

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： 97141078

※ 申請日期： 97.10.24

※IPC 分類： C08G 61/12 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C08G 61/10 (2006.01)

製備導電聚合物之方法

H01L 51/00 (2006.01)

PROCESS FOR PREPARATION OF CONDUCTING POLYMERS

二、申請人：(共 2 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

1. 德商巴地斯顏料化工廠
BASF SE
2. 美商瑞克曼朵公司
RIEKE METALS, INC.

代表人：(中文/英文)

1. 貝蕾爾
BIELLER
寇斯特
KOESTER
2. 路冰 D 瑞克
RIEKE, REUBEN D.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

1. 德國勞域沙芬市
67056 LUDWIGSHAFEN, GERMANY
2. 美國內布拉斯加州林肯市金柏路1001號
1001 KINGBIRD ROAD, LINCOLN, NEBRASKA 68521, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

1. 德國 GERMANY
2. 美國 U.S.A.

三、發明人：(共 1 人)

姓 名：(中文/英文)

路冰 D 瑞克

RIEKE, REUBEN D.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項□第一款或□第二款規定之事實，其實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2007年10月26日；60/982,792

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種以更為有效且成本較低之方式製造導電聚合物之改良方法。

【先前技術】

近來導電聚合物由於其非線性光學特性、導電性及其他重要特性已受到顯著關注。其可用於各種應用中之電組件(諸如電晶體、二極體、三極體及整流器)中。對於該等及其他應用而言導電聚合物之使用常常因由於純度缺乏引起之不規則導電性而受到阻礙。

存在若干種用於製備導電聚合物之已知合成方法。然而，該等已知技術通常提供具有不太理想之區位規則度或成本較高之導電聚合物。通常需要極高區位規則性導電聚合物，此係因為單體取向對聚合物之導電性具有重大影響。舉例而言，極高區位規則性聚噻吩允許改良填充及最佳化微觀結構，從而導致改良電荷載流子遷移率。

因此，仍然需要用於高區位規則度導電聚合物之改良合成方法。為了改良製造簡易性及裝置操作，亦需要具有高純度導電聚合物組件之裝置。

【發明內容】

本發明提供製備導電聚合物之方法及藉此製備之所得聚合物。本文所揭示之製備導電聚合物的方法利用二烷基金屬試劑，其在不使用經活化金屬或其試劑之情況下將金屬原子直接插入鹵-芳族碳鍵或鹵-雜芳族碳鍵中。許多二烷

基金屬試劑為市售的或可使用市售金屬鹵化物製得。

導電聚合物可為(例如)區位規則及區位無規導電聚合物及嵌段共聚物。區位規則導電聚合物及嵌段共聚物可(例如)經由使用鎳(II)催化劑來達成聚合而提供。或者，區位無規導電聚合物及嵌段共聚物可(例如)經由使用鈮(0)催化劑來達成聚合而提供。

視反應物及反應順序而定，導電聚合物可為(例如)未經取代或經取代均聚物、未經取代或經取代無規共聚物或未經取代或經取代嵌段共聚物。舉例而言，芳族均聚物、無規共聚物及嵌段共聚物可分別由一或多種芳族單體製備。雜芳族均聚物、無規共聚物及嵌段共聚物可(例如)由雜芳族單體製備。此外，亦可(例如)使用芳族單體及雜芳族單體之組合來製備無規共聚物及嵌段共聚物。

較佳地，導電聚合物為(例如)未經取代或經取代聚噻吩均聚物、聚(3-取代-噻吩)均聚物、聚(3-取代-噻吩)共聚物、聚(3,4-雙取代-噻吩)均聚物、聚(3,4-雙取代-噻吩)共聚物、包括未經取代之噻吩、3-取代-噻吩、3,4-雙取代-噻吩或其組合之共聚物、包括未經取代之噻吩、3-取代-噻吩、3,4-雙取代-噻吩或其組合之聚噻吩嵌段共聚物，或包括聚噻吩嵌段及另一芳族或雜芳族導電聚合物嵌段之嵌段共聚物。

導電聚合物具有優良導電特性。導電聚合物之特徵在於其單體組成、其區位規則度及其物理特性(諸如分子量及數量平均分子量、多分散性、導電性、直接獲自其製備特

徵之純度)以及其他特性。導電聚合物之特徵亦在於其製備方法。

本發明亦係針對藉由本文所述之方法製備之區位規則及區位無規導電聚合物之薄膜。區位規則及區位無規導電聚合物薄膜可包括(例如)摻雜劑。

本發明亦提供一種電子裝置，其包括用藉由本文所述方法中之任一者所製備之導電聚合物而構造之電路。電子裝置可為薄膜電晶體、場效應電晶體、射頻識別標籤、平板顯示器、光伏打裝置、電致發光顯示器裝置、感應器裝置及光電蝕刻裝置或有機發光二極體(OLED)。

本發明提供一種製備導電聚合物之方法，其包括：使二(C_2 - C_{12})烷基金屬試劑與第一二鹵-單體及可選之第二二鹵-單體組合以形成單體金屬錯合物；及使該單體金屬錯合物與金屬催化劑組合以提供導電聚合物，其中各二鹵-單體獨立地為經兩個鹵素取代之芳族或雜芳族基團，其中該等鹵素相同或不同。

在一實施例中，將單體-金屬錯合物及金屬催化劑以任何次序組合在一起以提供導電聚合物。在另一實施例中，將單體-金屬錯合物與金屬催化劑組合在一起(亦即，添加至金屬催化劑中)以提供導電聚合物。在又一實施例中，將金屬催化劑與單體-金屬錯合物組合在一起(亦即，添加至單體-金屬錯合物中)以提供導電聚合物。

在一實施例中，芳族或雜芳族基團可為苯、噻吩、吡咯、呋喃、苯胺、伸苯基伸乙烯基、伸噻吩基伸乙烯基、

雙伸噻吩基伸乙烯基、乙炔、萸、伸芳基、異噻萆、對苯硫醚、噻吩并[2,3-b]噻吩、噻吩并[2,3-c]噻吩、噻吩并[2,3-d]噻吩、萆、苯并[2,3]噻吩、苯并[3,4]噻吩、聯苯基、聯噻吩基，且其中芳族或雜芳族基團具有0至約3個除鹵素外之取代基。

在又一實施例中，上述芳族或雜芳族基團之取代基各自獨立地為可視情況經約1至約5個酯基、酮基、腈基、胺基、芳基、雜芳基或雜環基取代之 (C_1-C_{24}) 烷基、 (C_1-C_{24}) 烷基硫基、 (C_1-C_{24}) 烷基矽烷基或 (C_1-C_{24}) 烷氧基，且烷基之烷基鏈中的一或多個碳原子可視情況由約1至約10個O、S或NH基團所交換，且其中導電聚合物為區位規則均聚物、區位無規均聚物、區位規則共聚物或區位無規共聚物。

在一實施例中，導電聚合物為由第一二鹵-單體形成之均聚物或由第一二鹵-單體及第二二鹵-單體形成之共聚物。

在一實施例中，第一二鹵-單體及可選第二二鹵-單體各自獨立地選自由以下各物組成之群：2,5-二鹵-噻吩、2,5-二鹵-吡咯、2,5-二鹵-呋喃、1,3-二鹵苯、2,5-二鹵-3-取代-噻吩、2,5-二鹵-3-取代-吡咯、2,5-二鹵-3-取代-呋喃、1,3-二鹵-2-取代-苯、1,3-二鹵-4-取代-苯、1,3-二鹵-5-取代-苯、1,3-二鹵-6-取代-苯、1,3-二鹵-2,4-雙取代-苯、1,3-二鹵-2,5-雙取代-苯、1,3-二鹵-2,6-雙取代-苯、1,3-二鹵-4,5-雙取代-苯、1,3-二鹵-4,6-雙取代-苯、1,3-二鹵-

2,4,5-三取代-苯、1,3-二鹵-2,4,6-三取代-苯、1,3-二鹵-2,5,6-三取代-苯、1,4-二鹵-2-取代-苯、1,4-二鹵-3-取代-苯、1,4-二鹵-5-取代-苯、1,4-二鹵-6-取代-苯、1,4-二鹵-2,3-雙取代-苯、1,4-二鹵-2,5-雙取代-苯、1,4-二鹵-2,6-雙取代-苯、1,4-二鹵-3,5-雙取代-苯、1,4-二鹵-3,6-雙取代-苯、1,4-二鹵-3,5,6-三取代-苯、2,5-二鹵-3,4-雙取代-噻吩、2,5-二鹵-3,4-雙取代-吡咯、2,5-二鹵-3,4-雙取代-呋喃及其組合。

在另一實施例中，導電聚合物為未經取代之聚噻吩均聚物、聚(3-取代-噻吩)均聚物、聚(3-取代-噻吩)共聚物、聚(3,4-雙取代-噻吩)均聚物、聚(3,4-雙取代-噻吩)共聚物或包括未經取代之噻吩、3-取代-噻吩、3,4-雙取代-噻吩或其組合之共聚物。

在一實施例中，二(C_2 - C_{12})烷基金屬試劑包括直鏈(C_2 - C_{12})烷基、支鏈(C_3 - C_{12})烷基、環狀(C_3 - C_{12})烷基或其組合。在另一實施例中，二(C_2 - C_{12})烷基金屬試劑為二(C_2 - C_{12})烷基鋅試劑、二(C_2 - C_{12})烷基錳試劑、二(C_2 - C_{12})烷基銅試劑、二(C_2 - C_{12})烷基鈣試劑、二(C_2 - C_{12})烷基鋇試劑或其組合。

在一實施例中，金屬催化劑為鎳(II)催化劑，其中鎳(II)催化劑為或係源自 $Ni(dppe)Cl_2$ 、 $Ni(dppp)Cl_2$ 、 $Ni(PPh_3)_2Br_2$ 、1,5-環辛二烯雙(三苯基)鎳、二氯(2,2'-聯吡啶)鎳、肆(三苯膦)鎳、 NiO 、 NiF_2 、 $NiCl_2$ 、 $NiBr_2$ 、 NiI_2 、 $NiAs$ 、 $Ni(dmpm)_2$ 、 $BaNiS$ 或其組合。在另一實施例中，金

屬催化劑為鈀(0)催化劑，其中鈀(0)催化劑為或係源自 $\text{Pd(PPh}_3)_4$ 、聚合物鍵合 $\text{Pd(PPh}_3)_4$ 、 $\text{Pd(PF}_3)_4$ 、 $\text{Pd(PEtPh}_2)_4$ 、 $\text{Pd(PEt}_2\text{Ph)}_4$ 、 $\text{Pd[P(OR)}_3]_4$ 、 $\text{Pd[P(4-MeC}_6\text{H}_4)_3]_4$ 、 $\text{Pd(AsPh}_3)_4$ 、 $\text{Pd(SbPh}_3)_4$ 、 Pd(CO)_4 、 Pd(CN)_4 、 Pd(CNR)_4 、 Pd(R-C=C-R) 、 $\text{Pd(PF}_3)_2$ 、 Pd(dppe)_2 、 Pd(cod)_2 、 Pd(dppp)_2 或其組合，其中R為任何脂族基團、芳基或乙烯基。

本發明亦提供一種製備導電嵌段共聚物之方法，該方法包括：a)使金屬催化劑與第一單體-金屬錯合物組合以提供導電聚合物中間體，其中該第一單體-金屬錯合物係藉由使二($\text{C}_2\text{-C}_{12}$)烷基金屬試劑與第一二鹵-單體組合而形成；b)使第二單體-金屬錯合物與該導電聚合物中間體組合以提供導電嵌段共聚物，其中該第二單體-金屬錯合物係藉由使二($\text{C}_2\text{-C}_{12}$)烷基金屬試劑與第二二鹵-單體組合而形成，其中各二鹵-單體獨立地為經兩個鹵素取代之芳族或雜芳族基團，其中該等鹵素相同或不同，且其中若第一二鹵-單體具有與第二二鹵-單體相同之環狀系統，則單體-金屬錯合物中之至少一者經取代，且若兩單體-金屬錯合物均經取代，則取代基不相同。

在一實施例中，導電嵌段共聚物包括未經取代之噻吩、3-取代-噻吩、3,4-雙取代-噻吩或其組合。

在一實施例中，在約 0°C 至約 40°C 下將金屬催化劑添加至單體-金屬錯合物中。在另一實施例中，在約 0°C 至約 40°C 下將單體-金屬錯合物添加至金屬催化劑中。

在一實施例中，使用低於化學計量之量的金屬催化劑，或較佳使用約0.01 mol%至約100 mol%之金屬催化劑，或更佳使用約0.1 mol%至約5 mol%之金屬催化劑，或最佳使用約0.1 mol%至約3 mol%之金屬催化劑。

在另一實施例中，使用低於化學計量之量的鎳(II)催化劑，或較佳使用約0.01 mol%至約100 mol%之鎳(II)催化劑，或更佳使用約0.1 mol%至約5 mol%之鎳(II)催化劑，或最佳使用約0.1 mol%至約3 mol%之鎳(II)催化劑。

在又一實施例中，使用低於化學計量之量的鈀(0)催化劑，或較佳使用約0.01 mol%至約100 mol%之鈀(0)催化劑，或更佳使用約0.1 mol%至約5 mol%之鈀(0)催化劑，或最佳使用約0.1 mol%至約3 mol%之鈀(0)催化劑。

在一實施例中，導電聚合物之區位規則度大於約87%，或較佳大於約92%，或更佳大於約95%。

在另一實施例中，導電聚合物為在3及/或4位置經可視情況經約1至約5個酯基、酮基、腈基、胺基、芳基、雜芳基或雜環基取代之(C₁-C₂₄)烷基、(C₁-C₂₄)烷基硫基、(C₁-C₂₄)烷基矽烷基或(C₁-C₂₄)烷氧基取代的聚噻吩，且烷基之烷基鏈中的一或多個碳原子可視情況藉由約1至約10個O、S或NH基團所交換。

在又一實施例中，導電聚合物為經直鏈、支鏈或環狀(C₁-C₃₀)烷基或較佳經直鏈(C₁-C₁₂)烷基或更佳經經乙酯基團單取代之己基及/或戊基取代的聚噻吩。

在一實施例中，導電聚合物之重量平均分子量為約

5,000至約200,000，或較佳為約40,000至約60,000。在另一實施例中，所製備之導電聚合物具有約1至約2.5或較佳約1.2至約2.2之多分散指數。

在一實施例中，導電聚合物為聚(3,4-雙取代-噻吩)，其中取代基相同。在另一實施例中，導電聚合物為聚(3,4-雙取代-噻吩)，其中取代基不同。在又一實施例中，聚噻吩單體係以大體HT取向排列。

本發明亦提供一種製備區位規則HT聚(噻吩)之方法，該方法包括使鎳(II)催化劑與噻吩-鋅錯合物組合以提供區位規則HT聚(噻吩)，其中噻吩-鋅錯合物係藉由包括使2,5-二鹵-噻吩與二(C₂-C₁₂)烷基鋅試劑接觸之方法而製備。

另一實施例係針對一種電子裝置，其包括用藉由以上所述方法中之任一者所製備之導電聚合物而構造之電路。在一實施例中，提供作為薄膜電晶體、場效應電晶體、射頻識別標籤、平板顯示器、光伏打裝置、電致發光顯示器裝置、感應器裝置及光電蝕刻裝置或有機發光二極體(OLED)之裝置。

另一實施例係針對一種藉由以上所述方法中之任一者製備之導電聚合物。較佳地，以上所述方法中之任一者提供具有至少約87%或較佳至少約92%或更佳至少約97%之區位規則度的導電聚合物。

一實施例係針對一種由以上方法中之任一者製成的導電聚合物，其呈薄膜形式。在另一實施例中，導電聚合物薄膜可包括摻雜劑。

在一實施例中，粗導電聚合物為均聚物或共聚物且具有至少約87%、較佳大於約92%、更佳大於約95%之區位規則度。

另一實施例係針對一種具有至少約92%區位規則度、約30,000至約70,000之重量平均分子量及約 10^{-5} 至約 10^{-6} 西門子/公分(cm)之電導率的導電聚合物。較佳地，導電聚合物為經一或多個有機或無機基團取代或更佳經一或多個視情況經約1至約5個酯基、酮基、腈基、胺基、芳基、雜芳基或雜環基取代之烷基、烷基硫基、烷基矽烷基或烷氧基取代的HT聚噻吩，且烷基之烷基鏈中的一或多個碳原子視情況由約1至約10個O、S或NH基團所交換。

定義

如本文所用之某些術語具有以下含義。本說明書中所用之所有其他術語及短語具有如將會為熟習此項技術者所瞭解之一般含義。該等一般含義可藉由參考技術詞典而獲得，諸如Sax及Lewis之 *Hawley's Condensed Chemical Dictionary*，第11版，Van Nostrand Reinhold, New York, N.Y., 1987及 *The Merck Index*，第11版，Merck & Co., Rahway N.J. 1989。

如本文所用之術語"及/或"意謂與此術語相關之項中之任一者、該等項之任何組合或所有該等項。

除非上下文另外清楚指出，否則如本文所用之單數形式"一"及"該"包括複數個(種)所指事物。因此，例如，提及"一種調配物"包括複數種該等調配物，以便使化合物X

之一種調配物包括化合物X之數種調配物。

如本文所用之術語"約"意謂所指定值之10%的變化，例如約50%意謂45%至55%之變化。對於整數範圍而言，術語約可包括大於及小於所述整數之一或兩個整數。

如本文所用之術語"經活化金屬"係指已被化學活化、熱活化、電化學活化或超音活化之金屬粉末、金屬粉塵或金屬顆粒。通常，"活化金屬"具有零之價態。

如本文所用之術語"經活化鋅"係指已被化學活化、熱活化、電化學活化或超音活化之鋅粉末、鋅粉塵或鋅顆粒。舉例而言，鋅可藉由添加少量 I_2 、鹵化碳化合物、鹵化矽化合物或 $HgCl_2$ 而化學活化。鋅之電化學活化可藉由施加陰極電壓而進行。熱活化可藉由在真空中加熱鋅顆粒或粉末而實現。活化亦可利用超音來實現。

如本文所用之術語"烷基"係指具有(例如)1至30個碳原子且通常為1至12個碳原子之支鏈、無支鏈或環烴。實例包括(但不限於)甲基、乙基、1-丙基(正丙基)、2-丙基(異丙基)、1-丁基(正丁基)、2-甲基-1-丙基(異丁基)、2-丁基(第二丁基)、2-甲基-2-丙基(第三丁基)、1-戊基(正戊基)、2-戊基、3-戊基、2-甲基-2-丁基、3-甲基-2-丁基、3-甲基-1-丁基、2-甲基-1-丁基、1-己基、2-己基、3-己基、2-甲基-2-戊基、3-甲基-2-戊基、4-甲基-2-戊基、3-甲基-3-戊基、2-甲基-3-戊基、2,3-二甲基-2-丁基、3,3-二甲基-2-丁基、己基、辛基、癸基、十二烷基及其類似基團。烷基可未經取代或經取代。烷基亦可為視情況部分或完全不飽和的。

因而，烷基之列舉包括烯基與炔基。烷基可為如上所述及所例示之單價烴基，或其可為二價烴基(亦即，伸烷基)。

如本文所用之術語"烷基硫基"係指基團烷基-S-，其中烷基係如本文所定義。在一實施例中，烷基硫基包括(例如)甲基硫基、乙基硫基、正丙基硫基、異丙基硫基、正丁基硫基、第三丁基硫基、第二丁基硫基、正戊基硫基、正己基硫基、1,2-二甲基丁基硫基及其類似基團。烷基硫基之烷基可未經取代或經取代。

如本文所用之術語"烷基矽烷基"係指基團烷基-SiH₂-或烷基-SiR₂-，其中烷基係如本文所定義，且各R獨立地為H或烷基。嚙吩可藉由熟習此項技術者已知之許多技術中之任一者，通常藉由使嚙吩與烷基矽烷基鹵化物偶合而經烷基矽烷基取代，該等技術中之許多技術已揭示於Aldrich Handbook of Fine Chemicals, 2007-2008, Milwaukee, WI中。

如本文所用之術語"炔基"係指具有完全不飽和點(亦即，碳-碳 sp 三鍵)之單價支鏈或無支鏈烴鏈。在一實施例中，炔基可具有2至10個碳原子，或2至6個碳原子。在另一實施例中，炔基可具有2至4個碳原子。此術語係以諸如乙炔基、1-丙炔基、2-丙炔基、1-丁炔基、2-丁炔基、3-丁炔基、1-己炔基、2-己炔基、3-己炔基、1-辛炔基及其類似基團之基團來例示。炔基可未經取代或經取代。

如本文所用之術語"烷氧基"係指基團烷基-O-，其中烷基係如本文所定義。在一實施例中，烷氧基包括(例如)甲

氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、第三丁氧基、第二丁氧基、正戊氧基、正己氧基、1,2-二甲基丁氧基及其類似基團。烷氧基之烷基可未經取代或經取代。

如本文所用之術語"芳基"係指由自母體芳環系統之單一碳原子移除一個氫原子而獲得之芳族烴基。該基團可處於母體環狀系統之飽和或不飽和碳原子處。芳基可具有6至18個碳原子。芳基可具有單環(例如, 苯基)或多個稠環, 其中至少一個環為芳族基(例如, 萘基、二氫菲基、蒽基或蔥基)。典型芳基包括(但不限於)衍生自苯、萘、蔥、聯苯及其類似基團之基團。如上針對烷基所述, 芳基可未經取代或視情況經取代。

如本文所用之術語"嵌段共聚物"係指藉由使官能性多價聚合物(諸如AB嵌段共聚物)偶合而製備之任何聚合物。一些實施例之嵌段共聚物可為AB嵌段共聚物, 其中A嵌段為第一單體且B嵌段為第二單體, 其中第一單體及第二單體不同。一些實施例之嵌段共聚物亦可為ABA嵌段共聚物或ABC嵌段共聚物, 其中A嵌段為第一單體, 其中B嵌段為第二單體, 且其中C嵌段為第三單體, 其中第一、第二及第三單體不相同。此外, 一些實施例之嵌段共聚物可為AB嵌段共聚物, 例如其中A嵌段為聚噻吩且B嵌段為另一導電聚合物, 例如聚(吡咯)。一些實施例之嵌段共聚物亦可為ABA嵌段共聚物或ABC嵌段共聚物, 其中A嵌段為聚噻吩, 其中B嵌段為另一導電聚合物, 例如聚(吡咯), 且其中C嵌段為另一導電聚合物, 例如聚(苯胺)。

如本文所用之術語"導電聚合物"係指傳導電流之聚合物。通常，導電聚合物為在主鏈上主要含有 sp^2 -雜化碳原子之聚合物，其中該等碳原子亦可經相應雜原子所置換。在最簡單之情況下，此意謂在主鏈上交替存在雙鍵及單鍵。主要意謂導致共軛中斷之天然存在之缺陷並不會使術語"導電聚合物"貶值。此外，在此申請案正文中，若(例如)芳基胺單元及/或某些雜環(亦即，經由N、O或S原子共軛)及/或有機金屬錯合物(亦即，經由金屬原子共軛)存在於主鏈中，則術語導電係同樣地加以使用。相反，將諸如簡單烷基橋、(硫基)醚、酯、醯胺或醯亞胺鍵之單元定義為非導電區段。部分導電聚合物意欲意謂主鏈中之相對長導電部分由非導電部分所中斷或在主鏈上具非導電性之聚合物之側鏈中含有相對長導電部分的聚合物。亦如本文所用之術語"導電聚合物"一般係用以指均聚物、無規共聚物、支鏈聚合物、嵌段共聚物及其類似物。

如本文所用之術語"二(C_2-C_{12})烷基金屬試劑"係指包括(例如)二價金屬原子或金屬原子之組合(例如，合金)及兩個(C_2-C_{12})烷基的組合物。

如本文所用之術語"膜"或"薄膜"係指顯示機械穩定性及可撓性之自撐式或獨立式膜，以及在支撐基板上或兩基板之間的塗層或層。

如本文所用之術語"鹵基"係指氟基、氯基、溴基或碘基基團或取代基。

如本文所用之術語"雜芳基"在本文中係定義為含有1、2

或3個芳環且在芳環中含有至少一個氮、氧或硫原子且可未經取代或如下在"經取代"之定義中所述(例如)經一或多個且尤其1至3個取代基取代之單環、雙環或三環系統。雜芳基之實例包括(但不限於)2H-吡咯基、3H-吲哚基、4H-喹嗪基、吖啶基、苯并[b]噻吩基、苯并噻唑基、 β -卡琳基、呋喃基、吡烯基、嘧啶基、二苯并[b,d]呋喃基、咪唑基、咪唑基、咪唑基、咪二唑基(imidizoly)、吡啶基、吡嗪基(indolisyl)、吡啶基、異苯并呋喃基、異吡啶基、異喹啉基、異噻唑基、異噁唑基、噻吩基、噁唑基、呔啶基、啡啶基、啡啉基、啡呟基、啡嗪基、啡噻基、啡噁基(phenoxathiinyl)、啡噁基、酞嗪基、喋啶基、嘌呤基、哌喃基、吡嗪基、吡唑基、噻嗪基、吡啶基、嘧啶基、嘧啶基、吡咯基、噻唑基、噻啉基、噻嗪基、噻二唑基、噻噁基、噻唑基、噻吩基、三唑基、四唑基及𫓐基。在一實施例中，術語"雜芳基"表示含有5或6個環原子之單環芳環，該等環原子含有碳及獨立地選自非過氧化氧、硫及N(Z)-之1、2、3或4個雜原子，其中Z為不存在或為H、O、烷基、芳基或(C₁-C₆)烷基芳基。在另一實施例中，雜芳基表示由此衍生的具有約8至10個環原子之鄰位稠合雙環雜環，尤其衍生自苯衍生物或由使伸丙基、三亞甲基或四亞甲基雙基與之稠合而獲得之苯衍生物。

如本文所用之術語"雜環"或"雜環基"係指含有至少一個選自氧、氮、及硫之族群之雜原子且如本文在術語"經取

代"之情況下所定義視情況經一或多個基團取代之飽和或部分不飽和環狀系統。雜環可為含有一或多個雜原子之單環、雙環或三環基團。雜環基團亦可含有與環連接之側氧基(=O)。雜環基團之非限制性實例包括1,3-二氫苯并呋喃、1,3-二氧戊環、1,4-二噁烷、1,4-二噻烷、2H-哌喃、2-吡唑啉、4H-哌喃、吡嗪基、咪唑啉基、咪唑啉基、吡啶基、異吡嗪基、異吡啶基、嗎啉、哌嗪基、哌啶、哌啶基、吡啶、吡啶基、吡啶基、吡咯啉、吡咯啉、吡啶及硫代嗎啉。術語"雜環"亦包括(舉例而言,但不限於)Paquette, Leo A., **Principles of Modern Heterocyclic Chemistry** (W.A. Benjamin, New York, 1968)(尤其第1章、第3章、第4章、第6章、第7章及第9章)、**The Chemistry of Heterocyclic Compounds, A Series of Monographs**" (John Wiley & Sons, New York, 1950至現今)(尤其第13卷、第14卷、第16卷、第19卷及第28卷)及*J. Am. Chem. Soc.* 1960, 82, 5566中所述雜環之單價基團。在一實施例中,術語"雜環"包括如本文所定義之"碳環",其中一或多個(例如1、2、3或4個)碳原子已經雜原子(例如,O、N或S)置換。

如本文所用之術語"高區位規則度"係指至少約85%區位規則、較佳至少約87%區位規則、更佳至少約90%區位規則、甚至更佳至少約92%區位規則、又更佳至少約95%區位規則、進一步較佳至少約97%區位規則或最佳至少約99%區位規則之化合物或聚合物。

如本文所用之術語"HT聚噻吩"或"HT"係指聚噻吩中單

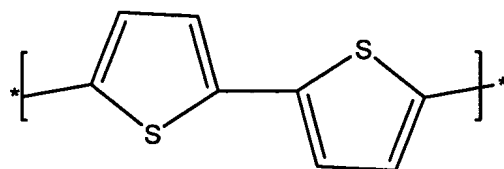
體之頭尾取向。聚噻吩可為未經取代之聚噻吩、聚(3-取代-噻吩)或聚(3,4-雙取代-噻吩)。聚噻吩中所存在之區位規則度%可藉由標準¹H NMR技術測定。區位規則度%可藉由包括索司勒萃取(S Soxhlet extraction)、沈澱及再結晶之各種技術而增加。

如本文所用之術語"金屬催化劑"係指用於單體金屬錯合物之聚合催化劑。

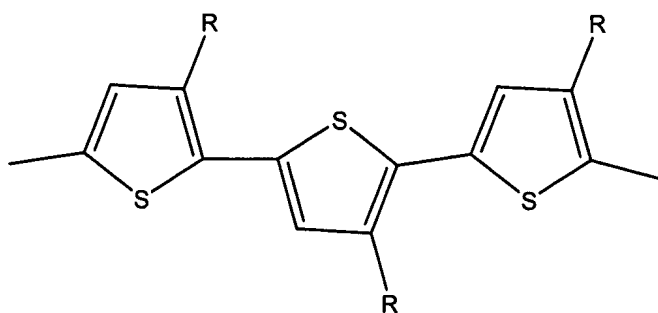
如本文所用之術語"單體-金屬錯合物"係指與金屬原子(例如，鋅)結合之單體部分(例如，噻吩)。單體-金屬錯合物可包括(例如)第一二鹵-單體、第二二鹵-單體或其組合。單體-金屬錯合物通常為單體-金屬鹵化物錯合物(例如，噻吩-鹵化鋅錯合物)。“鹵化物”或“鹵基”可為氟基、氯基、溴基或碘基。

如本文所用之術語"較佳"及"較佳地"係指在某些情況下可提供某些益處之實施例。然而，在相同或其他情況下其他實施例亦可為較佳的。此外，一或多個較佳實施例之列舉並不意謂其他實施例不適用且不意欲將其他實施例自本發明之範疇中排除在外。

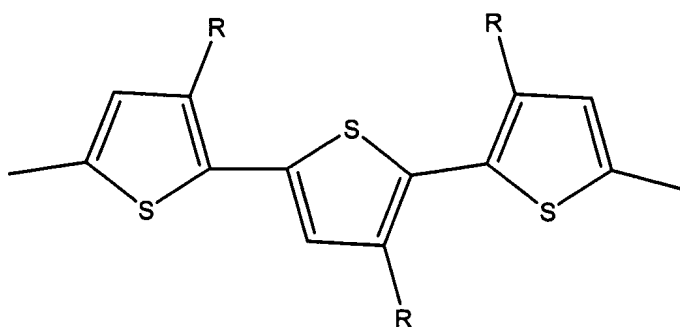
如本文所用之術語"區位規則"係指單體係以大體頭尾取向排列之聚合物。舉例而言，儘管許多習知聚合物具有所有 α - α 偶合，但其具有頭-頭、頭-尾及尾-尾取向之混合物。

 α - α 鍵聯

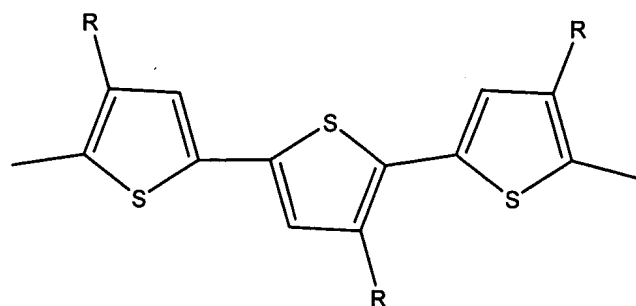
因此，習知聚合物不為完全區位規則的(先前稱為區位特異的及立體特異的)，亦即，具有所有頭-頭、頭-尾或尾-尾取向。習知聚合物亦不為完全區位無規的，亦即，具有等量之各取向(25%頭-尾&頭-尾，25%頭-尾&頭-頭，25%尾-尾&頭-尾，25%尾-尾&頭-頭)。



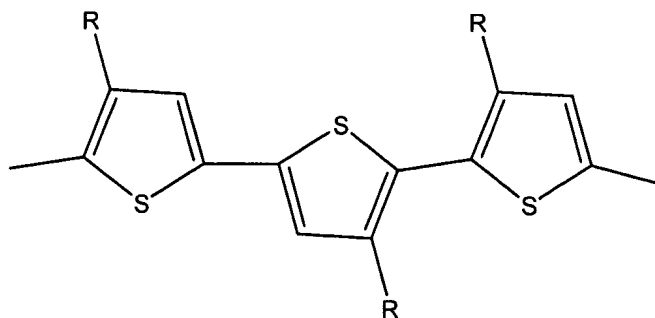
頭-尾及頭-尾鍵聯



頭-尾及頭-頭鍵聯



尾-尾及頭-頭鍵聯



尾-尾及頭-頭鍵聯

關於術語區位無規及區位規則(或區位選擇性)之進一步描述及論述，參見美國專利第5,756,653號，其以引用的方式併入本文中。

如本文所用之術語"室溫"係指約23°C。

如本文所用之術語"Rieke鋅(Zn*)"係指以美國專利第5,756,653號中所述之方法所製備之鋅的經活化形式，該專利以引用的方式併入本文中。

如本文所用之術語"經取代"意欲指示在表述中使用"經取代"所指示之基團上之一或多個(例如，1、2、3、4或5個，在一些實施例中為1、2或3個，且在其他實施例中為1或2個)氫原子經來自所指有機或無機基團之選擇物或經熟習此項技術者已知之合適有機或無機基團置換，其限制條件為不超過所指原子之正常原子價，且取代產生穩定化合物。合適之所指有機或無機基團包括(例如)烷基、烯基、炔基、烷氧基、鹵基、鹵烷基、羥基、羥烷基、芳基、雜芳基、雜環基、環烷基、烷醯基、烷氧基羰基、胺基、烷基胺基、二烷基胺基、三氟甲基硫基、二氟甲基、醯胺基、硝基、三氟甲基、三氟甲氧基、羧基、羧基烷基、酮

基、硫酮基、烷基硫基、烷基亞磺基、烷基磺基、烷基砷基及氰基。另外，合適之所指基團可包括(例如) $-X$ 、 $-R$ 、 $-O^-$ 、 $-OR$ 、 $-SR$ 、 $-S^-$ 、 $-NR_2$ 、 $-NR_3$ 、 $=NR$ 、 $-CX_3$ 、 $-CN$ 、 $-OCN$ 、 $-SCN$ 、 $-N=C=O$ 、 $-NCS$ 、 $-NO$ 、 $-NO_2$ 、 $=N_2$ 、 $-N_3$ 、 $NC(=O)R$ 、 $-C(=O)R$ 、 $-C(=O)NRR$ 、 $-S(=O)_2O^-$ 、 $-S(=O)_2OH$ 、 $-S(=O)_2R$ 、 $-OS(=O)_2OR$ 、 $-S(=O)_2NR$ 、 $-S(=O)R$ 、 $-OP(=O)O_2RR$ 、 $-P(=O)O_2RR$ 、 $-P(=O)(O^-)_2$ 、 $-P(=O)(OH)_2$ 、 $-C(=O)R$ 、 $-C(=O)X$ 、 $-C(S)R$ 、 $-C(O)OR$ 、 $-C(O)O^-$ 、 $-C(S)OR$ 、 $-C(O)SR$ 、 $-C(S)SR$ 、 $-C(O)NRR$ 、 $-C(S)NRR$ 、 $-C(NR)NRR$ ，其中X各自獨立地為鹵素(或"鹵基")：F、Cl、Br或I，且R各自獨立地為H、烷基、芳基、雜環基、保護基或前藥部分。如將易於為熟習此項技術者所瞭解，當取代基為酮基(亦即， $=O$)或硫酮基(亦即， $=S$)或其類似物時，置換經取代原子上之兩個氫原子。

如本文所用之術語"穩定化合物"及"穩定結構"意謂指示足夠穩固而可經受自反應混合物分離至有用純度之化合物或聚合物。化合物及聚合物通常為穩定化合物。中間體及金屬錯合物可為該等方法之稍不穩定或非可分離的組份。

如本文所用之術語"噻吩-金屬錯合物"係指與金屬原子結合之噻吩部分。噻吩-金屬錯合物通常為噻吩-鹵化鋅錯合物。"鹵化物"或"鹵基"可為氟基、氯基、溴基或碘基。

關於以上含有一或多個取代基之基團中之任一者，當然應瞭解該等基團不含有在空間上不切實際及/或在合成上

不可行之任何取代或取代型式。此外，本發明之化合物包括由該等化合物之取代產生的所有立體化學異構體。

【實施方式】

本發明提供製備導電聚合物之方法及藉此製備之所得聚合物。本文所揭示之製備導電聚合物的方法利用二烷基金屬試劑，其在不使用經活化金屬或其試劑之情況下將金屬原子直接插入鹵-芳族碳鍵或鹵-雜芳族碳鍵中。許多二烷基金屬試劑為市售的或可使用市售金屬鹵化物製得。該等方法提供與傳統方法相比具有較高區位特異性及較低多分散性之導電聚合物。此外，該等方法不使用可能難以移除且會抑制單體-金屬錯合物之聚合的鋰離子。

儘管其不意欲作為對本發明之限制，但咸信二烷基金屬試劑相對於經活化金屬或試劑之中等反應性使對反應之較佳控制能夠實現以便在單體-金屬錯合物之形成中提供較高選擇性。又，在單體-金屬錯合物方面之較高選擇性提供具有較高區位規則度之導電聚合物。

藉由本文所揭示之方法製備的導電聚合物可為(例如)區位規則及區位無規導電聚合物及嵌段共聚物。區位規則導電聚合物及嵌段共聚物可(例如)經由使用鎳(II)催化劑來達成聚合而提供。區位無規導電聚合物及嵌段共聚物可(例如)經由使用鈹(0)催化劑來達成聚合而提供。

視反應物及反應順序而定，導電聚合物可為(例如)未經取代或經取代均聚物、未經取代或經取代無規共聚物或未經取代或經取代嵌段共聚物。舉例而言，芳族均聚物、無

規共聚物及嵌段共聚物可分別由一或多種芳族單體製備。雜芳族均聚物、無規共聚物及嵌段共聚物可(例如)由雜芳族單體製備。此外,可(例如)使用芳族單體及雜芳族單體之組合來製備無規共聚物及嵌段共聚物。

較佳地,導電聚合物為(例如)未經取代或經取代聚噻吩均聚物、聚(3-取代-噻吩)均聚物、聚(3-取代-噻吩)共聚物、聚(3,4-雙取代-噻吩)均聚物、聚(3,4-雙取代-噻吩)共聚物、包括未經取代之噻吩、3-取代-噻吩、3,4-雙取代-噻吩或其組合之共聚物、包括未經取代之噻吩、3-取代-噻吩、3,4-雙取代-噻吩或其組合之聚噻吩嵌段共聚物,或包括聚噻吩嵌段及另一芳族或雜芳族導電聚合物嵌段之嵌段共聚物。

導電聚合物具有優良導電特性。導電聚合物之特徵在於其單體組成、其區位規則度及其物理特性(諸如分子量及數量平均分子量、多分散性、導電性、直接獲自其製備特徵之純度)以及其他特性。導電聚合物之特徵亦在於其製備方法。

本發明亦係針對藉由本文所述之方法製備之區位規則及區位無規導電聚合物之薄膜。區位規則及區位無規導電聚合物薄膜可包括(例如)摻雜劑。

本發明亦提供一種電子裝置,其包括用藉由本文所述方法中之任一者所製備之導電聚合物而構造之電路。電子裝置可為薄膜電晶體、場效應電晶體、射頻識別標籤、平板顯示器、光伏打裝置、電致發光顯示器裝置、感應器裝置

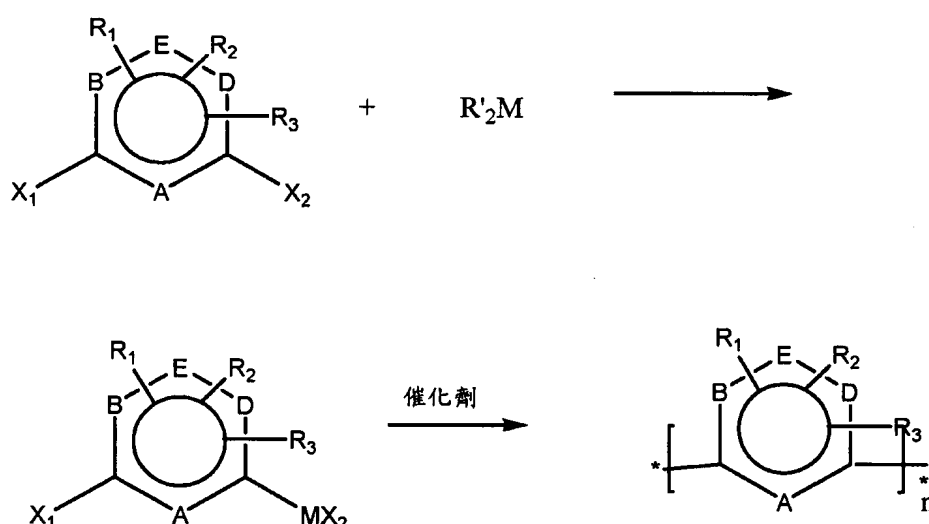
及光電蝕刻裝置或有機發光二極體(OLED)。

一般製備方法

本文提供用於製備聚合物之若干例示性方法。該等方法意欲說明該等製備之性質，而不意欲限制適用方法之範疇。某些化合物可用作用於製備其他化合物或聚合物之中間體。

流程1說明針對製備導電均聚物之方法的一實施例，其中使用一類芳族單體或雜芳族單體。

流程1.



其中：

A、B及D各自獨立地為硫、氮、氧、磷、矽或碳；

E可為不存在，或可為硫、氮、氧、磷、矽或碳，且當不存在時，B與D形成鍵；

X₁及X₂各自獨立地為鹵素；

n指示為提供聚合物之所要分子量而存在的單體單元之

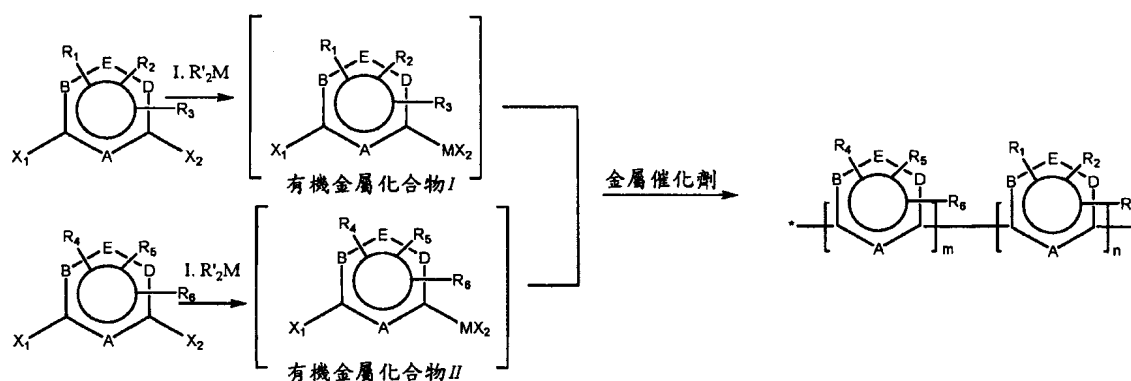
數目；

R_1 、 R_2 及 R_3 各自獨立地為不存在，或各自獨立地為視情況經約1至約5個酯基、酮基、腈基、胺基、鹵基、芳基、雜芳基或雜環基取代之烷基、烷基硫基、烷基矽烷基或烷氧基，且烷基之烷基鏈中的一或多個碳原子可視情況由約1至約10個O、S及/或NP基團所交換，其中P為如上所述之取代基或氮保護基，且 R'_2M 為二(C_2 - C_{12})烷基金屬試劑，其中圓圈指示A、B、D及E基團具有維持中性環狀結構所需之額外氫原子之芳族結構。

在此實施例中，將二(C_2 - C_{12})烷基金屬試劑(R'_2M)與二鹵-單體組合在一起以形成單體-金屬錯合物；且將該單體-金屬錯合物與金屬催化劑組合在一起以提供導電聚合物，其中該單體為經兩個鹵素取代之芳族或雜芳族基團，其中鹵素相同或不同。

流程2說明針對製備導電無規共聚物之方法的一實施例，其中使用兩類芳族單體、雜芳族單體或其組合。

流程2.



其中：

A、B及D各自獨立地為硫、氮、氧、磷、矽或碳；

E可為不存在，或可為硫、氮、氧、磷、矽或碳，且當不存在時，B與D形成鍵；

X_1 及 X_2 各自獨立地為鹵素；

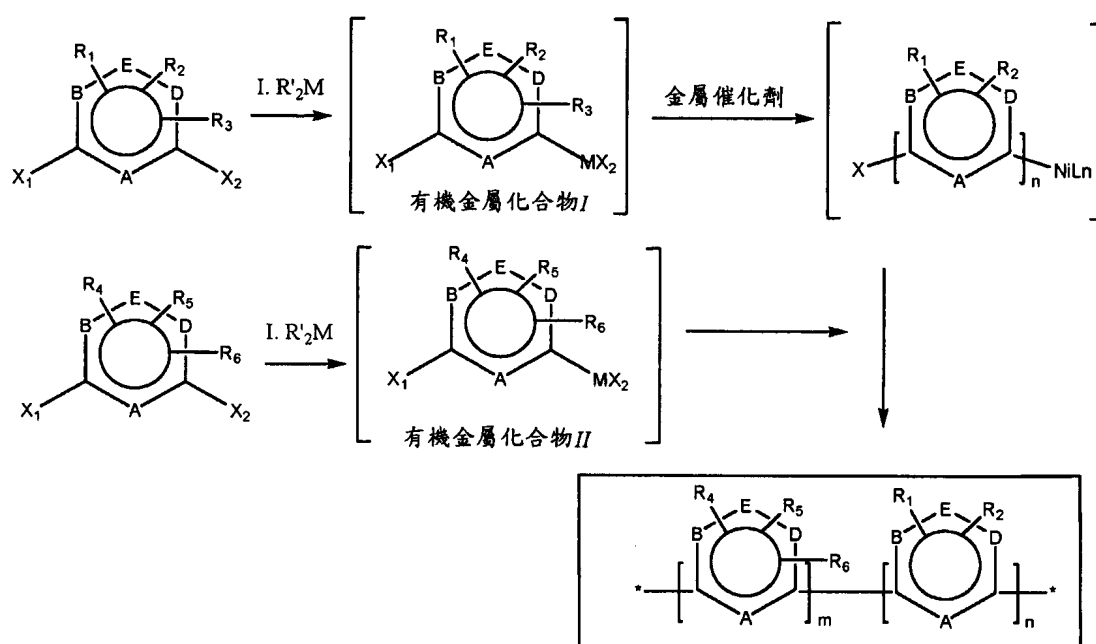
m及n指示為提供共聚物之所要分子量而存在的單體單元之數目；

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 及 R_6 各自獨立地為不存在，或各自獨立地為視情況經約1至約5個酯基、酮基、腈基、胺基、鹵基、芳基、雜芳基或雜環基取代之烷基、烷基硫基、烷基矽烷基或烷氧基，且烷基之烷基鏈中的一或多個碳原子可視情況由約1至約10個O、S及/或NP基團所交換，其中P為如上所述之取代基或氮保護基，且 R'_2M 為二(C_2 - C_{12})烷基金屬試劑，其中圓圈指示A、B、D及E基團具有維持中性環狀結構所需之額外氫原子之芳族結構。

在此實施例中，將二(C_2 - C_{12})烷基金屬試劑與第一二鹵-單體及可選第二二鹵-單體組合在一起以形成單體-金屬錯合物；且將該單體-金屬錯合物與金屬催化劑組合在一起以提供導電聚合物，其中各二鹵-單體獨立地為經兩個鹵素取代之芳族或雜芳族基團，其中鹵素相同或不同。

流程3說明針對製備導電嵌段共聚物之方法的一實施例，其中使用兩類芳族單體、雜芳族單體或其組合。

流程 3.



其中：

A、B及D各自獨立地為硫、氮、氧、磷、矽或碳；

E可為不存在，或可為硫、氮、氧、磷、矽或碳，且當不存在時，B與D形成鍵；

X₁及X₂各自獨立地為鹵素；

m及n指示為提供嵌段共聚物之所要分子量而存在的單體單元之數目；

R₁、R₂、R₃、R₄、R₅及R₆各自獨立地為不存在，或各自獨立地為視情況經約1至約5個酯基、酮基、腈基、胺基、鹵基、芳基、雜芳基或雜環基取代之烷基、烷基硫基、烷基矽烷基或烷氧基，且烷基之烷基鏈中的一或多個碳原子可視情況由約1至約10個O、S及/或NP基團所交換，其中P為如上所述之取代基或氮保護基，且R'₂M為二(C₂-C₁₂)烷

基金屬試劑，其中圓圈指示A、B、D及E基團具有維持中性環狀結構所需之額外氫原子之芳族結構。在一些實施例中，可使用兩種以上之單體。

在此實施例中，導電嵌段共聚物係藉由經由使二(C₂-C₁₂)烷基基金屬試劑與第一二鹵-單體及第二二鹵-單體組合來製備第一單體-金屬錯合物及第二單體-金屬錯合物而製備。接著，使金屬催化劑與第一單體-金屬錯合物組合在一起以提供導電聚合物中間體。隨後，使第二單體-金屬錯合物與導電聚合物中間體組合在一起(亦即，添加至導電聚合物中間體中)以提供導電嵌段共聚物。

在另一實施例中，本發明提供一種製備導電嵌段共聚物之方法，該方法包括：a)在為活性聚合提供之條件下使金屬催化劑與第一單體-金屬錯合物組合在一起以提供導電嵌段共聚物中間體；b)使第二單體-金屬錯合物與導電嵌段共聚物中間體組合在一起以提供導電AB嵌段共聚物，其中單體-金屬錯合物中之至少一者經取代，且若兩單體-金屬錯合物均經取代，則取代基不相同。

在另一實施例中，該方法進一步包括用視情況與第一單體-金屬錯合物相同之第三單體-金屬錯合物使導電AB嵌段共聚物之鏈延長。在又一實施例中，該方法進一步包括使導電AB嵌段共聚物之鏈延長以形成導電ABA嵌段共聚物。

在一實施例中，該方法進一步包括形成導電ABC嵌段共聚物之鏈延長步驟。在一較佳實施例中，導電AB嵌段共

聚物為聚噻吩嵌段共聚物。

在一實施例中，若金屬催化劑為鎳(II)催化劑，則將形成區位規則嵌段共聚物。在另一實施例中，若使用鈀(0)催化劑，則將形成區位無規嵌段共聚物。

適於形成單體-金屬錯合物之較佳條件可包括(例如)使用惰性氣氛(例如，氮氣、氬氣或氫氣)及合適溫度及時間。

通常，形成單體-金屬錯合物之溫度為至少約 -78°C ，較佳為至少約 0°C 且更佳為至少約 23°C 。通常，形成單體-金屬錯合物之溫度不大於約 100°C ，較佳不大於約 60°C 且更佳不大於約 40°C 。

通常，單體-金屬之形成在至少約5分鐘且較佳至少約30分鐘內足以完成。通常，反應時間不超過約24小時，更佳不超過約8小時且甚至更佳不超過約1小時。

使單體-金屬聚合以形成導電聚合物之較佳條件可包括(例如)使用惰性氣氛(例如，氮氣、氬氣或氫氣)及合適溫度及時間。

通常，將單體-金屬錯合物添加至金屬催化劑中以提供導電聚合物或導電聚合物中間體。亦可將金屬催化劑添加至單體-金屬錯合物中以提供導電聚合物或導電聚合物中間體。

通常，聚合之溫度為至少 -78°C ，較佳為至少 0°C 且更佳為至少 23°C 。通常，聚合之溫度不大於所用溶劑之沸點，較佳不大於 60°C 且更佳不大於 40°C 。

通常，聚合在至少2小時且較佳至少24小時內足以完

成。通常，聚合不超過72小時，更佳不超過48小時且甚至更佳不超過30小時。

聚合可在與製備單體-金屬錯合物所用之溶劑相同之溶劑中進行。

合適二鹵-單體包括(例如)任何經二鹵取代或未經取代之(C_6-C_{30})芳基單體或經二鹵取代或未經取代之(C_3-C_{30})雜芳基單體。芳族單體或雜芳族單體可為(例如)苯、噻吩、吡咯、呋喃、苯胺、伸苯基伸乙烯基、伸噻吩基伸乙烯基、雙伸噻吩基伸乙烯基、乙炔、萸、伸芳基、異噻萘、對苯硫醚、噻吩并[2,3-b]噻吩、噻吩并[2,3-c]噻吩、噻吩并[2,3-d]噻吩、萘、苯并[2,3]噻吩、苯并[3,4]噻吩、聯苯基、聯噻吩基及其類似基團。芳族或雜芳族單體具有0至約3個除鹵素外之取代基。取代基各自獨立地為可視情況經約1至約5個酯基、酮基、腈基、胺基、芳基、雜芳基或雜環基取代之(C_1-C_{24})烷基、(C_1-C_{24})烷基硫基、(C_1-C_{24})烷基矽烷基或(C_1-C_{24})烷氧基，且烷基之烷基鏈中的一或多個碳原子可視情況由約1至約10個O、S或NH基團所交換。

合適二鹵-單體包括(例如)2,5-二鹵-噻吩、2,5-二鹵-吡咯、2,5-二鹵-呋喃、1,3-二鹵苯、2,5-二鹵-3-取代-噻吩、2,5-二鹵-3-取代-吡咯、2,5-二鹵-3-取代-呋喃、1,3-二鹵-2-取代-苯、1,3-二鹵-4-取代-苯、1,3-二鹵-5-取代-苯、1,3-二鹵-6-取代-苯、1,3-二鹵-2,4-雙取代-苯、1,3-二鹵-2,5-雙取代-苯、1,3-二鹵-2,6-雙取代-苯、1,3-二鹵-4,5-雙

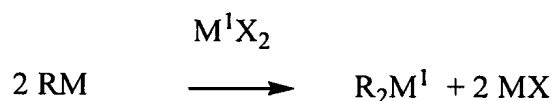
取代-苯、1,3-二鹵-4,6-雙取代-苯、1,3-二鹵-2,4,5-三取代-苯、1,3-二鹵-2,4,6-三取代-苯、1,3-二鹵-2,5,6-三取代-苯、1,4-二鹵-2-經取代-苯、1,4-二鹵-3-取代-苯、1,4-二鹵-5-取代-苯、1,4-二鹵-6-取代-苯、1,4-二鹵-2,3-雙取代-苯、1,4-二鹵-2,5-雙取代-苯、1,4-二鹵-2,6-雙取代-苯、1,4-二鹵-3,5-雙取代-苯、1,4-二鹵-3,6-雙取代-苯、1,4-二鹵-3,5,6-三取代-苯、2,5-二鹵-3,4-雙取代-噻吩、2,5-二鹵-3,4-雙取代-吡咯、2,5-二鹵-3,4-雙取代-呋喃或其組合。

二(C₂-C₁₂)烷基金屬試劑

二(C₂-C₁₂)烷基金屬試劑可包括(例如)直鏈(C₂-C₁₂)烷基、支鏈(C₃-C₁₂)烷基、環狀(C₃-C₁₂)烷基或其組合。二(C₂-C₁₂)烷基金屬試劑亦可含有任何合適二價金屬原子或金屬原子之組合(例如合金)。合適金屬原子可包括(例如)鋅、錳、銅、鈣、鋇及其類似物。合適二(C₂-C₁₂)烷基金屬試劑可包括(例如)二(C₂-C₁₂)烷基鋅試劑、二(C₂-C₁₂)烷基錳試劑、二(C₂-C₁₂)烷基銅試劑、二(C₂-C₁₂)烷基鈣試劑、二(C₂-C₁₂)烷基鋇試劑或其組合。較佳地，二(C₂-C₁₂)烷基金屬試劑為二(C₂-C₁₂)烷基鋅試劑。

一般地，如以下流程4中所示，二(C₂-C₁₂)烷基金屬試劑(R₂M^I)可藉由有機金屬試劑(RM)與金屬(II)鹽(M^IX₂)之金屬轉移反應來製備。

流程 4.



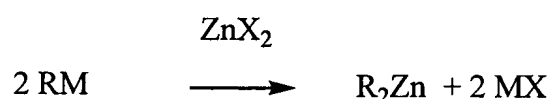
合適有機金屬試劑(RM)可包括(例如)有機鎂、有機鋰、有機鈉、有機銅且可使用有機錳化合物。

合適金屬(II)鹽($\text{M}^{\text{I}}\text{X}_2$)包括(例如)鋅(II)鹽、錳(II)鹽、銅(II)鹽、鈣(II)鹽、鋇(II)鹽及其類似物，其中X為鹵素(亦即，F、Cl、Br或I)。若使用有機鋰試劑(例如，丁基鋰)，則所得二($\text{C}_2\text{-C}_{12}$)烷基金屬試劑應大體上不含鋰離子，此係因為發現鋰離子會抑制後續聚合步驟。

在一實施例中，二($\text{C}_2\text{-C}_{12}$)烷基金屬試劑為二($\text{C}_2\text{-C}_{12}$)烷基鋅試劑。合適二($\text{C}_2\text{-C}_{12}$)烷基鋅試劑包括(例如)二乙基鋅、二異丙基鋅、二正丁基鋅、二第二丁基鋅、二第三丁基鋅、二正戊基鋅、二正己基鋅、二正庚基鋅、二烯丙基鋅、二-(3-苯基丙基)鋅、二-(6-溴己基)鋅、二-[5-(乙醯基氧基)戊基]鋅、二-[6-[2,2-二甲基丙醯基)氧基]己基]鋅、二-(4,4-二乙氧基丁基)鋅及其類似物。亦可使用二($\text{C}_2\text{-C}_{12}$)烷基鋅試劑之組合。二($\text{C}_2\text{-C}_{12}$)烷基鋅試劑可購得或藉由已知方法製備。例如，二異丙基鋅可購自 Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA。

如以下流程5中所示，用於製備二($\text{C}_2\text{-C}_{12}$)烷基鋅試劑化合物之一般合成程序為有機金屬試劑(RM)與鋅鹽之金屬轉移反應。

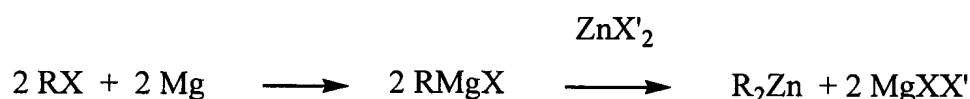
流程 5.



合適有機金屬試劑(RM)可包括(例如)有機鎂、有機鋰、有機鈉、有機銅且可使用有機錳化合物。若使用有機鋰試劑(例如，丁基鋰)，則所得二(C₂-C₁₂)烷基鋅試劑應大體上不含鋰離子，此係因為發現鋰離子會抑制後續聚合步驟。

如以下流程6中所示，製備二(C₂-C₁₂)烷基鋅試劑化合物之最常見方法係基於使用格林納試劑(Grignard reagent)。

流程 6.



在鎂存在下使可容易獲得之含鹵素有機化合物轉化為相應格林納試劑。在四氫呋喃或乙醚中用無水ZnX'₂進一步處理得到二(C₂-C₁₂)烷基鋅試劑。參見，例如Knochel等人，*Chem Rev.* **93**, 2117 (1993)。

合適鋅(II)鹽(亦即，ZnX'₂)可包括各種陰離子。舉例而言，陰離子可為硫酸根、硝酸根、亞硝酸根、乙酸根、氰根離子、鹵離子或其組合。合適鋅(II)鹽包括(例如)ZnCl₂、ZnBr₂、ZnI₂、Zn(CN)₂、ZnSO₄、Zn(NO₃)₂、Zn(CH₃CO₂)₂、ZnF₂及Zn(NO₂)₂。對於某些實施例而言，較佳鋅鹽為ZnCl₂、ZnBr₂、ZnI₂、ZnF₂及Zn(CN)₂。

在X及X'為(例如)氯之一較佳實施例中，咸信MgCl₂促進

R_2Zn 與二鹵-單體之反應以形成單體-金屬錯合物。目前未知此效應之精確機制。

在另一較佳實施例中，使3莫耳格林納試劑($RMgX$)與1莫耳(例如) $ZnCl_2$ 組合以得到 $R_3ZnMgCl$ 。使 $R_3ZnMgCl$ 與二鹵-單體組合在一起(亦即，添加至二鹵-單體中)以形成單體-金屬錯合物。

2,5-二鹵-噻吩

在一較佳實施例中，二鹵-單體為二鹵-噻吩。2,5-二鹵-噻吩可為2,5-二鹵-3-取代-噻吩、未經取代之2,5-二鹵-噻吩或2,5-二鹵-3,4-雙取代-噻吩。二鹵噻吩通常為二氟噻吩、二氯噻吩、二溴噻吩或二碘噻吩，其可未經取代或在3及/或4位置經取代。亦可使用2,5-二鹵噻吩、2,5-二鹵-3-取代-噻吩及2,5-二鹵-3,4-雙取代-噻吩之組合。

合適未經取代之二鹵噻吩可包括(例如)2,5-二氟噻吩、2,5-二氯噻吩、2,5-二溴噻吩、2,5-二碘噻吩、2-氟-5-氯噻吩、2-氟-5-溴噻吩、2-氟-5-碘噻吩、2-氯-5-氟噻吩、2-氯-5-溴噻吩、2-氯-5-碘噻吩、2-溴-5-氟噻吩、2-溴-5-氯噻吩、2-溴-5-碘噻吩、2-碘-5-氟噻吩、2-碘-5-氯噻吩及2-碘-5-溴噻吩。在3及/或4位置未經取代之該等2,5-二鹵噻吩可適用於製備包括(例如)未經取代之聚噻吩嵌段及一或多個經取代聚噻吩嵌段之嵌段共聚物。舉例而言，未經取代之聚噻吩可與3-取代之聚噻吩嵌段及/或3,4-雙取代之聚噻吩嵌段組合。或者，3-取代之聚噻吩可與3,4-雙取代之聚噻吩嵌段組合。

以上所列舉之二鹵噻吩可在3及/或4位置經可視情況經約1至約5個酯基、酮基、腈基、胺基、芳基、雜芳基或雜環基取代之 (C_1-C_{24}) 烷基、 (C_1-C_{24}) 烷基硫基、 (C_1-C_{24}) 烷基矽烷基或 (C_1-C_{24}) 烷氧基取代，且烷基之烷基鏈中的一或多個碳原子可視情況由約1至約10個O、S或NH基團所交換。

合適2,5-二鹵-3-取代-噻吩可包括(例如)2,5-二氟-3-己基噻吩、2,5-二氯-3-己基噻吩、2,5-二溴-3-己基噻吩、2,5-二碘-3-己基噻吩、2-氟-3-己基-5-氯噻吩、2-氟-3-己基-5-溴噻吩、2-氟-3-己基-5-碘噻吩、2-氯-3-己基-5-氟噻吩、2-氯-3-己基-5-溴噻吩、2-氯-3-己基-5-碘噻吩、2-溴-3-己基-5-氟噻吩、2-溴-3-己基-5-氯噻吩、2-溴-3-己基-5-碘噻吩、2-碘-3-己基-5-氟噻吩、2-碘-3-己基-5-氯噻吩、2-碘-3-己基-5-溴噻吩、乙基-5-(2-5-二氟噻吩-3-基)戊酸酯、乙基-5-(2-5-二氯噻吩-3-基)戊酸酯、乙基-5-(2-5-二溴噻吩-3-基)戊酸酯、乙基-5-(2-5-二碘噻吩-3-基)戊酸酯、乙基-5-(2-氟-5-氯噻吩-3-基)戊酸酯、乙基-5-(2-氟-5-溴噻吩-3-基)戊酸酯、乙基-5-(2-氟-5-碘噻吩-3-基)戊酸酯、乙基-5-(2-氯-5-溴噻吩-3-基)戊酸酯、乙基-5-(2-氯-5-碘噻吩-3-基)戊酸酯、乙基-5-(2-溴-5-氯噻吩-3-基)戊酸酯、乙基-5-(2-溴-5-碘噻吩-3-基)戊酸酯、乙基-5-(2-碘-5-氯噻吩-3-基)戊酸酯、乙基-5-(2-碘-5-溴噻吩-3-基)戊酸酯及乙基-5-(2-碘-5-氟噻吩-3-基)戊酸酯。較佳地，2,5-二鹵-3-取代-噻吩為2-溴-3-己基-

5-碘噻吩或乙基-5-(2-溴-5-碘噻吩-3-基)戊酸酯。

合適2,5-二鹵-3,4-雙取代噻吩可包括(例如)乙基-5-(2-5-二氯-3-己基噻吩-3-基)戊酸酯、乙基-5-(2-5-二氯-3-己基噻吩-3-基)戊酸酯、乙基-5-(2-5-二溴-3-己基噻吩-3-基)戊酸酯、乙基-5-(2-5-二碘-3-己基噻吩-3-基)戊酸酯、乙基-5-(2-氯-5-氯-3-己基噻吩-3-基)戊酸酯、乙基-5-(2-氯-5-溴-3-己基噻吩-3-基)戊酸酯、乙基-5-(2-氯-3-己基-5-碘噻吩-3-基)戊酸酯、乙基-5-(2-氯-3-己基-5-氯噻吩-3-基)戊酸酯、乙基-5-(2-氯-3-己基-5-溴噻吩-3-基)戊酸酯、乙基-5-(2-氯-3-己基-5-碘噻吩-3-基)戊酸酯、乙基-5-(2-溴-5-氯-3-己基噻吩-3-基)戊酸酯、乙基-5-(2-溴-3-己基-5-碘噻吩-3-基)戊酸酯、乙基-5-(2-碘-3-己基-5-氯噻吩-3-基)戊酸酯、乙基-5-(2-碘-3-己基-5-溴噻吩-3-基)戊酸酯及乙基-5-(2-碘-5-氯-3-己基噻吩-3-基)戊酸酯。

溶劑

用於該等方法中之溶劑可為非質子性有機溶劑。可使用一或多種溶劑化合物或混合物。合適溶劑包括醚性或聚醚性溶劑。該等溶劑之實例包括乙醚、甲基-第三丁醚、四氫呋喃(THF)、二噁烷、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、1,2-二甲氧基乙烷(DME或乙二醇二甲醚)及其類似物。典型溶劑為四氫呋喃。

聚合催化劑

許多金屬催化劑可用於該等方法中之聚合。金屬催化劑可包含有機金屬化合物或過渡金屬錯合物。舉例而言，金

屬催化劑可為鎳、鉑或鈀化合物。較佳地，金屬催化劑為鎳(II)催化劑及鈀(0)催化劑。使用鎳(II)催化劑可提供(例如)區位選擇性聚噻吩，而使用鈀(0)催化劑可提供(例如)區位無規聚噻吩。

在一實施例之方法中用以形成區位規則導電聚合物之催化劑為Ni(II)催化劑。使用有效量之Ni(II)催化劑，以便使用足量之催化劑在不及約5日內實現反應。通常，此為約0.01-10莫耳百分比(mol%)之量，然而可使用任何量之鎳(II)催化劑，諸如50 mol%、100 mol%或更多。通常，以所存在之單體的量計，使用約0.1 mol%鎳(II)催化劑至約5 mol%鎳(II)催化劑，或較佳使用約0.1 mol%鎳(II)催化劑至約3 mol%鎳(II)催化劑。

合適鎳(II)催化劑之實例包括(例如)Ni(PR₃)₂X₂(其中R為(C₁-C₂₀)烷基、(C₆-C₂₀)芳基且X為鹵基)、NiLX₂(其中L為合適鎳(II)配位體且X為鹵基)。合適鎳(II)配位體包括1,2-雙(二苯膦基)乙烷、1,3-二苯基膦基丙烷、[2,2-二甲基-1,3-二氧戊環-4,5-二基雙(亞甲基)]二苯基膦、雙(三苯基膦)及(2,2'-聯吡啶)配位體。其他合適鎳(II)催化劑包括Ni(CN)₄⁻²、NiO、Ni(CN)₅⁻³、Ni₂Cl₈⁻⁴、NiF₂、NiCl₂、NiBr₂、NiI₂、NiAs、Ni(dmph)₂(其中dmph為丁二酮肟鹽)、BaNiS、[NiX(QAS)]⁺(其中X為鹵基且QAS為As(*o*-C₆H₄AsPh₂)₃)、[NiP(CH₂CH₂CH₂AsMe₂)₃CN]⁺、[Ni(NCS)₆]⁻⁴、KNiX₃(其中X為鹵基)、[Ni(NH₃)₆]⁺²及[Ni(bipy)₃]⁺²(其中bipy為聯吡啶)。

典型鎳催化劑亦包括 1,2-雙(二苯膦基)乙烷鎳(II)氯化物 ($\text{Ni}(\text{dppe})\text{Cl}_2$)、1,3-二苯基膦基丙烷鎳(II)氯化物 ($\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$)、1,5-環辛二烯雙(三苯基)鎳、二溴雙(三苯基膦)鎳、二氯(2,2'-聯吡啶)鎳及肆(三苯膦)鎳(0)。

在一實施例之方法中通常用以形成區位無規導電聚合物之催化劑為鈀(0)(" $\text{Pd}(0)$ ")催化劑。使用有效量之 $\text{Pd}(0)$ 催化劑，以便使用足量之催化劑在不及約 5 日內實現反應。通常，此為約 0.01-10 莫耳百分比(mol%)之量，然而可使用任何量之 $\text{Pd}(0)$ 催化劑，諸如 50 mol%、100 mol% 或更多。通常，以所存在之單體的量計，使用約 0.1 mol% $\text{Pd}(0)$ 催化劑至約 5 mol% $\text{Pd}(0)$ 催化劑，或較佳使用約 0.1 mol% $\text{Pd}(0)$ 催化劑至約 3 mol% $\text{Pd}(0)$ 催化劑。

$\text{Pd}(0)$ 催化劑較佳係選自由以下各物組成之群： PdL_4 、 $\text{PdL}_2\text{L}'_2$ 、 PdLL'_3 及 $\text{Pd}(\text{L-L})_2$ 催化劑，其中 L 及 L' 係選自由以下各物組成之群： PF_3 、 PPh_3 、 $\text{P}(\text{OR})_3$ (其中 R 為任何脂族基、芳基或乙烯基)、 AsPh_3 、 CO 、 CN 、 PEtPh_2 、 PEt_2Ph 、 $\text{P}(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3$ 、 SbPh_3 、 CNR (其中 R 為任何脂族基、芳基或乙烯基) 及 $\text{R-C}\equiv\text{C-R}$ (其中 R 為任何脂族基、芳基或乙烯基)，且其中 L-L 係選自由以下各物組成之群：環辛二烯、1,2-雙(二苯膦基)乙烷、1,3-雙(二苯膦基)丙烷及[(2,2-二甲基-1,3-二氧戊環-4,5-二基)雙(亞甲基)二苯基膦。舉例而言， $\text{Pd}(0)$ 催化劑可為 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 、聚合物鍵合 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 、 $\text{Pd}(\text{PF}_3)_4$ 、 $\text{Pd}(\text{PEtPh}_2)_4$ 、 $\text{Pd}(\text{PEt}_2\text{Ph})_4$ 、 $\text{Pd}[\text{P}(\text{OR})_3]_4$ (其中 R 為任何脂族基、芳基或乙烯基)、 $\text{Pd}[\text{P}(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3]_4$ 、

$\text{Pd}(\text{AsPh}_3)_4$ 、 $\text{Pd}(\text{SbPh}_3)_4$ 、 $\text{Pd}(\text{CO})_4$ 、 $\text{Pd}(\text{CN})_4$ 、 $\text{Pd}(\text{CNR})_4$ (其中 R 為任何脂族基、芳基或乙烯基)、 $\text{Pd}(\text{R}-\text{C}=\text{C}-\text{R})$ (其中 R 為任何脂族基、芳基或乙烯基)、 $\text{Pd}(\text{PF}_3)_2$ 、 $\text{Pd}(\text{dppe})_2$ (其中 dppe 為 1,2-雙(二苯膦基)乙烷)、 $\text{Pd}(\text{cod})_2$ (其中 cod 為環辛二烯)、 $\text{Pd}(\text{dppp})_2$ (其中 dppp 為 1,3-雙(二苯膦基)丙烷)、雙[2,2-二甲基-1,3-二氧戊環-4,5-二基]雙(亞甲基)二苯基膦鈀及雙(二亞苄基丙酮)鈀。更佳地， $\text{Pd}(0)$ 催化劑係選自由以下各物組成之群： $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 、聚合物鍵合 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 、 $\text{Pd}(\text{dppe})_2$ 及 Pd 雙(二亞苄基丙酮)。最佳地， $\text{Pd}(0)$ 催化劑為 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 。

一般熟習此項技術者已知之一般技術及方法可用於本文之方法中，諸如用以進行聚合及用以分離與純化產品之各種標準程序。

導電聚合物之聚合物結構及特性

通常，導電聚合物為有機聚合物，由於其共軛主鏈結構，在一些條件下其顯示高導電性(相對於傳統聚合材料之彼等導電性而言)。當將該等材料摻雜、氧化或還原時，該等材料作為電洞或電子之導體的效能增加。在常常稱作摻雜之過程中，在導電聚合物之低度氧化(或還原)後，將電子自價帶頂部移除(或將其添加至導帶之底部)，從而產生自由基陽離子(或極化子)。極化子之形成在若干單體單元上產生部分非定域化作用。在進一步氧化後，可自獨立聚合物區段移除另一電子，因此產生兩個獨立極化子。或者，可移除不成對電子以產生雙陽離子(或雙極化

子)。在所施加之電場中，極化子與雙極化子兩者均可移動且可藉由雙鍵及單鍵之非定域化而沿聚合物鏈移動。氧化態之此變化導致稱為雙極化子之新態的形成。該等能階可為價帶中之殘留電子中的一些電子所接近，從而允許聚合物充當導體。此共軛結構之範圍係視聚合物鏈於固態下形成平面構形之能力而定。此係因為環至環之共軛取決於 π -軌道重疊。若特定環發生扭轉而不共平面，則不會發生重疊且共軛鍵結構可能發生分裂。一些微小之扭轉不具危害性，此係因為(例如)噻吩環之間的重疊程度隨環之間的二面角之餘弦而變化。

共軛聚合物作為有機導體之效能亦可視固態聚合物之形態而定。電子特性可取決於聚合物鏈之間的電子連通性及鏈內電荷傳輸。電荷傳輸之路徑可為沿著聚合物鏈或在相鄰鏈之間。平面主鏈構形可有助於沿鏈傳輸，此係歸因於電荷攜帶部分對環之間的雙鍵特徵之數量(亦即，對環平坦度之指示)的依賴性。鏈之間的此傳導機制可包括稱為 π -堆疊之平面、聚合物區段堆疊或鏈內跳躍機制(inter-chain hopping mechanism)(其中激子或電子可經由間隔或其他骨架穿隧至或"跳至"緊鄰其所離開之鏈的另一鏈)。因此，能夠驅使固態聚合物鏈有序化之方法可有助於改良導電聚合物之效能。已知導電聚合物薄膜之吸收特徵反映發生於固態之再堆疊增加。

為有效使用共軛聚合物，其有利地係藉由允許自聚合基質移除有機及離子型雜質之方法來製備。舉例而言，在此

材料中，雜質、尤其金屬離子之存在對導電聚合物之效能可具有嚴重有害效應。該等效應包括(例如)電荷定域化或捕獲、激子之淬滅、電荷遷移率之降低、界面形態效應(諸如相分離)及聚合物至非典型導電狀態之氧化或還原，其可能不適於特定應用。存在可使雜質自共軛聚合物移除之若干方法。使聚合物溶解於常見有機及極性溶劑中之能力有利於大多數該等方法。

藉由本文所述方法製備之導電聚合物可為導電均聚物、導電嵌段共聚物、聚噻吩嵌段共聚物或包括一個聚噻吩嵌段及一個另一導電聚合物嵌段之嵌段共聚物。聚噻吩之聚合及關於其他類型之非噻吩聚合物之嵌段共聚物描述於例如 Yokozawa 等人，*Polymer Journal*, **36**(2), 65 (2004)中。嵌段共聚物在此項技術中一般為已知的。參見，例如，Yang(編)，*The Chemistry of Nanostructured Materials*，第 317-327 頁，("Block Copolymers in Nanotechnology")(2003)。嵌段共聚物亦描述於例如 Noshay 及 McGrath 之 *Block Copolymers, Overview and Critical Survey*, Academic Press, 1977 中。舉例而言，此文描述 A-B 二嵌段共聚物(第 5 章)、A-B-A 三嵌段共聚物(第 6 章)及 $-(AB)_n$ -多嵌段共聚物(第 7 章)，其在本發明中可構成嵌段共聚物類型之基礎。包括聚噻吩之其他嵌段共聚物描述於(例如)以下文獻中：Francois 等人，*Synth. Met.*, **69**, 463-466 (1995)；Yang 等人，*Macromolecules*, **26**, 1188-1190, (1993)；Widawski 等人，*Nature*, **369**, 387-389 (1994)；Jenekhe 等人，*Science*,

279, 1903-1907 (1998); Wang 等人, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 6855-6861 (2000); Li 等人, *Macromolecules*, **32**, 3034-3044 (1999); 及 Hempenius 等人, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 2798-2804 (1998)。

包括聚噻吩及另一導電聚合物之嵌段共聚物的其他導電聚合物之合適實例包括(例如)聚(吡咯)或聚(吡咯)衍生物、聚(苯胺)或聚(苯胺)衍生物、聚(伸苯基伸乙烯基)或聚(伸苯基伸乙烯基)衍生物、聚(伸噻吩基伸乙烯基)或聚(伸噻吩基伸乙烯基)衍生物、聚(雙伸噻吩基伸乙烯基)或聚(雙伸噻吩基伸乙烯基)衍生物、聚(乙炔)或聚(乙炔)衍生物、聚(萘)或聚(萘)衍生物、聚(伸芳基)或聚(伸芳基)衍生物或聚(異噻萘)或聚(異噻萘)衍生物以及由自諸如 CH_2CHAr (其中 Ar 為任何芳基或官能化芳基)、異氰酸酯、環氧乙烷、共軛二烯、 $\text{CH}_2\text{CHR}_1\text{R}$ (其中 R_1 為烷基、芳基或烷基/芳基官能基且 R 為 H、烷基、Cl、Br、F、OH、酯、酸或醚)、內鹽胺、內酯、矽氧烷及 ATRP 大分子引發劑之單體建構之聚合物構成的區段。

導電聚合物之衍生物可為經修飾之聚合物，諸如聚(3-取代噻吩)，其保留基礎聚合物之主鏈結構但於基礎聚合物之結構上被修飾。衍生物可與基礎聚合物歸於一起構成相關之聚合物家族。該等衍生物一般保留基礎聚合物之特性(諸如導電性)。

此外，為嵌段共聚物之導電聚合物可包含具有可能摻雜或可能未摻雜之共軛結構的導電嵌段及不導電嵌段。不導

電嵌段可包括包含縮合聚合物、加成聚合物及開環聚合物之各種合成聚合物，其包括(例如)胺基甲酸酯、聚醯胺、聚酯、聚醚、乙烯基聚合物、芳族聚合物、脂族聚合物、雜原子聚合物、矽氧烷、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、磷氮烯、矽烷及其類似物。無機及有機聚合物可用作不導電部分。

若需要，可使導電聚合物與其他組份摻合，該等其他組份包括無機玻璃及金屬以及其他聚合物，該等其他聚合物包括無機聚合物及有機聚合物以及相同類型(例如，兩種聚噻吩類型)或不同類型(例如，聚噻吩與非聚噻吩)之其他導電聚合物。可將嵌段共聚物用作相容劑。

聚(3-取代噻吩)

在一較佳實施例中，導電聚合物為聚(3-取代噻吩)。各種具有烷基、芳基及烷基芳基取代基之聚(3-取代噻吩)可溶於諸如甲苯及二甲苯之常見有機溶劑中。該等材料共有共軛 π -電子能帶結構，此類似於使聚(噻吩)成為適於電子應用之合適p-型導體的該聚(噻吩)之結構，但由於該等材料之溶解度其與聚(噻吩)相比更易於加工及純化。該等材料可作為諸如(3-烷基噻吩)_n、(3-芳基噻吩)_n或(3-烷基/芳基噻吩)_n之寡聚物鏈而製得，其中對於寡聚物而言n為具有2-10之值的重複單元之數目；或作為聚合物而製得，其中n為11-350或更高，但對於該等材料而言，n最通常具有50-200之值。

然而，向噻吩環中添加3-取代基使噻吩重複單元不對

稱。藉由習知方法使3-取代噻吩聚合產生2,5'-偶合，而且產生2,2'-偶合及5,5'-偶合。2,2'-偶合或2,5'-偶合、2,2'-偶合及5,5'-偶合之混合體的存在在鄰近噻吩環上之3-取代基之間產生空間相互作用，此可引起扭轉應變。該等環自一平面度旋轉至另一更為熱力學穩定之構形，此最小化該等偶合之空間相互作用。此新穎構形可包括 π -重疊明顯減少之結構。此導致鄰近環之間 π -重疊減少，且若足夠嚴重，則淨共軛長度減小且隨之聚合物之共軛能帶結構減小。該等效應之組合削弱由該等區位無規偶合聚(3-取代噻吩)製造之電子裝置的效能。

區位規則聚(3-取代噻吩)

在另一較佳實施例中，導電聚合物為區位規則聚(3-取代噻吩)。具有優良 π -共軛、電通信及固態形態之材料可藉由使用產生具有烷基取代基之聚(3-取代噻吩)的超過95% 2,5'-偶合之區位特異性化學偶合方法來製備。

如同具有烷基、芳基及烷基/芳基取代基之區位無規聚(3-取代噻吩)，具有烷基、芳基及烷基/芳基取代基之區位規則聚(3-取代噻吩)可溶於常見有機溶劑中且展示藉由諸如旋轉塗佈、滴落澆鑄(drop casting)、浸漬塗佈、噴塗及印刷技術(諸如噴墨、平版及轉移塗佈)之沈積方法在應用中之可加工性增強。因此，與區位無規聚(3-取代噻吩)相比該等材料可較佳以大面積形式加工。此外，由於其2,5'-環至環偶合之均質性，故其展現實質 π -共軛之跡象及對應於該等材料之 π - π^* 吸收可見光吸收之高消光係數。此吸收

決定著當具有烷基、芳基或烷基/芳基取代基之區位規則聚(3-取代噻吩)用於有機電子裝置時可使用之導電能帶結構的品質，且因此決定著裝置之效率及效能。

聚(3-取代噻吩)之區位規則度之另一益處為其可在固態下自組合且形成相當有序之結構。與區位無規聚合物相比，該等結構易於經由 π -堆疊基元並置噻吩環系統且允許經由獨立聚合物之間的此鍵結排列改良鏈內電荷傳輸，從而增強導電特性。因此，可認識到該等材料之形態學益處。

如在使用聚(噻吩)之情況下，已顯示各種具有烷基、芳基及烷基-芳基取代基之聚(3-取代噻吩)可溶於諸如甲苯及二甲苯之常見有機溶劑中。該等材料共有共軛 π -電子能帶結構，此類似於使聚(噻吩)成為適於電子應用之合適p-型導體的該聚(噻吩)之結構，但由於該等材料之溶解度其與聚(噻吩)相比更易於加工及純化。該等材料可作為諸如(3-烷基噻吩)_n、(3-芳基噻吩)_n或(3-烷基/芳基噻吩)_n之寡聚物鏈而製得，其中n為具有2-10之值的重複單元之數目；或作為聚合物而製得，其中n為11-350或更高，但對於該等材料而言，n最通常具有50-200之值。

取代基效應

因為導電聚合物之電子特性係由聚合物主鏈之共軛能帶結構引起，故會增加或減少主鏈 π -結構內之電子密度的任何因素直接影響導電聚合物之能帶隙及能階。因此，與主鏈連接且含有吸電子取代基之取代基將會降低共軛主鏈之

電子密度且加深聚合物之HOMO。與主鏈連接且含有釋電子官能基之取代基將具有相反效應。取代效應之性質為熟習此項技術者所已知且已在關於有機化學之一般教科書中得到充分證明(參見, 例如 March, J., **Advanced Organic Chemistry**, 第三版, John Wiley & Sons, New-York, Inc. 1985及併入其中之參考文獻)。在兩種情況下, 聚合物之能階的變化之量值視取代基之特定官能基、官能基與共軛主鏈之接近度或連接性質以及聚合物內其他官能特徵之存在而定。

相對於聚(噻吩)之情況而言, 在聚(3-烷基噻吩)之情況下, 通常為增加溶解度而包括之烷基取代基具有釋電子效應, 從而升高聚合物之HOMO。舉例而言, 已顯示作為聚(噻吩)之3-取代基或4-取代基之組份的氟取代基將自聚(噻吩)均聚物吸引電子, 從而降低導電聚合物之HOMO。可見可使用3-位置上之烷氧基取代基來減小區位規則聚(3-取代噻吩)之能帶隙。在該等情況中之每一情況下, 已藉由均聚物之主鏈的修飾來實現能階之控制。在許多情況下, 需要將特定官能基併入導電聚合物中以賦予特定特性。舉例而言, 包括聚(3-己基-噻吩)之烷基取代基以使該聚合物可溶於常見有機溶劑中。然而, 對於需要深HOMO之應用而言, 此釋電子官能基實際上賦予所要電子效應之相反效應。

因此, 靈活合成方法(經由該方法可平衡且調節導電聚合物之電子學、光學及物理特性以提供滿足不同效能要求

之材料)在有機裝置研發中提供真正優勢。

藉由本文所揭示之方法製備之導電聚合物可包括(例如)未經取代之聚(噻吩)、聚(3-取代-噻吩)或聚(3,4-雙取代-噻吩)。該等取代基可為在以上關於取代基之定義下所列舉之基團中之任一者。在一實施例中，噻吩為3-取代噻吩，其中取代基為烷基、烷基硫基、烷基矽烷基或烷氧基。取代基可視情況經例如(但不限於)約1至約5個酯基、酮基、腈基、胺基、鹵素、芳基、雜環基及雜芳基之其他官能基取代。烷基、烷基硫基、烷基矽烷基或烷氧基之烷基鏈的碳原子中之一或多者亦可由一或多個諸如O、S、NP基團(其中P為取代基或氮保護基)之雜原子或其組合所交換。

通常較佳包括可改良聚噻吩之溶解度的取代基。該等取代基可較佳包括包含至少約5個或6個碳原子之基團，諸如己基、己氧基、己基硫基及己基矽烷基。在另一實施例中，可能較佳為直接連接於3-位置之取代基為雜原子，諸如硫、矽、氧或氮原子。雜原子可經諸如以上在經取代之定義中所述之其他適當基團取代。噻吩之3-位置處之雜原子可藉由(例如)允許噻吩環系統之芳族電子的非定域化及/或允許聚合物之改良填充及最佳化微觀結構，從而導致改良電荷載流子遷移率而進一步提高聚噻吩之導電性。在各種實施例中，可能較佳藉由一或多個(例如，1至10個、1至5個或1至3個)視情況由一或多個雜原子所交換之亞甲基(例如聚乙烯或聚伸乙基亞胺基團，其中該基團包括約2至約10個重複單元)使芳基、雜芳基或雜環基取代基與噻吩

環分開。噻吩單體之3-位置處之取代基可藉由提供影響聚合之區位化學概況之空間體積來改良產物聚噻吩之區位規則度。

產物聚噻吩上之末端基團(聚合物之末端噻吩之2-位置或5-位置處之基團)可為氫或鹵素。聚噻吩之末端基團亦可為烷基或官能化烷基，其可藉由用諸如有機鋅試劑之有機金屬物質中止聚合而提供。

如藉由GPC使用聚苯乙烯標準物於四氫呋喃中所測定，藉由本文所述方法製備之導電聚合物之重量平均分子量可為約5,000至約200,000，較佳為約20,000至約80,000且更佳為約40,000至約60,000。多分散指數(PDI)可為約1至約2.5，或較佳為約1.1至約2.4，或更佳為約1.2至約2.2。

在逐漸完成之後無任何純化之情況下，藉由使用鎳(II)催化劑製備之導電聚合物的區位規則度通常為至少約87%。諸如用己烷索司勒萃取之簡單純化技術可使區位規則度改良至大於約94%，較佳大於約95%，更佳大於約97%，更佳大於約98%，或甚至更佳大於約99%。粗導電聚合物可在聚合之後藉由於甲醇中沈澱，隨後簡單過濾所沈澱聚合物而分離。粗導電聚合物相對於此項技術之粗產物而言具有優良特性。

較高區位規則度導致導電聚合物之較高電導率。當摻雜時，例如3-取代聚噻吩之區位規則導電聚合物可具有約1,000西門子/公分 $\pm$ 約400西門子/公分之電導率。區位無規3-取代聚噻吩通常在約5-10西門子/公分下導電。此外，

無摻雜區位規則3-取代聚噻吩在約 10^{-5} 至約 10^{-6} 西門子/公分(半導體範圍)下導電，且無摻雜區位無規聚噻吩在約 10^{-9} 西門子/公分下導電。

一實施例亦係針對區位無規導電聚合物之形成。如以上所討論，當金屬催化劑為鈀(0)催化劑時獲得例如聚噻吩之區位無規導電聚合物。例如聚噻吩之區位無規導電聚合物可適用於不需要高電導率之應用或諸如感應器裝置之應用中。

摻雜

在一較佳實施例中，導電聚合物可以氧化或還原方式被摻雜。添加摻雜劑導致個別聚合物分子中共軛 π 系統之範圍的擴大。無需使共軛 π 系統延及分子之整個範圍。有必要使個別分子之 π 共軛系統充分延伸，以致於在移除溶劑之後個別分子之 π 共軛部分接近鄰近分子之 π 共軛部分之一部分。在 π 共軛系統中，電子在整個 π 共軛鍵上非定域化。該等電子結合較為鬆散且對導電性為有用的。當施加電場時，在鄰近分子之 π 共軛部分重疊的區域中電子可沿個別分子流動且由一個分子跳至鄰近分子。

摻雜亦可藉由使導電聚合物限於電極表面且使其經受電化學電池中之氧化電位而用電化學方法達成。

可包括於導電聚合物基質中之摻雜劑包括(例如)碘(I_2)、溴(Br_2)、氯化鐵及各種砷酸鹽或銻鹽。其他摻雜劑可包括(例如)各種已知鎘鹽、鋇鹽、硼酸鹽、甲苯磺酸鹽、三氟甲磺酸鹽及磺醯基氧基醯亞胺。可(例如)藉由將導電聚合

物溶解於合適有機溶劑中且添加摻雜劑至該溶液中，隨後蒸發溶劑，從而摻雜該等導電聚合物。可使用此項技術之許多變體且熟習此項技術者熟知該等技術。參見，例如美國專利第5,198,153號，其係以引用的方式併入本文中。

在導電薄膜應用中，電導率可在約 1×10^{-8} S/cm至約 10^4 S/cm之範圍內，但最通常在約1 S/cm至約500 S/cm之範圍內。在為區位規則聚(3-取代噻吩)之導電聚合物(其中3-取代基為在3-取代基之 α -位置或 β -位置處具有氧取代或在3-取代基之 α -位置或 β -位置處具有雜原子之烷基、芳基或烷基/芳基部分)之情況下，導電薄膜之所需特徵為在正常使用條件下保持其電導率數千小時且在高溫及/或高濕度下滿足合適之裝置應力測試要求之特徵。此有利於穩固電荷遷移之操作範圍且允許藉由控制摻雜物質之量及同一性來調節特性並藉由調節主要結構來補充調節該等特性之能力。

存在許多可如上所述用以調節導電特性之氧化劑。藉由控制摻雜劑曝露於導電聚合物之量，可控制所得導電薄膜。由於其高蒸氣壓及於有機溶劑中之溶解性，可以氣相或以溶液施加鹵素。導電聚合物之氧化使材料之溶解性相對於中性狀態之溶解性大為降低。然而，可製備各種溶液且將其塗佈於裝置上。

合適摻雜劑亦可包括(例如)三氯化鐵、三氯化金、五氟化砷、次氯酸之鹼金屬鹽、諸如苯磺酸及其衍生物、丙酸及其他有機羧酸及磺酸之質子酸、諸如 NOPF_6 或 NOBF_4 之

亞硝鎘鹽類或諸如四氰基醌、二氯二氰基醌之有機氧化劑，及諸如二乙酸氧碘基苯及二乙酸碘苯之超價碘氧化劑。亦可藉由添加含有酸或氧化官能基之聚合物(例如聚(苯乙烯磺酸))來氧化導電聚合物。

用於添加摻雜劑之溶劑不受特別限制。可使用一或多種溶劑化合物或混合物。亦可使用有機溶劑。舉例而言，可使用醚、酯及醇。可使用水。可使用極性溶劑。可使用非質子性溶劑。可使用具有200 g/mol以下或100 g/mol以下分子量之溶劑。

適合於添加摻雜劑之溶劑包括(例如)二甲基甲醯胺(DMF)、二氧戊環、甲基乙基酮、MIBK、乙二醇二甲醚、丁腈、環戊酮、環己酮、吡啶、氯仿、硝基甲烷、2-硝基甲烷、三氯乙烯、四氯乙烯、碳酸丙二酯、喹啉、環己酮、1,4-二氧戊環、二甲亞砜(DMSO)、硝基苯、氯苯及1-甲基-2-吡咯啉酮。

其他組份

在一較佳實施例中，導電聚合物亦可包括一或多種其他合適組份，諸如，增感劑、穩定劑、抑制劑、鏈轉移劑、共反應單體或寡聚物、表面活性化合物、潤滑劑、濕潤劑、分散劑、疏水劑、黏合劑、流動改進劑、稀釋劑、著色劑、染料、顏料或摻雜劑。可藉由將導電聚合物溶解於合適有機溶劑中且將該等可選組份添加至溶液中，隨後蒸發溶劑，從而將該等組份添加至導電聚合物組合物中。在某些實施例中，導電聚合物作為大體上純的聚合物或作為

經摻雜聚合物為明顯有用的。

薄膜

在一較佳實施例中，導電聚合物可呈薄膜形式。可溶性導電聚合物之高導電性薄膜適用於包括(例如)許多類型之二極體之各種應用中。在其中性或無摻雜形式中，可溶性導電聚合物提供可藉由旋轉澆鑄、滴落澆鑄、網印、噴墨及標準印刷技術(諸如轉移塗佈或輥式塗佈)來塗覆之能力。可視所添加摻雜劑之量而定將電導率自中性或半導體狀態調節至高導電性狀態，從而使材料特別適於給定應用。一般而言，可使經摻雜導電聚合物之導電薄膜在可見光區中為透明的。此使其適於用作透明導體。此特性組合使其適於用於諸如二極體及發光二極體之電子裝置中。

已顯示導電聚合物、尤其經摻雜聚噻吩在二極體中以及在發光二極體及固態發光中適當地充當亦稱為電洞注入層之正電荷載流子。此係由其易氧化性以及其穩定性(在經摻雜狀態下)所決定。此類應用之商用實例為聚(3,4-伸乙二氧基噻吩)，其可獲自 H. C. Stark GmbH of Goslar, Germany。此材料具有有限適用性之原因在於其以氧化形式合成，pH值低且不可溶解。其可以水性分散液形式獲得。

導電薄膜之效能係藉由評估其高電導率值、良好電效能及高熱穩定性來估量。電導率通常係由下式衡量： $\sigma = I / (4.53 \text{ VW})$ ，其中電導率 σ 係以 S/cm 計，I=以安培計之電流，V=以伏特計之電壓且 W=以公分計之薄膜厚度。通

常此值係以標準四點探針法量測，其中電流在兩個電極之間穿過，且經由另一對電極量測電位。厚度可藉由諸如SEM及輪廓測定法之各種方法來測定。

使用諸如聚(3-烷基噻吩)之可溶性導電聚合物來建構導電層或薄膜在二極體中提供若干優勢，諸如在裝置製造期間材料及組分之加工簡易性。在其中性或無摻雜形式中，導電聚合物提供可使用旋轉澆鑄、滴落澆鑄、網印、噴墨及標準印刷技術(諸如轉移塗佈或輥式塗佈)來塗覆導電聚合物層之能力。該等方法允許容易地原位處理且精確控制所塗覆之導電材料的體積。一般而言，可使用用於可印刷電子或印刷電子之方法。可使用顯微蝕刻術及奈米微影術。

使用例如區位規則聚(3-雜原子取代噻吩)之導電聚合物在此應用中提供若干優勢。在該等優勢中極重要者為經由控制薄膜之形態、所用氧化劑之選擇及所用氧化劑之量來調節裝置之電導率的能力。當該等材料係在中性或無摻雜狀態下形成時，可藉由氧化之量小心地調節電導率。與使用其他導電聚合物相比使用該等材料之另一關鍵益處為聚(3-雜原子取代噻吩)之氧化或"經摻雜"導電狀態之穩定性。該等材料之選擇性溶解度亦允許該等材料之薄膜在裝置中的選擇性塗覆及移除。

此外，包括聚乙炔、聚(對-伸苯基)、聚(對-苯硫醚)、聚吡咯及聚噻吩之導電聚合物描述於 **The Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**, Wiley, 1990, 第298-

300頁中。此參考文獻亦描述包括嵌段共聚物形成之聚合物之摻合及共聚合。

藉由本文所述方法製備之高純度導電聚合物可用以形成薄膜。可使用熟習此項技術者已知之標準方法(諸如旋轉塗佈、澆鑄、浸漬、噴墨塗佈、刮棒塗佈、輥式塗佈、氣刀塗佈、簾式塗佈、擠壓槽模塗佈及其類似方法)使用溶解於溶劑中之導電聚合物的溶液來形成該等薄膜。關於製備薄膜及有機場效應電晶體之方法，參見，例如美國專利第 5,892,244 號、第 6,337,102 號、第 7,049,631 號、第 7,037,767 號、第 7,025,277 號、第 7,053,401 號及第 7,057,339 號，其以引用的方式併入本文中。

在一實施例中，可(例如)藉由形成聚噻吩前驅體之朗繆爾-布羅傑特膜(Langmuir-Blodgett film)且使聚噻吩前驅體轉化為聚噻吩來形成導電聚合物之薄膜。同樣地，可(例如)藉由氣相沈積聚噻吩前驅體且使聚噻吩前驅體轉化為聚噻吩來形成薄膜。

在一實施例中，可(例如)藉由旋轉塗佈來形成導電聚合物之薄膜。將導電聚合物之溶液置於基板上，其中使該基板以高速旋轉以便藉由離心力展布液體。在液體拋出基板之邊緣時繼續基板之旋轉，直至達成薄膜之所要厚度。所塗覆之溶劑通常為揮發性的且同時蒸發。此外，旋轉之角速度愈高，所產生之薄膜愈薄。薄膜之厚度亦視溶液及溶劑之濃度而定。

在一實施例中，可(例如)藉由澆鑄來形成導電聚合物之

薄膜。將熔融導電聚合物引入模具中，使其在模具內固化，冷卻且卸下該模具，從而得到薄膜。

在一實施例中，可(例如)藉由浸漬塗佈，其中將基板浸沒於含有聚噻吩之貯槽中，自貯槽移出基板且使其變乾，從而形成導電聚合物之薄膜。可將經塗佈基板風乾或焙乾。

在一實施例中，可(例如)藉由噴墨塗佈來形成導電聚合物之薄膜，其中將聚噻吩之溶液自壓電噴墨機噴射於基板上。可將經塗佈基板風乾或焙乾。

薄膜可具有各種厚度。典型薄膜厚度在約 1 μm 至約 1 mm 之範圍內。薄膜可包括著色劑、增塑劑或摻雜劑。導電聚合物可為導電的，尤其當摻雜劑包括於聚合物基質中時。

應用

導電聚合物之應用並不受特定限制，而是包括光學、電子學、能量、生物材料、半導體、電致發光、光伏打、LED、OLED、PLED、感應器、電晶體、場效應電晶體、電池、平面螢幕顯示器、有機發光、印刷電子學、非線性光學材料、可調光窗口(dimmmable window)、RFID標籤、燃料電池、三極體、整流器應用及其他應用。參見，例如 Kraft 等人，*Angew. Chem. Int Ed.*, 37, 402-428 (1998)。亦參見 Shinar, *Organic Light-Emitting Devices*, Springer-Verlag, (2004)。可製造電洞注入層。可製造多層結構且製造薄膜裝置。可印刷薄膜。可進行圖案化。可進行對消費

產品之印刷。可製造小電晶體。在許多應用中，對組合物進行調配以提供良好之溶液加工及薄膜形成。可製備與包括導電聚合物之其他聚合物的摻合物。可在奈米規模製造中利用嵌段共聚物之奈米線形態。以下為導電聚合物之例示性應用的簡短描述。

有機發光二極體

在一較佳實施例中，藉由本文所述之方法製備之導電聚合物可用於(例如)有機發光二極體中。舉例而言，區位規則聚噻吩可用於製造有機發光二極體(OLED)。將有機發光二極體(OLED)用於電子應用中或用作(例如)液晶顯示器之背光。常見有機發光二極體係使用多層結構來製造。發射層一般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，作為電荷載流子之電子及電洞移向發射層，其中其再結合導致含於發射層中之生光團單元激發並發光。導電聚合物可用於一或多個電荷傳輸層及/或用於發射層中，此對應於其電學特性及/或光學特性。此外，若該等導電聚合物本身顯示電致發光特性或包含電致發光基團或化合物，則其在發射層內部之使用為尤其有利的。在此情況下，可藉由將電荷載流子注入導電聚合物本身中而獲得發光。對於OLED中之使用而言，合適單體、寡聚及聚合化合物或材料之選擇、表徵以及加工一般為熟習此項技術者所已知(參見，例如 Meerholz, *Synthetic Materials*, 111-112, 31-34 (2000)及 Alcalá, *J. Appl. Phys.*, 88, 7124-7128 (2000)及其中所引用之文獻)。

根據其他用途，導電聚合物、尤其顯示光致發光特性之彼等導電聚合物可用作光源之材料，例如用作諸如歐洲專利申請公開案第 EP 0 889 350 A1 號或 C. Weder 等人之 Science, 279, 835-837 (1998) 中所述之顯示器裝置的材料。

場效應電晶體

在一較佳實施例中，導電聚合物亦可用於(例如)場效應電晶體(FET)中。在場效應電晶體中，將有機半導體材料作為薄膜安置於閘極介電質、汲極及源電極之間(參見，例如美國專利第 5,892,244 號、PCT 專利申請公開案第 WO 00/79617 號及美國專利第 5,998,804 號)。由於與該等材料有關之優勢(如大表面之低成本製造)，該等場效應電晶體之較佳應用為(例如)積體電路、薄膜電晶體(TFT)顯示器及安全應用。

在安全應用中，場效應電晶體及具有半導體材料之其他裝置(如電晶體或二極體)可用於射頻識別(RFID)標籤或安全標記以鑑定及防止有價證件之偽造。有價證件可包括(例如)紙幣、信用卡、識別(ID)卡、護照、許可證或具有貨幣價值之任何其他產品(例如，郵票、票券、股票、債券、支票及其類似物)。

光伏打電池

在一較佳實施例中，導電聚合物亦可用於(例如)光伏打電池中。光伏打電池為將電磁輻射轉化為電能之電化學裝置。儘管不受限於理論，但電磁輻射至電能之轉化可經由

在吸收光子之後出現之電荷分離事件而實現。此導致在與n型半導體緊密接觸之p型半導體中產生可稱為激子之激發態。通常，半導體域夾於兩個電極之間的一或多個活性層中，其中至少一個電極足夠透明以允許光子通過。光伏打電池可用以充電電池或操作電子裝置。其作為對用以向裝置供電之電池之替代或作為一種恢復該電池上之電荷的方法向藉由配電網以電力驅動之任何電應用提供優勢。最後，其可用以補充配電網上所供應之電力或可用以替代由配電網供應之電力。

光伏打電池通常包括至少4個組件，其中之兩者為電極。一個組件為透明第一電極，諸如塗佈於塑膠或玻璃上之氧化銦錫，其充當電荷載流子。此組件通常為陽極且允許周圍光進入裝置中。第二電極可由例如鈣或鋁之金屬製成。在一些情況下，此金屬可塗佈於諸如塑膠、玻璃片、藍寶石、氮化鋁、石英或金剛石之支撐表面上。此第二電極亦承載電流。在該等電極之間為離散層或p型半導體與n型半導體之混合物，亦即第三及第四組件。p型材料可稱為初始光收集組件或層。此材料吸收特定能量之光子且產生促進電子達至激發態從而使正電荷或"電洞"處於基態能階之狀態。此稱為激子形成。激子擴散至p型與n型材料之間的接面，從而引起電荷分離或激子解離。電子及"電洞"電荷分別經由n型及p型材料傳導至電極。此導致自電池中流出電流。除本文所述之導電聚合物之外，p型半導體亦可包含共軛聚合物，該等共軛聚合物包括(例如)包含

使用聚伸苯基伸乙烯基(PPV)或聚(3-己基)噻吩(P3HT)之材料的混合物或摻合物。n型組件可包含具有強電子親和力之材料，該等材料包括(例如)碳芙、二氧化鈦、鎘硒以及經特定設計成能展現n型特性之聚合物及小分子。

光伏打電池之效能可藉由量測如以量子效率(有效使用之光子數量除以所吸收之光子數量)衡量之光能至電化學能之轉換效率，且藉由由電池產生之峰值輸出功率(由乘積 $I_{pp}V_{pp}$ 給定，其中 I_{pp} 為峰值功率下之電流且 V_{pp} 為峰值功率下之電壓)而確定。

電致發光裝置

在一較佳實施例中，導電聚合物亦可在有機或聚合物電致發光裝置中用作(例如)電洞注入或電洞傳輸層。在電致發光裝置中使用該等導電聚合物提供若干所需特性，諸如裝置之增加的發光；較低之臨限電壓；較長之使用壽命；電子阻擋；在裝置製造期間材料及組分之加工簡易性；使用旋轉澆鑄、滴落澆鑄、噴墨及其他印刷技術來將電洞注入或電洞傳送層施加於電致發光裝置之能力；製備更具可撓性之電致發光裝置之能力；製備輕重量之電致發光裝置之能力；及製備低成本之電致發光裝置之能力。

電致發光裝置為將電流轉化為光子通量之裝置。當電子及正電荷或"電洞"並存於電致發光材料中從而產生會在衰變至基態時發射光子之激發態物質或激子時此得以實現。該裝置為一種在低電壓及極小輻射熱下產生光之有效方法。該等裝置目前在許多消費性電子設備中得到應用。

電致發光裝置之一實例包括4個組件。該等組件中之兩者為電極。第一組件可為透明陽極，諸如塗佈於塑膠或玻璃基板上之氧化銦錫，其充當電荷載流子且允許光子自裝置發射。第二電極或陰極通常係由諸如鈣或鋁或兩者之低功函數金屬製成。在一些情況下，此金屬可塗佈於諸如塑膠、玻璃片、藍寶石、氮化鋁、石英或金剛石之支撐表面上。該第二電極將電子傳導至或注入裝置中。在該等兩個電極之間為電致發光層及電洞注入或電洞傳輸層。

第三組件為電致發光層材料。電致發光層可包含(例如)基於該等導電聚合物、其他導電聚合物及有機過渡金屬小分子錯合物之材料。該等材料一般係針對當激子經由螢光或磷光衰減至基態時其發射光子之效率及其經由透明電極發射之光的波長或顏色而選擇。

第四組件為電洞注入或電洞傳輸層材料。電洞注入或電洞傳輸層為能將正電荷或"電洞"自透明陽極轉移至電致發光層從而產生激子且該激子又導致發光之導電材料。電洞注入或電洞傳輸層通常為p摻雜或氧化導電材料，該等材料一般係針對使其能夠將正電荷轉移至電致發光層所用之設備及其總效率而選擇。

有機及聚合物電致發光裝置可呈現各種形式。在電致發光層包括(例如)通常真空沈積之小分子的情況下，該等裝置通常被稱為OLED(有機發光二極體)。在電致發光層包括(例如)通常溶液加工並沈積之電致發光聚合物的情況下，該等裝置通常稱為PLED(聚合物發光二極體)。一些電

致發光層可能不會合宜地符合任一描述，諸如形成發光電化電池之電致發光材料與固體電解質之混合物。電致發光層可經設計成針對發白光應用而言能發射白光(亦即，原色之平衡混合物)或針對全色顯示應用而言能被過濾顏色。電致發光層亦可經設計成能發射諸如紅色、綠色及藍色之特定顏色，該等顏色可經組合而產生全譜顏色。

發光二極體(LED)可經組合以製造單色(單一顏色)或全色(通常藉由組合紅色、綠色及藍色而產生之大量顏色)平板顯示器。其可為被動矩陣顯示器，其中陽極材料之條帶與陰極材料之條帶正交沈積，在兩者之間具有電洞注入或電洞傳輸層及電致發光層，以致於流經一個陽極及一個陰極條帶之電流使得交叉點發光作為顯示器中之單一像素。其亦可為主動矩陣顯示器，其中每一像素處之電晶體控制個別像素是否發光及明亮程度。主動矩陣顯示器可為底發射的，其中光經由電晶體電路或在電晶體電路旁發光；或為頂發射的，其中光在含有電晶體電路之層的相反方向上照射出。

其他二極體

在一較佳實施例中，導電聚合物亦可用於(例如)不發光或非光伏打之二極體中。二極體描述於(例如)Ben G. Streetman, *Solid State Electronic Devices*，第4版，1995年(參見，例如第5章及第6章)中。此書描述(例如)接面及二極體之製造。在一類二極體中，將p型材料相對於n型材料置放。半導體接面類型之二極體之實例包括標準p-n二極

體、金摻雜二極體、曾納二極體(Zener diode)、突崩二極體、瞬態電壓抑制(TVS)二極體、發光二極體(LED)、光電二極體、肖特基二極體(Schottky diode)、急變二極體(snap diode)、江崎二極體(Esaki diode)或隧道二極體、IMPATT二極體、TRAPATT二極體、BARITT二極體及甘恩二極體(Gunn diode)。其他類型之二極體包括點接觸式二極體、管式或閥式二極體、氣體放電二極體及可變電容二極體或變容二極體。熟習此項技術者可製備不發光且非光伏打之二極體。

該等不發光且非光伏打之二極體可藉由此項技術中已知之方法來製造。舉例而言，p-n接面可藉由(i)提供p-型材料、(ii)提供n型材料及(iii)以此項技術中已知之方法組合p型材料與n型材料以使其彼此接觸而製造。p型材料可為如本文所述之導電聚合物。類似地，可提供額外步驟以便提供額外p型材料且使其與p-n接面組合，從而得到p-n-p夾層結構。

導電聚合物可進一步用於(例如)液晶及/或半導體材料、裝置或應用中。與習知合成相比該等聚合物之增加的導電率允許改良導電率，且因此改良該等應用及裝置之功能。

本文所述聚合物亦適用於(例如)反射薄膜、電池中之電極材料及其類似物。因此，包括用如本文所述之聚合物(諸如如實例1中所述製備之聚合物)構造之電路的電子裝置亦可有用。

導電聚合物可為(例如)區位無規聚噻吩，其可用於不需

要由區位規則聚噻吩所展示之高電導率的電子裝置應用中。舉例而言，區位無規聚噻吩之光學特性顯然視溶液之聚陽離子及pH值而定，從而顯示在435 nm至516 nm範圍內之總成之可見吸收最大值之顯著差異。(參見，例如 Myunghwan 等人，*J. Macromol. Sci.*, **38**(12), 1291 (2001))。區位無規聚噻吩對聚陽離子之此異常敏感性可在感應器裝置中具有潛在應用。

應瞭解，為僅說明與本發明之清楚理解有關的彼等要素及限制，已簡化本發明之某些描述，同時為清晰之目的，除去其他要素。在考慮了本發明之描述之後，一般熟習此項技術者將認識到，為了實施本發明，可能需要其他要素及/或限制。然而，因為該等其他要素及/或限制可易於由一般技術者在考慮了本發明之描述後確定，且其對於本發明之全面理解而言並非必需，故本文中未提供對該等要素及限制之論述。舉例而言，可將本發明之材料併入為一般熟習此項技術者所瞭解且因此本文中未詳細描述之電子裝置中。

此外，本發明之組合物可大體上以若干形式加以描述且體現並適於本文未具體且明確描述之最終用途。舉例而言，熟習此項技術者將瞭解，亦可將本發明併入除本文明確確定之彼等裝置外之電子裝置中。其他較佳實施例可包括可(視本發明聚合物之特性而定)製造之裝置，包括(例如)單極電晶體(例如，FET、BJT及JFET)、異質接面電晶體(例如，HEMT及HBT)、偵測器(例如，PIN、MSM、

HPT、焦平面陣列、CCD及有源像素感應器)、二極體(例如, 帕耳帖(Peltier)及壓電型)、光學裝置(例如, 波導、外腔雷射器及諧振器、WGM雷射器、光學放大器及可調發射極)及量子結構(例如, 量子線、量子點及奈米線)。

製備組合物之方法

本文所述之組合物可藉由適用有機合成技術中之任一者來製備。許多該等技術在此項技術中係熟知的。然而, 許多已知技術詳細描述於 **Compendium of Organic Synthetic Methods** (John Wiley & Sons, New York) 第1卷, Ian T. Harrison 及 Shuyen Harrison (1971); 第2卷, Ian T. Harrison 及 Shuyen Harrison (1974); 第3卷, Louis S. Hegedus及Leroy Wade (1977); 第4卷, Leroy G. Wade Jr., (1980); 第5卷, Leroy G. Wade Jr. (1984); 及第6卷, Michael B. Smith; 以及 March, J., **Advanced Organic Chemistry**, 第3版, John Wiley & Sons, New York (1985); **Comprehensive Organic Synthesis. Selectivity, Strategy & Efficiency in Modern Organic Chemistry, In 9 Volumes**, Barry M. Trost, Editor-in-Chief, Pergamon Press, New York (1993); **Advanced Organic Chemistry, Part B: Reactions and Synthesis**, 第4版; Carey and Sundberg; Kluwer Academic/Plenum Publishers: New York (2001); **Advanced Organic Chemistry, Reactions, Mechanisms, and Structure**, 第2版, March, McGraw Hill (1977); **Protecting Groups in Organic Synthesis**, 第2

版，Greene, T.W.及 Wutz, P.G.M., John Wiley & Sons, New York (1991)；及 **Comprehensive Organic Transformations**，第 2 版，Larock, R.C., John Wiley & Sons, New York (1999)。

實例

以下實例說明以上發明。熟習此項技術者將易於認識到實例中所述之技術及試劑暗示可實施本發明之許多其他方法。應瞭解可在本發明之範疇內作出許多變化及修改。

除非另外指出，否則本說明書中及申請專利範圍中所使用之表示成份之量、諸如分子量之特性、反應條件等等之所有數字應理解為在所有情況下均以術語"約"修飾。因此，除非相反指示，否則在以下說明書及隨附申請專利範圍中所闡述的數值參數為近似值，其可視本發明力求獲得之所要特性而變化。最低限度地，且在並非試圖使等同原則之應用限於申請專利範圍之範疇的情況下，至少應根據所報導之有效數位之數值且藉由應用普通捨入技術來解釋各數值參數。

儘管闡述本發明之廣泛範疇的數值範圍及參數為近似值，但儘可能精確地報導在具體實例中所闡述之數值。然而，任何數值固有地含有某些在其各別測試量測中所發現之由標準差必然導致之誤差。

反應通常係用雙歧管真空/氫氣或氮氣系統進行。氣敏材料之處理係在氫氣或氮氣下在乾燥箱(必要時)中進行。化學試劑主要係購自 Aldrich Chemical Co., Inc. (Milwaukee,

WI)，且除非另外指示否則以原樣使用。

實例 1

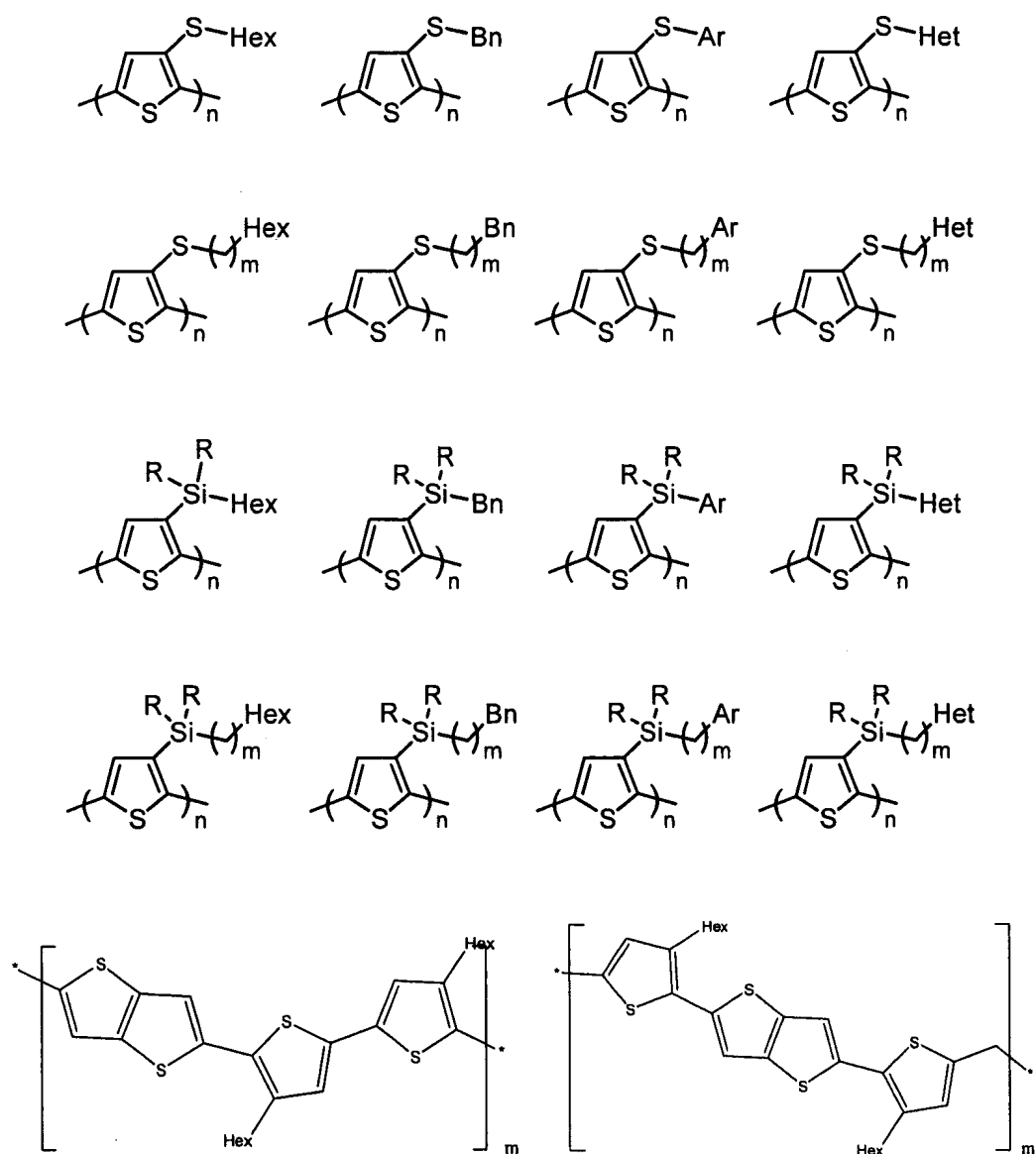
將 3.73 公克(g)(10 毫莫耳(mmol)) 2-溴-5-碘-3-己基噻吩及 5.0 mL 四氫呋喃(THF)添加至 50 毫升(mL)圓底燒瓶中。在攪拌下向其中緩慢添加 20 mL (10 mmol)二異丙基鋅溶液(於四氫呋喃中 0.5 莫耳(M))。在室溫下將混合物攪拌 30 分鐘。在室溫下將所得淡金色溶液添加至含有 5.0 mL 四氫呋喃中之 0.015 公克(0.3 莫耳百分數(mol%)) [1,2-雙(二苯膦基)乙烷]二氯-鎳之燒瓶中。在室溫下將反應物攪拌 24 小時且傾入 100 mL 甲醇中。將所得聚合物過濾且用甲醇洗滌。在高真空下乾燥之後，將聚合物用己烷於索司勒萃取器中萃取以得到 1.5 公克(產率 90%)黑色固體區位規則聚(3-己基)噻吩。如由 ^1H NMR 所測定聚噻吩之區位規則度大於約 95%。

實例 2

例示性導電嵌段共聚物

流程 7 說明可藉由本文所述之方法製備之導電嵌段共聚物中的若干可能嵌段，其中 n 為使導電嵌段共聚物為約 10,000 至約 200,000 之分子量的值；"Hex" 為己基，但亦可為如本文所述之任何烷基；"Bn" 為如本文所述可視情況經取代之苄基；"Ar" 為如本文所述之芳基；"Het" 為如本文所述之雜芳基或雜環； m 為 1 至約 20；且 R 為如本文所述之烷基。

流程 7.



所有公開案、專利及專利文獻係以引用之方式併入本文中，就如同個別地以引用之方式併入一般。已參考各種具體及較佳實施例與技術描述了本發明。然而，應瞭解可在本發明之精神及範疇內作出許多變化及修改。

五、中文發明摘要：

本發明提供製備導電聚合物之方法及由其製備之導電聚合物。可使用如本文所述製備之聚合物製造電子裝置。

六、英文發明摘要：

Methods of preparing conducting polymers and the conductive polymers prepared therefrom are provided. Electronic devices can be made using the polymers prepared as described herein.

十、申請專利範圍：

1. 一種製備導電聚合物之方法，其包含：

使二(C₂-C₁₂)烷基金屬試劑與第一二鹵-單體及視情況第二二鹵-單體組合以形成單體-金屬錯合物；及

使該單體-金屬錯合物與金屬催化劑組合以提供該導電聚合物，

其中各二鹵-單體獨立地為經2個鹵素取代之芳族或雜芳族基團，其中該等鹵素相同或不同。

2. 如請求項1之方法，其中將該單體-金屬錯合物及該金屬催化劑以任何次序組合於一起以提供該導電聚合物。

3. 如請求項1之方法，該芳族或雜芳族基團為苯、噻吩、吡咯、呋喃、苯胺、伸苯基伸乙烯基、伸噻吩基伸乙烯基、雙伸噻吩基伸乙烯基、乙炔、萸、伸芳基、異噻萘、對苯硫醚、噻吩并[2,3-b]噻吩、噻吩并[2,3-c]噻吩、噻吩并[2,3-d]噻吩、萘、苯并[2,3]噻吩、苯并[3,4]噻吩、聯苯基、聯噻吩基，且

其中該芳族或雜芳族基團具有0至約3個除鹵素外之取代基。

4. 如請求項3之方法，其中該等0至約3個取代基各自獨立地為可視情況經約1至約5個酯基、酮基、腈基、胺基、芳基、雜芳基或雜環基取代之(C₁-C₂₄)烷基、(C₁-C₂₄)烷基硫基、(C₁-C₂₄)烷基矽烷基或(C₁-C₂₄)烷氧基，且該烷基之烷基鏈中的一或多個碳原子可視情況由約1至約10個O、S或NH基團所交換，且

其中該導電聚合物為區位規則均聚物、區位無規均聚物、區位規則共聚物或區位無規共聚物。

5. 如請求項1之方法，其中該導電聚合物為由該第一二鹵-單體形成之均聚物或由該第一二鹵-單體及該第二二鹵-單體形成之共聚物。
6. 如請求項1之方法，其中該導電聚合物為未經取代之聚噻吩均聚物、聚(3-取代-噻吩)均聚物、聚(3-取代-噻吩)共聚物、聚(3,4-雙取代-噻吩)均聚物、聚(3,4-雙取代-噻吩)共聚物或包括未經取代之噻吩、3-取代-噻吩、3,4-雙取代-噻吩或其組合之共聚物。
7. 如請求項1之方法，其中該二(C₂-C₁₂)烷基金屬試劑包含直鏈(C₂-C₁₂)烷基基團、支鏈(C₃-C₁₂)烷基基團、環狀(C₃-C₁₂)烷基基團或其組合。
8. 如請求項7之方法，其中該二(C₂-C₁₂)烷基金屬試劑為二(C₂-C₁₂)烷基鋅試劑、二(C₂-C₁₂)烷基錳試劑、二(C₂-C₁₂)烷基銅試劑、二(C₂-C₁₂)烷基鈣試劑、二(C₂-C₁₂)烷基鋇試劑或其組合。
9. 如請求項1之方法，其中該金屬催化劑為鎳(II)催化劑，其中該鎳(II)催化劑為或係源自Ni(dppe)Cl₂、Ni(dppp)Cl₂、Ni(PPh₃)₂Br₂、1,5-環辛二烯雙(三苯基)鎳、二氯(2,2'-聯吡啶)鎳、肆(三苯膦)鎳、NiO、NiF₂、NiCl₂、NiBr₂、NiI₂、NiAs、Ni(dmpe)₂、BaNiS或其組合。
10. 如請求項1之方法，其中該金屬催化劑為鈀(0)催化劑，

其中該鈀(0)催化劑為或係源自 $\text{Pd(PPh}_3)_4$ 、聚合物鍵合 $\text{Pd(PPh}_3)_4$ 、 $\text{Pd(PF}_3)_4$ 、 $\text{Pd(PEtPh}_2)_4$ 、 $\text{Pd(PEt}_2\text{Ph)}_4$ 、 $\text{Pd[P(OR)}_3]_4$ 、 $\text{Pd[P(4-MeC}_6\text{H}_4)_3]_4$ 、 $\text{Pd(AsPh}_3)_4$ 、 $\text{Pd(SbPh}_3)_4$ 、 Pd(CO)_4 、 Pd(CN)_4 、 Pd(CNR)_4 、 Pd(R-C=C-R) 、 $\text{Pd(PF}_3)_2$ 、 Pd(dppe)_2 、 Pd(cod)_2 、 Pd(dppp)_2 或其組合，其中R為任何脂族基團、芳基或乙烯基。

11. 一種製備導電嵌段共聚物之方法，其包含：

a) 使金屬催化劑與第一單體-金屬錯合物組合以提供導電聚合物中間體，其中該第一單體-金屬錯合物係藉由使二($\text{C}_2\text{-C}_{12}$)烷基金屬試劑與第一二鹵-單體組合而形成；

b) 使第二單體-金屬錯合物與該導電聚合物中間體組合以提供該導電嵌段共聚物，其中該第二單體-金屬錯合物係藉由使二($\text{C}_2\text{-C}_{12}$)烷基金屬試劑與第二二鹵-單體組合而形成，

其中各二鹵-單體獨立地為經2個鹵素取代之芳族或雜芳族基團，其中該等鹵素相同或不同，且

其中若該第一二鹵-單體具有與該第二二鹵-單體相同之環狀系統，則該等單體-金屬錯合物中之至少一者經取代，且若該等單體-金屬錯合物兩者均經取代，則該等取代基不相同。

12. 如請求項11之方法，該芳族或雜芳族基團為苯、噻吩、吡咯、呋喃、苯胺、伸苯基伸乙烯基、伸噻吩基伸乙烯基、雙伸噻吩基伸乙烯基、乙炔、萸、伸芳基、異噻

萘、對苯硫醚、噻吩并[2,3-b]噻吩、噻吩并[2,3-c]噻吩、噻吩并[2,3-d]噻吩、萘、苯并[2,3]噻吩、苯并[3,4]噻吩、聯苯基、聯噻吩基，且

其中該芳族或雜芳族基團具有0至約3個除鹵素外之取代基。

13. 如請求項12之方法，其中該等0至約3個取代基各自獨立地為可視情況經約1至約5個酯基、酮基、腈基、胺基、芳基、雜芳基或雜環基取代之 (C_1-C_{24}) 烷基、 (C_1-C_{24}) 烷基硫基、 (C_1-C_{24}) 烷基矽烷基或 (C_1-C_{24}) 烷氧基，且該烷基之烷基鏈中的一或多個碳原子可視情況由約1至約10個O、S或NH基團所交換，且

其中該導電嵌段共聚物為區位規則或區位無規嵌段共聚物。

14. 如請求項13之方法，其中該第一二鹵-單體及該第二二鹵-單體各自獨立地選自由以下各物組成之群：2,5-二鹵-噻吩、2,5-二鹵-吡咯、2,5-二鹵-呋喃、1,3-二鹵苯、2,5-二鹵-3-取代-噻吩、2,5-二鹵-3-取代-吡咯、2,5-二鹵-3-取代-呋喃、1,3-二鹵-2-取代-苯、1,3-二鹵-4-取代-苯、1,3-二鹵-5-取代-苯、1,3-二鹵-6-取代-苯、1,3-二鹵-2,4-雙取代-苯、1,3-二鹵-2,5-雙取代-苯、1,3-二鹵-2,6-雙取代-苯、1,3-二鹵-4,5-雙取代-苯、1,3-二鹵-4,6-雙取代-苯、1,3-二鹵-2,4,5-三取代-苯、1,3-二鹵-2,4,6-三取代-苯、1,3-二鹵-2,5,6-三取代-苯、1,4-二鹵-2-取代-苯、1,4-二鹵-3-取代-苯、1,4-二鹵-5-取代-苯、1,4-二鹵-6-取

- 代-苯、1,4-二鹵-2,3-雙取代-苯、1,4-二鹵-2,5-雙取代-苯、1,4-二鹵-2,6-雙取代-苯、1,4-二鹵-3,5-雙取代-苯、1,4-二鹵-3,6-雙取代-苯、1,4-二鹵-3,5,6-三取代-苯、2,5-二鹵-3,4-雙取代-噻吩、2,5-二鹵-3,4-雙取代-吡咯、2,5-二鹵-3,4-雙取代-呋喃及其組合。
15. 如請求項11之方法，其中該導電嵌段共聚物包含未經取代之噻吩、3-取代-噻吩、3,4-雙取代-噻吩或其組合。
16. 如請求項11之方法，其中該二(C₂-C₁₂)烷基金屬試劑包含直鏈(C₂-C₁₂)烷基基團、支鏈(C₃-C₁₂)烷基基團、環狀(C₃-C₁₂)烷基基團或其組合。
17. 如請求項16之方法，其中該二(C₂-C₁₂)烷基金屬試劑為二(C₂-C₁₂)烷基鋅試劑、二(C₂-C₁₂)烷基錳試劑、二(C₂-C₁₂)烷基銅試劑、二(C₂-C₁₂)烷基鈣試劑、二(C₂-C₁₂)烷基鋇試劑或其組合。
18. 如請求項11之方法，其中該金屬催化劑為鎳(II)催化劑，其中該鎳(II)催化劑為或係源自Ni(dppe)Cl₂、Ni(dppp)Cl₂、Ni(PPh₃)₂Br₂、1,5-環辛二烯雙(三苯基)鎳、二氯(2,2'-聯吡啶)鎳、肆(三苯膦)鎳、NiO、NiF₂、NiCl₂、NiBr₂、NiI₂、NiAs、Ni(dmpe)₂、BaNiS或其組合。
19. 如請求項11之方法，其中該金屬催化劑為鈀(0)催化劑，其中該鈀(0)催化劑為或係源自Pd(PPh₃)₄、聚合物鍵合Pd(PPh₃)₄、Pd(PF₃)₄、Pd(PEtPh₂)₄、Pd(PEt₂Ph)₄、Pd[P(OR)₃]₄、Pd[P(4-MeC₆H₄)₃]₄、Pd(AsPh₃)₄、

$\text{Pd}(\text{SbPh}_3)_4$ 、 $\text{Pd}(\text{CO})_4$ 、 $\text{Pd}(\text{CN})_4$ 、 $\text{Pd}(\text{CNR})_4$ 、 $\text{Pd}(\text{R}-\text{C}=\text{C}-\text{R})$ 、 $\text{Pd}(\text{PF}_3)_2$ 、 $\text{Pd}(\text{dppe})_2$ 、 $\text{Pd}(\text{cod})_2$ 、 $\text{Pd}(\text{dppp})_2$ 或其組合，其中 R 為任何脂族基團、芳基或乙烯基。

20. 一種製備區位規則 HT 聚(噻吩)之方法，其包含使鎳(II)催化劑與噻吩-鋅錯合物組合以提供區位規則 HT 聚(噻吩)，其中該噻吩-鋅錯合物係藉由包含使 2,5-二鹵-噻吩與二($\text{C}_2\text{-C}_{12}$)烷基鋅試劑接觸之方法而製備。
21. 如請求項 1 之方法，其中該導電聚合物具有約 5,000 至約 200,000 之重量平均分子量及約 1 至約 2.5 之多分散指數。
22. 一種電子裝置，其包含用藉由如請求項 1 之方法製備之導電聚合物構造的電路。
23. 如請求項 22 之電子裝置，其中該裝置為薄膜電晶體、場效應電晶體、射頻識別標籤、平板顯示器、光伏打裝置 (photovoltaic device)、電致發光顯示器裝置、感應器裝置及光電蝕刻裝置或有機發光二極體。
24. 一種藉由如請求項 1 之方法製備之導電聚合物，其中該粗導電聚合物為均聚物或共聚物且具有至少約 87%、較佳大於約 92%、更佳大於約 95% 之區位規則度。
25. 如請求項 24 之導電聚合物，其係呈薄膜形式。

七、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：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)