-3-氧雜己基、1-甲氧基丙基-2-氧基、1-乙氧基丙基-2-氧基、1-丙氧基丙基-2-氧基、1-丁氧基丙基-2-氧基、2-氟辛氧基、2-氟癸氧基、1,1,1-三氟-2-辛氧基、1,1,1-三氟-2-辛基、2-氟甲基辛氧基。極佳係2-己基、2-辛基、2-辛氧基、1,1,1-三氟-2-己基、1,1,1-三氟-2-辛基及1,1,1-三氟-2-辛氧基。

較佳的非對掌性分支鏈基團係異丙基、異丁基(=甲基丙基)、異戊基(=3-甲基丁基)、第三丁基、異丙氧基、2-甲基-丙氧基及3-甲基丁氧基。

在本發明之另一較佳實施例中， R^{1-4} 係相互獨立地選自具有1至30個C原子之第一、第二或第三烷基或烷氧基，其中一或多個H原子係視需要經F置換；或視需要經烷基化或烷氧基化且具有4至30個環原子之芳基、芳氧基、雜芳基或雜芳氧基。此類型之極佳基團係選自由下式組成之群：

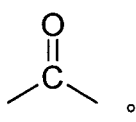




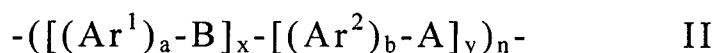
其中「ALK」表示具有1至20(較佳1至12)個C原子(在第三基團之情況下，極佳係1至9個C原子)且視需要經氟化之較佳係直鏈之烷基或烷氧基，且虛線表示連接至此等基團所鍵接之環的鍵。在此等基團中，以彼等其中所有ALK子基係相同者尤其佳。

$-\text{CY}^1=\text{CY}^2-$ 較佳係 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 或 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})-$ 。

鹵素係F、Cl、Br或I，較佳係F、Cl或Br。

$-\text{CO}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 及 $-\text{C}(\text{O})-$ 表示羰基，即 。

本發明共軛聚合物較佳係選自式II：



其中A、B、 Ar^1 、 Ar^2 、a及b係如式I1及I2中所定義；

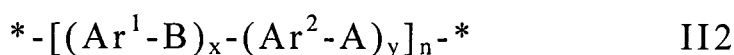
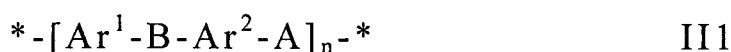
x 係單元 $(\text{Ar}^1)_a\text{-B}$ 之莫耳分率且係 >0 及 <1 ；

y 係單元 $(\text{Ar}^2)_b\text{-A}$ 之莫耳分率且係 >0 及 <1 ；

x+y 係1；

n 係 >1 之整數。

較佳的式II聚合物係選自下式：



其中A、B、 Ar^1 、 Ar^2 、x、y及n係如式II中所定義。

在本發明聚合物中，重複單元之總數n較佳係2至

10,000。重複單元之總數 n 較佳係 ≥ 5 ，極佳係 ≥ 10 ，最佳係 ≥ 50 且較佳係 ≤ 500 ，極佳係 $\leq 1,000$ ，最佳係 $\leq 2,000$ ，其包括前述 n 之下限及上限之任何組合。

本發明聚合物包括交替共聚物、無規共聚物、嵌段共聚物及其組合。

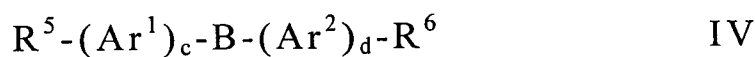
其他較佳的聚合物係選自式III：



其中「鏈」表示式II、II1或II2聚合物鏈，且 R^5 及 R^6 相互獨立地具有上述 R^1 之定義中之一者，且較佳係相互獨立地表示H、F、Br、Cl、 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{SiR}'\text{R}''\text{R}'''$ 、 $-\text{SnR}'\text{R}''\text{R}'''$ 、 $-\text{BR}'\text{R}''$ 、 $-\text{B}(\text{OR}')(\text{OR}'')$ 、 $-\text{B}(\text{OH})_2$ 、 $-\text{C}\equiv\text{CH}$ 、 $-\text{C}\equiv\text{CSiR}'_3$ 、 $-\text{ZnX}$ 或封端基團，X係鹵素，且 R' 、 R'' 及 R''' 相互獨立地具有式I中所指定的 R^0 定義中之一者，且 R' 、 R'' 及 R''' 中之兩者亦可與其等所鏈接之雜原子一起形成環。

在式II、II1或II2聚合物中， x 表示單元 $(\text{Ar}^1)_a\text{-B}$ 之莫耳分率， y 表示單元 $(\text{Ar}^2)_b\text{-A}$ 之莫耳分率，且 n 表示聚合度或重複總數。此等式包括由單元 $(\text{Ar}^1)_a\text{-B}$ 及 $(\text{Ar}^2)_b\text{-A}$ 形成的嵌段共聚物、無規共聚物及交替共聚物。

本發明之另一態樣係關於式IV單體：



其中B、 Ar^1 、 Ar^2 係如式II中所定義， R^5 及 R^6 係如式III中所定義，且 c 及 d 相互獨立地為0、1、2或3，其中 R^5 及 R^6 中之至少一者(較佳係 R^5 及 R^6 兩者)係不同於H。

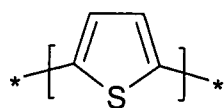
以下式單體尤其佳：



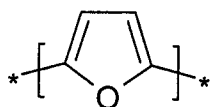
其中B、 Ar^1 、 Ar^2 、 R^5 及 R^6 係如式IV中所定義。

以式IV及IV1至IV4單體尤其佳，其中 R^5 及 R^6 係(較佳相互獨立地)選自由Cl、Br、I、O-甲苯磺酸酯基、O-三氟甲磺酸酯基、O-甲磺酸酯基、O-九氟丁磺酸酯基、 $-SiMe_2F$ 、 $-SiMeF_2$ 、 $-O-SO_2Z^1$ 、 $-B(OZ^2)_2$ 、 $-CZ^3=C(Z^3)_2$ 、 $-C\equiv CH$ 、 $-C\equiv CSi(Z^1)_3$ 、 $-ZnX^0$ 及 $-Sn(Z^4)_3$ 組成之群，其中 X^0 係鹵素， Z^{1-4} 係選自由烷基及芳基(其各係視需要經取代)組成之群，且兩個基團 Z^2 亦可形成環狀基團。

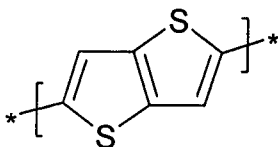
以其中 Ar^1 及 Ar^2 係選自由下式組成之群之本發明單體及聚合物極佳：



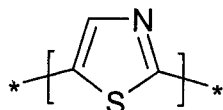
I1



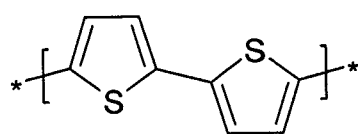
I2



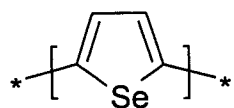
I3



I4



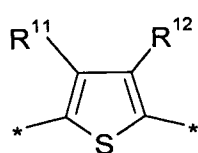
I5



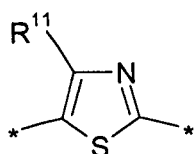
I6

其中該等雜環係視需要經1或2個如式I中所定義之基團
R¹或R³取代。

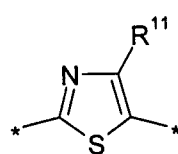
以其中Ar¹及Ar²中之一或多者表示選自由下式組成之群
且較佳具有供電子性質之芳基或雜芳基之本發明單體及聚
合物更佳：



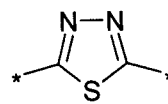
(D1)



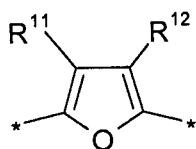
(D2)



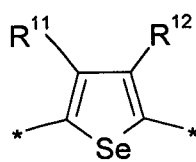
(D3)



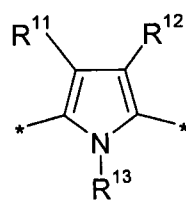
(D4)



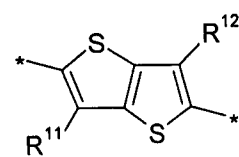
(D5)



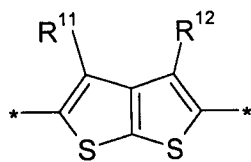
(D6)



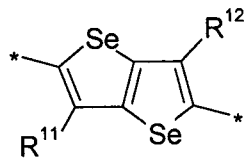
(D7)



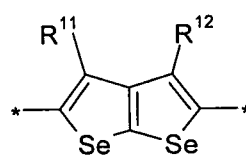
(D8)



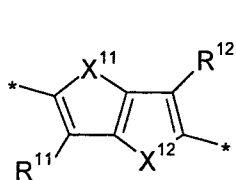
(D9)



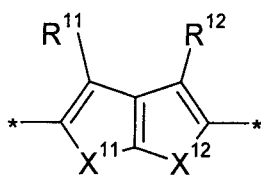
(D10)



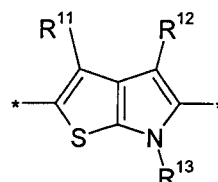
(D11)



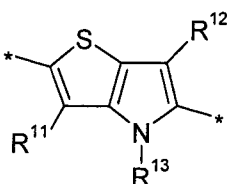
(D12)



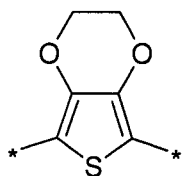
(D13)



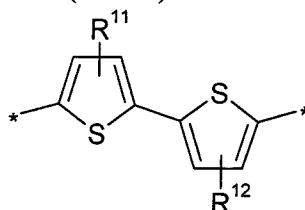
(D14)



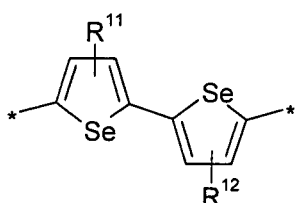
(D15)



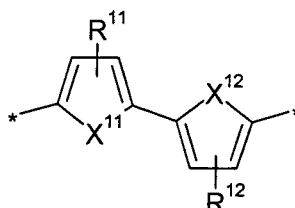
(D16)



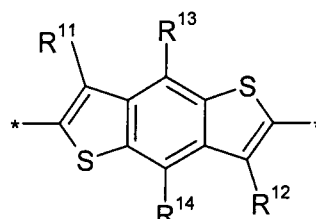
(D17)



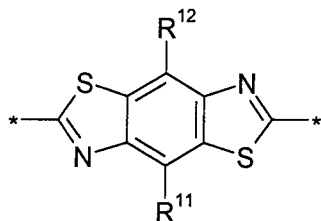
(D18)



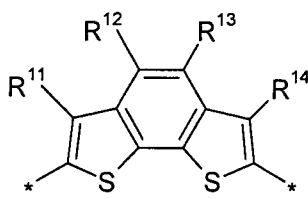
(D19)



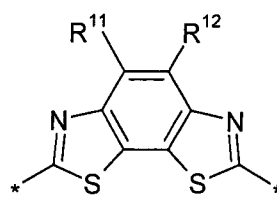
(D20)



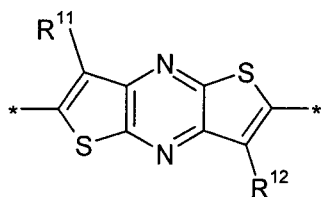
(D21)



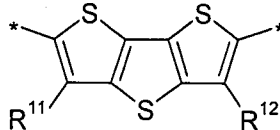
(D22)



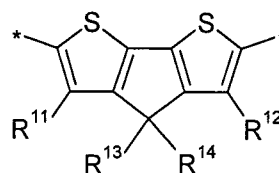
(D23)



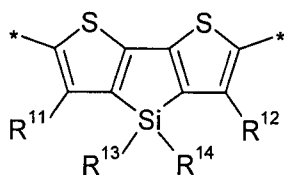
(D24)



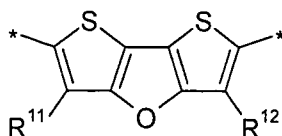
(D25)



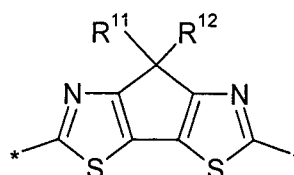
(D26)



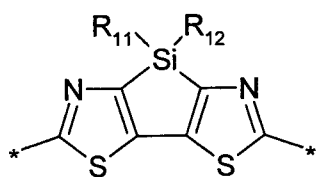
(D27)



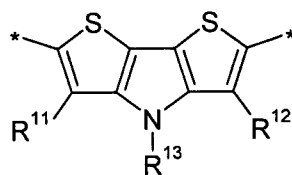
(D28)



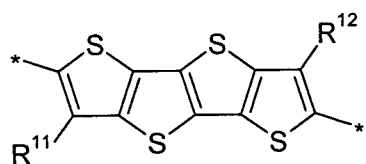
(D29)



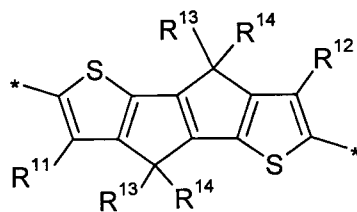
(D30)



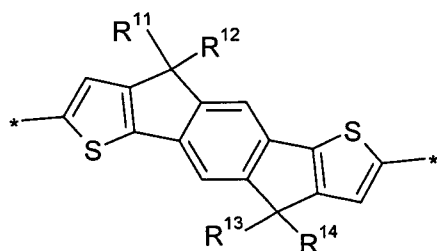
(D31)



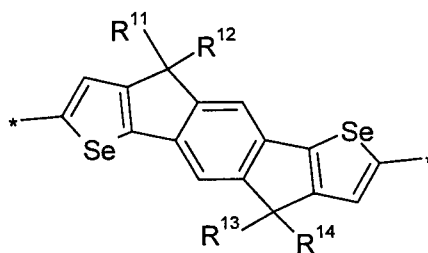
(D32)



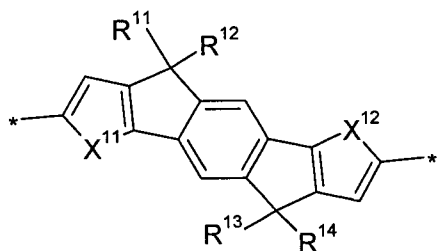
(D33)



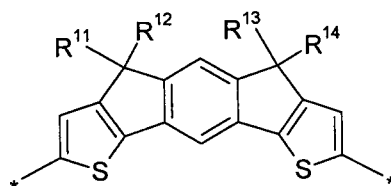
(D34)



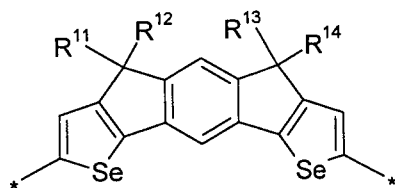
(D35)



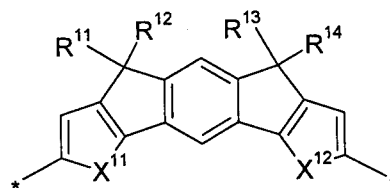
(D36)



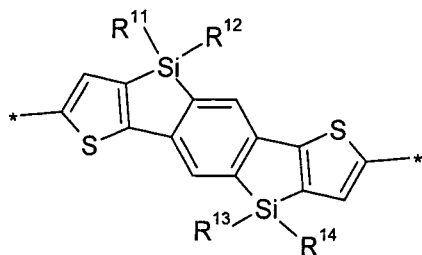
(D37)



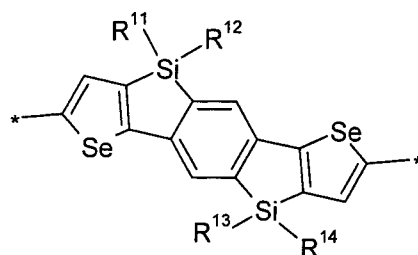
(D38)



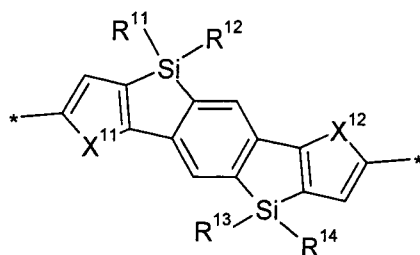
(D39)



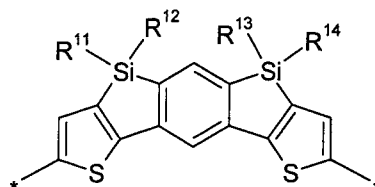
(D40)



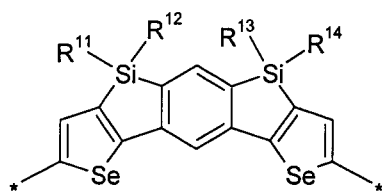
(D41)



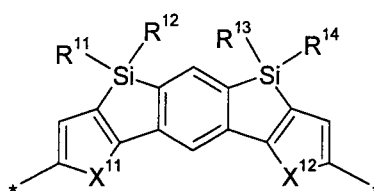
(D42)



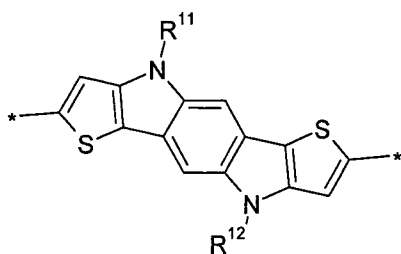
(D43)



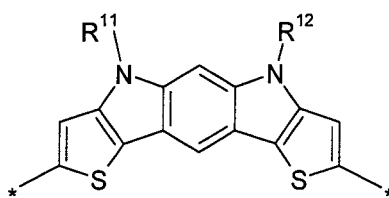
(D44)



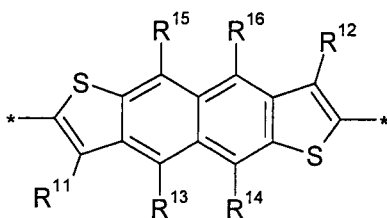
(D45)



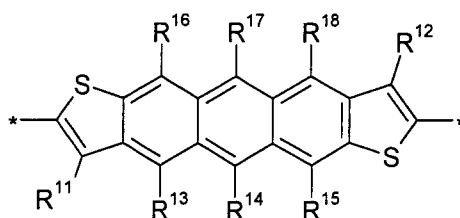
(D46)



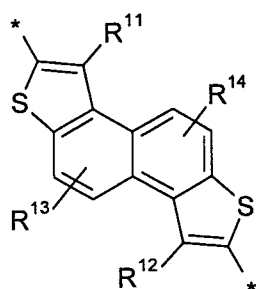
(D47)



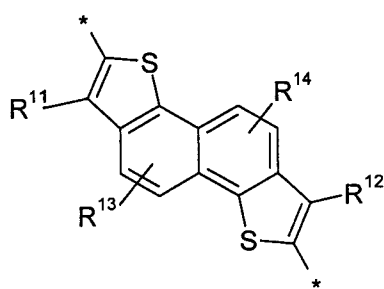
(D48)



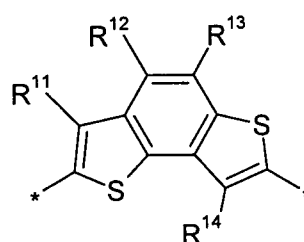
(D49)



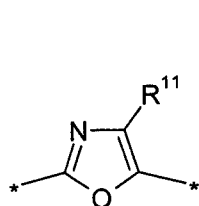
(D50)



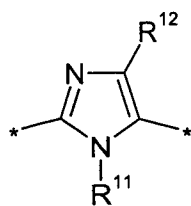
(D51)



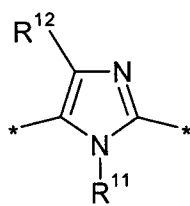
(D52)



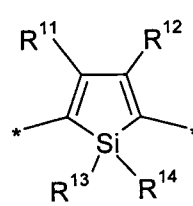
(D53)



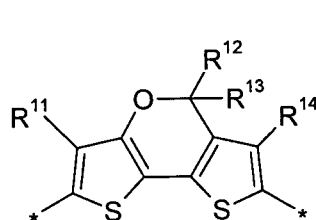
(D54)



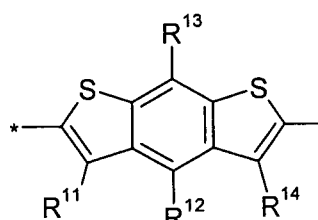
(D55)



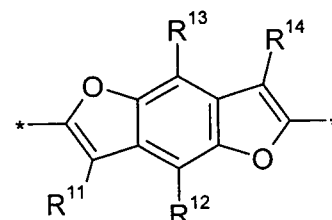
(D56)



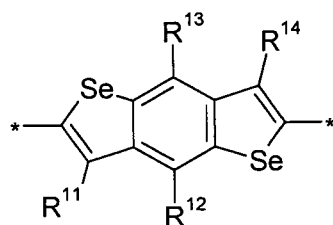
(D57)



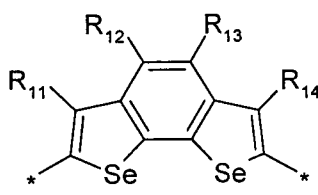
(D58)



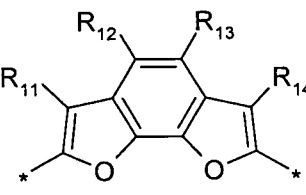
(D59)



(D60)



(D61)



(D62)

其中 X^{11} 及 X^{12} 中之一者係 S 且另一者係 Se，且 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 及 R^{18} 相互獨立地表示 H 或具有如上下文所限定之 R^3 定義中之一者。

在本發明之一較佳實施例中，在式 D1 中， R^{11} 及 R^{12} 表示 H 或 F。在本發明之另一較佳實施例中，在式 D2、D5、

D6、D8、D9及D17中， R^{11} 及 R^{12} 表示H或F。

更佳地，本發明單體及聚合物係選自下列較佳實施例：

- $a=b=1$ ，較佳在所有重複單元中；
- $a=1$ 且 $b=2$ ，較佳在所有重複單元中；
- $a=2$ 且 $b=1$ ，較佳在所有重複單元中；
- $a=b=2$ ，較佳在所有重複單元中；
- a 及 b 具有相同定義，較佳在所有重複單元中；
- Ar^1 及 Ar^2 具有相同定義，較佳在所有重複單元中；
- n 係至少5，較佳係至少10，極佳係至少50，且係至多2,000，較佳係至多500；
- M_w 係至少5,000，較佳係至少8,000，極佳係至少10,000，且較佳係至多300,000，極佳係至多100,000；
- R^3 及/或 R^4 表示H；
- R^3 及/或 R^4 係相互獨立地選自由具有1至30個C原子之第一烷基或烷氧基、具有3至30個C原子之第二烷基或烷氧基及具有4至30個C原子之第三烷基或烷氧基組成之群，其中在所有此等基團中，一或多個H原子係視需要經F置換；
- R^0 及 R^{00} 係選自H或 C_1 - C_{10} -烷基；
- R^5 及 R^6 係選自鹵素、 $-CH_2Cl$ 、 $-CHO$ 、 $-CH=CH_2$ 、 $-SiR'R''R'''$ 、 $-SnR'R''R'''$ 、 $-BR'R''$ 、 $-B(OR')(OR'')$ 、 $-B(OH)_2$ ；
- 式III中之 R^5 及 R^6 表示選自H、 C_1 - C_{20} -烷基、 C_1 - C_{20} -

烷氧基、 C_2 - C_{20} -烯基、 C_1 - C_{20} -氟烷基及視需要經取代之芳基或雜芳基之封端基團；

- 式 IV 中之 R^5 及 R^6 係(較佳相互獨立地)選自由 Cl、Br、I、O-甲苯磺酸酯基、O-三氟甲磺酸酯基、O-甲磺酸酯基、O-九氟丁磺酸酯基、 $-\text{SiMe}_2\text{F}$ 、 $-\text{SiMeF}_2$ 、 $-\text{O}-\text{SO}_2\text{Z}^1$ 、 $-\text{B}(\text{OZ}^2)_2$ 、 $-\text{CZ}^3=\text{C}(\text{Z}^4)_2$ 、 $-\text{C}\equiv\text{CH}$ 、 $-\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{Z}^1)_3$ 、 $-\text{ZnX}^0$ 及 $-\text{Sn}(\text{Z}^4)_3$ 組成之群，其中 X^0 係鹵素， Z^{1-4} 係選自由烷基及芳基(其各係視需要經取代)組成之群，且兩個基團 Z^2 亦可形成環狀基團。

可根據熟習此項技術者已知及文獻中所述之方法或以類似方法來合成本發明聚合物。其他製備方法可參考實例。例如，其等可適宜地藉由芳基-芳基偶合反應(例如，山本(Yamamoto)偶合、鈴木(Suzuki)偶合、斯蒂爾(Stille)偶合、索諾格席拉(Sonogashira)偶合、Heck偶合或布赫瓦爾德(Buchwald)偶合)製得。以鈴木偶合、斯蒂爾偶合及山本偶合尤其佳。

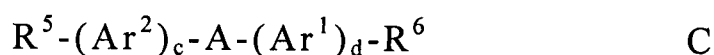
可根據熟習此項技術者已知的方法來製備經聚合以形成聚合物之重複單元之單體。

較佳地，該等聚合物係自如上下文所述之式 Ia 單體或其較佳實施例製得。

本發明之另一態樣係一種藉由於聚合反應(較佳係芳基-芳基偶合反應)中使一或多種選自式 IV 或式 IV1 至 IV4 的相同或不同單體單元與一或多種共聚單體偶合來製備聚合物

之方法。

適宜的較佳共聚單體係選自下式：



其中 Ar^1 、 Ar^2 、 A 、 R^5 、 R^6 、 a 、 b 、 c 及 d 係如式 I2、II 及 IV 中所定義。

以藉由在芳基-芳基偶合反應中使一或多種選自式 IV 或式 IV1 至 IV4 之單體與一或多種式 C 單體及視需要與一或多種選自式 D 及 E 之單體偶合來製備聚合物之方法極佳。

例如，本發明之第一較佳實施例係關於一種藉由於芳基-芳基偶合反應中使式 IV1 單體：



與式 C1 單體：



偶合來製備聚合物之方法。

本發明之第二較佳實施例係關於一種藉由於芳基-芳基偶合反應中使式 IV2 單體：

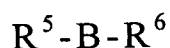


與式 C2 單體：



偶合來製備聚合物之方法。

本發明之第三較佳實施例係關於一種藉由於芳基-芳基偶合反應中使式 IV2 單體：



IV2

與式C1單體：



C1

及式D1單體：



D1

偶合來製備聚合物之方法。

較佳的聚合方法係彼等導致C-C-偶合或C-N-偶合者，如鈴木聚合作用(如(例如)WO 00/53656中所述)、山本聚合作用(如(例如)T. Yamamoto等人，Progress in Polymer Science, 1993, 17, 1153-1205或WO 2004/022626 A1中所述)及斯蒂爾偶合(如(例如)Z. Bao等人., J. Am. Chem. Soc., 1995, 117, 12426-12435中所述)。例如，當藉由山本聚合作用合成直鏈聚合物時，較佳使用上述具有兩個反應性鹵基 R^5 及 R^6 之單體。當藉由鈴木聚合作用合成直鏈聚合物時，較佳使用其中至少一個反應性基團 R^5 或 R^6 係酮酸或酮酸衍生物基團之上述單體。當藉由斯蒂爾聚合作用合成直鏈聚合物時，較佳使用其中至少一個反應性基團 R^7 或 R^8 係烷基錫烷衍生物基團之上述單體。

鈴木及斯蒂爾聚合作用可用於製備均聚物及統計、交替及嵌段無規共聚物。可自(例如)上述式V或其子式單體來製備統計或嵌段共聚物，其中反應性基團 R^5 及 R^6 中之一者係鹵素且另一反應性基團係酮酸、酮酸衍生物基團或烷基錫烷。統計、交替及嵌段共聚物之合成係詳細描述於(例如)WO 03/048225 A2或WO 2005/014688 A2中。

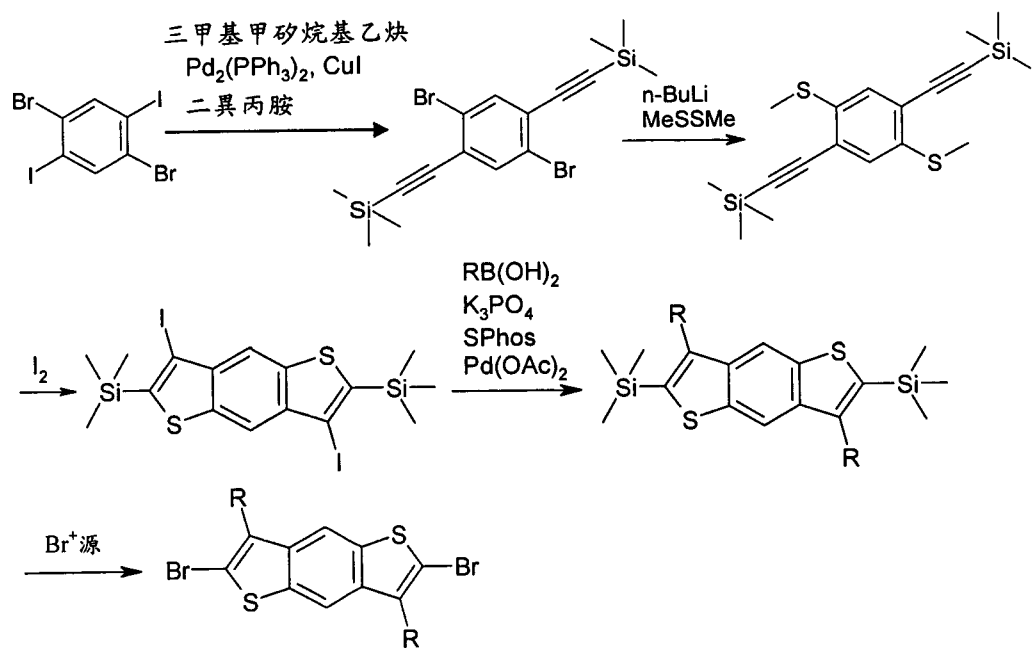
鈴木及斯蒂爾聚合作用採用Pd(0)錯合物或Pd(II)鹽。較佳的Pd(0)錯合物係彼等具有至少一個膦配體者(例如，Pd(Ph₃P)₄)。另一較佳的膦配體係叁(鄰-甲苯基)膦，即Pd(o-Tol₃P)₄。較佳的Pd(II)鹽包括乙酸鈹，即Pd(OAc)₂。或者，可藉由混合二亞苺基丙酮鈹(0)錯合物(例如，叁(二亞苺基丙酮)二鈹(0)、雙(二亞苺基丙酮)鈹(0)或Pd(II)鹽(例如，乙酸鈹))與膦配體(例如，三苯基膦、三(鄰-甲苯基)膦或三(第三丁基)膦)來製備Pd(0)錯合物。鈴木聚合作用係於鹼(例如，碳酸鈉、碳酸鉀、氫氧化鋰、磷酸鉀)或有機鹼(例如，碳酸四乙銨或氫氧化四乙銨)存在下進行。山本聚合作用採用Ni(0)錯合物，例如雙(1,5-環辛二烯基)鎳(0)。

可使用式-O-SO₂Z¹離去基(其中Z¹係如上所述)代替上述鹵素。該等離去基之特定實例係甲磺酸酯基、甲磺酸酯基及三氟甲磺酸酯基。

尤其適宜的較佳合成方法係闡釋於下文所示之合成流程圖中，其中R係烷基，Ar係Ar¹且Ar¹、R¹、R²、R³、R⁴、x、y及n係如式I及II中所定義。

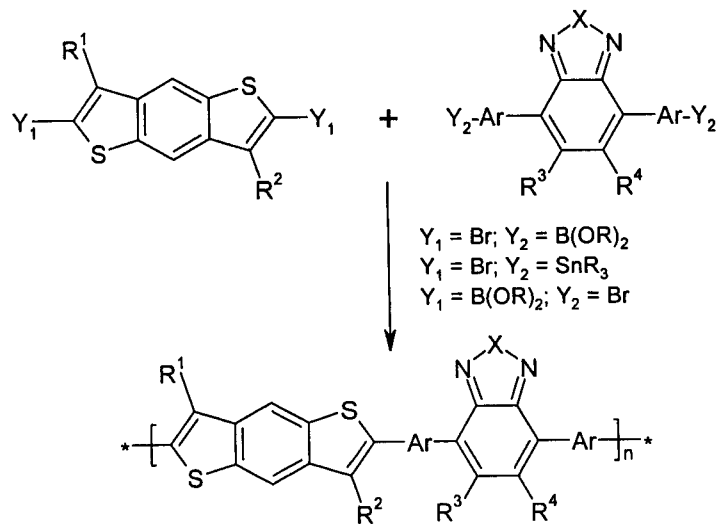
經3,7-二取代之苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩單體之合成係顯示於流程圖1中。可根據先前在(例如)C.-H. Wang, R.-R. Hu, S. Liang, J.-H. Chen, Z. Yang, J. Pei, Tet. Lett. 2005, 46, 8153-8157中所指出的步驟來進行3,7-二碘-2,6-雙-三甲基矽烷基-苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩之合成。

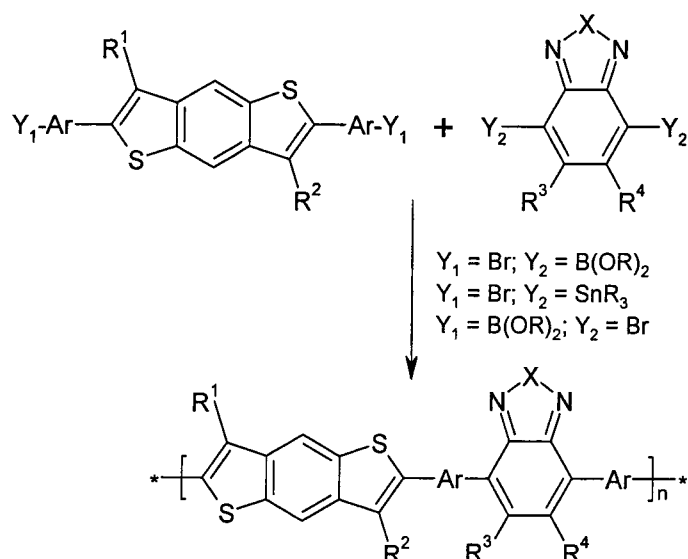
流程圖 1



經 3,7-二取代之苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩單元之交替共聚作用之合成流程圖係顯示於流程圖 2 中。

流程圖 2

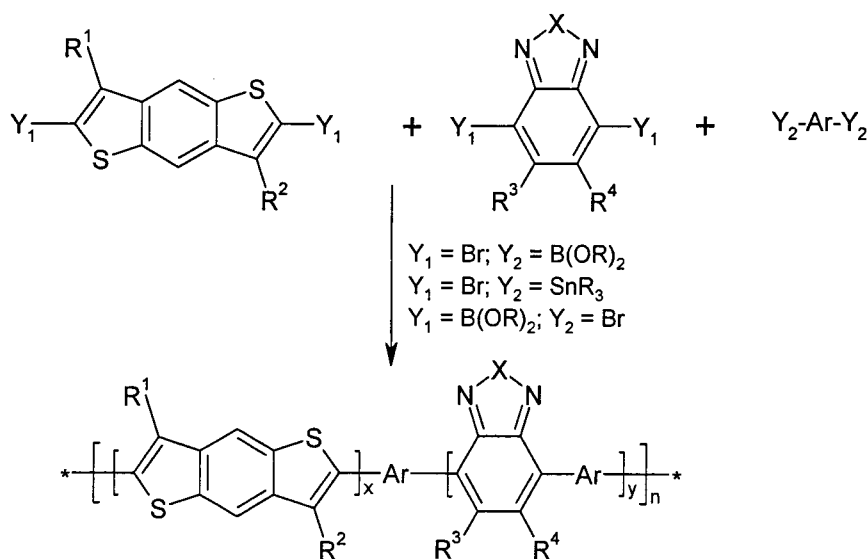




其中X係O或S且 R^{1-4} 係如式I中所定義。

經3,7-二取代之苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩單元之統計嵌段共聚作用之合成流程圖係顯示於流程圖3中。

流程圖3



本發明之另一態樣係製備如上下文所述之單體及聚合物之新穎方法。

本發明聚合物亦可(例如)與單體化合物或具有電荷傳輸、半導體、導電、光導及/或發光半導體性質之其他聚

合物或(例如)與在 OLED 裝置中用作中間層或電荷阻擋層之具有電洞阻擋或電子阻擋性質之聚合物一起用於混合物或聚合物摻合物中。因此，本發明之另一態樣係關於一種聚合物摻合物，其包含一或多種本發明聚合物及一或多種具有上述性質中之一或多者之其他聚合物。可藉由先前技術中所述且熟習此項技術者已知的習知方法來製備此等摻合物。通常，使該等聚合物彼此混合或溶解於適宜溶劑中並組合溶液。

本發明之另一態樣係關於一種調配物，其包含一或多種如上下文所述之聚合物、混合物或聚合物摻合物及一或多種有機溶劑。

較佳的溶劑係脂族烴、氯化烴、芳族烴、酮、醚及其混合物。可使用的其他溶劑包括 1,2,4-三甲基苯、1,2,3,4-四甲基苯、戊基苯、均三甲苯、異丙苯、對甲異丙苯、環己基苯、二乙基苯、四氫化萘、十氫化萘、2,6-二甲基吡啶、2-氟-間二甲苯、3-氟-鄰二甲苯、2-氟三氟甲苯、二甲基甲醯胺、2-氟-6-氟甲苯、2-氟苯甲醚、苯甲醚、2,3-二甲基吡嗪、4-氟苯甲醚、3-氟苯甲醚、3-三氟-甲基苯甲醚、2-甲基苯甲醚、苯乙醚、4-甲基苯甲醚、3-甲基苯甲醚、4-氟-3-甲基苯甲醚、2-氟苄腈、4-氟藜蘆醚、2,6-二甲基苯甲醚、3-氟苄腈、2,5-二甲基苯甲醚、2,4-二甲基苯甲醚、苄腈、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-甲基吡咯啉酮、3-氟三氟甲苯、三氟甲苯、三氟甲苯、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-異丙基聯苯、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、鄰二氯苯、2-氯氟苯、對二甲苯、間二甲苯、鄰二甲苯或鄰位-、間位-及對位異構體之混合物。通常以具有相對低極性之溶劑較佳。就噴墨印刷而言，以具有高沸點溫度之溶劑及溶劑混合物較佳。就旋轉塗佈而言，以烷基化苯(如，二甲苯及甲苯)較佳。

特別佳溶劑的實例包括(但不限於)二氯甲烷、三氯甲烷、單氯苯、鄰二氯苯、四氫呋喃、苯甲醚、嗎啉、甲苯、鄰二甲苯、間二甲苯、對二甲苯、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、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、二甲亞砷、四氫化萘、十氫化萘、茚滿、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、均三甲苯及/或其混合物。

該等聚合物在溶液中之濃度較佳係0.1至10重量%，更佳0.5至5重量%。視需要地，該溶液亦可包含一或多種黏結劑以調節流變性(如(例如)WO 2005/055248 A1中所述)。

在適當混合及老化後，溶液係評估為以下類別中之一者：完全溶液、邊界溶液或不溶。繪出等高線以概述區分可溶性與不溶性之溶解度參數-氫鍵結合限值。位於可溶性區域內之「完全」溶劑可選自(例如)「Crowley, J.D.,

Teague, G.S. Jr and Lowe, J.W. Jr., Journal of Paint Technology, 1966, 38 (496), 296」中公開的文獻資料值。亦可使用溶劑摻合物且其可如「Solvents, W.H.Ellis, Federation of Societies for Coatings Technology, p9-10, 1986」中所述來確定。該步驟可形成將溶解本發明之兩種聚合物之「非」溶劑摻合物，然而希望摻合物中具有至少一種真實溶劑。

亦可在如上下文所述之裝置中之圖案化OSC層中使用本發明聚合物。就在現代微電子學中之應用而言，通常希望產生微小結構或圖案以降低成本(更多裝置/單位面積)及功率消耗。可藉由(例如)光刻術、電子束微影術或雷射圖案化來進行包含本發明聚合物之薄層的圖案化。

就在電子或光電裝置中用作薄層而言，可以任何適宜方法沈積本發明聚合物、聚合物摻合物或調配物。裝置之液體塗佈比真空沈積技術更理想。以溶液沈積方法尤其佳。本發明調配物允許使用諸多液體塗佈技術。較佳的沈積技術包括(但不限於)浸塗、旋塗、噴墨印刷、噴嘴印刷、凸版印刷、絲網印刷、凹板印刷、刮塗、輥筒印刷、反轉輥印刷、平板印刷、乾平板印刷、柔性印刷、輪轉印刷、噴塗、浸塗、幕塗、刷塗、狹縫式染料塗佈或移動印刷。

當需要製備高解析度層及裝置時，以噴墨印刷特別佳。可藉由噴墨印刷或微分配將選定的本發明調配物塗佈至預製的裝置基板上。較佳地，可使用工業壓電式印刷頭(例如(但不限於)彼等由 Aprion、Hitachi-Koki、InkJet

Technology、On Target Technology、Picojet、Spectra、Trident、Xaar提供者)將有機半導體層塗佈至基板上。另外,可使用半工業印刷頭(例如,彼等由Brother、Epson、Konica、Seiko Instruments Toshiba TEC製造者)或單噴嘴微分配器(例如,彼等由Microdrop及Microfab製造者)。

為藉由噴墨印刷或微分配塗佈,應首先將該等聚合物溶解於適宜溶劑中。溶劑必須滿足上述要求且必須對所選印刷頭不具有任何有害影響。此外,溶劑應具有 $>100^{\circ}\text{C}$ (較佳 $>140^{\circ}\text{C}$ 及更佳 $>150^{\circ}\text{C}$)之沸點,以避免因印刷頭內部之溶液變乾所引起的可操作性問題。除上述溶劑外,適宜的溶劑包括經取代及未經取代的二甲苯衍生物、二- C_{1-2} 烷基甲醯胺、經取代及未經取代的苯甲醚及其他酚-醚衍生物、經取代的雜環(例如,經取代的吡啶、吡嗪、嘧啶、吡咯啉酮)、經取代及未經取代的 N,N -二 C_{1-2} -烷基苯胺及其他氟化或氯化芳族化合物。

用於藉由噴墨印刷來沈積本發明聚合物之較佳溶劑包括具有經一或多個取代基取代的苯環之苯衍生物,其中該一或多個取代基中之碳原子總數係至少3個。例如,該苯衍生物可經丙基或三個甲基取代,在各例中總共具有至少3個碳原子。該溶劑允許形成包含該溶劑及聚合物的噴墨流體,其減少或防止噴射期間之噴射流堵塞及組分分離。該(等)溶劑可包括彼等選自下列實例者:十二烷基苯、1-甲基-4-第三丁苯、萸品醇、萸烯、異萸、萸品油烯、對甲異丙苯、二乙基苯。該溶劑可係溶劑混合物(即係兩種或更

多種溶劑之組合，各溶劑較佳具有 $>100^{\circ}\text{C}$ (更佳 $>140^{\circ}\text{C}$)之沸點)。該(等)溶劑亦增強沈積層中之薄膜形成並減少該層中的缺陷。

該噴墨流體(即溶劑、黏結劑及半導體化合物之混合物)較佳在 20°C 下具有1-100 mPa·s(更佳1-50 mPa·s及最佳1-30 mPa·s)之黏度。

本發明聚合物或調配物可另外包含一或多種選自(例如)以下之其他組分或添加劑：表面活性化合物、潤滑劑、潤濕劑、分散劑、疏水劑、黏合劑、流動改良劑、消泡劑、脫氣劑、反應性或非反應性稀釋劑、輔助劑、著色劑、染料或顏料、敏化劑、安定劑、奈米顆粒或抑制劑。

本發明聚合物可在光學、光電、電子、電致發光或光致發光組件或裝置中用作電荷傳輸、半導體、導電、光導或發光材料。在此等裝置中，本發明聚合物通常係塗佈成薄層或薄膜。

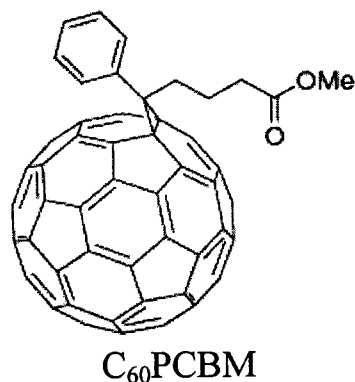
因此，本發明亦提供該半導體聚合物、聚合物摻合物、調配物或層在電子裝置中之用途。該調配物可在各種裝置及設備中用作高遷移率半導體材料。該調配物可以(例如)半導體層或薄膜形式使用。因此，在另一態樣中，本發明提供一種用於電子裝置中的半導體層，該層包含本發明聚合物、聚合物摻合物或調配物。該層或薄膜可係低於約30微米。就各種電子裝置應用而言，該厚度可係低於約1微米。可藉由前述溶液塗佈或印刷技術中之任一者將該層沈積於(例如)電子裝置之部分上。

本發明另外提供一種包含本發明聚合物、聚合物摻合物、調配物或有機半導體層之電子裝置。尤其佳的裝置係OFET、TFT、IC、邏輯電路、電容器、RFID標籤、OLED、OLET、OPED、OPV、太陽能電池、雷射二極體、光導體、光探測器、電子照相裝置、電子照相記錄裝置、有機記憶裝置、感應器裝置、電荷注入層、肖特基(Schottky)二極體、平面化層、抗靜電薄膜、導電基板及導電圖案。

尤其佳的電子裝置係OFET、OLED及OPV裝置(特定言之係異質接面(BHJ)OPV裝置)。例如，在OFET中，位於汲極與源極之間的主動式半導體通道可包含本發明層。關於另一實例，在OLED裝置中，電荷(電洞或電子)注入或傳輸層可包含本發明層。

就在OPV裝置中的用途而言，本發明聚合物較佳係用作光活性層。此意味著使用包含或含有p型(電子供體)半導體及n型(電子受體)半導體(更佳係基本上由其組成，極佳係僅由其組成)之調配物。該p型半導體係由本發明聚合物組成。該n型半導體可係無機材料(例如，氧化鋅或硒化鎘)或有機材料(如富勒烯衍生物，例如，如(例如)G. Yu, J. Gao, J.C. Hummelen, F. Wudl, A.J. Heeger, Science, 1995, 270, 1789中所揭示且具有下示結構的(6,6)-苯基-丁酸甲酯衍生物型甲橋C₆₀富勒烯(亦稱為「PCBM」或「C₆₀PCBM」)或具有(例如)C₇₀富勒烯基團(C₇₀PCBM)的結構類似化合物、或聚合物(參見(例如)Coakley, K. M. and McGehee, M. D.

Chem. Mater., 2004, 16, 4533))。



本發明聚合物與C₆₀或C₇₀富勒烯或改質富勒烯(如C₆₀PCBM或C₇₀PCBM)之摻合物或混合物係待用於OPV裝置用調配物中的較佳材料組合。較佳地，聚合物：富勒烯之比例係5:1至1:5重量比，更佳1:1至1:3重量比，最佳1:1至1:2重量比。亦可包括5至95重量%之聚合物黏結劑。黏結劑之實例包括聚苯乙烯(PS)、聚丙烯(PP)及聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)。

為在BHJ OPV裝置中形成薄層，可藉由任何適宜方法沈積本發明聚合物、聚合物摻合物或調配物。裝置之液體塗佈比真空沈積技術更理想。以溶液沈積方法尤其佳。本發明調配物允許使用諸多液體塗佈技術。較佳的沈積技術包括(但不限於)浸塗、旋塗、噴墨印刷、噴嘴印刷、凸版印刷、絲網印刷、凹板印刷、刮塗、輥筒印刷、反轉輥印刷、平板印刷、乾平板印刷、柔性印刷、輪轉印刷、噴塗、浸塗、幕塗、刷塗、狹縫式染料塗佈或移動印刷。就製造OPV裝置及模組而言，以可與可撓性基板相容之區域印刷法(例如狹縫式染料塗佈、噴塗及類似方法)較佳。

必須製備含有本發明聚合物與C₆₀或C₇₀富勒烯或改質富勒烯(如PCBM)之摻合物或混合物之適宜溶液或調配物。在製備調配物時，必須選擇適宜的溶劑以確保兩種組分(p型及n型)充分溶解並考慮到由所選印刷方法所引入的邊界條件(例如，流變性)。

就此目的而言，通常使用有機溶劑。典型溶劑可係芳族溶劑、鹵代溶劑或氯化溶劑(包括氯化芳族溶劑)。實例包括(但不限於)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、環己酮、乙酸乙酯、四氫呋喃、苯甲醚、嗎啉、鄰二甲苯、間二甲苯、對二甲苯、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、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、二甲亞碲、四氫化萘、十氫化萘、茚滿、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、均三甲苯及其組合。

該OPV裝置可係(例如)文獻中已知的任何類型(參見，例如Waldauf等人，Appl. Phys. Lett., 2006, 89, 233517)。

本發明之第一較佳OPV裝置包含以下各層(順序自底部至頂部)：

- 視需要之基板；
- 高功函數電極，其較佳包含金屬氧化物(如，例如ITO)並作為陽極；
- 視需要之導電聚合物層或電洞傳輸層，其較佳包含(例如)PEDOT:PSS((聚(3,4-伸乙二氧基噻吩)：聚

(苯乙烯磺酸酯))、或 TBD(N,N'-聯苯基-N-N'-雙(3-甲基苯基)-1,1'-聯苯基-4,4'-二胺)或 NBD(N,N'-聯苯基-N-N'-雙(1-萘基苯基)-1,1'-聯苯基-4,4'-二胺)之有機聚合物或聚合物摻合物；

- 形成 BHJ 之層，亦稱為「活性層」，其包含 p 型及 n 型有機半導體，且可以(例如)p型/n型雙層或以不同的 p 型及 n 型層或以 p 型及 n 型半導體之摻合物形式存在；
- 視需要之電子傳輸層，其包含(例如)LiF；
- 低功函數電極，其較佳包含金屬(如，例如鋁)並作為陰極；

其中該等電極中之至少一者(較佳係陽極)對可見光係透明，且

其中該 p 型半導體係本發明聚合物。

本發明之第二較佳 OPV 裝置係倒置式 OPV 裝置且包含以下各層(順序自底部至頂部)：

- 視需要之基板；
- 高功函數金屬或金屬氧化物電極，其包含(例如)ITO 並作為陰極；
- 電洞阻擋層，其較佳包含金屬氧化物(如 TiO_x 或 Zn_x)；
- 包含 p 型及 n 型有機半導體且位於電極間的活性層，其可以(例如)p型/n型雙層或以不同的 p 型及 n 型層或以 p 型及 n 型半導體之摻合物形式存在並形成 BHJ；

- 視需要之導電聚合物層或電洞傳輸層，其較佳包含(例如)PEDOT:PSS或TBD或NBD之有機聚合物或聚合物摻合物；
- 包含高功函數金屬(如，例如銀)且作為陽極之電極；

其中該等電極中之至少一者(較佳係陰極)對可見光係透明，且

其中該p型半導體係本發明聚合物。

在本發明OPV裝置中，該等p型及n型半導體材料較佳係選自上述材料(如聚合物/富勒烯系統)。

當於基板上沈積該活性層時，其形成以奈米級水準相分離的BHJ。有關奈米級相分離之論述參見Dennler等人，Proceedings of the IEEE, 2005, 93 (8), 1429或Hoppe等人，Adv. Func. Mater, 2004, 14(10), 第1005頁。然後，可能需要進行視需要之退火步驟以使摻合物形態及因此OPV裝置性能最優化。

使裝置性能最優化之另一方法係製備用於製造OPV(BHJ)裝置的調配物，其可包括高沸點添加劑以促進以正確方式相分離。已使用1,8-辛二硫醇、1,8-二碘辛烷、硝基苯、氯苯及其他添加劑，以獲得高效太陽能電池。實例係揭示於J. Peet等人，Nat. Mater., 2007, 6, 497或Fréchet等人，J. Am. Chem. Soc., 2010, 132, 7595-7597中。

本發明化合物調配物及層亦適合在OFET中作為半導體

通道。因此，本發明亦提供一種OFET，其包含閘電極、絕緣(或閘極絕緣體)層、源電極、汲電極及與該源電極及汲電極連接之有機半導體通道，其中該有機半導體通道包含本發明聚合物、聚合物摻合物、調配物或有機半導體層。該OFET之其他特徵係熟習此項技術者所熟知。

其中OSC材料係作為薄膜配置於閘極介電質與汲電極及源電極之間之OFET係大體上已知，且係描述於(例如)US 5,892,244、US 5,998,804、US 6,723,394及先前技術部分中所引用的參考文獻中。由於各種優點(如，利用本發明化合物之溶解度性質及因此大面積可加工性之低成本生產)，此等FET之較佳應用係(例如)積體電路、TFT顯示器及安全應用。

該OFET裝置中之閘電極、源電極及汲電極及絕緣及半導體層可以任何順序配置，限制條件為該源電極及汲電極係經該絕緣層與該閘電極分開，該閘電極及該半導體層皆與該絕緣層接觸，且該源電極及該汲電極皆與該半導體層接觸。

本發明OFET裝置較佳包含：

- 源電極；
- 汲電極；
- 閘電極；
- 半導體層；
- 一或多個閘極絕緣體層；
- 視需要之基板。

其中該半導體層較佳包含如上下文所述之聚合物、聚合物摻合物或調配物。

該OFET裝置可係頂部閘極裝置或底部閘極裝置。OFET裝置之適宜結構及製造方法係熟悉此項技術者已知且係描述於文獻資料(例如US 2007/0102696 A1)中。

該閘極絕緣體層較佳包含氟聚合物，如(例如)市售Cytop 809M®或Cytop 107M® (購自Asahi Glass)。較佳地，藉由(例如)旋塗、刮塗、環棒式塗佈、噴塗或浸塗或其他已知方法自包含絕緣材料及一或多種具有一或多個氟原子之溶劑(氟溶劑)(較佳係全氟溶劑)之調配物沈積該閘極絕緣體層。適宜的全氟溶劑係(例如)FC75® (購自Acros，目錄號12380)。其他適宜的氟聚合物及氟溶劑係先前技術中已知，如(例如)全氟聚合物Teflon AF® 1600或2400 (購自DuPont)或Fluoropel® (購自Cytonix)或全氟溶劑FC 43® (Acros，12377號)。尤其佳係具有1.0至5.0(極佳1.8至4.0)之低電容率(或介電常數)之有機介電材料(「低k材料」)，如(例如)US 2007/0102696 A1或US 7,095,044所描述。

在安全應用中，具有本發明半導體材料之OFET及其他裝置(如，電晶體或二極體)可用於RFID標籤或安全標記，以鑑別及防止仿冒有價證件(如，鈔票、信用卡或ID卡、國家ID證件、許可證或任何具有貨幣價值之產品(如，郵票、門票、股票、支票等))。

或者，本發明材料可用於OLED中，例如作為平板顯示器應用中之主動顯示材料或作為平板顯示器(如(例如)液晶

顯示器)之背光。已知一般OLED使用多層結構。發射層通常係夾在一或多個電子傳輸及/或電洞傳輸層之間。藉由施加電壓，電子及電洞作為載流子向該發射層移動，其等在該層中之再結合導致激發且因此使包含在該發射層中之生光團單元發光。本發明化合物、材料及薄膜可用於該電荷傳輸層之一或多者中及/或該發射層中，此相當於其電性質及/或光學性質。另外，如果本發明化合物、材料及薄膜自身顯示電致發光特性或包含電致發光基團或化合物，則在發射層中使用其等係尤其有利。適用於OLED之單體、寡聚物及聚合物化合物或材料之選擇、特徵分析及加工一般係熟習此項技術者已知，參見(例如)Müller等人，Synth. Metals, 2000, 111-112, 31-34, Alcala, J. Appl. Phys., 2000, 88,, 7124-7128及其中所引用的文獻資料。

根據另一用途，本發明材料(尤其係彼等顯示光致發光特性者)可用作(例如)顯示器裝置中之光源材料(如EP 0 889 350 A1或C. Weder等人，Science, 1998, 279, 835-837中所述)。

本發明之另一態樣係關於本發明化合物之氧化及還原型。失去或獲得電子導致形成具有高導電性的高度離域離子形式。此可在曝露於一般摻雜劑時發生。適宜的摻雜劑及摻雜方法係熟習此項技術者已知，例如自EP 0 528 662、US 5,198,153或WO 96/21659。

摻雜方法通常意味著於氧化還原反應中使用氧化劑或還原劑處理半導體材料，以在該材料中形成離域離子中心，

其中對應的抗衡離子係衍生自所使用的摻雜劑。適宜的摻雜方法包括(例如)於大氣壓或減壓下曝露於摻雜蒸氣、於含有摻雜劑之溶液中進行電化學摻雜、使摻雜劑與待熱擴散之半導體材料接觸、及將摻雜劑離子移植至該半導體材料中。

當使用電子作為載流子時，適宜的摻雜劑係(例如)鹵素(如， I_2 、 Cl_2 、 Br_2 、 ICl 、 ICl_3 、 IBr 及 IF)；路易士(Lewis)酸(如， PF_5 、 AsF_5 、 SbF_5 、 BF_3 、 BCl_3 、 $SbCl_5$ 、 BBr_3 及 SO_3)；質子酸(如， HF 、 HCl 、 HNO_3 、 H_2SO_4 、 $HClO_4$ 、 FSO_3H 及 $ClSO_3H$)；有機酸；或胺基酸；過渡金屬化合物(如， $FeCl_3$ 、 $FeOCl$ 、 $Fe(ClO_4)_3$ 、 $Fe(4-CH_3C_6H_4SO_3)_3$ 、 $TiCl_4$ 、 $ZrCl_4$ 、 $HfCl_4$ 、 NbF_5 、 $NbCl_5$ 、 $TaCl_5$ 、 MoF_5 、 $MoCl_5$ 、 WF_5 、 WCl_6 、 UF_6 及 $LnCl_3$ (其中 Ln 係鑷系元素))；陰離子(如， Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 I_3^- 、 HSO_4^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 $FeCl_4^-$ 、 $Fe(CN)_6^{3-}$)及各種磺酸之陰離子(如芳基- SO_3^-)。當使用電洞作為載流子時，摻雜劑實例係陽離子(如， H^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 及 Cs^+)；鹼金屬(如， Li 、 Na 、 K 、 Rb 及 Cs)；鹼土金屬(如， Ca 、 Sr 及 Ba)； O_2 ； $XeOF_4$ ； $(NO_2^+)(SbF_6^-)$ ； $(NO_2^+)(SbCl_6^-)$ ； $(NO_2^+)(BF_4^-)$ ； $AgClO_4$ ； H_2IrCl_6 ； $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ； FSO_2OOSO_2F ； Eu ；乙醯膽鹼； R_4N^+ (R 係烷基)； R_4P^+ (R 係烷基)； R_6As^+ (R 係烷基)及 R_3S^+ (R 係烷基)。

本發明化合物之導電形式可在包括(但不限於)以下之應用中用作有機「金屬」：OLED應用中之電荷注入層及ITO

平面化層；平板顯示器及觸控螢幕用薄膜；電子應用(例如，印刷電路板及電容器)中之抗靜電薄膜、印刷導電基板、圖案或通道。

本發明化合物及調配物亦可適用於有機電漿子發射二極體(OPED)，如(例如)Koller等人，Nat. Photonics, 2008, 2, 684中所述。

根據另一用途，本發明材料可單獨或與其他材料一起用於LCD或OLED裝置中或在其中作為對準層，如(例如)US 2003/0021913中所述。使用本發明電荷傳輸化合物可提高該對準層之導電率。當用於LCD中時，此高導電率可減少在可轉換LCD單元中之不良殘餘dc作用並抑制影像殘留或在(例如)鐵電LCD中減少因轉換鐵電LC之自發極化電荷而產生的殘留電荷。當用於包含提供於對準層上的發光材料之OLED裝置中時，此高導電率可增強該發光材料之電致發光。具有液晶原或液晶性質之本發明化合物或材料可形成上述定向型各向異性薄膜，其尤其可用作對準層以誘導或增強該各向異性薄膜上所提供的液晶介質之對準。本發明材料亦可與可光異構化化合物及/或發色團組合，以用於光對準層中或用作光對準層(如US 2003/0021913 A1中所述)。

根據另一用途，本發明材料(尤其係其水溶性衍生物(例如，含有極性或離子性側基)或離子摻雜形式)可用作用於檢測及識別DNA序列之化學感應器或材料。該等用途係描述於(例如)L. Chen, D. W. McBranch, H. Wang, R.

Helgeson, F. Wudl及D. G. Whitten, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., 1999, 96, 12287 ; D. Wang, X. Gong, P. S. Heeger, F. Rininsland, G. C. Bazan及A. J. Heeger, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., 2002, 99, 49 ; N. DiCesare, M. R. Pinot, K. S. Schanze 及J. R. Lakowicz, Langmuir, 2002, 18, 7785 ; D. T. McQuade, A. E. Pullen, T. M. Swager, Chem. Rev., 2000, 100, 2537中。

如文中所使用，除非本文另有明確指示，否則文中術語之複數形式應被理解為包括單數形式，且反之亦然。在上下文中，除非另有說明，否則百分比係重量百分比且溫度係以攝氏度表示。

在本說明書之整體描述及申請專利範圍中，字詞「包含」及「含有」及該等字詞之變型(例如，「包括」)意指「包括但不限於」，且無意(且不)排除其他組分。

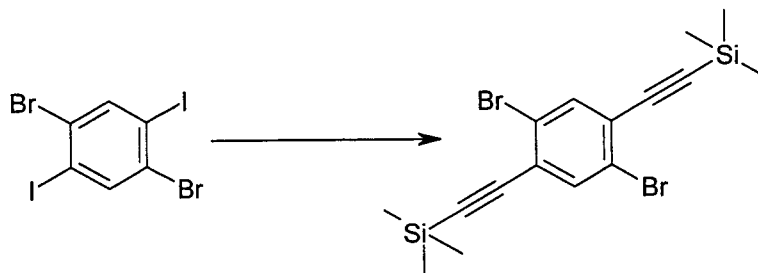
應瞭解可在不脫離本發明範圍的同時，對本發明前述實施例進行改變。除非另有說明，否則本說明書中所揭示的各特徵可由用於相同、等效或類似目的之其他特徵代替。因此，除非另有說明，否則所揭示的各特徵僅係一般系列的等效或類似特徵之一實例。

本說明書中所揭示的所有特徵可以任何組合方式組合，除其中該等特徵及/或步驟之至少部分係相互排斥之組合以外。特定言之，本發明之較佳特徵可應用於本發明之所有態樣且可以任何組合方式使用。同樣地，非必需組合中所述的特徵可單獨(以非組合形式)使用。

現將參考以下實例更詳細地描述本發明，該等實例僅係說明性且不限制本發明之範圍。

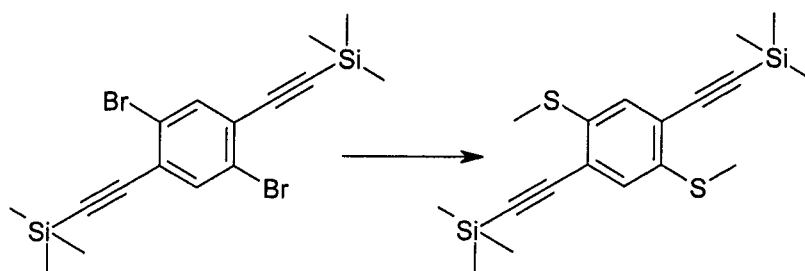
實例1：單體

1,4-二溴-2,5-雙-三甲基矽烷基乙炔基-苯



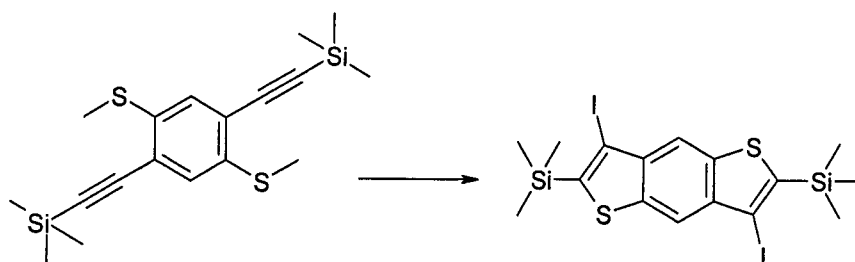
於23℃下，將三甲基矽烷基乙炔(35 cm³，250 mmol)及Pd₂(PPh₃)₂Cl₂(433 mg，0.615 mmol)添加至含於二異丙胺(174 cm³，1230 mmol)及THF(600 cm³)中之1,4-二溴-2,5-二碘苯(60.0 g，123 mmol)之脫氣溶液中，且接著添加CuI(234 mg，1.23 mmol)。於23℃下攪拌該反應混合物24小時，接著倒入檸檬酸水溶液(250 cm³，10% w/w)中並用乙醚(3×300 cm³)萃取。使用水及鹽水沖洗合併的有機層，於硫酸鎂上乾燥並於真空中濃縮，以獲得深橘色油狀殘餘物，藉由管柱層析法於矽膠(洗脫劑：石油醚40-60)上使其純化。所得之淺黃色油於室溫下變成固體並於冷卻的石油醚40-60中研磨，以獲得淺黃色固體(38.00 g，88.72 mmol，72%)。¹H NMR (300 MHz，CDCl₃)：0.28 (18H, s, CH₃), 7.68 (2H, s, ArH)。

1,4-雙-甲硫基-2,5-雙-三甲基矽烷基乙炔基-苯



於 -78°C 下，將正丁基鋰 (16.3 cm^3 ， 2.5 M 己烷溶液， 40.8 mmol) 滴加至含於乙醚 (300 cm^3) 中之 1,4-二溴-2,5-雙-三甲基矽烷基乙炔基苯 (5.00 g ， 11.7 mmol) 之溶液中且攪拌該反應 10 分鐘，接著使其升溫至 23°C 且隨後再攪拌 1 小時。滴加甲基二硫基甲烷 (4.2 cm^3 ， 46 mmol) 且於 23°C 下攪拌該溶液過夜。將該反應混合物倒入氯化銨 (飽和水溶液) 中，使用氯化銨及鹽水沖洗有機層，於硫酸鎂上乾燥並於真空中濃縮。藉由管柱層析法於矽膠 (洗脫劑：0-20% 二氯甲烷/石油醚 40-60) 上純化該殘餘物，以獲得黃色固體 (3.22 g ， 8.88 mmol ，76%)。 $^1\text{H NMR}$ (300 MHz ， CDCl_3)：0.29 (18H, s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 2.48 (6H, s, SCH_3), 7.17 (2H, s, ArH)。

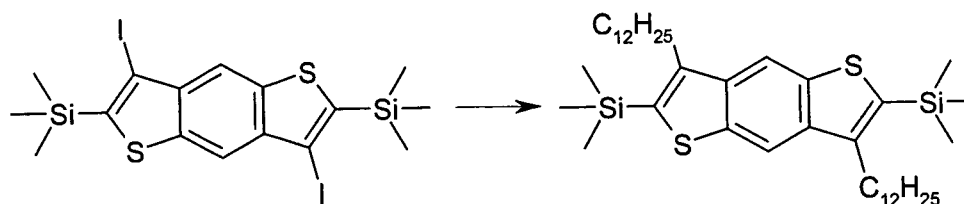
3,7-二碘-2,6-雙(三甲基矽烷基)苯并[1,2-b;4,5-b']二噻吩



將碘 (8.96 g ， 35.3 mmol) 添加至含於 CH_2Cl_2 (300 cm^3) 中之 1,4-雙(甲硫基)-2,5-雙(三甲基矽烷基乙炔基)苯 (3.20 g ，

8.82 mmol)之溶液中且用氮氣沖洗該反應混合物30分鐘且隨後於23℃下攪拌4小時。藉由用硫代硫酸鈉沖洗來移除過量碘並使用乙醚(2 x 50 cm³)萃取水層。於硫酸鎂上乾燥合併的有機相並於真空中濃縮。然後，使該殘餘物通過以乙醚洗脫之矽石塞，以獲得白色固體(4.50 g, 7.67 mmol, 87%)。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): 0.55 (18H, s, Si(CH₃)₃), 8.26 (2H, s, ArH)。

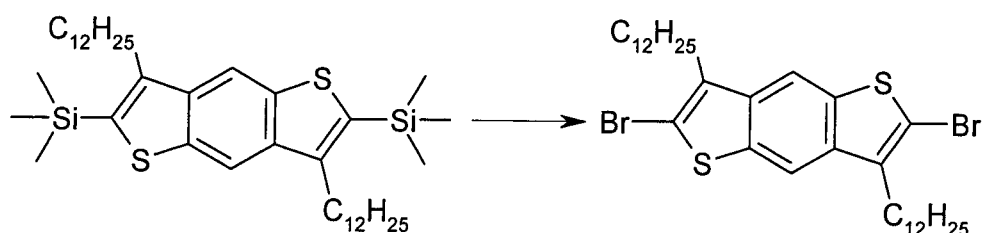
3,7-雙十二烷基-2,6-雙(三甲基矽烷基)苯并[1,2-b;4,5-b']二噻吩



將3,7-二碘-2,6-雙(三甲基矽烷基)苯并[1,2-b;4,5-b']二噻吩(2.16 g, 3.68 mmol)、十二烷醯酸(3.94 g, 18.4 mmol)、K₃PO₄·H₂O(6.79 g, 29.5 mmol)及SPhos(121 mg, 0.295 mmol)溶解於甲苯(150 cm³)中並用氮氣使該混合物脫氣30分鐘。然後添加Pd(OAc)₂(33 mg, 0.15 mmol)並於100℃下伴隨強力攪拌加熱該溶液過夜。使冷卻的反應混合物濾過一矽石墊並用乙醚洗脫。於真空中濃縮該濾液並使該殘餘物自甲醇再結晶，以獲得淺黃色固體(1.26 g, 1.83 mmol, 50%)。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): 0.43 (18H, s, Si(CH₃)₃), 0.89 (6H, dd, CH₃, J=6.9, 6.5 Hz), 1.20-1.43 (32H, m, CH₂), 1.44-1.61 (4H, m, CH₂), 1.63-1.76

(4H, m, CH₂), 2.94 (4H, dd, ArCH₂, J=8.3, 8.0 Hz), 8.15 (2H, s, ArH)。

2,6-二溴-3,7-雙十二烷基苯并[1,2-b;4,5-b']二噻吩



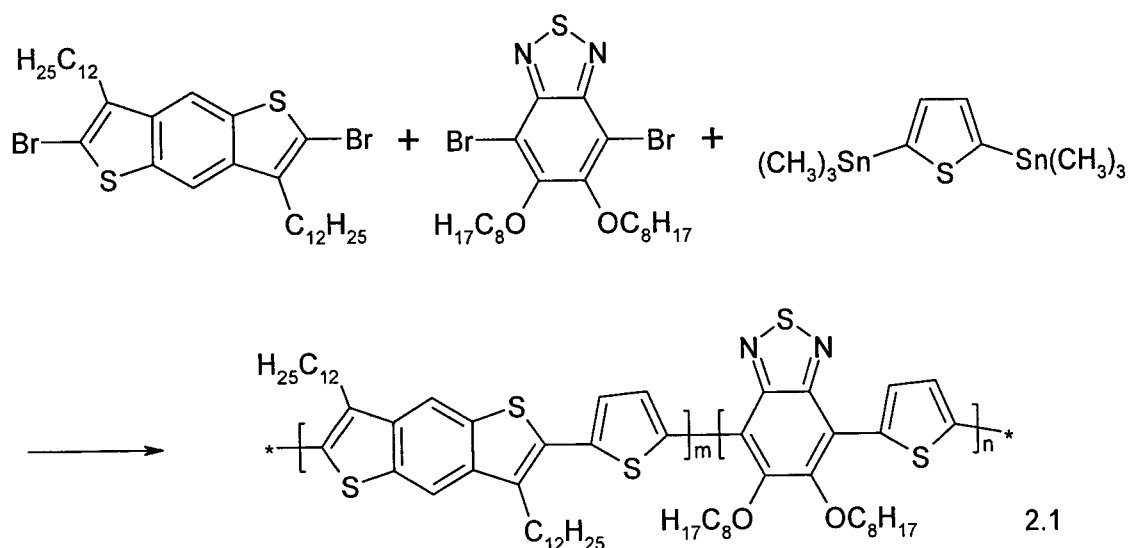
將溴(0.17 cm³, 3.3 mmol)添加至含於四氫呋喃(40 cm³)中之3,7-雙十二烷基-2,6-雙(三甲基矽烷基)苯并[1,2-b;4,5-b']二噻吩(1.10 g, 1.63 mmol)之溶液中且使該反應避光並於23℃下攪拌30分鐘。將該反應混合物倒入水中並用乙醚萃取。於硫酸鎂上乾燥合併的有機層並於真空中濃縮。藉由管柱層析法(矽石, 洗脫劑: 石油醚)及自四氫呋喃及乙腈之混合物再結晶使該殘餘物純化, 以獲得白色結晶固體(650 mg, 0.949 mmol, 58%)。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): 0.89 (6H, t, CH₃, J=6.9 Hz), 1.13-1.51 (36H, m, CH₂), 1.58-1.74 (4H, m, CH₂), 2.87 (4H, dd, ArCH₂, J=7.9, 7.5 Hz), 7.98 (2H, s, ArH)。

實例2：聚合物

根據以下一般步驟合成聚合物2.1至2.4：將2,6-二溴-3,7-雙十二烷基-苯并[1,2-b;4,5-b']二噻吩(0.5當量)、噻吩基共聚單體(1.0當量)、4,7-二溴-5,6-雙-辛氧基-苯并-2,1,3-噻二唑或4,7-二溴-5,6-雙-辛氧基-苯并-2,1,3-噁二唑(0.5當量)、P(o-tol)₃(0.08當量)及Pd₂(dba)₃(0.02當量)放置

於微波管中，然後用氮氣吹掃3次。添加脫氣氯苯(6.25 cm³/當量)且用氮氣吹掃該混合物5分鐘。將該反應混合物放置於微波反應器(Biotage AG Initiator)中且依序於140°C (60秒)、160°C (60秒)及170°C (1800秒)下加熱。在反應完成後，立即使該反應混合物冷卻至室溫並沉澱至攪拌甲醇(100 cm³)中且用甲醇沖洗(2 × 10 cm³)反應管。攪拌該混合物10分鐘並過濾收集該聚合物且用甲醇(100 cm³)沖洗，以獲得黑色固體。藉由丙酮、石油醚40-60、環己烷、氯仿及氯苯對該粗產物進行索格利特(S Soxhlet)萃取。使氯仿或氯苯部分沉澱至攪拌甲醇(400 cm³)中並過濾收集該聚合物。

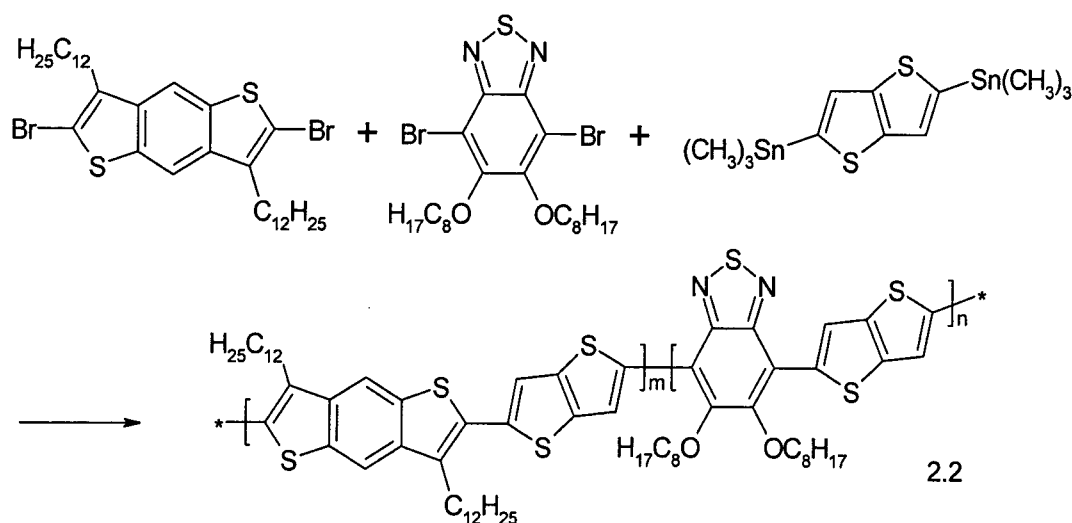
聚{[2,6-(2-噻吩基)-3,7-雙(十二烷基)苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩]-共-4,7-(2-噻吩-5-基)-5,6-二辛氧基-2,1,3-苯并噻二唑}(2.1)



在一般步驟中使用2,6-二溴-3,7-雙十二烷基-苯并[1,2-b; 4,5-b']二噻吩(410.8 mg, 0.6000 mmol)、2,5-雙-三甲基錫

烷基-噻吩(491.7 mg, 1.200 mmol)、4,7-二溴-5,6-雙-辛氧基-苯并-2,1,3-噻二唑(330.2 mg, 0.6000 mmol)、P(o-tol)₃(29.2 mg, 0.0800 mmol)、Pd₂(dba)₃(22.0 mg, 0.0240 mmol)及氯苯(7.5 cm³), 且使氯仿部分沉澱, 以獲得黑色固體(548 mg, 85%)。GPC (140°C, 三氯苯): M_n=39.6 kg/mol, M_w=60.1 kg/mol, PD=1.52。

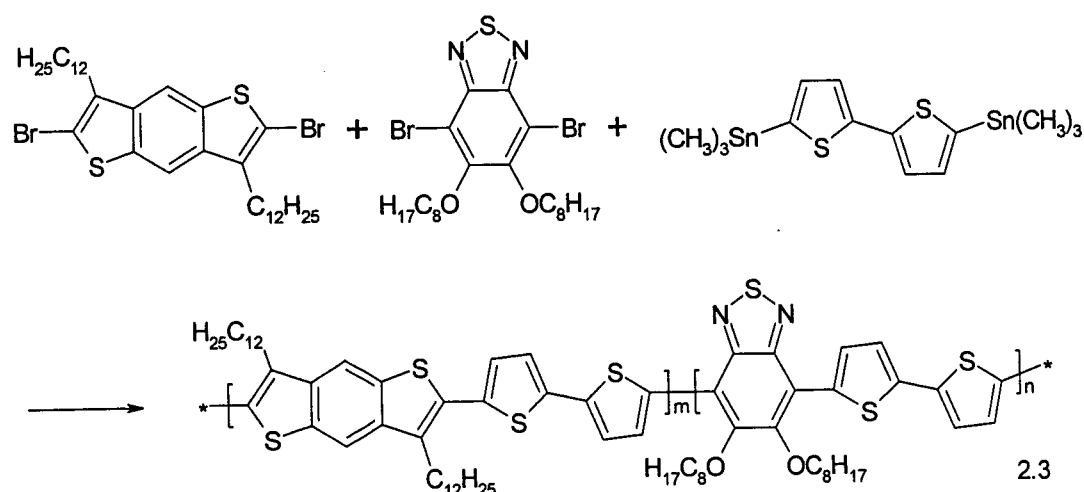
聚{[2,6-(2-噻吩基)-3,7-雙(十二烷基)苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩]-共-4,7-(2-噻吩并[3,2-b]-噻吩-5-基)-5,6-二辛氧基-2,1,3-苯并噻二唑}(2.2)



在一般步驟中使用2,6-二溴-3,7-雙十二烷基-苯并[1,2-b;4,5-b']二噻吩(316.0 mg, 0.4620 mmol)、2,5-雙-三甲基錫烷基-噻吩并[3,2-b]-噻吩(430.0 mg, 0.9230 mmol)、4,7-二溴-5,6-雙-辛氧基-苯并-2,1,3-噻二唑(254.0 mg, 0.4620 mmol)、P(o-tol)₃(22.5 mg, 0.0740 mmol)、Pd₂(dba)₃(16.9 mg, 0.0180 mmol)及氯苯(15.0 cm³), 且使氯苯部分沉澱, 以獲得黑色固體(122 mg, 22%)。GPC(140°C, 三氯

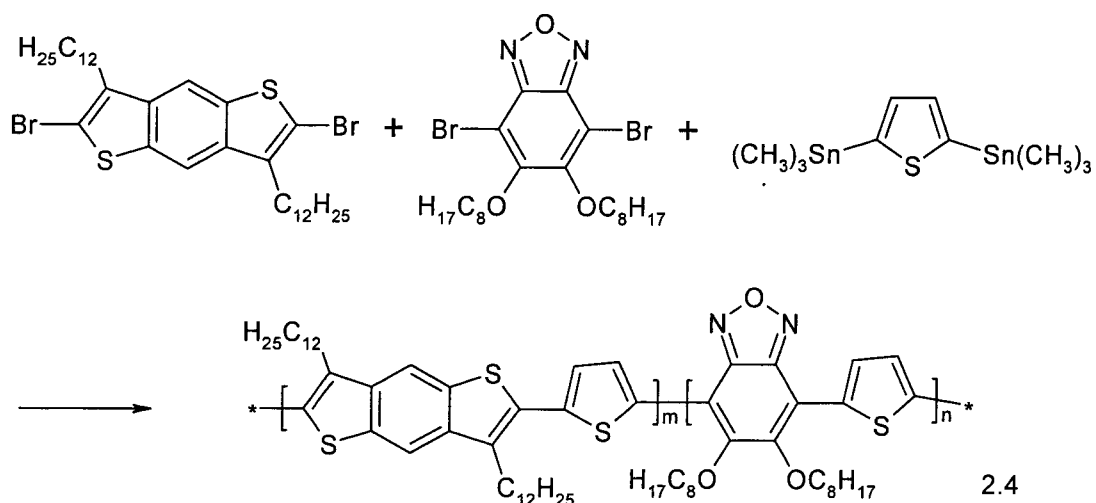
苯) : $M_n=12.7$ kg/mol , $M_w=21.5$ kg/mol , PD=1.69 。

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



在一般步驟中使用 2,6-二溴-3,7-雙十二烷基-苯并[1,2-b; 4,5-b']二噻吩(410.8 mg , 0.6000 mmol)、2,5-雙-三甲基錫烷基-[2,2']-聯噻吩(590.3 mg , 1.2000 mmol)、4,7-二溴-5,6-雙-辛氧基-苯并-2,1,3-噻二唑(330.2 mg , 0.6000 mmol)、 $P(o\text{-tol})_3$ (29.2 mg , 0.0960 mmol)、 $Pd_2(dba)_3$ (22.0 mg , 0.0240 mmol)及氯苯(7.5 cm³)，且使氯苯部分沉澱，以獲得黑色固體(424 mg , 57%)。GPC(140°C , 三氯苯)： $M_n=43.3$ kg/mol , $M_w=68.8$ kg/mol , PD=1.59 。

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



在一般步驟中使用 2,6-二溴-3,7-雙十二烷基-苯并[1,2-b; 4,5-b']二噻吩(410.8 mg, 0.6000 mmol)、2,5-雙-三甲基錫烷基-噻吩(491.7 mg, 1.200 mmol)、4,7-二溴-5,6-雙-辛氧基-苯并-[2,1,3]-噁二唑(320.6 mg, 0.6000 mmol)、P(o-tol)₃(29.2 mg, 0.0800 mmol)、Pd₂(dba)₃(22.0 mg, 0.0240 mmol)及氯苯(7.5 cm³)，且使氯仿部分沉澱，以獲得黑色固體(596 mg, 93%)。GPC(140°C, 三氯苯)：M_n=36.7 kg/mol, M_w=66.7 kg/mol, PD=1.82。

實例3：光伏打電池製造及測量

於購自 LUMTEC Corporation 的 ITO 玻璃基板(13 Ω/sq.)上製造有機光伏打(OPV)裝置。於超音波浴中使用一般溶劑(丙酮、異丙醇、去離子水)清洗基板，接著進行習知的光刻處理以界定底部電極(陽極)。將摻雜有聚(苯乙烯磺酸)[Clevios VPAI 4083 (H.C. Starck)]之導電聚合物聚(伸乙二氧基噻吩)與去離子水以 1:1 的比例混合。超音波處理此溶液 20 分鐘以確保適當混合並使用 0.2 μm 過濾器過濾，

接著進行旋塗，以獲得20 nm厚度。在該旋塗法之前使基板曝露於臭氧，以確保良好的潤濕性質。然後使薄膜於氮氣氛中及130°C下退火30分鐘，並使其等保持在該氮氣氛中以用於該方法之其餘部分。製備活性材料溶液(即聚合物+PCBM)並攪拌過夜以使溶質充分溶解。於氮氣氛下旋塗或刮塗薄膜以獲得厚度為100至200 nm(使用表面輪廓儀測定)之活性層。接著進行短時間乾燥以確保移除任何殘餘溶劑。

通常，在加熱板上，於23°C下乾燥旋塗型薄膜10分鐘且於70°C下乾燥刮塗型薄膜3分鐘。就該裝置製造之最後一步而言，使Ca(30 nm)/Al(200 nm)陰極熱蒸發通過遮蔽罩以界定電池。使用Keithley 2400 SMU測定電流-電壓特徵，且同時藉由Newport太陽能模擬器於100 mW.cm⁻²白光下照射該等太陽能電池。該太陽能模擬器係配備有AM1.5G過濾器。使用Si光電二極體校準照度。於乾燥氮氣氛下完成裝置製造及特徵分析。

使用以下表達式計算功率轉化效率：

$$\eta = V_{oc} \times J_{sc} \times FF / P_{in}$$

其中FF係定義為

$$FF = V_{max} \times J_{max} / V_{oc} \times J_{sc}$$

聚合物(2):PC₆₁BM之1:1.5摻合物(自鄰二氯苯溶液以30 mg.cm⁻³之總固體濃度塗佈)之OPV裝置特徵係顯示於表1

中。

表 1. 光 伏 打 電 池 特 徵

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

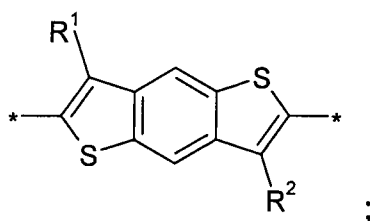
七、申請專利範圍：

1. 一種共軛聚合物，其包含式 I1 重複單元及式 I2 重複單元：

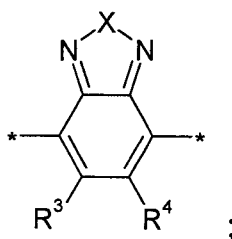


其中

B 係下式二價基團：



A 係下式二價基團：



X 係 O、Se、Te、NR⁰ 或 S；

R¹、R² 相互獨立地且在每次出現時相同或不同地表示具有 1 至 30 個 C 原子(較佳具有 1 至 20 個 C 原子)之直鏈、分支鏈或環狀烷基；

R³、R⁴ 相互獨立地且在每次出現時相同或不同地表示 H、F 或具有 1 至 30 個 C 原子(較佳具有 1 至 20 個 C 原子)之直鏈或分支鏈烷基或烷氧基；

Ar¹、Ar² 在每次出現時相同或不同地且相互獨立地為不同於 B 及 A 之較佳具有 5 至 30 個環原子且視

需要經一或多個基團 R^S 取代之芳基或雜芳基；

R^S 在每次出現時相同或不同地為 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、視需要經取代之矽烷基、視需要經取代且視需要包含一或多個雜原子之具有1至40個C原子之碳基或烴基；

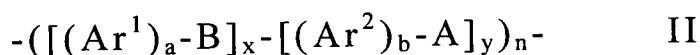
R^0 、 R^{00} 相互獨立地為H或視需要經取代的C₁₋₄₀碳基或烴基；

X^0 係鹵素；

a,b 在每次出現時相同或不同地為1、2或3。

n 係>1之整數。

2. 如請求項1之聚合物，其中其係選自式II：



其中A、B、Ar¹、Ar²、a及b係如請求項1中所定義；

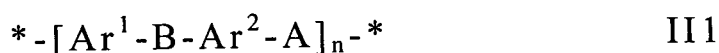
x 係單元(Ar¹)_a-B之莫耳分率且係>0及<1；

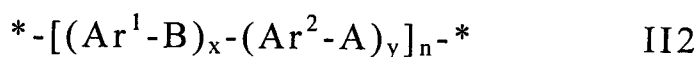
y 係單元(Ar²)_b-A之莫耳分率且係>0及<1；

x+y 係1；

n 係>1之整數。

3. 如請求項1或2之聚合物，其中其係選自下式：





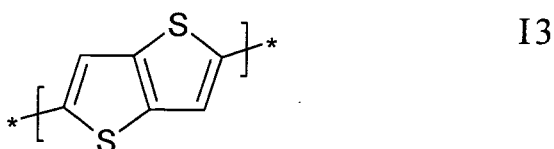
其中 A、B、Ar¹、Ar²、x、y 及 n 係如請求項 1 及 2 中所定義。

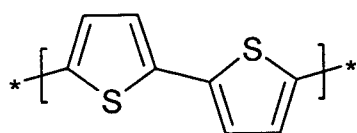
4. 如請求項 1 至 3 中任一項之聚合物，其中其係選自式 III：



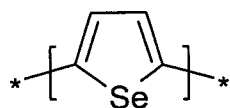
其中「鏈」係如請求項 2 及 3 中所定義之式 II、II1 或 II2 聚合物鏈，且 R⁵ 及 R⁶ 相互獨立地表示 H、F、Br、Cl、-CH₂Cl、-CHO、-CH=CH₂、-SiR'R''R'''、-SnR'R''R'''、-BR'R''、-B(OR')(OR'')、-B(OH)₂、-C≡CH、-C≡CSiR'₃、-ZnX⁰ 或封端基團，X⁰ 係鹵素，且 R'、R'' 及 R''' 相互獨立地具有請求項 1 中所指定的 R⁰ 之定義中之一者，且 R'、R'' 及 R''' 中之兩者亦可與其等所鏈接之雜原子一起形成環。

5. 如請求項 1 至 4 中任一項之聚合物，其中 Ar¹ 及 Ar² 係選自由下式組成之群：





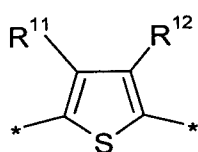
I5



I6

其中該等雜環係視需要經1或2個如請求項1中所定義之基團 R^1 或 R^3 取代。

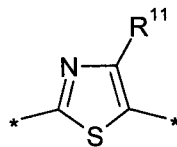
6. 如請求項1至5中任一項之聚合物，其中 Ar^1 及 Ar^2 中之一或多者表示選自由下式組成之群之芳基或雜芳基：



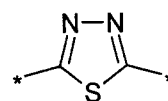
(D1)



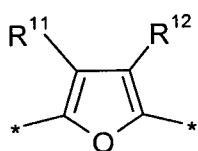
(D2)



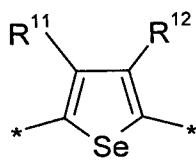
(D3)



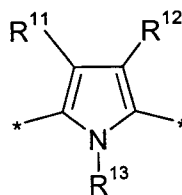
(D4)



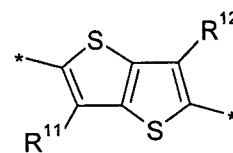
(D5)



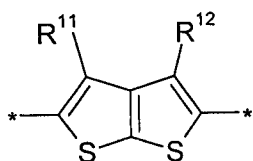
(D6)



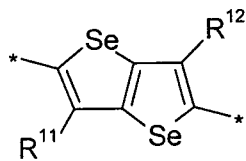
(D7)



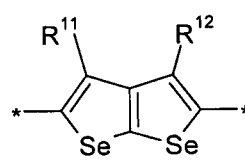
(D8)



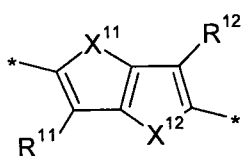
(D9)



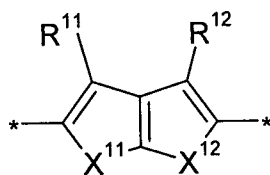
(D10)



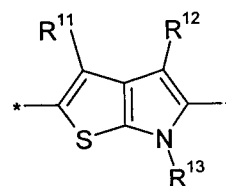
(D11)



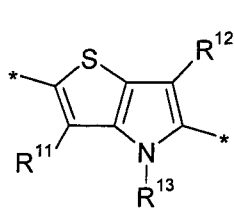
(D12)



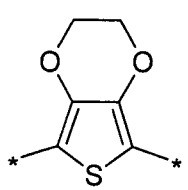
(D13)



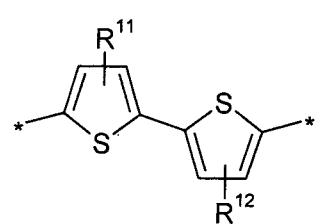
(D14)



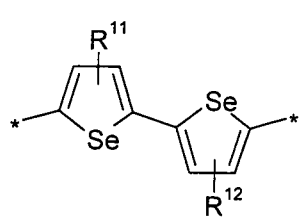
(D15)



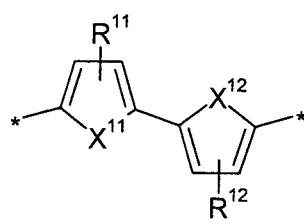
(D16)



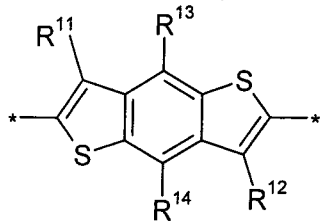
(D17)



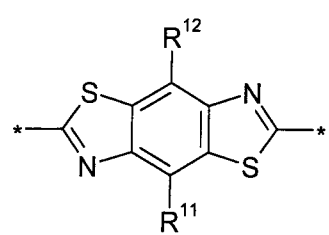
(D18)



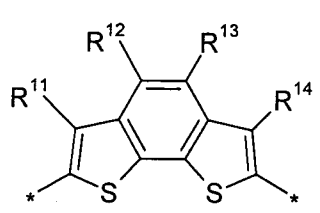
(D19)



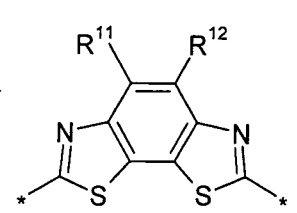
(D20)



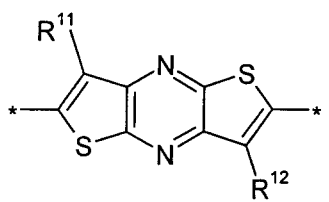
(D21)



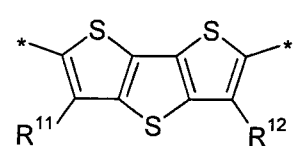
(D22)



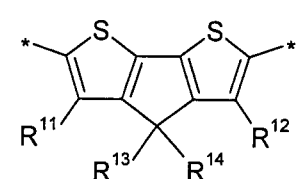
(D23)



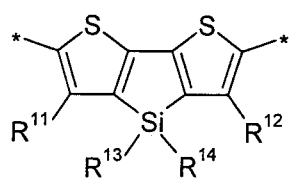
(D24)



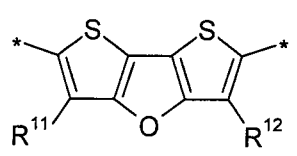
(D25)



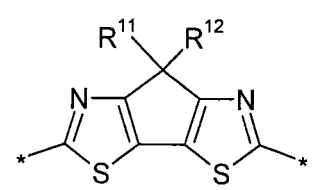
(D26)



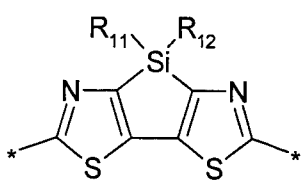
(D27)



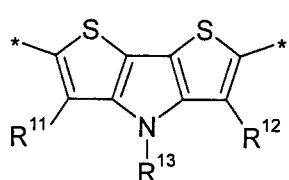
(D28)



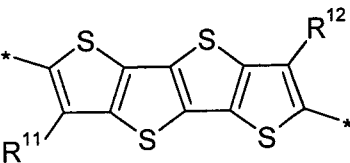
(D29)



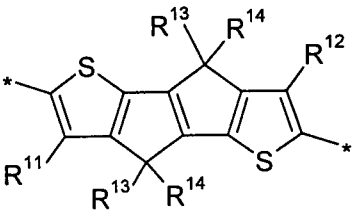
(D30)



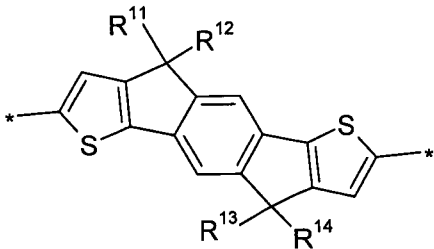
(D31)



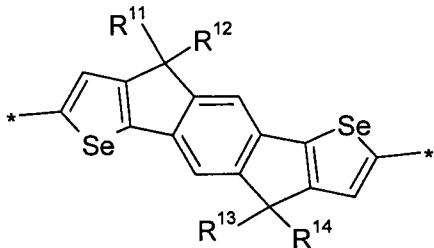
(D32)



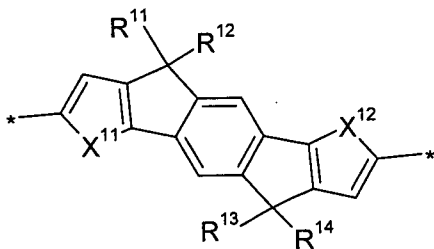
(D33)



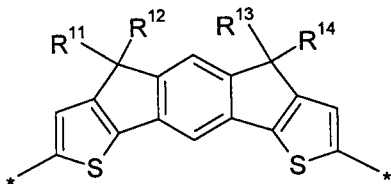
(D34)



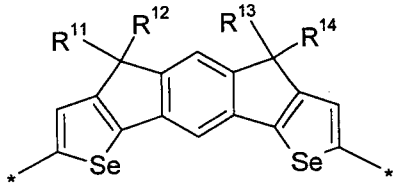
(D35)



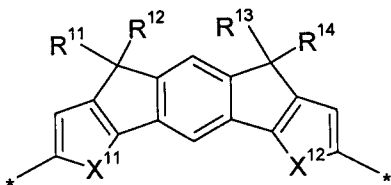
(D36)



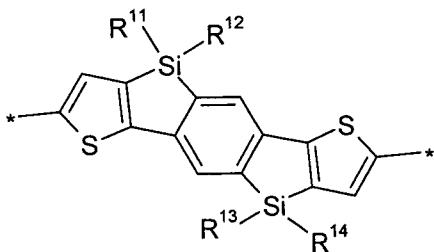
(D37)



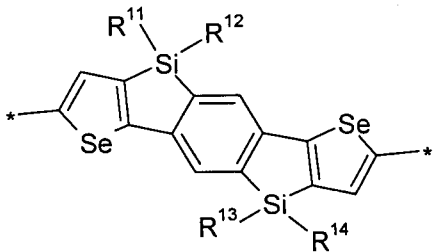
(D38)



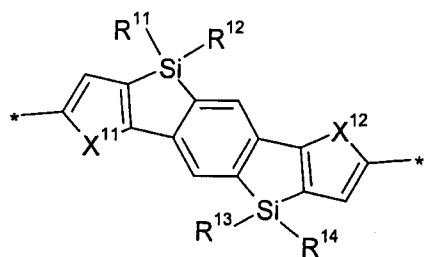
(D39)



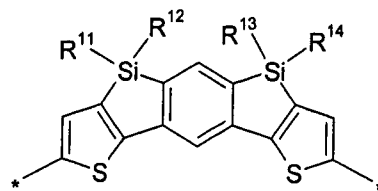
(D40)



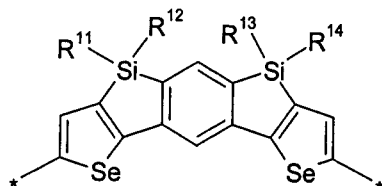
(D41)



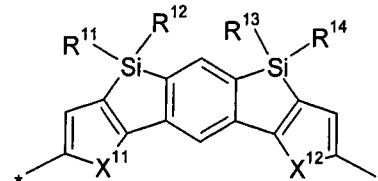
(D42)



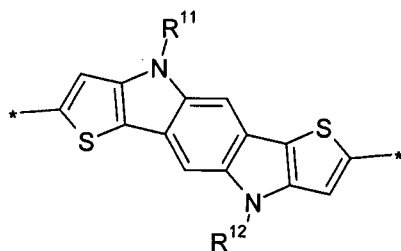
(D43)



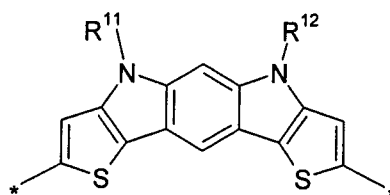
(D44)



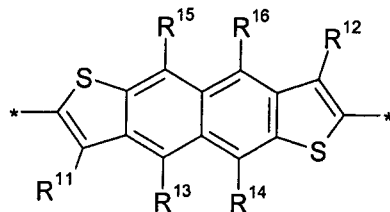
(D45)



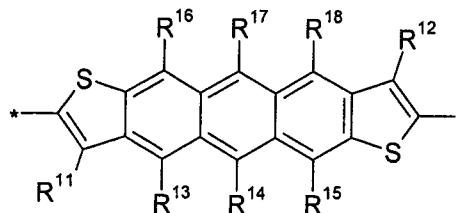
(D46)



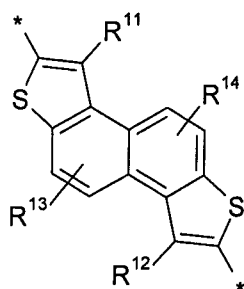
(D47)



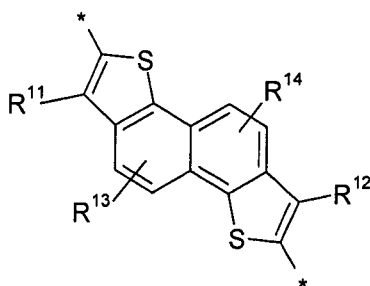
(D48)



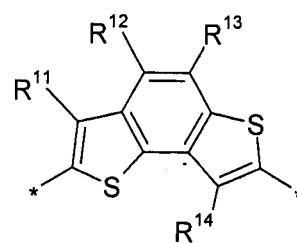
(D49)



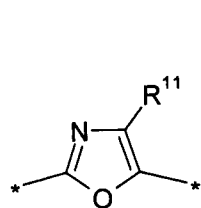
(D50)



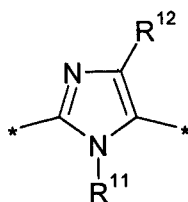
(D51)



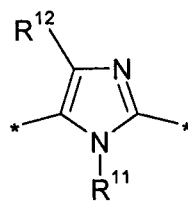
(D52)



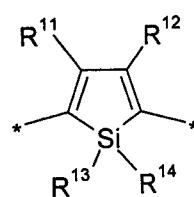
(D53)



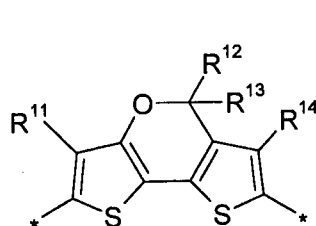
(D54)



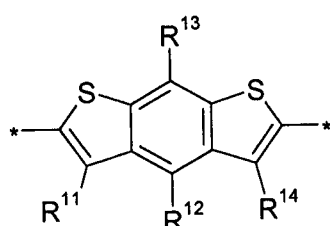
(D55)



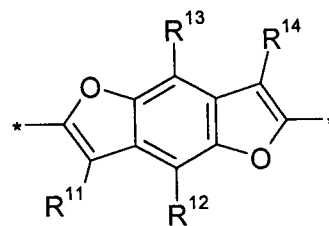
(D56)



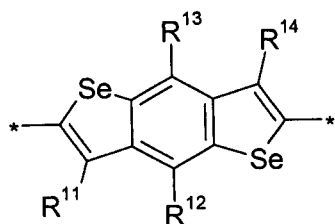
(D57)



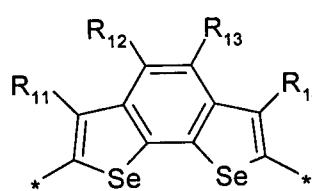
(D58)



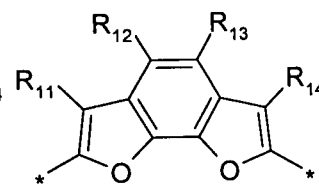
(D59)



(D60)



(D61)



(D62)

其中 X^{11} 及 X^{12} 中之一者係 S 且另一者係 Se，且 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 及 R^{18} 相互獨立地表示 H 或具有如請求項 1 中所定義之 R^3 之定義中之一者。

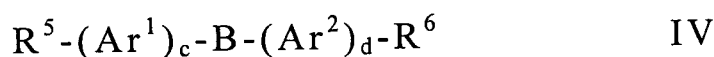
7. 一種混合物或摻合物，其包含一或多種如請求項 1 至 6 中任一項之聚合物及一或多種具有半導體、電荷傳輸、電洞/電子傳輸、電洞/電子阻擋、導電、光導或發光性質之化合物或聚合物。
8. 如請求項 7 之混合物或摻合物，其中其包含一或多種如請求項 1 至 6 中任何一或多項之聚合物及一或多種 n 型有機半導體化合物。

9. 如請求項8之混合物或摻合物，其中該n型有機半導體化合物係富勒烯或經取代之富勒烯。
10. 一種調配物，其包含一或多種如請求項1至9中任一項之聚合物、混合物或摻合物及一或多種溶劑(較佳選自有機溶劑)。
11. 一種如請求項1至10中任一項之聚合物、混合物、摻合物或調配物之用途，其係作為光學、光電、電子、電致發光或光致發光組件或裝置中之電荷傳輸、半導體、導電、光導或發光材料。
12. 一種光學、光電或電子組件或裝置，其包含一或多種如請求項1至10中任一項之聚合物、混合物、摻合物或調配物。
13. 如請求項12之組件或裝置，其係選自由以下組成之群：
有機場效應電晶體(OFET)；薄膜電晶體(TFT)；積體電路(IC)；邏輯電路；電容器；射頻識別(RFID)標籤、裝置或組件；有機發光二極體(OLED)；有機發光電晶體(OLET)；平板顯示器；顯示器背光；有機光伏打裝置(OPV)；有機太陽能電池(O-SC)；有機光探測器(OPD)；光電二極體；雷射二極體；光導體；光探測器；電子照相裝置；電子照相記錄裝置；有機記憶裝置；感應器裝置；聚合物發光二極體(PLED)中之電荷注入層、電荷傳輸層或中間層；肖特基(Schottky)二極體；平面化層；抗靜電薄膜；聚合物電解質膜(PEM)；導電基板；導電圖案；電池中之電極材料；對準層；生物傳感器；生物晶

片；安全標記；安全裝置；及用於檢測及識別DNA序列之組件或裝置。

14. 如請求項12或13之組件或裝置，其係OFET、異質接面(BHJ)OPV裝置或倒置式BHJ OPV裝置。

15. 一種式IV單體，



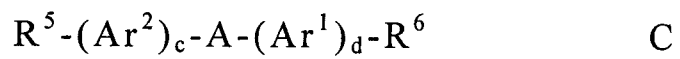
其中B、 Ar^1 、 Ar^2 係如請求項1、2、4或5中所定義，c及d相互獨立地為0、1、2或3，且 R^5 及 R^6 係選自Cl、Br、I、O-甲苯磺酸酯基、O-三氟甲磺酸酯基、O-甲磺酸酯基、O-九氟丁磺酸酯基、 $-SiMe_2F$ 、 $-SiMeF_2$ 、 $-O-SO_2Z^1$ 、 $-B(OZ^2)_2$ 、 $-CZ^3=C(Z^3)_2$ 、 $-C\equiv CH$ 、 $-C\equiv CSi(Z^1)_3$ 、 $-ZnX^0$ 及 $-Sn(Z^4)_3$ ，其中 X^0 係鹵素(較佳係Cl、Br或I)， Z^{1-4} 係選自由各視需要經取代之烷基及芳基組成之群，且兩個基團 Z^2 亦可形成環狀基團。

16. 如請求項15之單體，其中其係選自以下子式：



其中B、 Ar^1 、 Ar^2 、 R^5 及 R^6 係如請求項15中所定義。

17. 一種製備如請求項1至6中任一項之聚合物之方法，其係藉由於芳基-芳基偶合反應中，使一或多種如請求項15或16之單體與一或多種式C單體及視需要與一或多種式D及/或E單體偶合：



其中 A、Ar¹、Ar²、R⁵、R⁶、a、b、c及d係如請求項1、
2、4、5或15中所定義。