



(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 201808964 A

(43) 公開日：中華民國 107 (2018) 年 03 月 16 日

(21) 申請案號：106108029

(22) 申請日：中華民國 106 (2017) 年 03 月 10 日

(51) Int. Cl. : C07D513/04 (2006.01)

C08G61/12 (2006.01)

C08L65/00 (2006.01)

C09D165/00 (2006.01)

H01L51/00 (2006.01)

H01L51/42 (2006.01)

(30) 優先權：2016/03/15 歐洲專利局

16160490.5

(71) 申請人：麥克專利有限公司 (德國) MERCK PATENT GMBH (DE)
德國(72) 發明人：奈森 蓮娜 NANSON, LANA (GB)；普羅 艾尼茲卡 PRON, AGNIESZKA (PL)；
可隆皮克 麥可 KROMPIEC, MICHAL (PL)

(74) 代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：31 項 圖式數：0 共 162 頁

(54) 名稱

有機半導體

ORGANIC SEMICONDUCTORS

(57) 摘要

本發明關於含有一或多種苯并[1,2-d；4,5-d']雙噻唑-4,8-二基("BBT")單元之新穎化合物，彼等的製備方法及其中所使用的析出物或中間物，含有彼等的混合物及調配物，該等化合物、混合物及調配物作為有機電子(OE)裝置中(尤其於有機光伏打(OPV)裝置和有機光偵檢器(OPD)中的有機半導體之用途，及包含此等化合物、混合物或調配物之 OE、OPV 和 OPD 裝置。

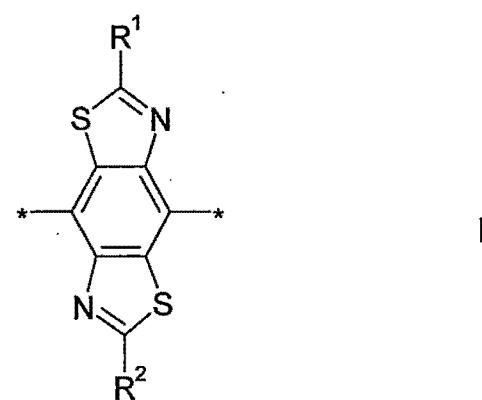
The invention relates to novel compounds containing one or more benzo[1,2-d;4,5-d']bisthiazole-4,8-diyl ("BBT") units, to methods for their preparation and educts or intermediates used therein, to mixtures and formulations containing them, to the use of the compounds, mixtures and formulations as organic semiconductors in organic electronic (OE) devices, especially in organic photovoltaic (OPV) devices and organic photodetectors (OPD), and to OE, OPV and OPD devices comprising these compounds, mixtures or formulations.

特徵化學式：

201808964

TW 201808964 A

式 I



【發明摘要】

【中文發明名稱】

有機半導體

C07D 513/04 (2006.01)
C08G 61/12 (2006.01)
C08L 65/00 (2006.01)
C09B 165/00 (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01)
H01L 51/42 (2006.01)

【英文發明名稱】

Organic semiconductors

【中文】

本發明關於含有一或多種苯并[1,2-d；4,5-d']雙噻唑-4,8-二基(“BBT”)單元之新穎化合物，彼等的製備方法及其中所使用的析出物或中間物，含有彼等的混合物及調配物，該等化合物、混合物及調配物作為有機電子(OE)裝置中(尤其於有機光伏打(OPV)裝置和有機光偵檢器(OPD)中)的有機半導體之用途，及包含此等化合物、混合物或調配物之OE、OPV和OPD裝置。

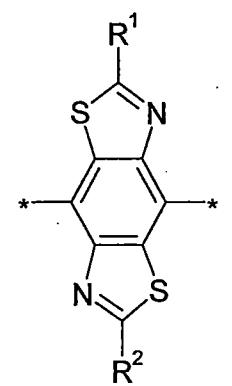
【英文】

The invention relates to novel compounds containing one or more benzo[1,2-d;4,5-d']bisthiazole-4,8-diyl ("BBT") units, to methods for their preparation and educts or intermediates used therein, to mixtures and formulations containing them, to the use of the compounds, mixtures and formulations as organic semiconductors in organic electronic (OE) devices, especially in organic photovoltaic (OPV) devices and organic photodetectors (OPD), and to OE, OPV and OPD devices comprising these compounds, mixtures or formulations.

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】式 I



【發明說明書】

【中文發明名稱】

有機半導體

【英文發明名稱】

Organic semiconductors

【技術領域】

本發明關於含有一或多種苯并[1,2-d；4,5-d']雙噻唑-4,8-二基(“BBT”)單元之新穎化合物、彼等的製備方法及其中所使用的析出物或中間物，含有彼等的混合物及調配物，該等化合物、混合物及調配物作為有機電子(OE)裝置中(尤其於有機光伏打(OPV)裝置和有機光偵檢器(OPD)中)的有機半導體之用途，及包含此等化合物、混合物或調配物之OE、OPV和OPD裝置。

【先前技術】

背景

近年來，為了製造更多樣性、更低成本的電子裝置，已開發出有機半導體(OSC)材料。該等材料發現寬廣範圍之裝置或設備的應用，包括(僅舉幾例)有機場效電晶體(OFET)、有機發光二極體(OLED)、有機光偵檢器(OPD)、有機光伏打(OPV)電池、感測器、記憶體元件和邏輯電路。有機半導體材料通常以薄層形式存於電子裝置中。

OFET 裝置的效能主要係根據半導體材料的電荷載子移動率(charge carrier mobility)和電流開/關比，因此理想的半導體於關狀態應具有低傳導性，結合高電荷載子移動率($> 1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)。此外，重要的是半導體材料對氧化作用是較穩定的，即，其具有高游離電位，當氧化摻雜導致裝置性能減少，例如關電流和閾值電壓偏移增加。半導體材料具有的其他要求為良好的可加工性，尤其是對於薄膜層和所要圖案的大量生產，及有機半導體層的高穩定性、薄膜均勻性和完整性。

另一特別重要的領域為有機光伏打(OPV)。已發現共軛聚合物於 OPV 中的用途，因為彼等允許以溶液加工技術(諸如旋轉澆注、浸塗或噴墨印刷)製造裝置。相較於用於製造無機薄膜裝置之蒸發技術，溶液加工可以更便宜且更大的規模進行。目前，以聚合物為主之光伏打裝置正達成超過 10% 的效率。

共軛聚合物用作塊材異質接面摻合層中太陽能的主要吸收體且因此低能帶隙為吸收太陽光譜最大值的理想聚合物設計之基本要求。

縮小聚合物能帶隙的常用策略為利用由聚合物骨架內富電子供體單元和缺電子受體單元二者組成的交替共聚物。然而，尚未發現結合高效率、容易合成且可擴充的理想聚合物。

因此仍需要容易合成(尤其是藉由適合於大量製造之方法)、顯示良好的結構組織和薄膜形成性質、呈現良好

的電子性質(尤其是高電荷載子移動率)、良好的加工性(尤其在有機溶劑中的高溶解性)及在空氣中的高穩定性之有機半導體(OSC)聚合物。尤其是就用於OPV電池中而言，需要具有低能帶隙之OSC材料，其能改良由光活性層採集的光且相較於先前技術之聚合物，可導致較高的電池效率。

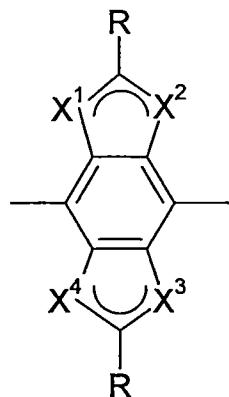
本發明之一目標為提供化合物用作OE裝置(如OFET、OPD和OPV裝置)中之有機半導體材料，該等化合物易於合成(尤其是藉由適合於大量生產的方法)、顯示特別好的加工性、高穩定性、在有機溶劑中的良好溶解性、高電荷載子移動率、低能帶隙。本發明的另一目標為擴展專家可用的OSC材料庫。專家從下列詳細說明可顯而易知本發明之其他目標。

本發明的發明人已經發現藉由提供具有衍生自苯并[1,2-d；4,5-d']雙噻唑-4,8-二基(以下也稱為“BBT”)的二價單元之化合物可達成上述目標中之一或多者。

JP2007238530 揭示一種含有以伸乙炔基連接之BBT單元的 π -共軛有機化合物，及其於電子材料之用途。

KR2010088764 揭示一種含有烷基化BBT基團和二個伸乙二氧基噻吩基之共軛三聚物，及其於OLED之用途。

WO2011/098113 A1 揭示一種包含下列式之單元的聚合物



其中 X^1 和 X^2 中之一者係選自 S、Se 和 O，及另一者係選自 CH、 CR^x 和 N，及 X^3 和 X^4 中之一者係選自 S、Se 和 O，及另一者係選自 CH、 CR^x 和 N。

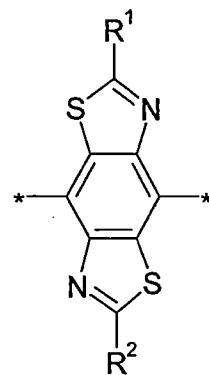
WO2012/156022 A1 和 WO2013/013765 A1 揭示具有共單元之共聚物，該等共單元可選自亦包括苯并雙噻唑之較佳供體單元的名單。

然而，迄今為止，在先前技術中尚未明確揭示或者提出如後文所揭示及主張的特定化合物以及彼等作為有機半導體之用途。

【發明內容】

概述

本發明關於一種化合物，其包含一或多種式 I 之二價伸雜芳基單元，



其中各個基團彼此獨立地且在每次出現時相同或不同地具有下列意義

R¹、R² H，鹵素，CN，具有 1 至 30 個(較佳 1 至 20 個) C 原子的直鏈、支鏈或環狀烷基(其中一或多個 CH₂ 基團以 O 及/或 S 原子彼此不直接連接之方式隨意地經 -O-、-S-、-C(=O)-、-C(=S)-、-C(=O)-O-、-O-C(=O)-、-NR⁰-、-SiR⁰R⁰⁰-、-CF₂-、-CR⁰=CR⁰⁰-、-CY¹=CY²-或-C≡C-置換，及其中一或多個 H 原子係隨意地經 F、Cl、Br、I 或 CN 置換，及其中一或多個 CH₂ 或 CH₃ 基團係隨意地經陽離子或陰離子基團置換)，或芳基、雜芳基、芳烷基、雜芳烷基、芳氧基或雜芳氧基(其中前述環狀基團中之各者具有 5 至 20 個環原子、為單環或多環、隨意地含有稠環、且未經取代或經一或多個相同或不同的基團 L 取代)，

L F、Cl、-CN、-NC、-NCO、-NCS、-OCN、

-SCN、-R⁰、-OR⁰、-SR⁰、-C(=O)X⁰、-C(=O)R⁰、-C(=O)-OR⁰、-O-C(=O)R⁰、-NH₂、-NHR⁰、-NR⁰R⁰⁰、-C(=O)NHR⁰、-C(=O)NR⁰R⁰⁰、-SO₃H、-SO₂R⁰、-OH、-NO₂、-CF₃、-SF₅、或隨意地經取代之矽基、或隨意地經取代且隨意地包含一或多個雜原子(較佳為F、-CN、R、-OR、-SR、-C(=O)-R、-C(=O)-OR、-O-C(=O)-R、-O-C(=O)-OR、-C(=O)-NHR、-C(=O)-NRRⁿ)之具有1至20個C原子的二價碳基或烴基，

R、Rⁿ具有1至20個C原子之隨意地經氟化的直鏈或支鏈烷基，

Y¹、Y² H、F、Cl或CN，

X⁰ 鹵素，較佳為F或Cl，

R⁰、R⁰⁰ H或具有1至20個C原子(較佳為1至12個C原子)之隨意地經氟化的直鏈或支鏈烷基，

且另外包含一或多種伸芳基或伸雜芳基單元，其具有5至20個環原子、為單環或多環、隨意地含有稠環、未經取代或經一或多個相同或不同的基團L取代，且為選自式I或結構上與式I不同，其中所有上述單元彼此直接連接，及其中該化合物為共軛聚合物，或包含總共超過三個的伸芳基或伸雜芳基單元，或包含至少一種與伸乙二氧基噻吩不同之伸芳基或伸雜芳基單元。

本發明進一步關於一種如上下文所述之化合物，其為一種共軛聚合物。共軛聚合物包含一或多種式 I 之單元和一或多種伸芳基或伸雜芳基單元，較佳由一或多種式 I 之單元和一或多種伸芳基或伸雜芳基單元組成，該伸芳基或伸雜芳基單元具有 5 至 20 個環原子、為單環或多環、隨意地含有稠環、未經取代或經一或多個相同或不同的基團 L 取代，且為選自式 I 或結構上與式 I 不同，及其中所有上述單元彼此直接連接。

本發明進一步關於一種如上下文所述之化合物，其為小分子或寡聚物。

本發明進一步關於式 I 之單元於或作為共軛聚合物中之重複單元的用途。

本發明進一步關於式 I 之單元於或作為共軛聚合物中之具有電子受體性質的重複單元之用途。

本發明進一步關於一種共軛聚合物，其包含一或多種包含式 I 之單元的電子受體重複單元，和較佳地另外包含一或多個具有電子供體性質之重複單元。

本發明進一步關於一種單體，其含有式 I 之單元，及隨意地含有一或多種額外伸芳基或伸雜芳基單元，且另外含有一或多種可反應以形成如上下文所述之共軛聚合物的反應性基團。

本發明進一步關於如上下文所述之化合物作為電子受體或 n 型半導體之用途。

本發明進一步關於如上下文所述之共軛聚合物作為半

導體(較佳作為電子供體或 p 型半導體)之用途。

本發明進一步關於如上下文所述之化合物作為半導體材料、調配物、聚合物摻合物、裝置或裝置之組件中的電子供體或電子受體組分之用途。

本發明進一步關於半導體材料、調配物、聚合物摻合物、裝置或裝置之組件，其包含如上下文所述之化合物作為電子供體組分，及較佳地另外包含一或多種具有電子受體性質之化合物。

本發明進一步關於混合物，其亦可為聚合物摻合物，其包含一或多種如上下文所述之化合物，且另外包含一或多種具有半導體、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的額外化合物。

本發明進一步關於一種混合物，其包含一或多種如上下文所述之化合物，且另外包含一或多種 n 型有機半導體，較佳選自富勒烯或經取代之富勒烯。

本發明進一步關於一種調配物，其包含一或多種如上下文所述之化合物或混合物，且另外包含一或多種溶劑，較佳選自有機溶劑。

本發明進一步關於一種有機半導體調配物，其包含一或多種如上下文所述之化合物，且另外包含一或多種有機黏合劑或其前驅物，較佳具有 3.3 或更小之於 1,000 Hz 和 20°C 的介電係數 ϵ ，和隨意地一或多種較佳選自有機溶劑之溶劑。

本發明進一步關於一種光學、電光、電子、電致發光或光致發光裝置，或其組件，或包含該裝置或組件之組合件，其係使用根據本發明之調配物製得。

本發明進一步關於如上下文所述之化合物或混合物作為半導電、電荷傳輸、導電、光導或發光材料，或於光學、電光、電子、電致發光或光致發光裝置中，或於該等裝置之組件中，或於包含該等裝置或組件的組合件中之用途。

本發明進一步關於一種半導體、電荷傳輸、導電、光導或發光材料，其包含如上下文所述之化合物或混合物。

本發明進一步關於一種光學、電光、電子、電致發光或光致發光裝置、或其組件、或包含該裝置或組件之組合件，其包含如上下文所述之化合物或混合物，或包含如上下文所述之半導體、電荷傳輸、導電、光導或發光材料。

光學、電光、電子、電致發光和光致發光裝置包括(但不限於)有機場效電晶體(OFET)、有機薄膜電晶體(OTFT)、有機發光二極體(OLED)、有機發光電晶體(OLET)、有機光伏打裝置(OPV)、有機光偵檢器(OPD)、有機太陽能電池、染料敏化太陽能電池(DSSC)、鈣鈦礦基太陽能電池、雷射二極體、肖特基(Schottky)二極體、光導體和光偵檢器。

較佳裝置為OFET、OTFT、OPV、OPD和OLED，特別是塊材異質接面(BHJ)OPV或倒置型BHJ OPV。

另外較佳的是如上下文所述之化合物或混合物作為包

含如上下文所述之化合物或混合物的 DSSC 或鈣鈦礦基太陽能電池中的染料之用途。另外較佳的是一種 DSSC 或鈣鈦礦基太陽能電池，其包含如上下文所述之化合物或混合物。

上述電子裝置之組件包括(但不限於)電荷注入層、電荷傳輸層、中間層、平坦化層、抗靜電膜、聚合物電解質薄膜(PEM)、導電基板及導電圖案。

包含此類裝置或組件之組合件包括(但不限於)積體電路(IC)、射頻識別(RFID)標籤或安全標記或含有彼等的安全裝置、平板顯示器或其背光、電子照像裝置、電子照像記錄裝置、有機記憶體裝置、感測器裝置、生物感測器和生物晶片。

此外，本發明之化合物、混合物和調配物可用作為電池中及用於檢測和鑑別 DNA 序列之組件或裝置中的電極材料。

本發明進一步關於一種塊材異質接面，其包含一種包含一或多種根據本發明之化合物和一或多種 n 型有機半導體之混合物或由其形成，該 n 型有機半導體較佳係選自富勒烯或經取代之富勒烯。本發明進一步關於一種塊材異質接面(BHJ)OPV 裝置或倒置型 BHJ OPV 裝置，其包含此類塊材異質接面。

術語及定義

如本文中所用，術語“聚合物”應理解為意指高相對分

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之分子的多次重複之單元(Pure Appl. Chem., 1996, 68, 2291)。術語“寡聚物”應理解為意指中間相對分子質量之分子，其結構基本上包含少數幾個實際上或概念上衍生自低相對分子質量之分子的單元(Pure Appl. Chem., 1996, 68, 2291)。在如此處本發明所使用之術語的較佳意義中，聚合物應理解為意指具有 >1 個，亦即至少 2 個重複單元，較佳為 ≥ 5 個重複單元之化合物，且寡聚物應理解為意指具有 >1 個且 <10 個，較佳 <5 個重複單元之化合物。

另外，如本文中所用，術語“聚合物”應理解為意指包含一或多種不同類型的重複單元(分子之最小構成單元)之骨架(亦稱為“主鏈”)的分子且包括一般已知的術語“寡聚物”、“共聚物”、“均聚物”、“隨機聚合物”、等等。另外，應理解術語聚合物除了聚合物本身以外，亦包括來自伴隨該聚合物合成之引發劑、觸媒及其他成分(element)的殘餘物，其中該等殘餘物係理解為沒有共價併入其中。另外，該等殘餘物及其他成分，雖然正常係在後聚合純化方法期間移除，但是通常係與聚合物混合或共混合，以使彼等在聚合物於容器之間或溶劑或分散介質之間轉移時通常與聚合物保持在一起。

如本文中所用，在顯示聚合物或重複單元之式(如例如式 I 之單元或式 III 或 IV 或彼等的子式之聚合物)中，星號(*)應理解為意指至相鄰的單元或至聚合物骨架中的

端基之化學鍵聯。在環(如例如苯或噻吩環)中，星號(*)應理解為意指稠合至相鄰的環之 C 原子。

如本文中所用，術語“重複單元 (repeat unit、repeating unit)”及“單體單元”可交換使用且應理解為意指構成重複單元(CRU)，其為最小的構成單元，其之重複構成規則巨分子、規則寡聚物分子、規則嵌段或規則鏈(Pure Appl. Chem., 1996, 68, 2291)。如本文中另外所用，術語“單元”應理解為意指其本身可為重複單元，或可與其他單元一起形成構成重複單元之結構單元。

如本文中所用，“端基”應理解為意指終止聚合物骨架之基團。詞句“在骨架中之末端位置”應理解為意指在一側連結至此類端基且在另一側連結至另一重複單元之二價單元或重複單元。該等端基包括封端基，或附接至不參與聚合反應的形成聚合物骨架之單體的反應基，如例如具有如下述所定義之 R⁵ 或 R⁶ 的意義之基團。

如本文中所用，術語“封端基”應理解為意指附接至或代替聚合物骨架之端基的基團。封端基可藉由封端方法引入聚合物中。封端可例如藉由使聚合物骨架之端基與單官能性化合物(“封端劑”)(如例如烷基鹵或芳基鹵、烷基錫烷或芳基錫烷、或烷基硼酸酯或芳基硼酸酯)反應來進行。封端劑可例如在聚合反應之後添加。或者，封端劑可在聚合反應之前或期間就地添加至反應混合物中。就地添加封端劑亦可用於終止聚合反應且因此控制形成聚合物之分子量。典型的封端基為例如 H、苯基及低碳烷基。

如本文中所用，術語“小分子”應理解為意指通常不含藉其可反應形成聚合物的反應性基團且其經指定以單體形式使用之單體化合物。與此相反，除非另有說明，否則術語“單體”應理解為意指攜有一或多個藉其可反應形成聚合物的反應性官能基之單體化合物。

如本文中所用，術語“供體”或“供給”及“受體”或“接受”應理解為分別意指電子供體或電子受體。“電子供體”應理解為意指將電子供給至另一化合物或化合物之原子的另一基團之化學實體。“電子受體”應理解為意指從另一化合物或化合物之原子的另一基團接受轉移至其的電子之化學實體。亦參見 International Union of Pure and Applied Chemistry, Compendium of Chemical Technology, Gold Book, 第 2.3.2 版，2012 年 8 月 19 日，第 477 及 480 頁。

如本文中所用，術語“n 型”或“n 型半導體”應理解為意指其中傳導電子密度超過移動電洞密度之外質半導體 (extrinsic semiconductor)，且術語“p 型”或“p 型半導體”應理解為意指其中移動電洞密度超過傳導電子密度之外質半導體(亦參見 J. Thewlis, Concise Dictionary of Physics, Pergamon Press, Oxford, 1973)。

如本文中所用，術語“脫離基”應理解為意指變成從被視為參與指定反應之分子的殘餘或主要部分中之原子分離的原子或基團(其可帶電或不帶電)(亦參見 Pure Appl. Chem., 1994, 66, 1134)。

如本文中所用，術語“共軛”應理解為意指主要含有具有 sp^2 -混成(或隨意地亦為 sp 混成)之 C 原子且其中此等 C 原子亦可經雜原子置換之化合物(例如聚合物)。在最簡單的情況下，此為例如具有交替的 C-C 單及雙(或三)鍵之化合物，但亦包括具有芳族單元如例如 1,4-伸苯基之化合物。術語“主要”在此方面應理解為意指具有自然地(自發地)產生之缺陷或具有藉由設計所包括之缺陷(其可能導致共軛的中斷)之化合物仍被視為共軛化合物。

如本文中所用，除非另有說明，否則分子量為以數量平均分子量 M_n 或重量平均分子量 M_w 紿出，其係藉由凝膠滲透層析法(GPC)對照聚苯乙烯標準物在溶析液溶劑(諸如四氫呋喃、三氯甲烷(TCM、氯仿)、氯苯或 1,2,4-三氯苯)中測定。除非另有說明，否則使用 1,2,4-三氯苯作為溶劑。聚合度(亦稱為重複單元之總數) n 應理解為意指以 $n = M_n/M_U$ 紿出之數量平均聚合度，其中 M_n 為數量平均分子量且 M_U 為單一重複單元之分子量，參見 J. M. G. Cowie, Polymers : Chemistry & Physics of Modern Materials, Blackie, Glasgow, 1991。

如本文中所使用，術語“二價碳基”應理解為意指任一單價或多價有機部分，其包含至少一個 C 原子而不含任何非碳原子(如例如 $-C\equiv C-$)，或隨意地組合至少一個非碳原子(諸如 B、N、O、S、P、Si、Se、As、Te 或 Ge)(例如羧基等)。

如本文中所用，術語“烴基”應理解為意指額外含有

或多個 H 原子且隨意地含有一或多個雜原子(如例如 B、N、O、S、P、Si、Se、As、Te 或 Ge)之二價碳基。

如本文中所使用，術語“雜原子”應理解為意指有機化合物中不為 H 或 C 原子之原子，且較佳為應理解為意指 B、N、O、S、P、Si、Se、As、Te 或 Ge。

包含 3 或更多個 C 原子之鏈的二價碳基或烴基可為直鏈、支鏈及/或環狀，且可包含螺連結環及/或稠環。

較佳之二價碳基及烴基包括烷基、烷氧基、烷硫基(thioalkyl)、烷羰基、烷氧羰基、烷羰氧基及烷氧基羰基，彼等各自隨意地經取代且具有 1 至 40 個，較佳為 1 至 25 個，非常佳為 1 至 18 個 C 原子，此外隨意地經取代的具有 6 至 40 個，較佳為 6 至 25 個 C 原子的芳基或芳氧基，此外烷基芳氧基、芳羰基、芳氧羰基、芳羰氧基及芳氧基羰氧基，彼等各自隨意地經取代且具有 6 至 40 個，較佳為 7 至 40 個 C 原子，其中所有該等基團皆隨意地含有一或多個雜原子，較佳選自 B、N、O、S、P、Si、Se、As、Te 及 Ge。

其他較佳二價碳基及烴基包括例如： C_1-C_{40} 烷基、 C_1-C_{40} 氟烷基、 C_1-C_{40} 烷氧基或氧雜烷基、 C_2-C_{40} 烯基、 C_2-C_{40} 炔基、 C_3-C_{40} 烯丙基、 C_4-C_{40} 烷基二烯基、 C_4-C_{40} 多烯基、 C_2-C_{40} 酮基、 C_2-C_{40} 酯基、 C_6-C_{18} 芳基、 C_6-C_{40} 烷芳基、 C_6-C_{40} 芳烷基、 C_4-C_{40} 環烷基、 C_4-C_{40} 環烯基、等等。上述基團中之較佳者分別為 C_1-C_{20} 烷基、 C_1-C_{20} 氟烷基、 C_2-C_{20} 烯基、 C_2-C_{20} 炔基、 C_3-C_{20} 烯丙基、 C_4-C_{20}

烷基二烯基、 C_2-C_{20} 酮基、 C_2-C_{20} 酯基、 C_6-C_{12} 芳基和 C_4-C_{20} 多烯基。

亦包括具有碳原子之基團與具有雜原子之基團的組合，如(例如)炔基，較佳為經矽基(較佳三烷矽基)取代之炔基(較佳乙炔基)。

二價碳基或烴基可為非環狀基團或環狀基團。在二價碳基或烴基為非環狀基團之情形下，其可為直鏈或支鏈。在二價碳基或烴基為環狀基團之情形下，其可為非芳族碳環或雜環基團或芳基或雜芳基。

如上文及下文所提及之非芳族碳環基團為飽和或不飽和且較佳地具有 4 至 30 個環 C 原子。如上文及下文所提及之非芳族雜環基團較佳地具有 4 至 30 個環 C 原子，C 環原子中一或多個隨意地經雜原子(較佳地選自 N、O、S、Si 及 Se)置換或經-S(O)-或-S(O)₂-基團置換。非芳族碳環及雜環基團為單環或多環，亦可含有稠環，較佳地含有 1、2、3 或 4 個稠環或非稠環，且隨意地經一或多個基團 L 取代，其中

L 係選自 F、Cl、-CN、-NC、-NCO、-NCS、-OCN、-SCN、-R⁰、-OR⁰、-SR⁰、-C(=O)X⁰、-C(=O)R⁰、-C(=O)-OR⁰、-O-C(=O)R⁰、-NH₂、-NHR⁰、-NR⁰R⁰⁰、-C(=O)NHR⁰、-C(=O)NR⁰R⁰⁰、-SO₃H、-SO₂R⁰、-OH、-NO₂、-CF₃、-SF₅、或隨意地經取代之矽基、或具有 1 至 20 個 C 原子的二價碳基或矽基，其隨意地經取代且隨意地包含一或多個雜原子，其中 X⁰ 為鹵素，較佳為 F 或

C1、和 R⁰、R⁰⁰ 表示 H 或具有 1 至 20 個 C 原子(較佳 1 至 12 個 C 原子)之隨意地氟化的直鏈或支鏈烷基。

較佳為 L 係選自 F、-CN、R、-OR、-SR、-C(=O)-R、-C(=O)-OR、-O-C(=O)-R、-O-C(=O)-OR、-C(=O)-NHR、-C(=O)-NRRⁿ，其中 R 和 Rⁿ 彼此獨立地為具有 1 至 20 個 C 原子之隨意地氟化的直鏈或支鏈烷基。

其他較佳取代基 L 係選自 F 或具有 1 至 12 個 C 原子的烷基、烷氧基、氧雜烷基、烷硫基、氟烷基和氟烷氧基，或具有 2 至 12 個 C 原子的烷羰基、烷羰氧基、烷氧羰基、或烯基或炔基(包括羰基-C-原子)。

較佳非芳族碳環或雜環基團為四氫呋喃、二氫茚、哌喃、吡咯啶、哌啶、環戊烷、環己烷、環庚烷、環戊酮、環己酮、二氫-呋喃-2-酮、四氫-哌喃-2-酮和氧雜環庚烷-2-酮。

如上下文所指之芳基較佳地具有 4 至 30 個環 C 原子，為單環或多環且亦可含有稠環，較佳地含有 1、2、3 或 4 個稠環或非稠環，且隨意地經一或多個如上下文所定義之基團 L 取代。

如上下文所指之雜芳基較佳地具有 4 至 30 個環 C 原子，其中 C 環原子中之一或多者經雜原子(較佳選自 N、O、S、Si 和 Se)置換，為單環或多環且亦可含有稠環，較佳地含有 1、2、3 或 4 個稠環或非稠環，及隨意地經一或多個如上下文所定義之基團 L 取代。

如上下文所指之芳烷基或雜芳烷基較佳表示 -(CH₂)_a-

芳基或 $-(CH_2)_a$ -雜芳基，其中a為從1至6之整數，較佳為1，和“芳基”和“雜芳基”具有如上下文所給出之意義。較佳芳烷基為隨意地經L取代之苯甲基。

如本文中所用，“伸芳基”應理解為意指二價芳基，及“伸雜芳基”應理解為意指二價雜芳基，包括如上下文所給出之芳基及雜芳基的所有較佳意義。

較佳芳基及雜芳基為苯基(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、茀和噁唑，彼等全部皆可未經取代、經如上文所定義之L單取代或多取代。非常佳的環係選自吡咯(較佳為N-吡咯)、呋喃、吡啶(較佳為2-吡啶或3-吡啶)、嘧啶、嗒阱、吡阱、三唑、四唑、吡唑、咪唑、異噁唑、噁唑、噻二唑、異噁唑、噁唑、噁二唑、噻吩(較佳為2-噻吩)、硒吩(較佳為2-硒吩)、噻吩并[3,2-b]噻吩、噻吩并[2,3-b]噻吩、呋喃并[3,2-b]呋喃、呋喃并[2,3-b]呋喃、硒吩并[3,2-b]硒吩、硒吩并[2,3-b]硒吩、噻吩并[3,2-b]硒吩、呋喃并[1,2-b；4,5-b']二噻吩、苯并[2,1-b；3,4-b']二噻吩、喹啉、2-甲基喹啉、異喹啉、喹噁啉、喹唑啉、苯并三唑、苯并咪唑、苯并噻唑、苯并異噁唑、苯并異噁唑、苯并噁二唑、苯并噁唑、苯并噁二唑、4H-環戊[2,1-b；3,4-b']二噻吩、7H-3,4-二硫雜-7-矽雜-環戊[a]并環戊二烯(pentalene)，彼等全部皆可未經取代、經如上述所定義之L單取代或多取代。芳基及雜芳基的其他實例為彼等

選自下示基團者。

烷基或烷氧基(亦即其中末端 CH_2 基團經-O-置換)可為直鏈或支鏈基團。其較佳為直鏈，具有 2、3、4、5、6、7、8、12 或 16 個 C 原子，且因此較佳為例如乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、十二基或十六基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基、十二烷氧基或十六烷氧基，此外為甲基、壬基、癸基、十一基、十三基、十四基、十五基、壬氧基、癸氧基、十一烷氧基、十三烷氧基或十四烷氧基。

烯基(亦即，其中一或多個 CH_2 基團經- $\text{CH}=\text{CH}$ -置換)可為直鏈或支鏈基團。其較佳為直鏈基團，具有 2 至 10 個 C 原子，且因此較佳為乙烯基；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-、8-或壬-8-烯基；癸-1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-或癸-9-烯基。

尤佳烯基為 $\text{C}_2\text{-C}_7\text{-1E-}$ 烯基、 $\text{C}_4\text{-C}_7\text{-3E-}$ 烯基、 $\text{C}_5\text{-C}_7\text{-4-}$ 烯基、 $\text{C}_6\text{-C}_7\text{-5-}$ 烯基和 $\text{C}_7\text{-6-}$ 烯基，特別是 $\text{C}_2\text{-C}_7\text{-1E-}$ 烯基、 $\text{C}_4\text{-C}_7\text{-3E-}$ 烯基和 $\text{C}_5\text{-C}_7\text{-4-}$ 烯基。特佳烯基之實例為乙烯基、1E-丙烯基、1E-丁烯基、1E-戊烯基、1E-己烯基、1E-庚烯基、3-丁烯基、3E-戊烯基、3E-己烯基、3E-庚烯基、4-戊烯基、4Z-己烯基、4E-己烯基、4Z-庚烯基、5-己烯基、6-庚烯基等等。具有最多至 5 個 C 原子之基團通常

為較佳。

氧雜烷基(oxaalkyl)，亦即，其中一個 CH_2 基團經-O-置換，例如，較佳為直鏈 2-氧雜丙基(=甲氧基甲基)、2-氧雜丁基(=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 CH_2 基團經-O-置換且一個 CH_2 基團經-C(O)-置換之烷基中，此等基團較佳為相鄰的。因此，此等基團一起形成碳酸基-C(O)-O-或氧化碳基-O-C(O)-。較佳地此基團為直鏈且具有 2 至 6 個 C 原子。因此較佳為乙醯氧基、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、甲氧碳酸基、乙氧碳酸基、丙氧碳酸基、丁氧碳酸基、戊氧碳酸基、甲氧碳酸基甲基、乙氧碳酸基甲基、丙氧碳酸基甲基、丁氧碳酸基甲基、2-(甲氧碳酸基)乙基、2-(乙氧碳酸基)乙基、2-(丙氧碳酸基)乙基、3-(甲氧碳酸基)丙基、3-(乙氧碳酸基)丙基、4-(甲氧碳酸基)-丁基。

其中二或多個 CH_2 基團經-O-及 / 或 -C(O)O-置換之烷基可為直鏈或支鏈。其較佳為直鏈且具有 3 至 12 個 C 原子。因此較佳為雙-羧基-甲基、2,2-雙-羧基-乙基、3,3-雙

- 羣基 - 丙基、4,4-雙 - 羣基 - 丁基、5,5-雙 - 羣基 - 戊基、6,6-雙 - 羣基 - 己基、7,7-雙 - 羣基 - 庚基、8,8-雙 - 羣基 - 辛基、9,9-雙 - 羣基 - 王基、10,10-雙 - 羣基 - 癸基、雙 - (甲氧羣基) - 甲基、2,2-雙 - (甲氧羣基) - 乙基、3,3-雙 - (甲氧羣基) - 丙基、4,4-雙 - (甲氧羣基) - 丁基、5,5-雙 - (甲氧羣基) - 戊基、6,6-雙 - (甲氧羣基) - 己基、7,7-雙 - (甲氧羣基) - 庚基、8,8-雙 - (甲氧羣基) - 辛基、雙 - (乙氧羣基) - 甲基、2,2-雙 - (乙氧羣基) - 乙基、3,3-雙 - (乙氧羣基) - 丙基、4,4-雙 - (乙氧羣基) - 丁基、5,5-雙 - (乙氧羣基) - 己基。

烷硫基，亦即，其中一個 CH_2 基團經 -S- 置換，較佳為直鏈甲硫基 ($-\text{SCH}_3$)、1-乙硫基 ($-\text{SCH}_2\text{CH}_3$)、1-丙硫基 ($=-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)、1-(丁硫基)、1-(戊硫基)、1-(己硫基)、1-(庚硫基)、1-(辛硫基)、1-(壬硫基)、1-(癸硫基)、1-(十一烷硫基)或 1-(十二烷硫基)，其中較佳地，與 sp^2 混成之乙烯基碳原子相鄰之 CH_2 基團經置換。

氟烷基為全氟烷基 $\text{C}_i\text{F}_{2i+1}$ ，其中 i 為 1 至 15 之整數，特別是 CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、 C_4F_9 、 C_5F_{11} 、 C_6F_{13} 、 C_7F_{15} 或 C_8F_{17} ，非常佳為 C_6F_{13} ，或部分氟化烷基，較佳具有 1 至 15 個 C 原子，特別是 1,1-二氟烷基，上述全部均為直鏈或支鏈。

較佳地“氟烷基”意指部分氟化(即，不是全氟化)烷基。

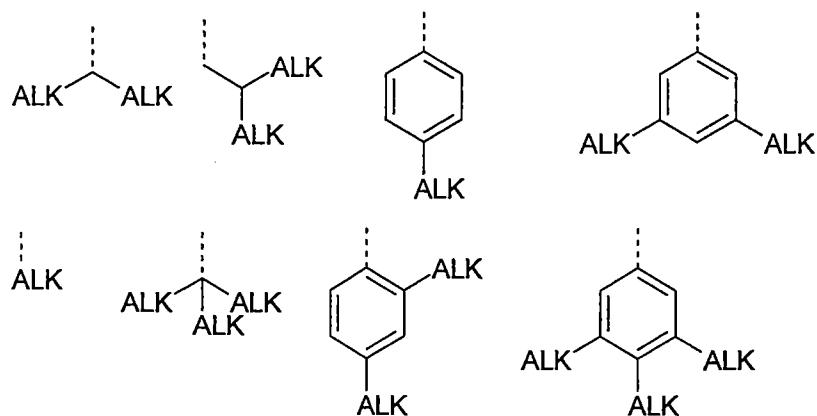
烷基、烷氧基、烯基、氧雜烷基、烷硫基、羣基及羣氧基可為非手性或手性基團。例如，特佳手性基團為 2-丁

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-丁基辛基、2-己基癸基、2-辛基十二基、2-丙基戊基，特別是2-甲基丁基、2-甲基丁氧基、2-甲基戊氧基、3-甲基-戊氧基、2-乙基-己氧基、2-丁基辛氧基、2-己基癸氧基、2-辛基十二烷氧基、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-羧基、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-戊醯基-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。非常佳為2-乙基己基、2-丁基辛基、2-己基癸基、2-辛基十二基、2-己基、2-辛基、2-辛氧基、1,1,1-三氟-2-己基、1,1,1-三氟-2-辛基和1,1,1-三氟-2-辛氧基。

較佳的非手性支鏈基團為異丙基、異丁基(=甲基丙基)、異戊基(=3-甲基丁基)、三級丁基、異丙氧基、2-甲基-丙氧基和3-甲基丁氧基。

在一較佳實施態樣中，烷基係彼此獨立地選自具有1至30個C原子之一級、二級或三級烷基或烷氧基，其中一或多個H原子係隨意地經F置換；或隨意地經烷基化

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列式所組成之群組：



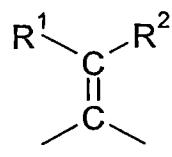
其中“ALK”表示具有 1 至 20 個 C 原子，較佳 1 至 12 個 C 原子，在三級基團之情況下，非常佳為 1 至 9 個 C 原子之隨意地經氟化之較佳為直鏈的烷基或烷氧基，且虛線表示與此等基團連接的環之連接。在此等基團中特佳為彼等其中所有 ALK 子基團均相同之基團。

如本文中所用，若芳(氧)基或雜芳(氧)基為“烷基化或烷氧基化”，此意指其經一或多個具有 1 至 20 個 C 原子且為直鏈或支鏈之烷基或烷氧基及其中一或多個 H 原子隨意地經 F 原子取代。

上下文中，Y¹ 和 Y² 彼此獨立地為 H、F、Cl 或 CN。

如本文中所用，-CO-、-C(=O)-和-C(O)-應理解為意指
羰基，亦即具有結構  之基團。

如本文中所用，C=CR¹R² 應理解為意指具有結構



之基團。

如本文中所用，“鹵素”包括 F、Cl、Br 或 I，較佳為 F、Cl 或 Br。表示環或鏈上之取代基的鹵素原子較佳為 F 或 Cl，非常佳為 F。表示單體中的反應性基團之鹵素原子較佳為 Cl、Br 或 I，非常佳為 Br 或 I。

詳細說明

本發明的化合物容易合成且呈現有利的性質。彼等顯示對裝置製造方法之良好加工性、在有機溶劑中的高溶解度，且尤其適合於使用溶液加工方法的大規模製造。

衍生自本發明的單體及電子供體單體之共聚物顯示低能帶隙、高電荷載子移動率、在 BHJ 太陽能電池中的高外部量子效率、當例如與富勒烯一起用於 p/n-型摻合物時之良好形態、高氧化穩定性、在電子裝置中的長壽命，且為用於有機電子 OE 裝置(尤其用於具有高功率轉換效率的 OPV 裝置)之有希望的材料。

本發明之化合物尤其適合作為用於製備適合用於 BHJ 光伏打裝置中的 p 型與 n 型半導體之摻合物的 p 型半導體物。

此外，本發明之化合物顯示下列有利的性質：

i) 藉由在 R¹ 和 R² 位置處包括助溶基團可將額外溶解度引入化合物中。

ii) 藉由與適當共單體之共聚合的電子能量

(HOMO/LUMO 能階)之額外微調可提供用於 OPV 應用之候選材料。

iii) BBT 單元具有平面結構，其能夠以固態進行強 $\pi-\pi$ 堆疊而導致於較高電荷載子移動率之形式的改良電荷傳輸性質。

iv) 各種 R^1 和 R^2 取代基併入 BBT 核心產生具有供電子性質之單體(如例如二烷基-BBT)或接受電子性質之單元(如例如二烷基酯-BBT)。

v) BBT 單元因此藉由改變助溶基團的性質可從供體單元改變為受體單元，例如從供電子基團如烷基或烷氧基改變為拉電子基團如酮或酯，從而允許核心使用於 OPV 或 OPD 聚合物中之更廣泛地應用性，

vi) 使用經供電子基團(如烷基或烷氧基)取代之 BBT 單元和拉電子基團(如酮或酯)取代之 BBT 單元二者，可從 BBT 單元產生供體-受體聚合物，隨意地具有間隔單元如噻吩、二噻吩或噻吩并噻吩以保持骨幹平坦，但沒有其他的供體或受體單元。該等聚合物預期具有高 V_{OC} 。

較佳為式 I 之單元中的 R^1 和 R^2 係與 H 不同。

較佳為式 I 之單元中的 R^1 和 R^2 係選自下列群組或其任何組合：

- 由下列組成之基團： R 、 $-OR$ 和 $-SR$ ，其中 R 為具有 1 至 20 個 C 原子的直鏈或支鏈烷基，其未經取代或經一或多個 F 原子取代，
- 由下列組成之基團： $-C(=O)-R$ 、 $-C(=O)-OR$ 、

- OC(=O)-R、-C(=O)-NHR 和 -C(=O)-NRRⁿ，其中 R 和 Rⁿ 彼此獨立地為具有 1 至 20 個 C 原子之隨意地經氟化的直鏈或支鏈烷基，
- 由下列組成之基團：芳基、芳氧基、雜芳基和雜芳氧基，彼等各自具有 4 至 20 個環原子及隨意地含有稠環且未經取代或經一或多個如式 I 中定義的基團 L 取代。

非常佳地式 I 之單元中的 R¹ 和 R² 表示 R 或 -C(=O)-OR，其中 R 為具有 1 至 20 個 C 原子之隨意地經氟化的直鏈或支鏈烷基。

若 R¹ 或 R² 表示芳基(氧基)或雜芳基(氧基)，則較佳係選自苯基、吡咯、呋喃、吡啶、噻唑、噻吩、噻吩并[3,2-b]噻吩或噻吩并[2,3-b]噻吩，彼等各自未經取代或經 F 或各自具有從 1 至 20 個 C 原子且隨意地經氟化的烷基、烷氧基或烷硫基取代。

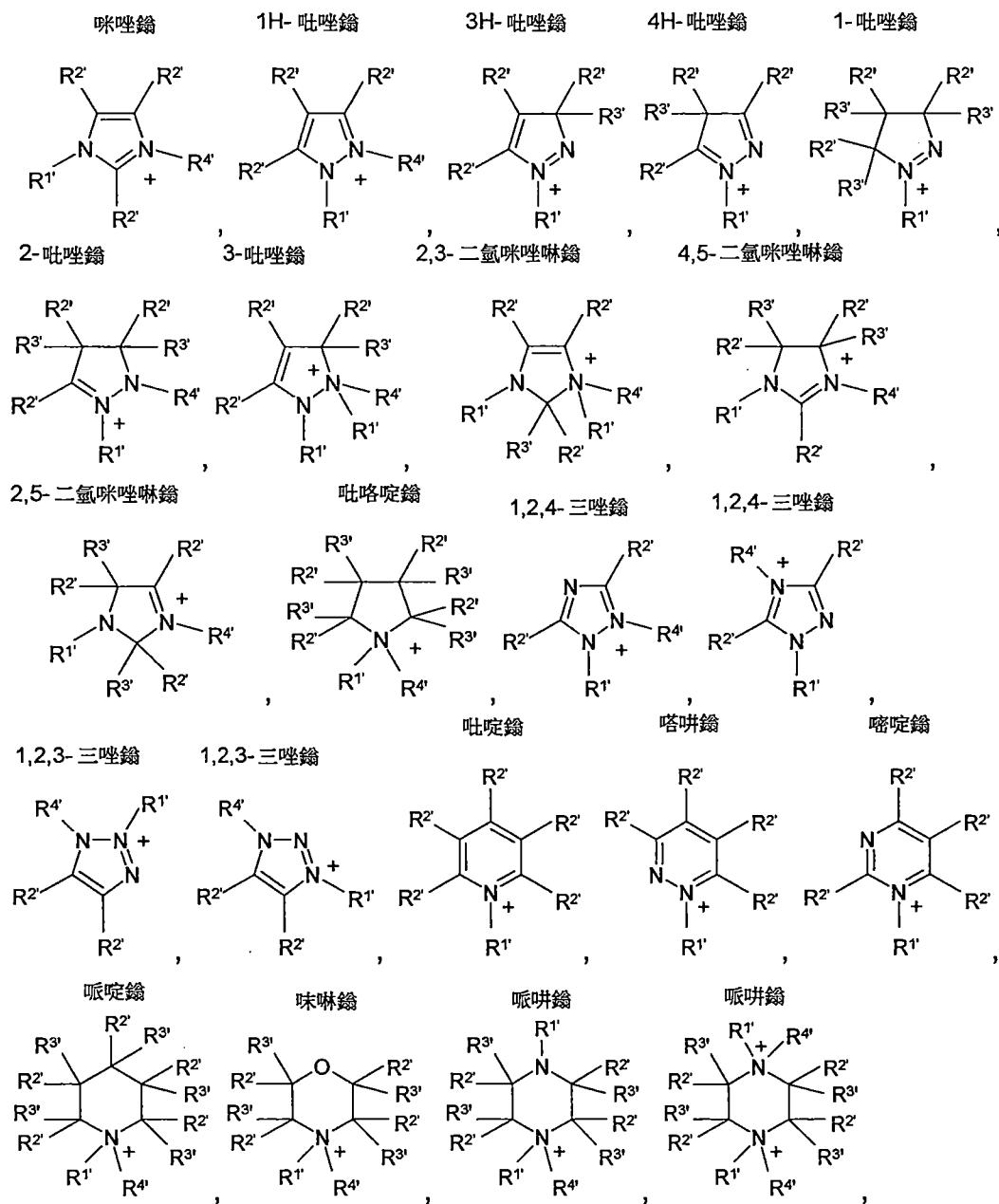
在本發明之另一較佳實施態樣中，R¹ 及/或 R² 表示具有 1 至 20 個 C 原子的直鏈、支鏈或環狀烷基，其中一或多個 CH₂ 或 CH₃ 基團係經陽離子或陰離子基團取代。

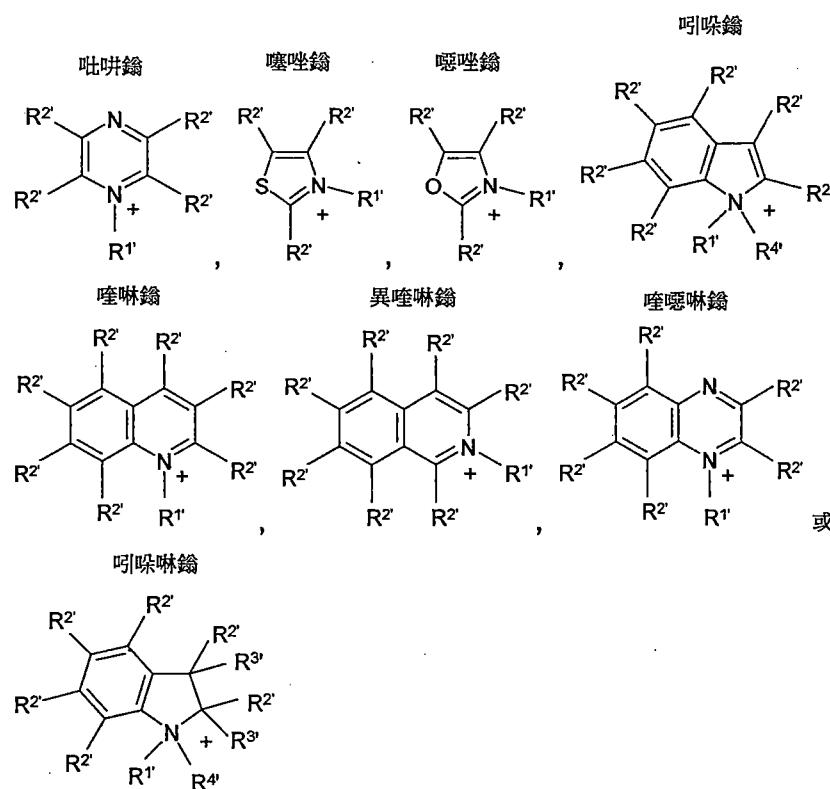
陽離子基團較佳係選自由下列所組成之群組：鎓、銻、銭、銨、脲鎓、硫脲鎓、胍鎓或雜環陽離子諸如咪唑鎓、吡啶鎓、吡咯啶鎓、三唑鎓、味啉鎓或哌啶鎓陽離子。

較佳陽離子基團係選自由下列所組成之群組：四烷基銨、四烷基鎓、N-烷基吡啶鎓、N,N-二烷基吡咯啶鎓、1,3-二烷基咪唑鎓，其中“烷基”較佳地表示具有 1 至 12 個

C 原子的直鏈或支鏈烷基。

其他較佳陽離子基團係選自由下列式所組成之群組：





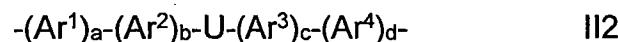
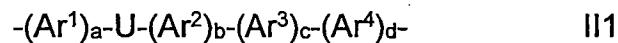
其中 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 和 $R^{4'}$ 彼此獨立地表示 H、具 1 至 12 個碳原子之直鏈或支鏈烷基、或非芳族碳環或雜環基或芳基或雜芳基，上述基團各自具有 3 至 20 個，較佳地 5 至 15 個環原子，為單或多環，且隨意地經一或多個相同或不同之如上所定義的取代基 L 取代，或表示分別至個別團基 R^{1-4} 的鍵聯。

在上述式之上述陽離子基團中，基團 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 和 $R^{4'}$ 中之任一者(若彼等置換 CH_3 基)可表示至 R^1 的鍵聯或者二個相鄰基團 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 或 $R^{4'}$ (若彼等置換 CH_2 基)可表示至基團 R^{1-4} 的鍵聯。

陰離子基團較佳係選自由下列所組成之群組：硼酸根、醯亞胺、磷酸根、礦酸根、硫酸根、琥珀酸根、環烷酸根或羧酸根，非常佳地選自磷酸根、礦酸根或羧酸根。

根據本發明之化合物包括小分子、單體、寡聚物和聚合物。

本發明之一較佳實施態樣關於一種共軛聚合物，其包含一或多種式 II1 或 II2 之重複單元，和隨意地一或多種式 II3 之重複單元，較佳由彼等所組成：



其中各個基團彼此獨立地且在每次出現時相同或不同地具有下列意義

U 如上下文所定義的式 I 之單元，

Ar^{1-4} 具有 5 至 20 個環原子之伸芳基或伸雜芳基，為單環或多環，隨意地不含稠環，未經取代或經一或多個相同或不同的基團 L 取代，且與式 I 不同，

a、b、c、d 0 或 1，其中在式 II3 中， $a+b+c+d \geq 1$ 。

較佳地共軛聚合物包含一或多種式 II1 或 II2 之重複單元，其中 $a+b+c+d \geq 1$ 。

進一步較佳地共軛聚合物包含一或多種式 II1 之重複單元，其中 $b=1$ 和 $a=c=d=0$ 和一或多種式 II3 之重複單元，其中 $a=b=1$ 和 $c=d=0$ 。

進一步較佳地共軛聚合物包含二或多種不同的式 II1 之重複單元，其中 $b=1$ 和 $a=c=d=0$ 。

進一步較佳地 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 和 Ar^4 中之至少一者為如式 III 中所定義且具有電子供體性質之伸芳基或伸雜芳基。

較佳地 L 表示 F 或係選自下列群組

- 由下列組成之基團：R、-OR 和-SR，其中 R 為具有 1 至 20 個 C 原子的直鏈或支鏈烷基，其未經取代或經一或多個 F 原子取代，
- 由下列組成之基團： $-\text{C}(=\text{O})\text{-R}$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{-OR}$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{-R}$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{-NHR}$ 和 $-\text{C}(=\text{O})\text{-NRR}^n$ ，其中 R 和 R^n 彼此獨立地為具有 1 至 20 個 C 原子之隨意地經氟化的直鏈或支鏈烷基，

進一步較佳地根據本發明之共軛聚合物係選自式 III：



其中

A 為如上下文所定義的式 I、II1 或 II2 之單元，
 B 為如上下文所定義的式 I、II1、II2 或 II3 之單元，

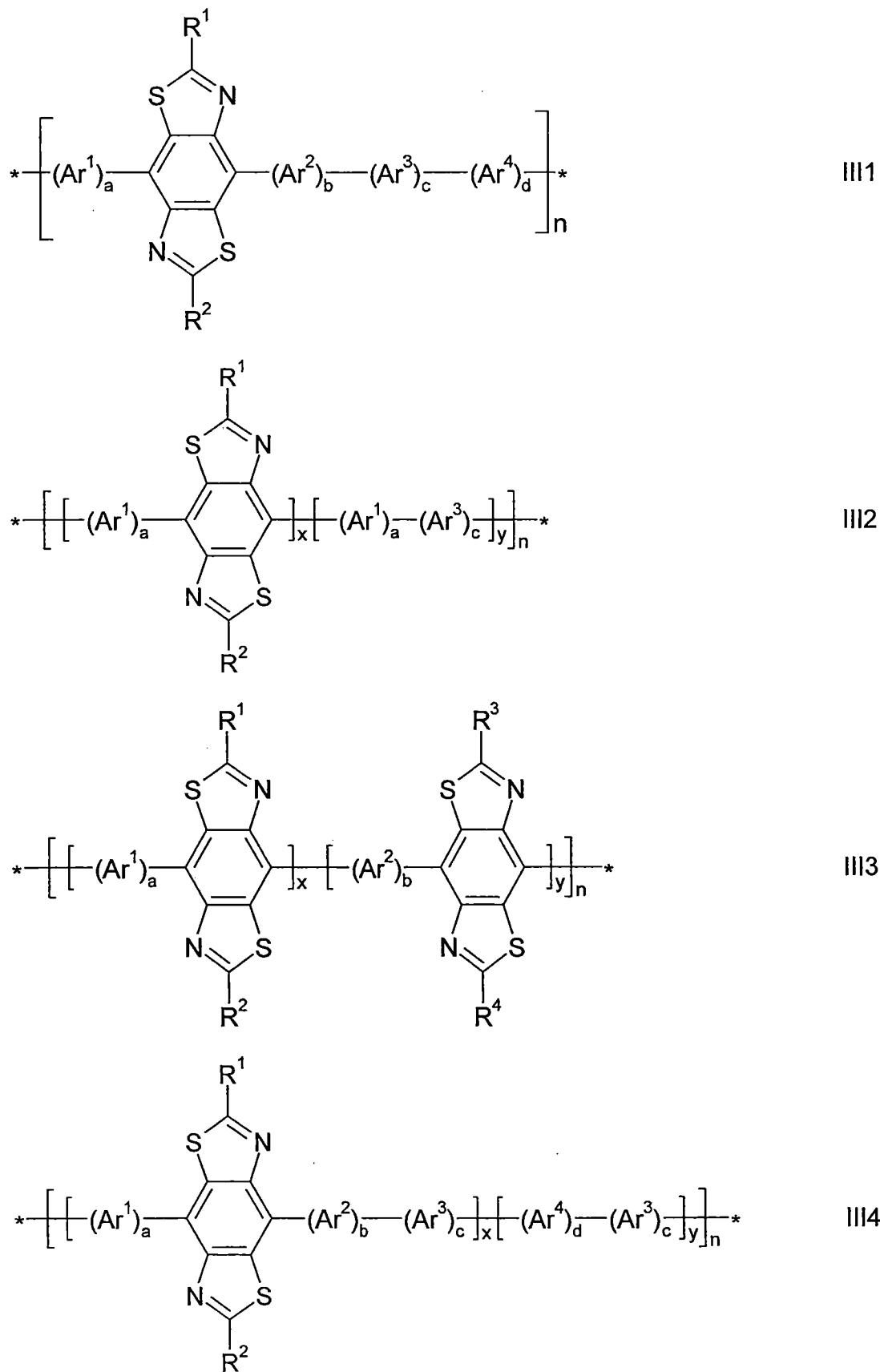
x 為 > 0 且 ≤ 1 ，

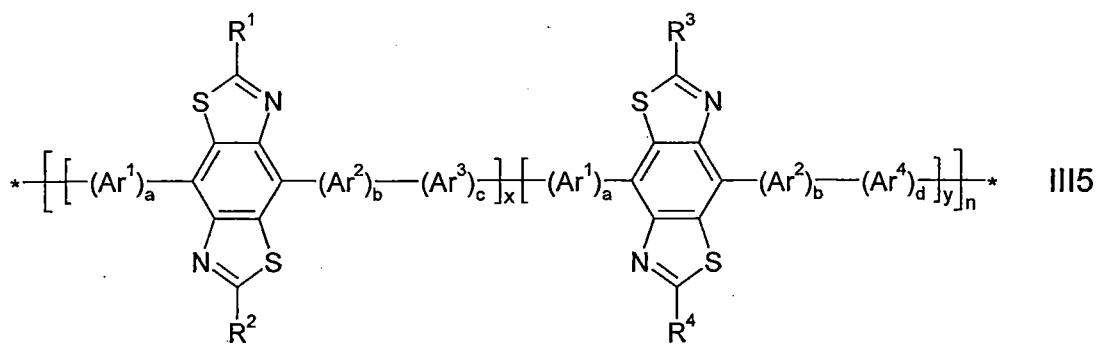
y 為 ≥ 0 且 < 1 ，

$x+y$ 為 1，及

n 為 ≥ 5 之整數。

式 III 之較佳聚合物係選自下列式：





其中

R^1 和 R^2 具有式 I 的意義或上下文所給出的較佳意義之一，

R^3 和 R^4 具有 R^1 的意義之一或其上下文所給出的較佳意義，

Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 、 a 、 b 、 c 和 d 具有式 III1 的意義或上下文所給出的較佳意義之一，

x 、 y 和 n 具有式 III 的意義或上下文所給出的較佳意義之一，及

較佳地 Ar^3 係選自具有電子供體性質的如上下文所述之伸芳基或伸雜芳基單元，及

較佳地 R^1 和 R^2 的意義之至少一者與 R^3 和 R^4 的意義之至少一者不同。

在式 III 和 III1-III5 之聚合物中， x 和 y 分別表示重複單元 A 和 B 之莫耳分率，且 n 表示聚合度或重複單元 A 和 B 之總數。就當 $x>0$ 且 $y=0$ 時之情形而言，此等式包括 A 和 B 之嵌段共聚物、隨機或統計共聚物及交替共聚物以及 A 之均聚物。

在式 III 和 III1-III5 之聚合物中，x 較佳為從 0.1 至 0.9，非常佳為從 0.3 至 0.7。

在式 III 和 III1-III5 之聚合物中，y 較佳為從 0.1 至 0.9，非常佳為從 0.3 至 0.7。

在根據本發明之聚合物中，重複單元之總數 n 較佳為從 2 至 10,000。重複單元之總數 n 較佳為 ≥ 5 ，非常佳為 ≥ 10 ，最佳為 ≥ 50 ，和較佳為 ≤ 500 ，非常佳為 $\leq 1,000$ ，最佳為 $\leq 2,000$ ，包括上述 n 上限和下限之任何組合。

本發明之聚合物包括均聚物和共聚物，如統計或隨機共聚物，交替共聚物或嵌段共聚物、以及其組合。

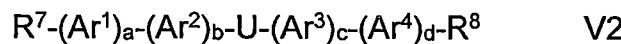
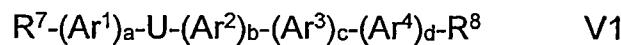
進一步較佳地共軛聚合物係選自式 IV



其中“鏈”表示選自式 III 和 III1-III5 之聚合物鏈，及 R⁵ 和 R⁶ 彼此獨立地具有如上述所定義之 L 的意義之一，或彼此獨立地表示 H、F、Br、Cl、I、-CH₂Cl、-CHO、-CR'=CR''₂、-SiR'R''R'''、-SiR'X'X''、-SiR'R''X'、-SnR'R''R'''、-BR'R''、-B(OR')(OR'')、-B(OH)₂、-O-SO₂-R'、-C≡CH、-C≡C-SiR'₃、-ZnX' 或封端基，X' 和 X'' 表示鹵素，R'、R'' 和 R''' 彼此獨立地具有式 I 中所給出之 R⁰ 的意義之一，及較佳表示具有 1 至 12 個 C 原子之烷基，且 R'、R'' 和 R''' 中之二者亦可與彼等連接之個別雜原子一起形成具有 2 至 20 個 C 原子的環矽基(cyclosilyl)、環錫烷基(cyclotannyl)、環硼烷(cycloborane)或環硼酸酯(cycloboronate)基團。

較佳封端基 R^5 和 R^6 為 H、 C_{1-20} 烷基、或隨意地經取代之 C_{6-12} 芳基或 C_{2-10} 雜芳基，非常佳為 H 或苯基。

本發明之另一較佳實施態樣關於式 V1 或 V2 之單體



其中 U、 Ar^{1-4} 、a、b、c 和 d 具有式 III1 的意義，或如上下文所述的較佳意義之一，及 R^7 和 R^8 彼此獨立地選自由下列所組成之群組：H(其較佳為活化 C-H 鍵)、Cl、Br、I、O-甲苯磺酸根、O-三氟甲磺酸根、O-甲磺酸根、O-全氟丁磺酸根、-SiMe₂F、-SiMeF₂、-O-SO₂Z¹、-B(OZ²)₂、-CZ³=C(Z³)₂、-C≡CH、-C≡CSI(Z¹)₃、-ZnX⁰ 和 -Sn(Z⁴)₃，其中 X⁰ 為鹵素，Z¹⁻⁴ 係選自由下列所組成之群組：烷基和芳基，較佳為 C_{1-10} 烷基和 C_{6-12} 芳基，各自隨意地經取代，及兩個基團 Z² 也可與 B- 和 O- 原子一起形成具有 2 至 20 個 C 原子的環硼酸酯基團，且其中 R⁷ 和 R⁸ 中之至少一者與 H 不同，及較佳地 R¹ 和 R² 二者係與 H 不同，

其先決條件為 $a+b+c+d \geq 1$ 或 R^7 及 / 或 R^8 與 Br 不同，較佳係與鹵素不同。

非常佳的是式 V1 和 V2 和彼等的子式的單體，其中 $a+b+c+d \geq 1$ 。

進一步較佳的是式 V1 和其子式之單體，其中 $a+b+c+d=0$ 。

進一步較佳的是式 V1 和 V2 和彼等的子式之單體，其中 R⁷ 和 R⁸ 係選自 -B(OZ²)₂ 和 Sn(Z⁴)₃。

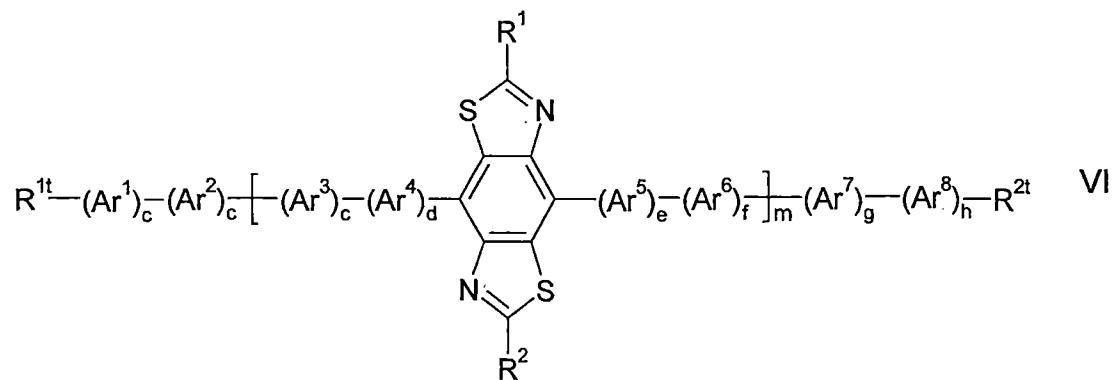
進一步較佳的是選自下列式之單體



其中 U、Ar¹、Ar²、R⁷ 和 R⁸ 係如式 V1 中所定義。

非常佳的是式 V1 和 V2 和彼等的子式之單體，其中 R⁷ 和 R⁸ 係選自 Br、B(OZ²)₂ 和 Sn(Z⁴)₃。

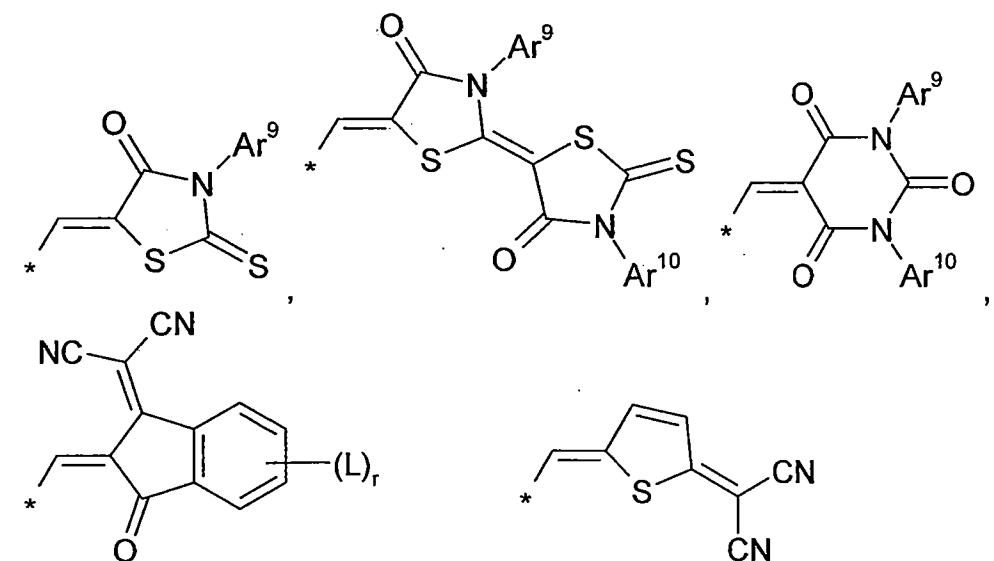
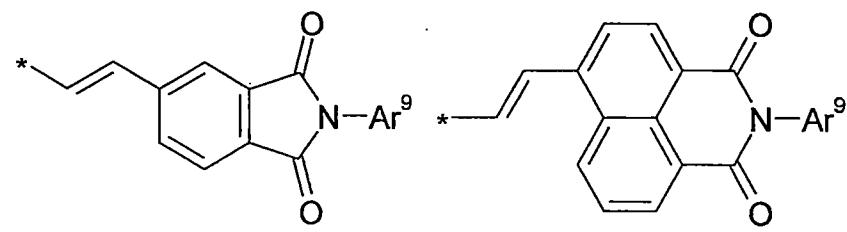
本發明之另一較佳實施態樣關於式 VI 之小分子或寡聚物



其中各個基團彼此獨立地且在每次出現時相同或不同地具有下列意義

Ar¹⁻⁸ 紿予式 II1 中之 Ar¹ 的意義中之一者或上下文所給出的其較佳意義中之一者，或如上下文所定義的式 I 之單元，或 -CY¹=CY²-，

Y^1 、 Y^2 H、F、Cl 或 CN，
 R^{1t} 、 $2t$ H、F、Cl、Br、-CN、-CF₃、R*、-CF₂-R*、
 -O-R*、-S-R*、-SO₂-R*、-SO₃-R*、
 -C(=O)-R*、-C(=S)-R*、-C(=O)-CF₂-R*、
 -C(=O)-OR*、-C(=S)-OR*、-O-C(=O)-R*、
 -O-C(=S)-R*、-C(=O)-SR*、-S-C(=O)-R*、
 -C(=O)NR*R**、-NR*-C(=O)-R*、-NHR*、
 -NR*R**、-CR*=CR*R**、-C≡C-R*、
 -C≡C-SiR*R***R***、-SiR*R***R***、
 -CH=C(CN)-C(=O)-OR*、-CH=C(CO-OR*)₂、
 -CH=C(CO-NR*R**)₂、-CH=C(CN)(Ar⁹)、



Ar⁹、¹⁰ 芳基或雜芳基，各自具有從 4 到 30 個環原

子，隨意地含有稠環且未經取代或經一或多個如式 I 中定義的基團 L 取代，

R^* 、 R^{**} 、 R^{***} 具有 1 至 20 個 C 原子的直鏈、支鏈或環狀烷基，其係未經取代，經一或多個 F 或 Cl 原子或 CN 基取代，或全氟化，及其中一或多個 C 原子隨意地經 -O-、-S-、-C(O)-、-C(S)-、-SiR⁰R⁰⁰-、-NR⁰R⁰⁰-、-CHR⁰=CR⁰⁰-或-C≡C-置換而使得 O-及/或 S- 原子彼此不直接連接，

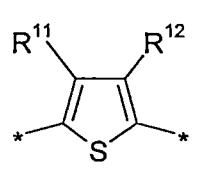
R^0 、 R^{00} H 或具有 1 至 20 個 C 原子(較佳為 1 至 12 C 原子)之隨意地經氟化的直鏈或支鏈烷基，

a-h 0 或 1，較佳其中 a-h 中之至少一者為 1，

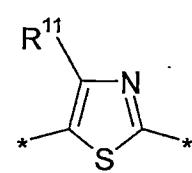
m 1、2 或 3，

其先決條件為 $m > 1$ 及/或 $a+b+c+d+e+f+g+h \geq 3$ 及/或存在於化合物中的 Ar^{1-8} 中之至少一者係與伸乙二氧基噻吩(式 D18)不同。

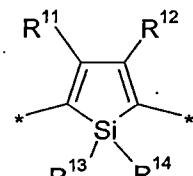
尤佳的是式 II1、II2、III、III1-III5、IV、V1，V2、V1a-V1d、VI 和彼等的子式之重複單元、單體、寡聚物、聚合物和小分子，其中 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 和 Ar^4 中之一或多者表示選自由下列式所組成群組之伸芳基或伸雜芳基，較佳地具有電子供體性質，



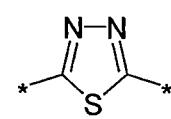
(D1)



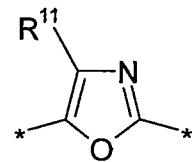
(D2)



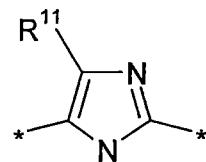
(D3)



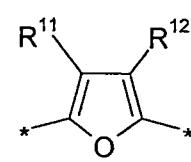
(D4)



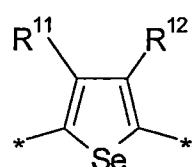
(D5)



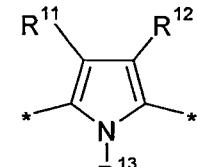
(D6)



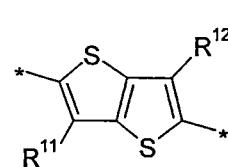
(D7)



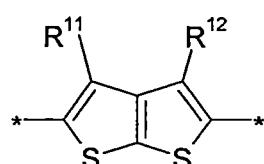
(D8)



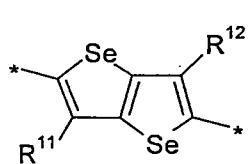
(D9)



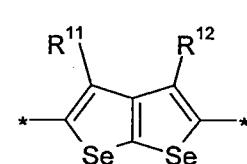
(D10)



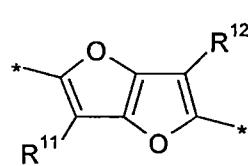
(D11)



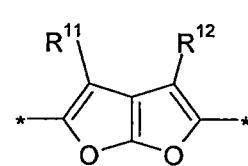
(D12)



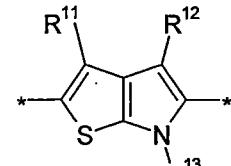
(D13)



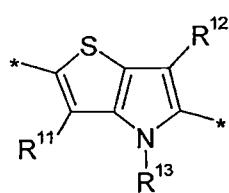
(D14)



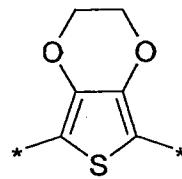
(D15)



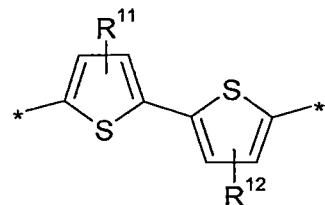
(D16)



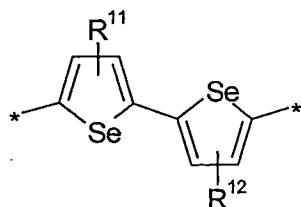
(D17)



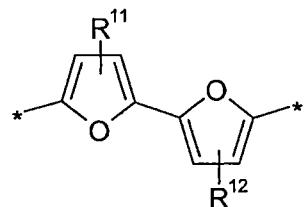
(D18)



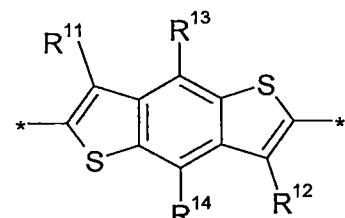
(D19)



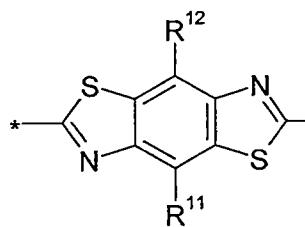
(D20)



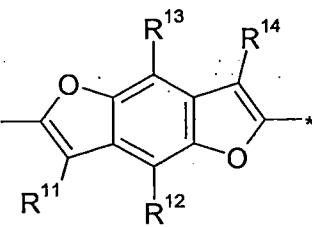
(D21)



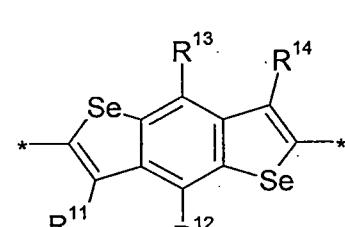
(D22)



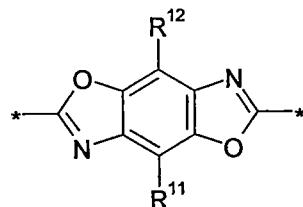
(D23)



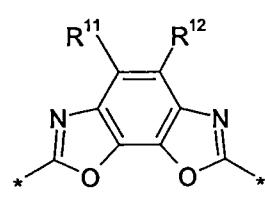
(D24)



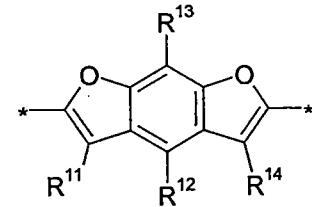
(D25)



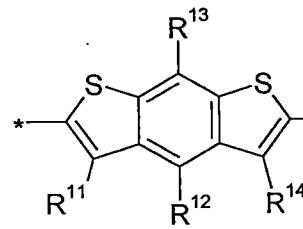
(D26)



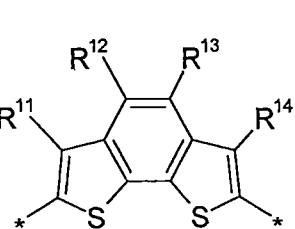
(D27)



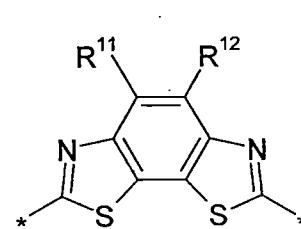
(D28)



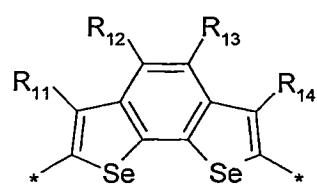
(D29)



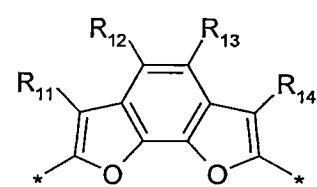
(D30)



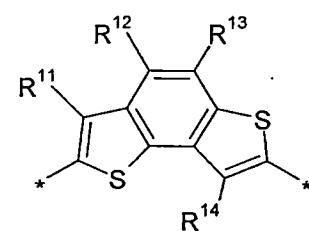
(D31)



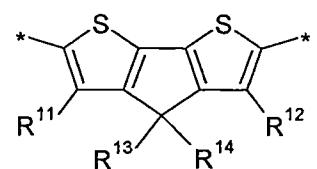
(D32)



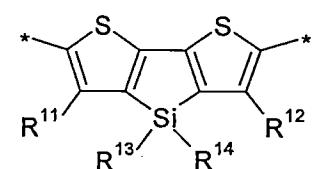
(D33)



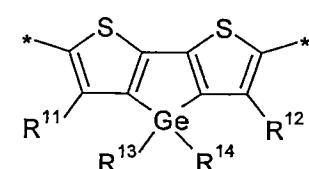
(D34)



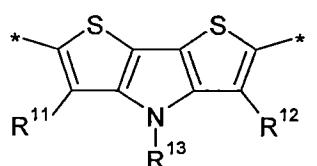
(D35)



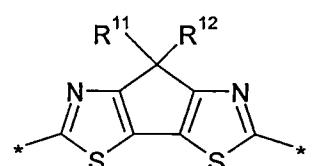
(D36)



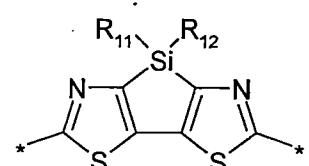
(D37)



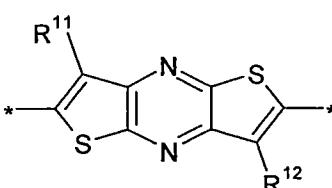
(D38)



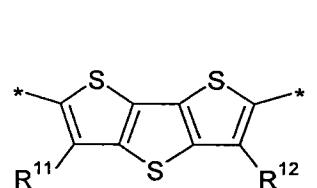
(D39)



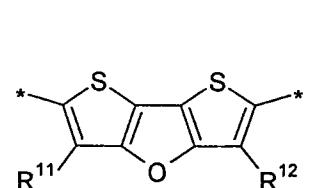
(D40)



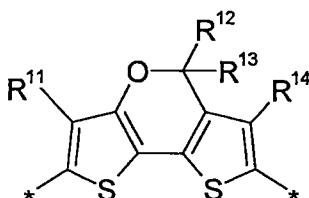
(D41)



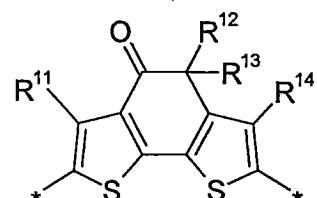
(D42)



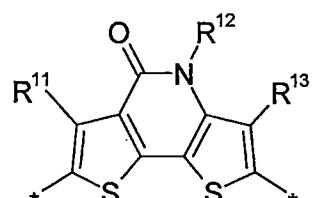
(D43)



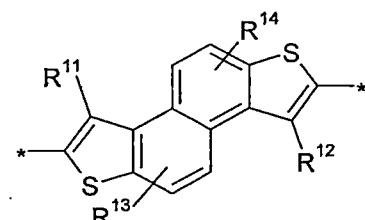
(D44)



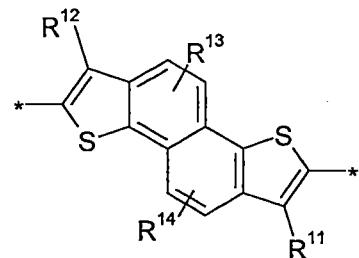
(D45)



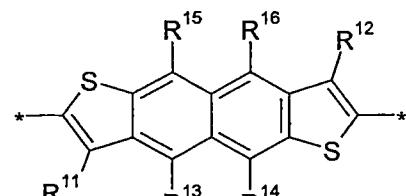
(D46)



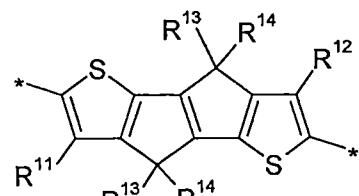
(D47)



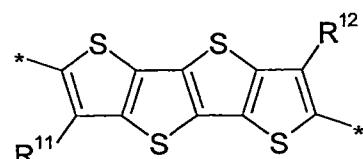
(D48)



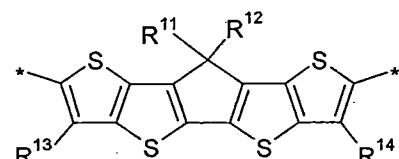
(D49)



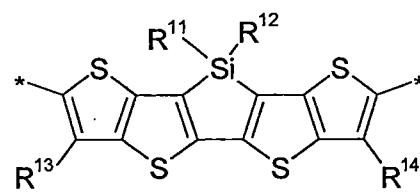
(D50)



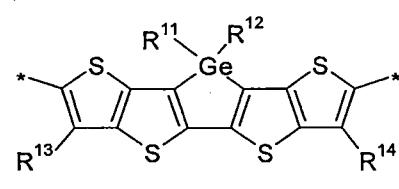
(D51)



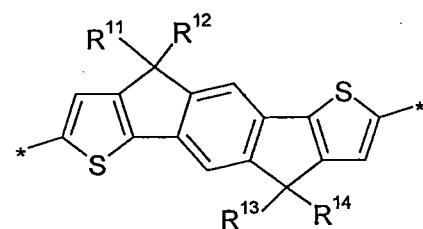
(D52)



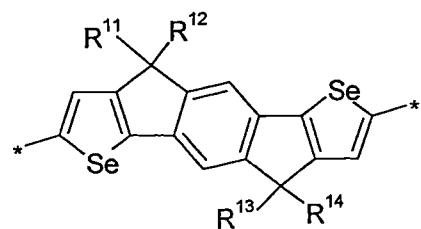
(D53)



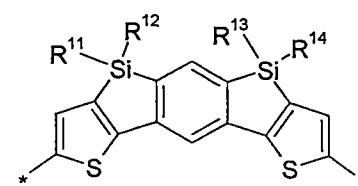
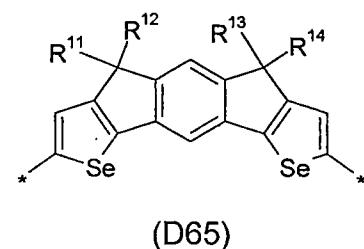
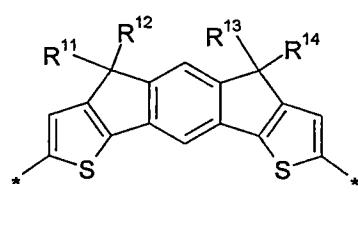
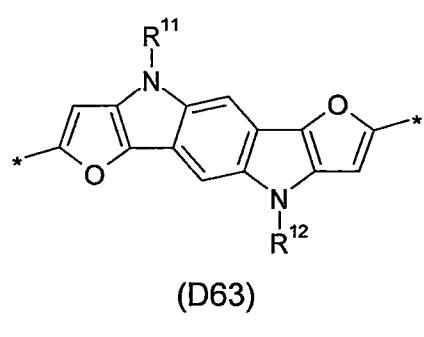
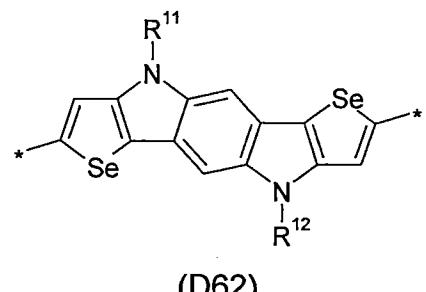
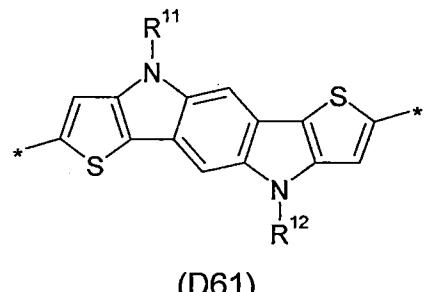
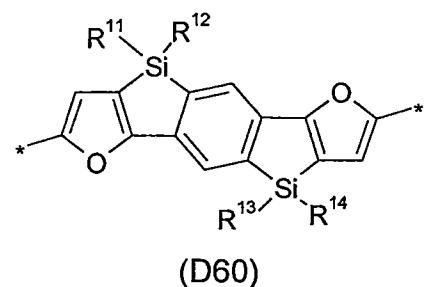
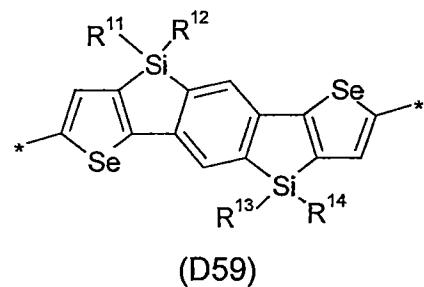
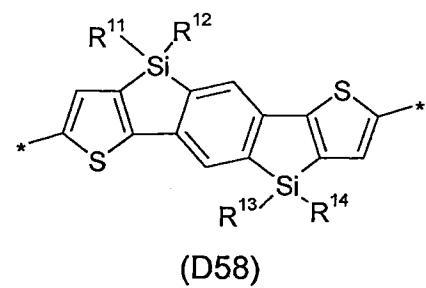
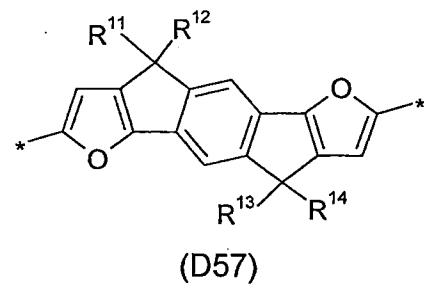
(D54)

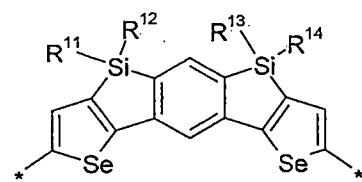


(D55)

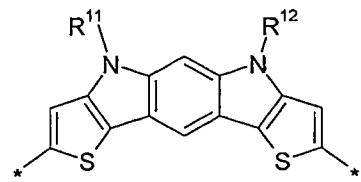


(D56)

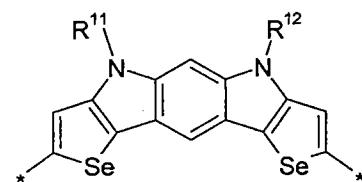




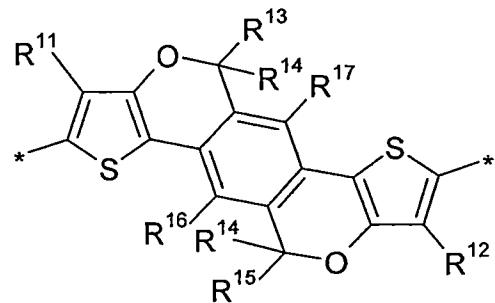
(D67)



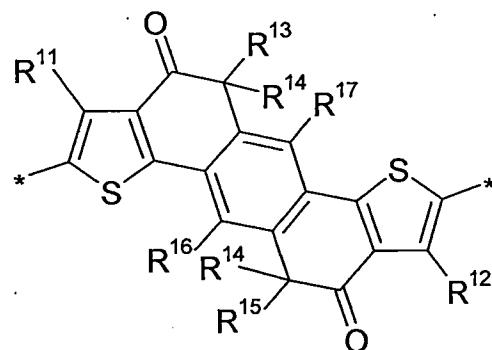
(D68)



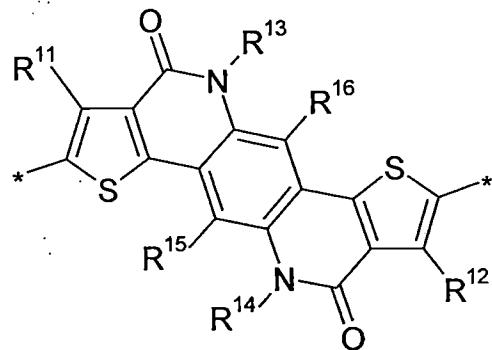
(D69)



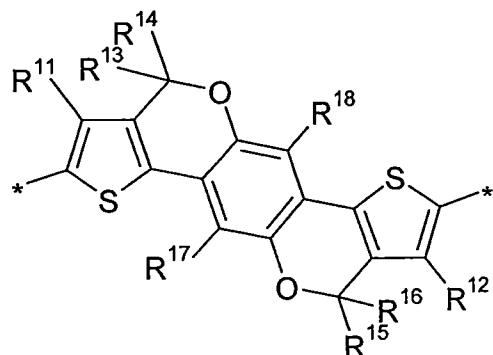
(D70)



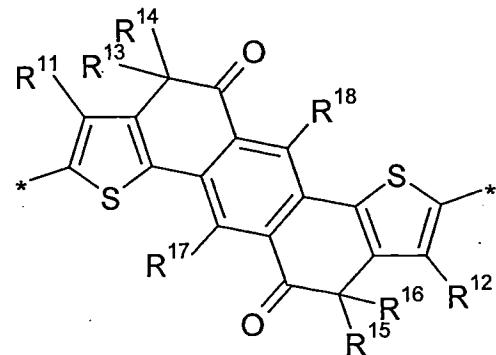
(D71)



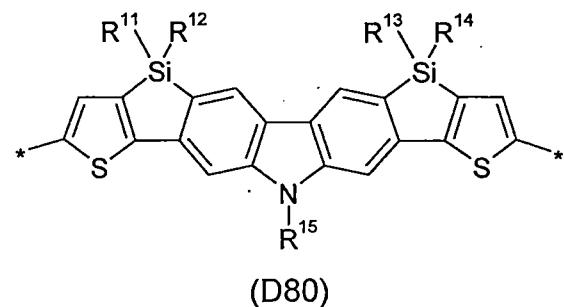
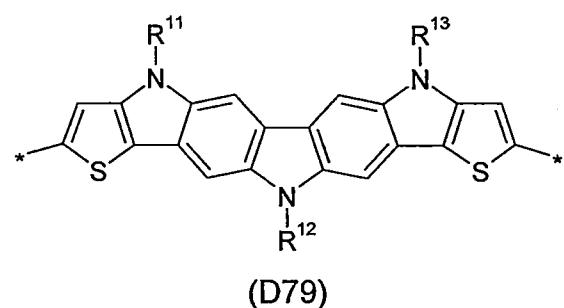
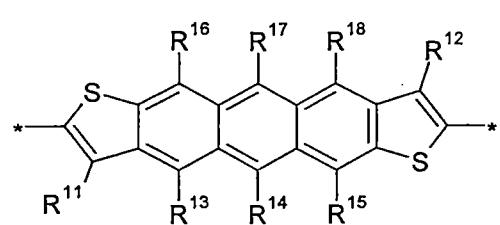
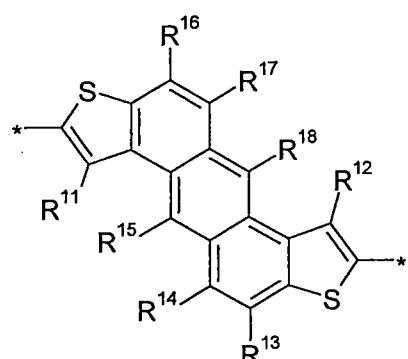
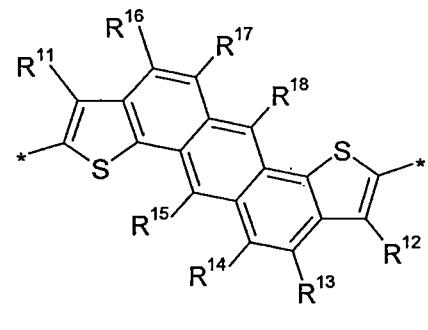
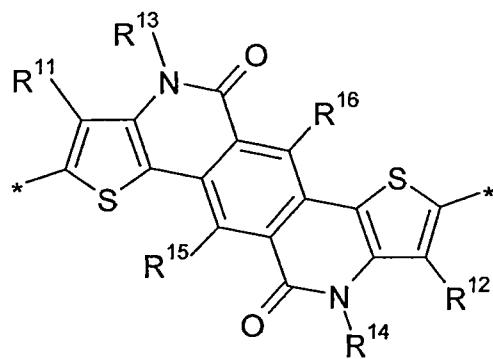
(D72)

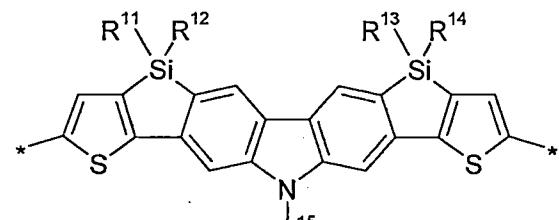


(D73)

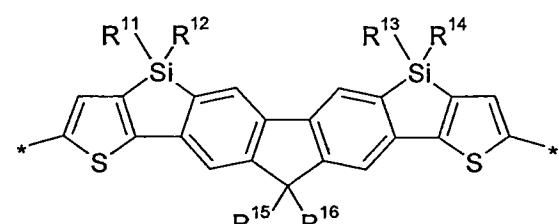


(D74)

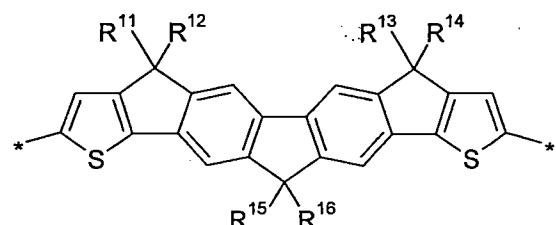




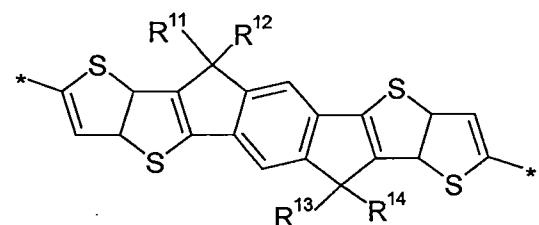
(D81)



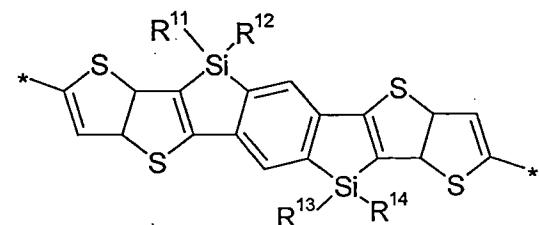
(D82)



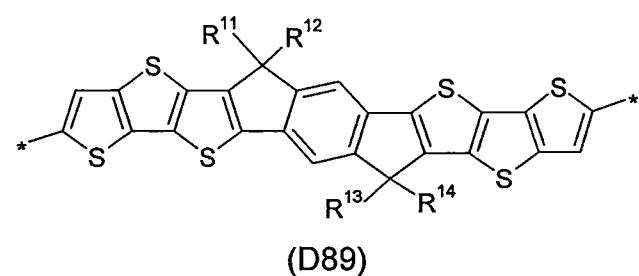
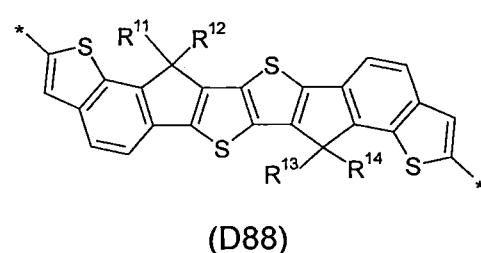
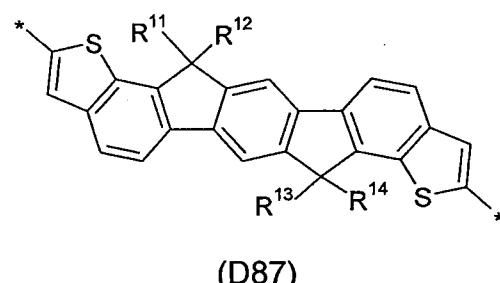
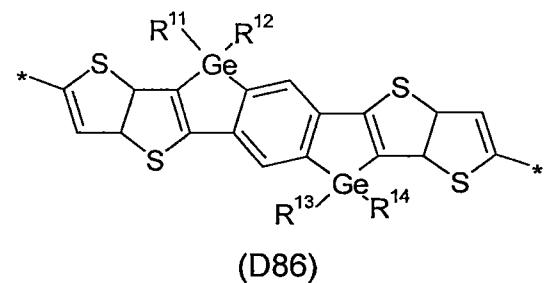
(D83)

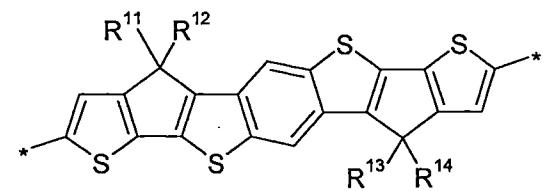


(D84)

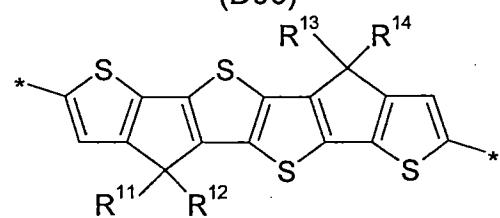


(D85)

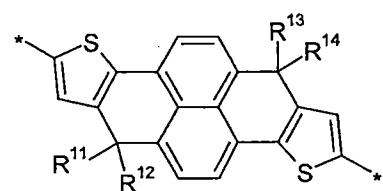




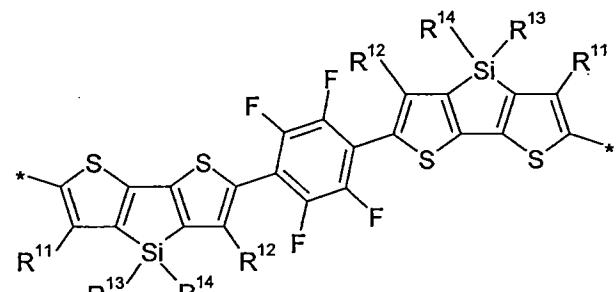
(D90)



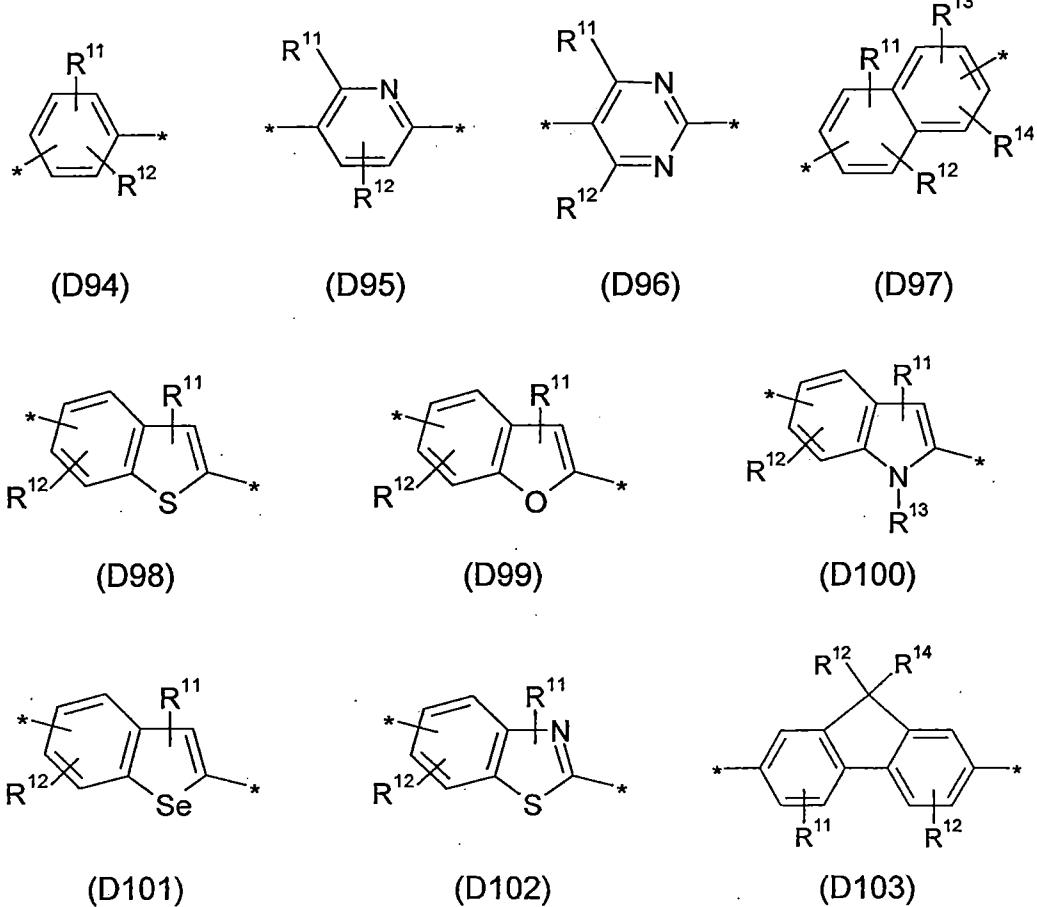
(D91)

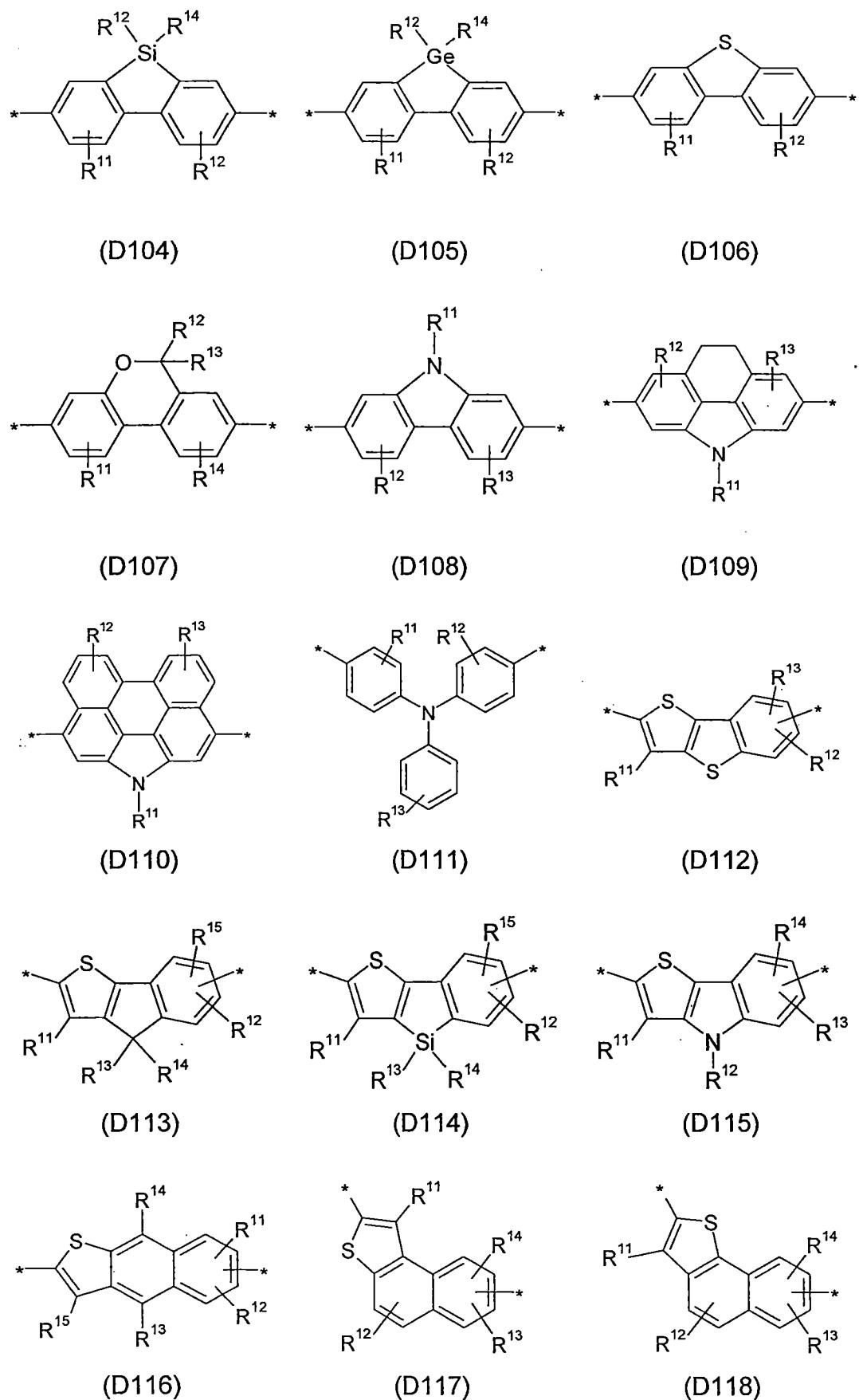


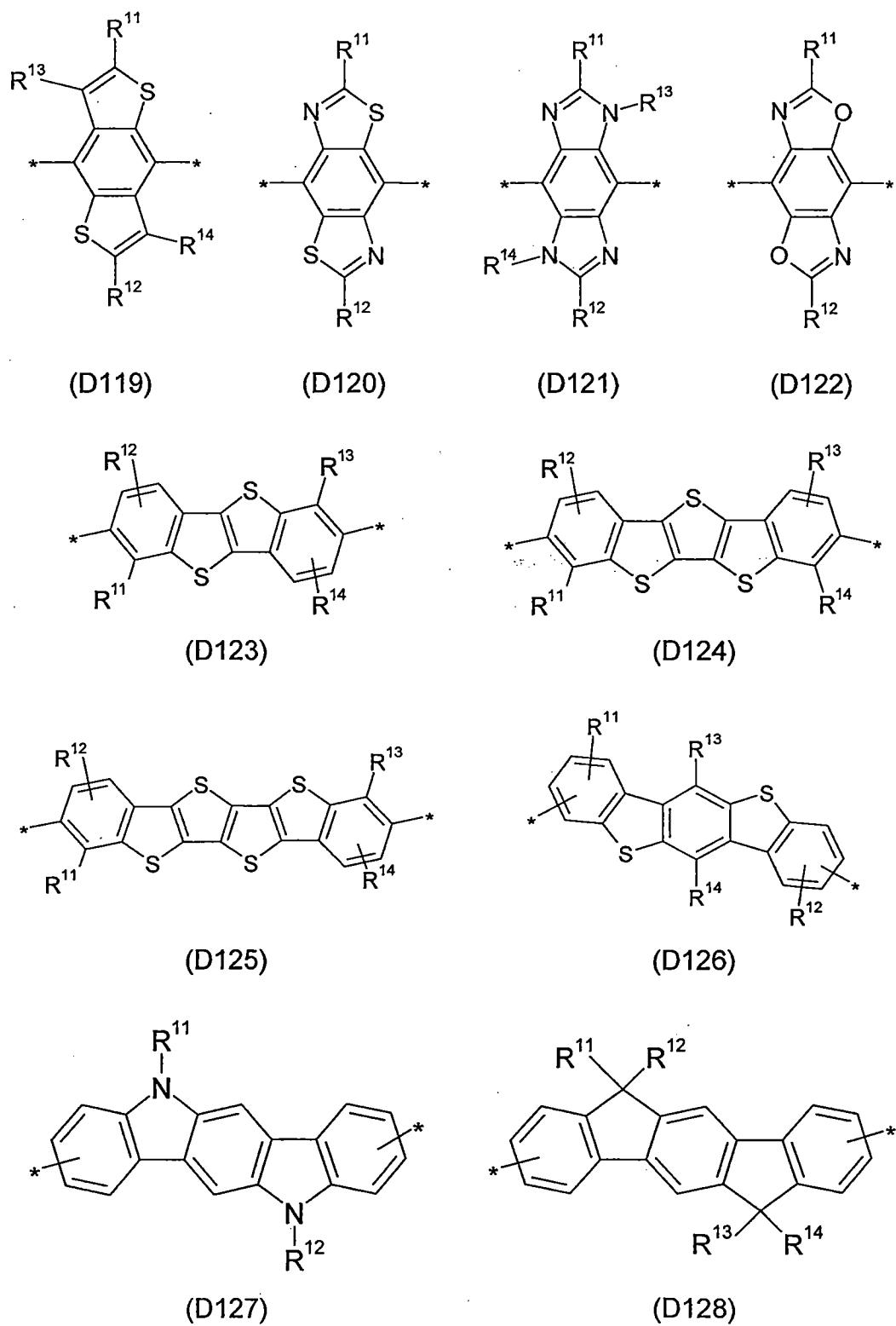
(D92)

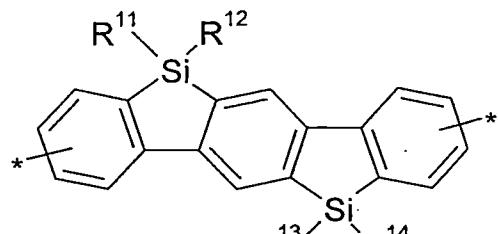


(D93)

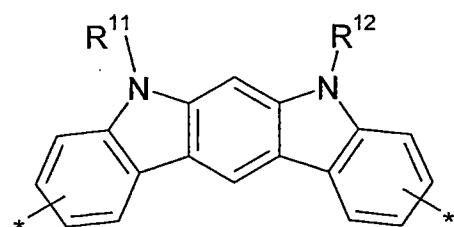




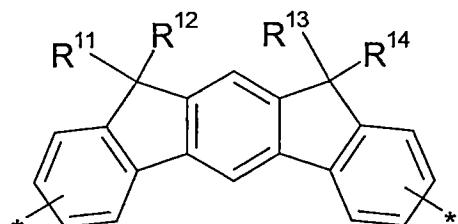




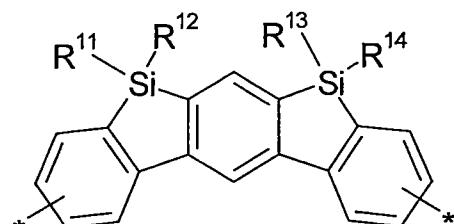
(D129)



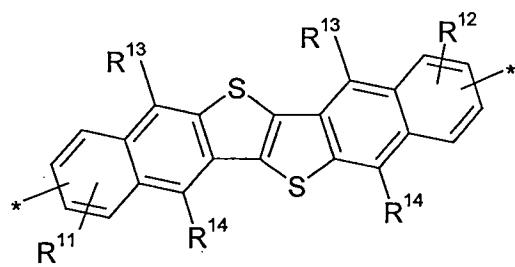
(D130)



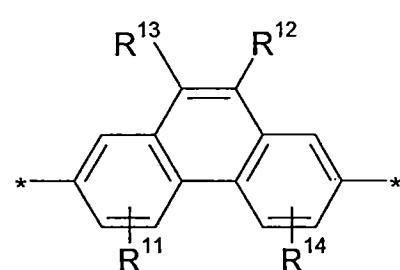
(D131)



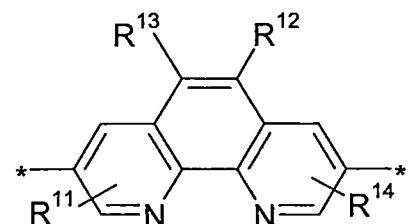
(D132)



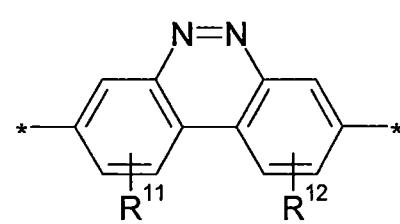
(D133)



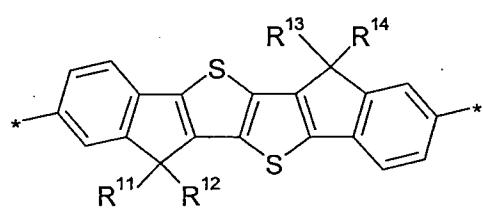
(D134)



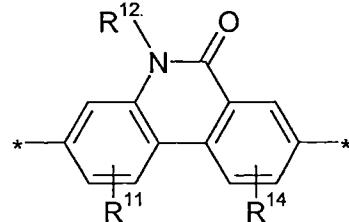
(D135)



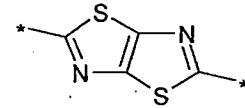
(D136)



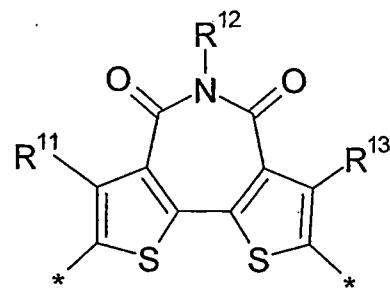
(D137)



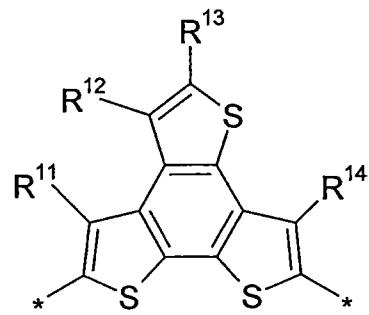
(D138)



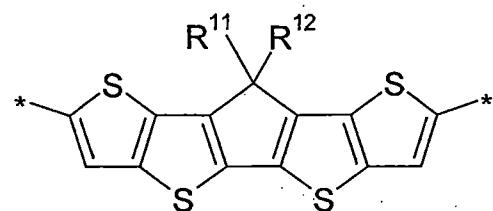
(D139)



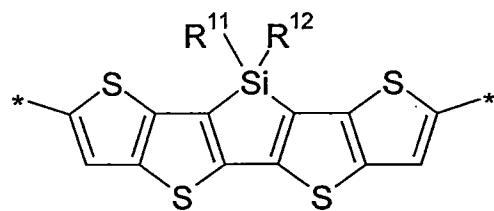
(D140)



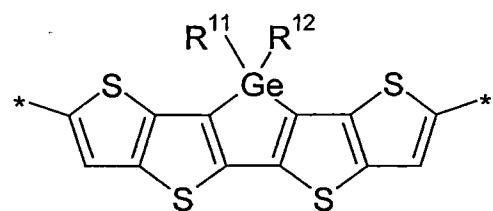
(D141)



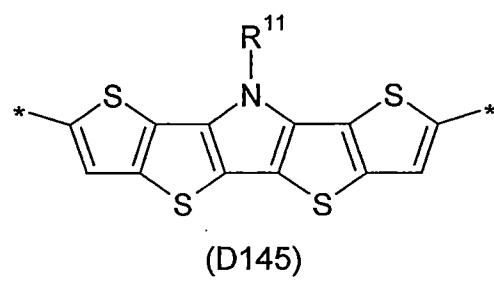
(D142)



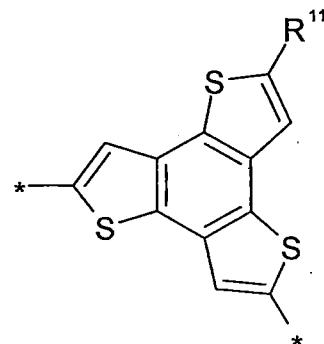
(D143)



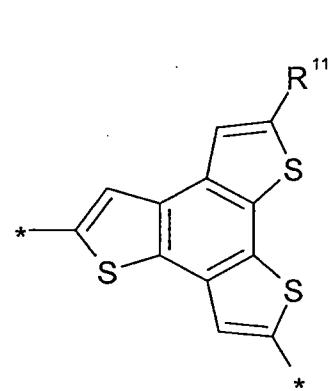
(D144)



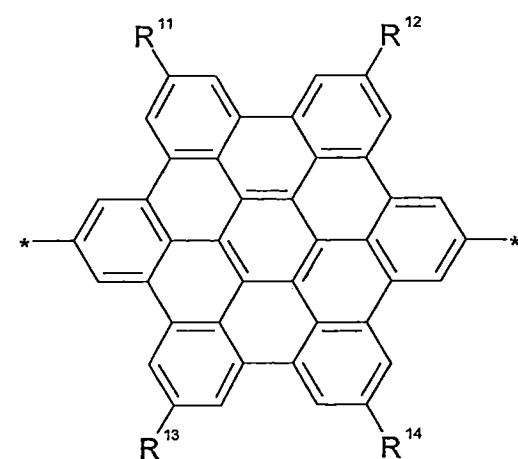
(D145)



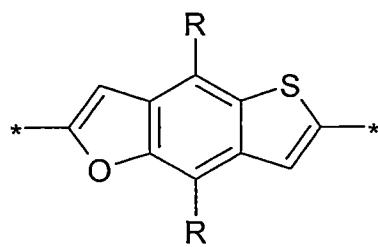
(D146)



(D147)



(D148)

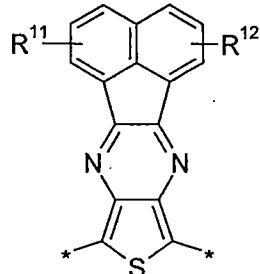
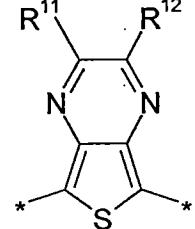
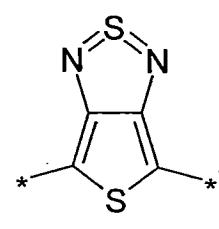
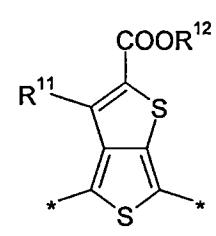
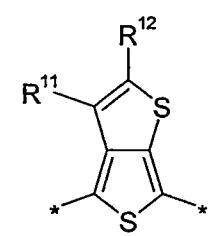
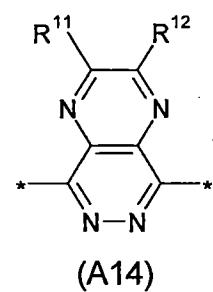
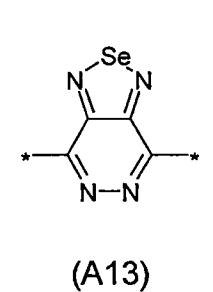
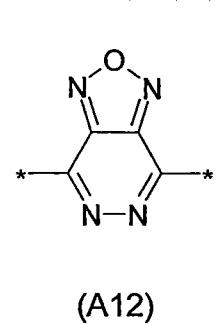
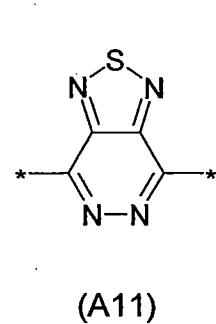
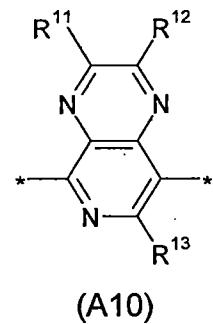
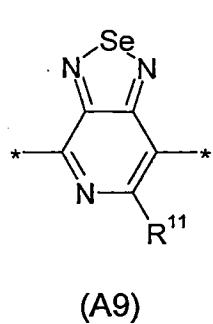
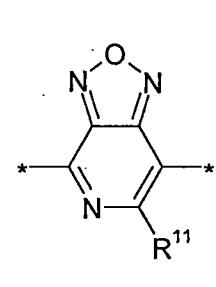
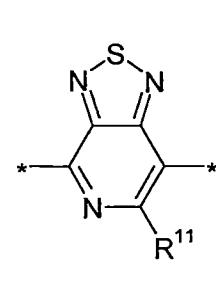
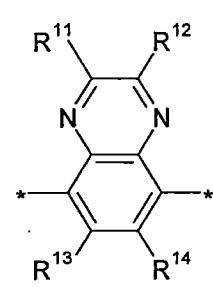
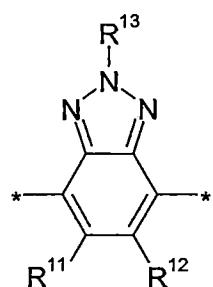
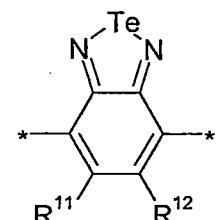
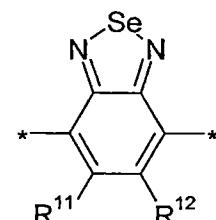
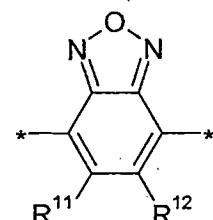
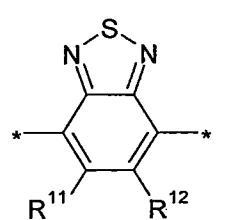


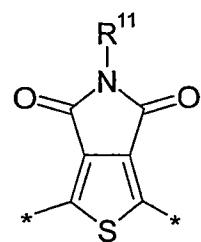
(D149)

其中 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 和 R^{18} 彼此獨立地表示 H 或具有上下文所定義之 L 的意義之一。

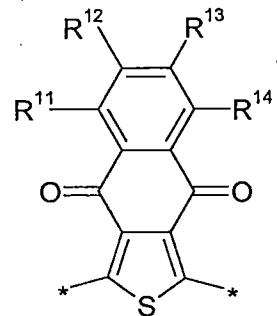
較佳供體單元係選自式 D1、D7、D10、D11、D19、D22、D29、D30、D35、D36、D44、D55、D84、D87、D88、D89、D93、D94、D106、D111、D139、D140 或 D141，其中較佳地 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 中之至少一者與 H 不同。

進一步較佳為式 II1、II2、III、III1-III5、IV、V1，V2、V1a-V1d、VI 和彼等的子式之重複單元、單體、寡聚物、聚合物和小分子，其中 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 和 Ar^4 中之一或多者表示選自由下列式所組成群組之伸芳基或伸雜芳基，較佳地具有電子受體性質，

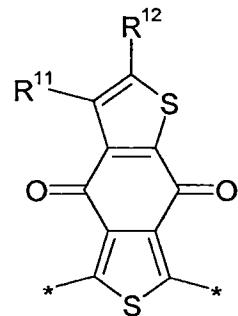




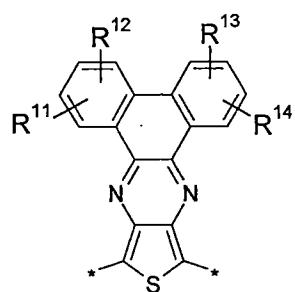
(A20)



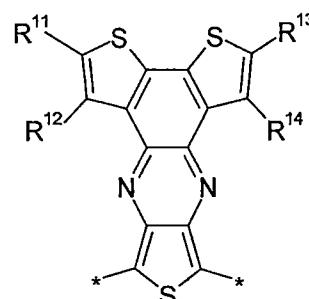
(A21)



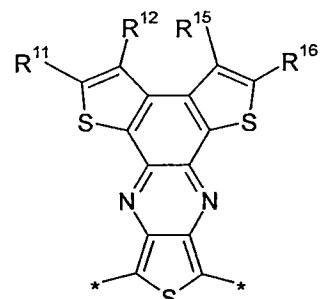
(A22)



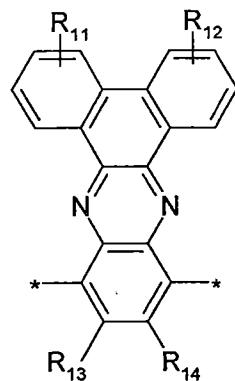
(A23)



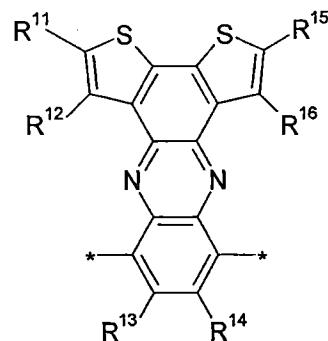
(A24)



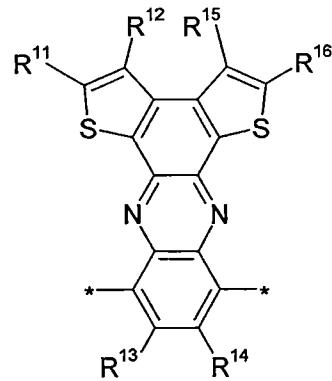
(A25)



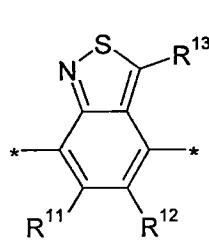
(A26)



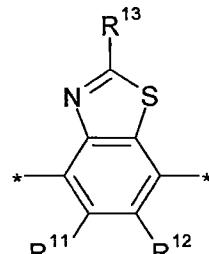
(A27)



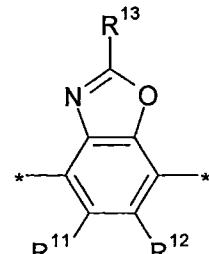
(A28)



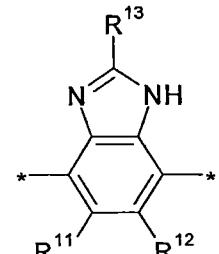
(A29)



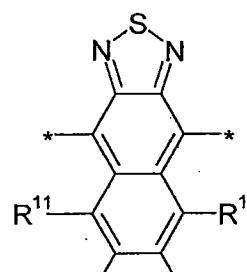
(A30)



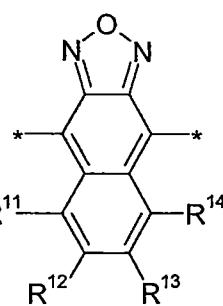
(A31)



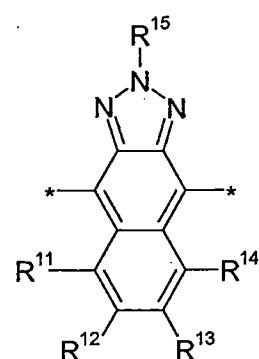
(A32)



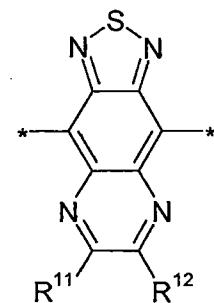
(A33)



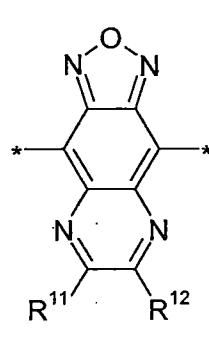
(A34)



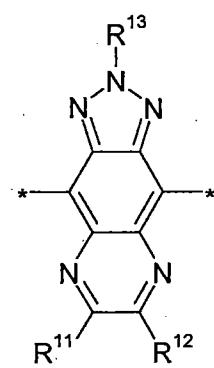
(A35)



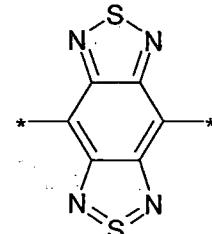
(A36)



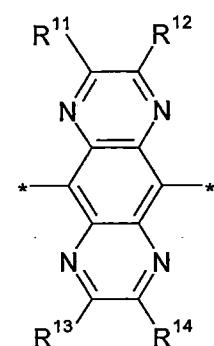
(A37)



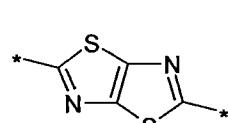
(A38)



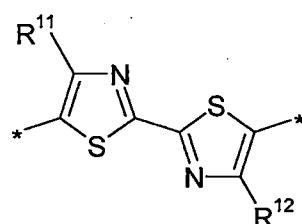
(A39)



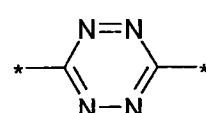
(A40)



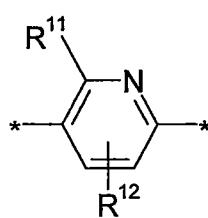
(A41)



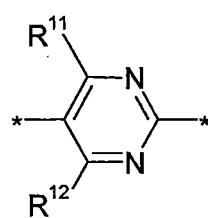
(A42)



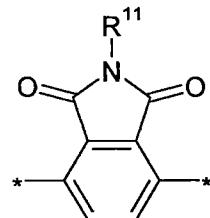
(A43)



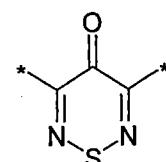
(A44)



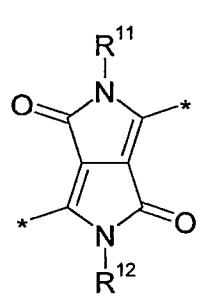
(A45)



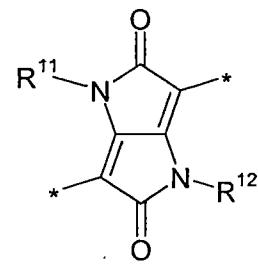
(A46)



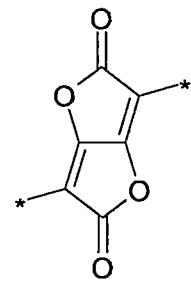
(A47)



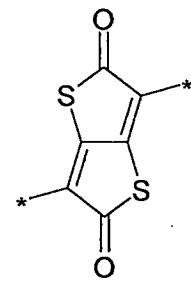
(A48)



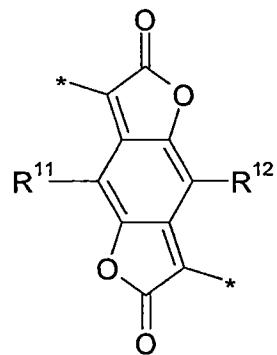
(A49)



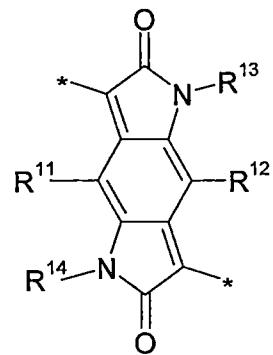
(A50)



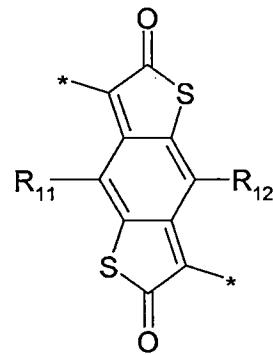
(A51)



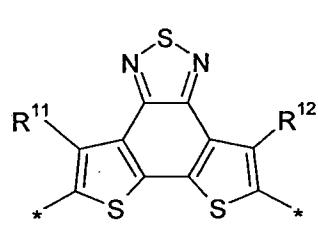
(A52)



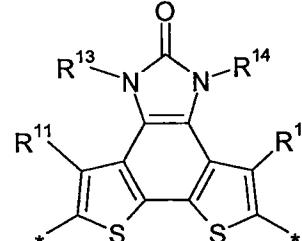
(A53)



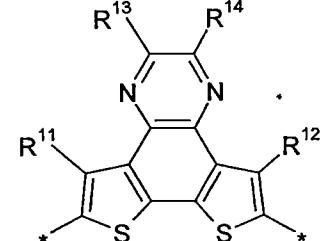
(A54)



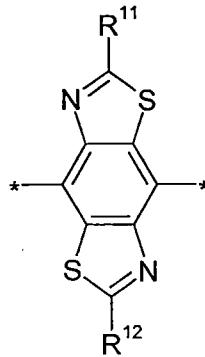
(A55)



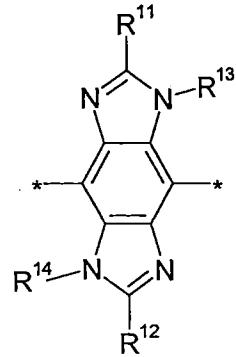
(A56)



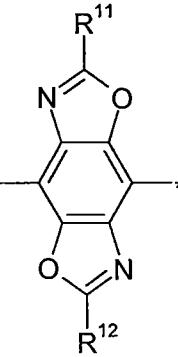
(A57)



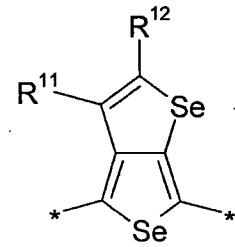
(A58)



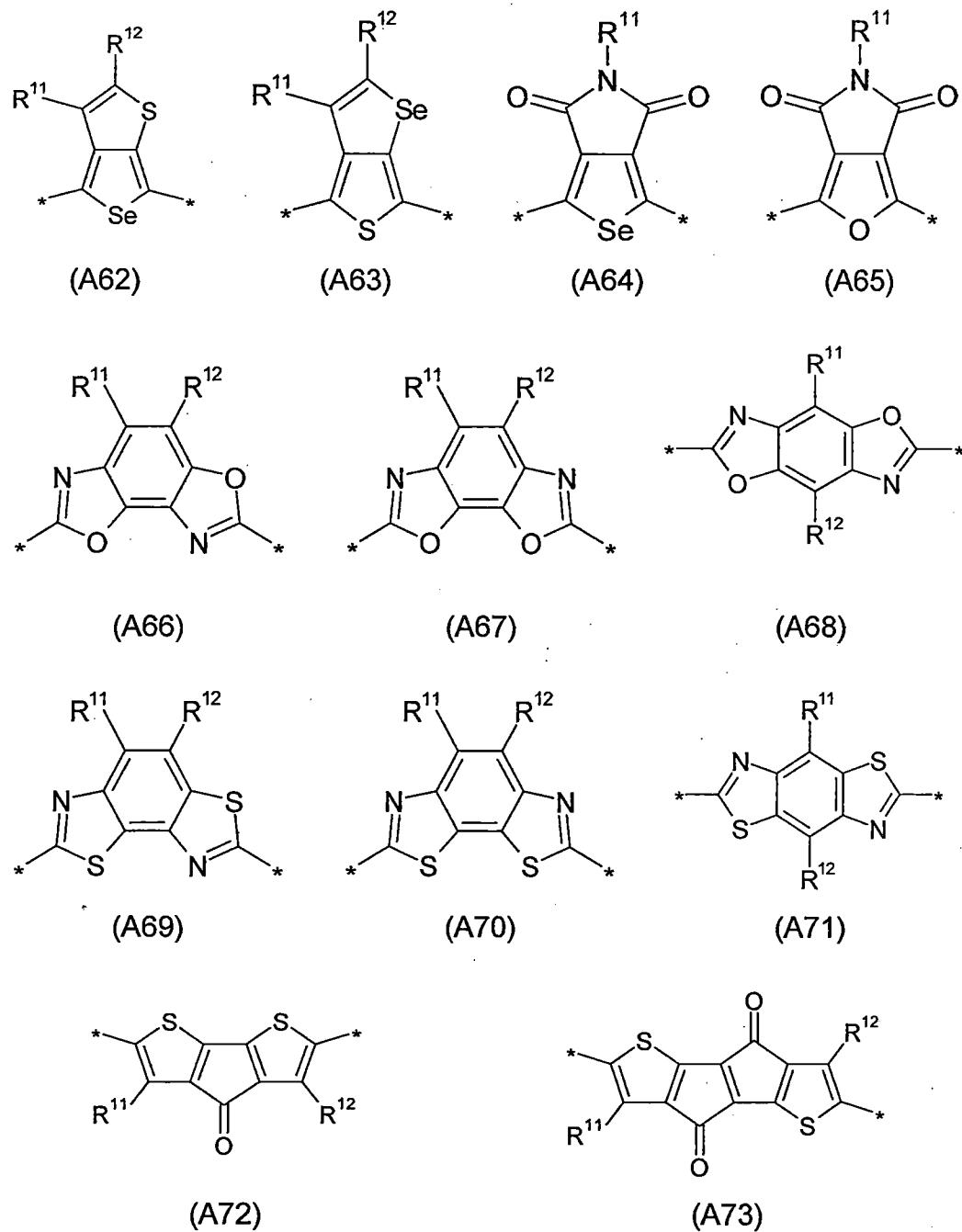
(A59)

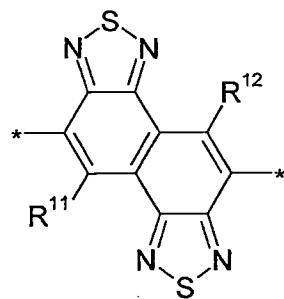


(A60)

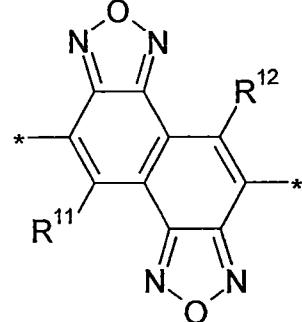


(A61)

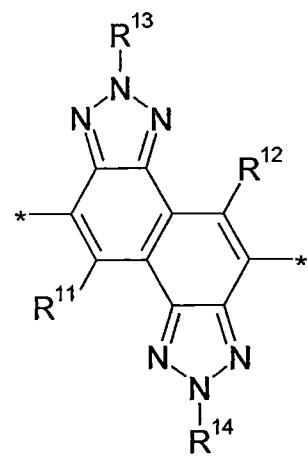




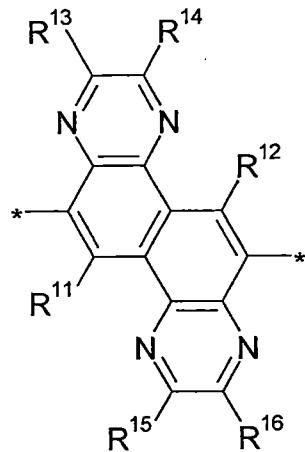
(A74)



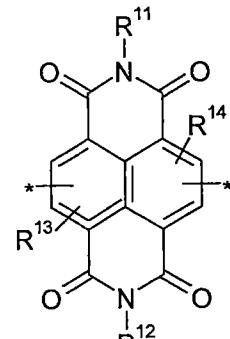
(A75)



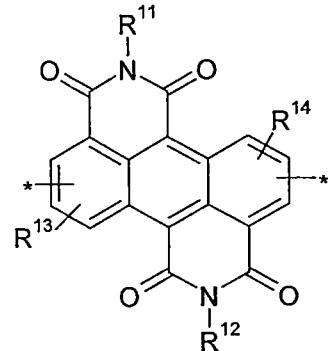
(A76)



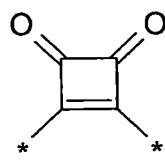
(A77)



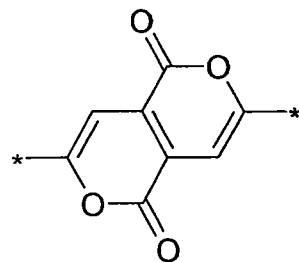
(A78)



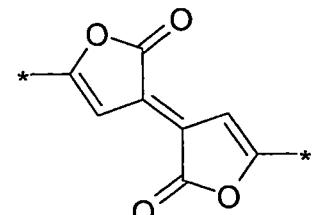
(A79)



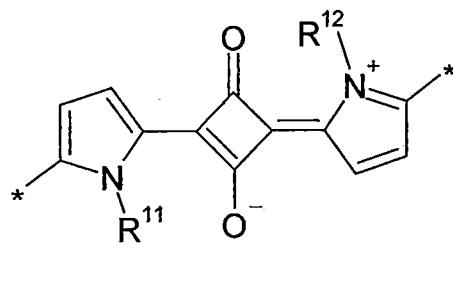
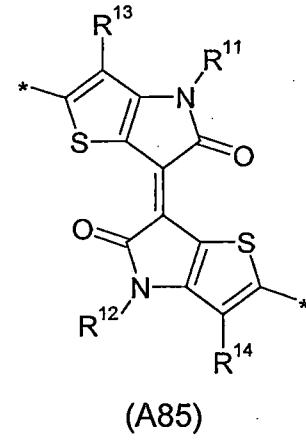
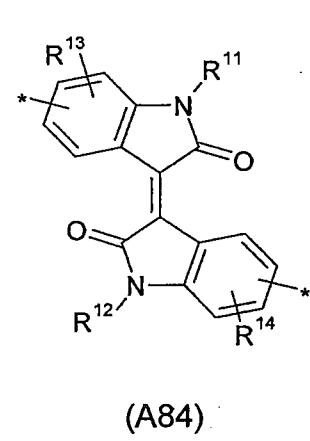
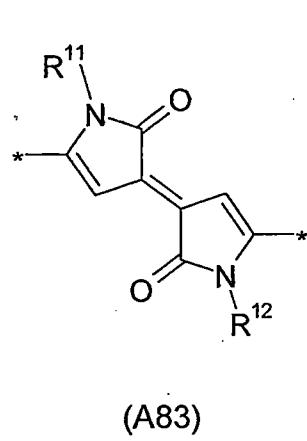
(A80)



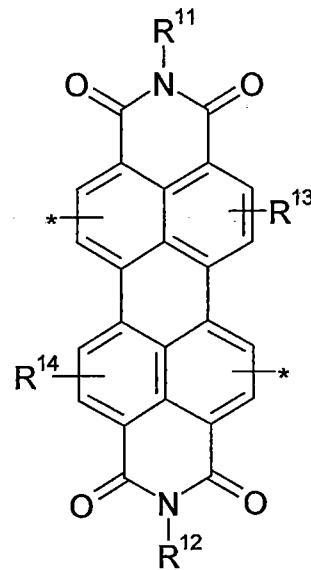
(A81)



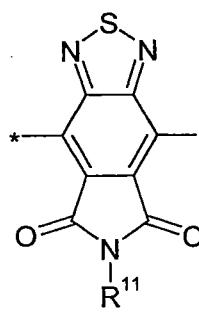
(A82)



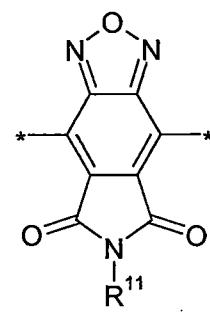
(A86)



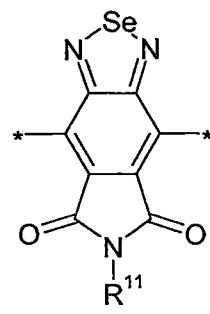
(A87)



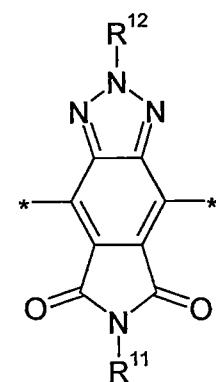
(A88)



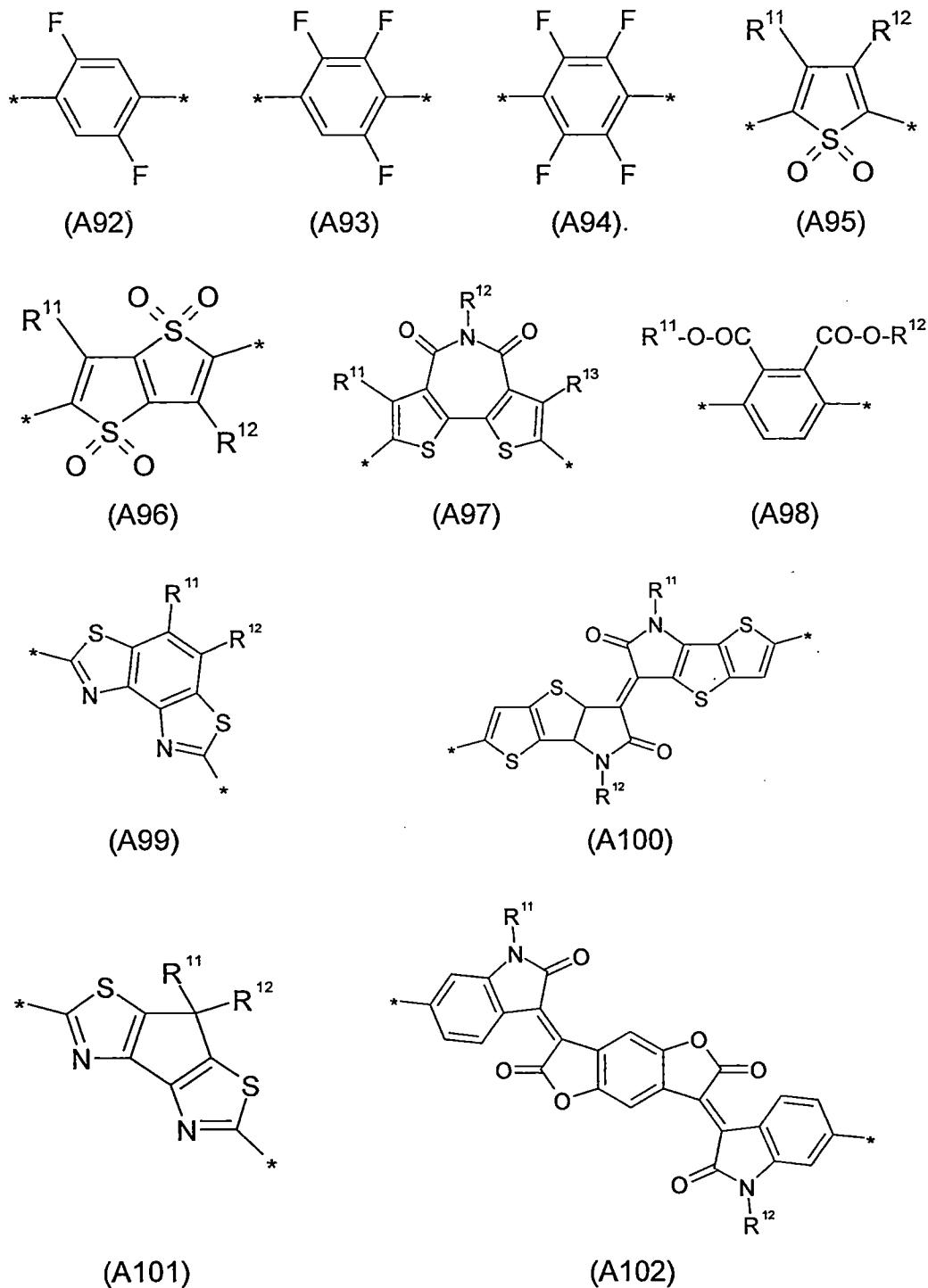
(A89)



(A90)



(A91)

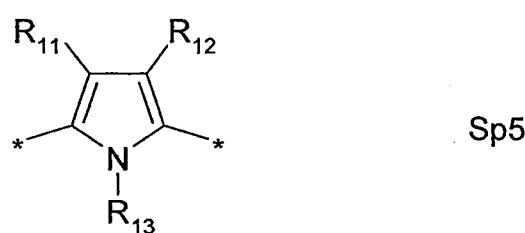
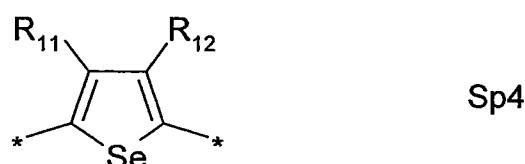
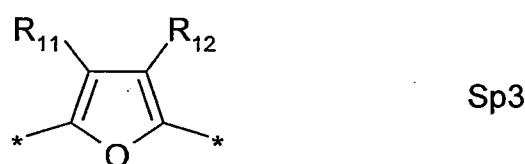
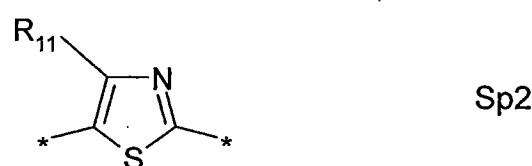
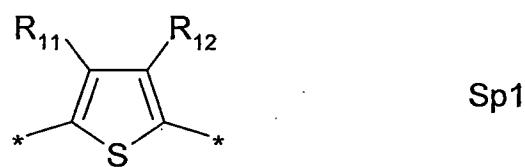


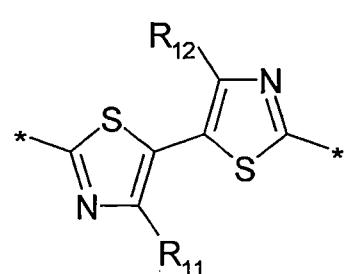
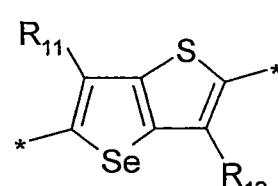
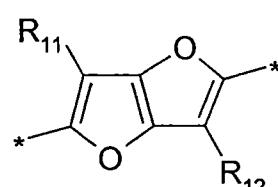
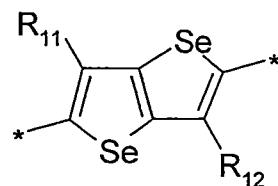
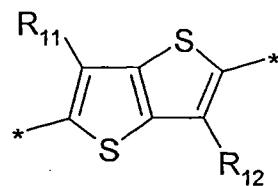
其中 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 彼此獨立地表示 H 或具有上下文所定義之 L 的意義之一。

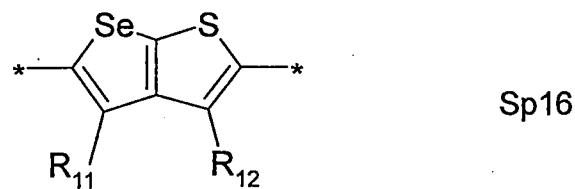
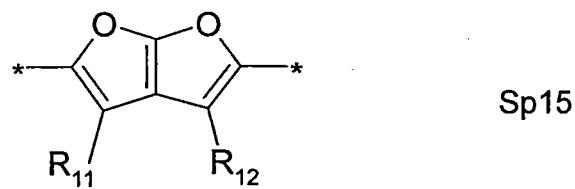
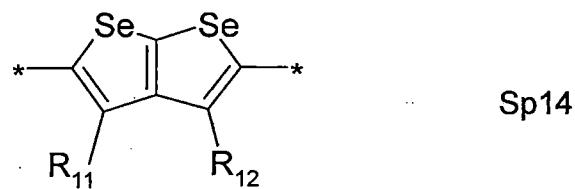
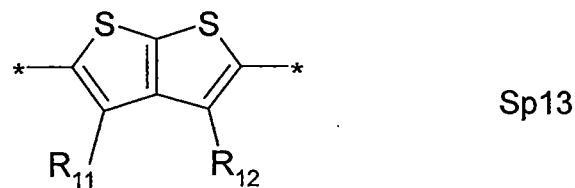
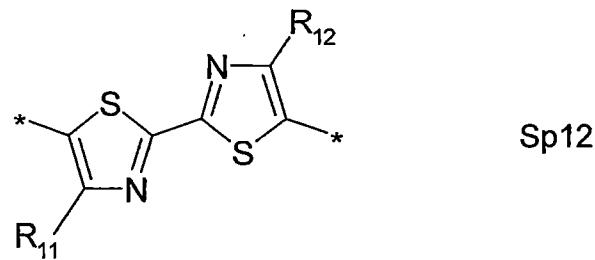
較佳受體單元係選自式 A1、A6、A7、A15、A16、A20、A74、A84、A88、A92 或 A98，其中較佳地 R^{11} 、

R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 中之至少一者與H不同。

進一步較佳的是式 II1、II2、III、III1-III5、IV、V1、V2、V1a-V1d、VI 和彼等的子式之重複單元、單體、寡聚物、聚合物和小分子，其中 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 和 Ar^4 中之一或更多者表示選自由下列式所組成群組之伸芳基或伸雜芳基







其中 R^{11} 和 R^{12} 彼此獨立地表示 H 或具有上下文所定義之 L 的意義之一。

非常佳的是選自式 Sp1、Sp6、Sp10、Sp13 之單元，其中較佳地 R^{11} 和 R^{12} 中之一者為 H 或 R^{11} 和 R^{12} 二者皆為 H。

進一步較佳的是式 III1、II2、III、III1-III5、IV、

V1、V2、V1a-V1d 和彼等子式之重複單元、單體和聚合物，其中

- a) Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 和 Ar^4 中之一或者表示選自由式 D1-D145(非常佳地式 D1、D7、D10、D11、D19、D22、D29、D30、D35、D36、D44、D55、D84、D87、D88、D89、D93、D94、D106、D111、D139、D140 和 D141)所組成群組之伸芳基或伸雜芳基，較佳地具有電子供體性質，及/或
- b) Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 和 Ar^4 中之一或者表示選自由式 A1-A98(非常佳地式 A1、A6、A7、A15、A16、A20、A74、A84、A88、A92 和 A98)所組成群組之伸芳基或伸雜芳基，較佳為具有電子受體性質，及
- c) Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 和 Ar^4 中之一或者表示選自由下列式 Sp1-Sp15(非常佳地式 Sp1、Sp6、Sp10 和 Sp13)所組成群組之伸芳基或伸雜芳基。

進一步較佳的是式 III3 和 III5 之聚合物，其中 Ar^1 和 Ar^2 具有相同的意義且係選自式 D1、D7、D10、D11、D19、D22、D29、D30、D35、D36、D44、D55、D84、D87、D88、D89、D93、D94、D106、D111、D139、D140 和 D141，及 R^1 和 R^2 表示 R 或 $-\text{OR}$ ，及 R^3 和 R^4 表示 $\text{C}(=\text{O})-\text{R}$ 或 $\text{C}(=\text{O})-\text{OR}$ ，其中 R 如上述所定義。

進一步較佳的是式 VI 之寡聚物和小分子，其中 Ar¹⁻¹⁰係選自下列群組

- a) 選自由式 D1-D145(非常佳地式 D1、D7、D10、D11、D19、D22、D29、D30、D35、D36、D44、D55、D84、D87、D88、D89、D93、D94、D106、D111、D139、D140 和 D141) 所組成之群組，
- b) 選自由式 A1-A98(非常佳地為式 A1、A6、A7、A15、A16、A20、A74、A84、A88、A92 或 A98) 所組成之群組，
- c) 選自由式 Sp1-Sp15(非常佳地式 Sp1、Sp6、Sp10 和 Sp13)所組成之群組。

根據本發明之聚合物可例如以芳基-芳基偶合反應將一或多種選 V1、V2 或 V1a-V1d 之單體彼此或與一或多種下列式之單體共聚合來製備：

R ⁷ -Ar ¹ -R ⁸	MI
R ⁷ -Ar ² -R ⁸	MII
R ⁷ -Ar ³ -R ⁸	MIII
R ⁷ -Ar ⁴ -R ⁸	MIV

其中 Ar¹⁻⁴、R⁷ 和 R⁸ 具有式 II2 和 V1 中所給出的意義或上下文所給出的較佳意義之一。

根據本發明之聚合物可根據或以類似於熟習此項技術者已知且描述於文獻中之方法合成。其他的製備方法可自

實施例取得。

例如，聚合物可藉由芳基-芳基偶合反應(諸如 Yamamoto 偶合、C-H 活化偶合、Suzuki 偶合、Stille 偶合、Sonogashira 偶合、Heck 偶合或 Buchwald 偶合)來適當地製備。Suzuki 偶合、Stille 偶合和 Yamamoto 偶合為尤佳。經聚合以形成聚合物之重複單元的單體可根據熟習此項技術者已知之方法來製備。

較佳地聚合物係從選自如上所述之式 V1、V2、V1a-d 和 MI-MIV 的單體製備。

本發明之另一態樣為一種製備聚合物之方法，其係藉由以聚合反應(較佳地以芳基-芳基偶合反應)將一或多種選自式 V1、V2、V1a-d 之相同或不同的單體彼此及/或與一或多種共單體(較佳選自式 MI-MIV)偶合。

上下文所述方法中使用之較佳芳基-芳基偶合及聚合方法為 Yamamoto 偶合、Kumada 偶合、Negishi 偶合、Suzuki 偶合、Stille 偶合、Sonogashira 偶合、Heck 偶合、C-H 活化偶合、Ullmann 偶合或 Buchwald 偶合。尤佳的是 Suzuki 偶合、Negishi 偶合、Stille 偶合和 Yamamoto 偶合。Suzuki 偶合係描述於(例如)WO 00/53656 A1 中。Negishi 偶合係描述於(例如)J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1977, 683-684 中。Yamamoto 偶合係描述於(例如)例如 T. Yamamoto 等人，Prog. Polym. Sci., 1993, 17, 1153-1205，或 WO 2004/022626 A1。Stille 偶合係描述於(例如)Z. Bao 等人，J. Am. Chem. Soc., 1995, 117, 12426-

12435。C-H 活化係描述於(例如) M. Leclerc 等人, Angew. Chem. Int. Ed. 2012, 51, 2068 -2071。例如, 當使用 Yamamoto 偶合時, 較佳使用具有二個反應性鹵化物基團之單體。當使用 Suzuki 偶合時, 較佳使用具有二個反應性硼酸或硼酸酯基團或二個反應性鹵化物基團之單體。當使用 Stille 偶合時, 較佳使用具有二個反應性錫烷基團或二個反應性鹵化物基團之單體。當使用 Negishi 偶合時, 較佳使用具有二個反應性有機鋅基團或二個反應性鹵化物基團之單體。當藉由 C-H 活化聚合合成直鏈聚合物時, 較佳使用如上所述之單體, 其中至少一個反應性基團為經活化之氫鍵。

較佳觸媒(尤其用於 Suzuki、Negishi 或 Stille 偶合)係選自 Pd(0)錯合物或 Pd(II)鹽。較佳 Pd(0)錯合物為具有至少一個膦配位基諸如 $Pd(Ph_3P)_4$ 者。另一較佳膦配位基為參(鄰甲苯基)膦, 亦即 $Pd(\text{鄰}-Tol_3P)_4$ 。較佳 Pd(II)鹽包含乙酸鈀, 亦即 $Pd(Oac)_2$, 或反-二(μ -乙酸根)-雙[鄰-(二-鄰-甲苯膦基)苯甲基]二鈀(II)。或者, Pd(0)錯合物可藉由使 Pd(0)二苯亞甲基丙酮錯合物(例如參(二苯亞甲基丙酮)二鈀(0)、雙(二苯亞甲基丙酮)鈀(0))、或 Pd(II)鹽(例如乙酸鈀)與膦配位基(例如三苯基膦、參(鄰-甲苯基)膦、參(鄰甲氧苯基)膦或三(三級丁基)膦)混合來製備。Suzuki 聚合係在鹼(例如碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸銨、氫氧化鋰、磷酸鉀或有機鹼諸如碳酸四乙銨或氫氧化四乙銨)存在下實施。Yamamoto 聚合採用 Ni(0)錯合物, 例如雙(1,5-環辛二

烯基)鎳(0)。

Suzuki、Stille 或 C-H 活化偶合聚合可用於製備均聚物以及統計、交替和嵌段隨機共聚物。統計、隨機嵌段共聚物或嵌段共聚物可例如從上述單體製備，其中反應性基團之一為鹵素而另一反應性基團為 C-H 活化鍵、硼酸、硼酸衍生物基團或及烷基錫烷。統計、交替及嵌段共聚物之合成詳細描述於(例如)WO 03/048225 A2 或 WO 2005/014688 A2 中。

作為如上所述的鹵素的替代物，可以使用 $-O-SO_2Z^1$ 之脫離基，其中 Z^1 如上述所定義。該等脫離基的具體實例為甲苯磺酸酯、甲磺酸酯和三氟甲磺酸酯。

較佳聚合條件導致交替聚合物，其對 OTFT 應用而言為特佳，而較佳地製備統計嵌段共聚物用於 OPV 及 OPD 應用。較佳的縮聚反應為 Suzuki 偶合、Stille 偶合、Sonogashira 偶合、Heck 偶合或 Buchwald 偶合、Negishi 偶合或 C-H 活化偶合，其中第一組反應性基團係由-C1、-Br、-I、O-甲苯磺酸根、O-三氟甲磺酸根、O-甲磺酸根和 O-九氟丁磺酸根所構成及第二組反應性基團係由-H、-SiR₂F、-SiRF₂、-B(OR)₂、-CR=CHR'、-C≡CH、-ZnX、-MgX 和-Sn(R₃)所組成。若使用 Yamamoto 偶合反應來製備聚合物，則反應性單體末端皆獨立由-C1、-Br、-I、O-甲苯磺酸根、O-三氟甲磺酸根、O-甲磺酸根和 O-九氟丁磺酸根所構成。

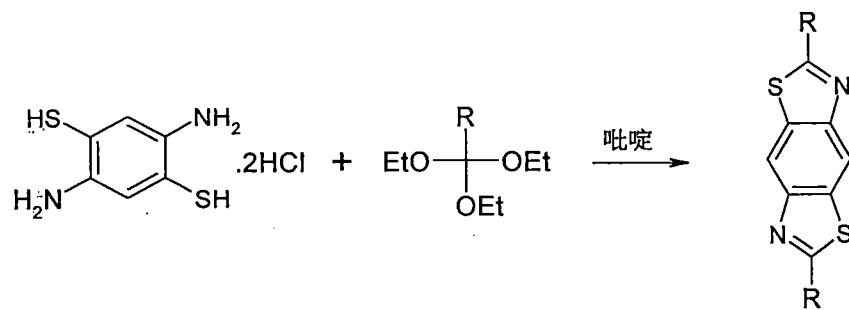
製備根據本發明之化合物的適當且較佳方法係說明於

下述反應流程圖中。

流程圖 1-4 顯示式 I 之單元的合成。在其中 R 和 R' 具有式 I 中所給之 R¹ 的意義中之一者，例如烷基，X^{1、2} 為 Br、SnR₃ 或 B(OR)₂，Ar^{1、4} 為例如式 III 中所定義之伸芳基或伸雜芳基。

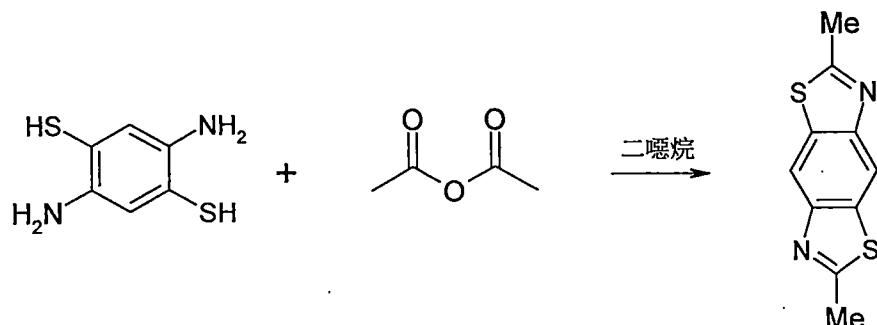
4,8-苯并[1,2-d；4,5-d']雙噻唑核心的合成可如 Malika Jeffries-EL 於 J. Org. Chem., 2010, 75 (2), 495-497 中所示達成，如流程圖 1 中所示例性示說明。

流程圖 1



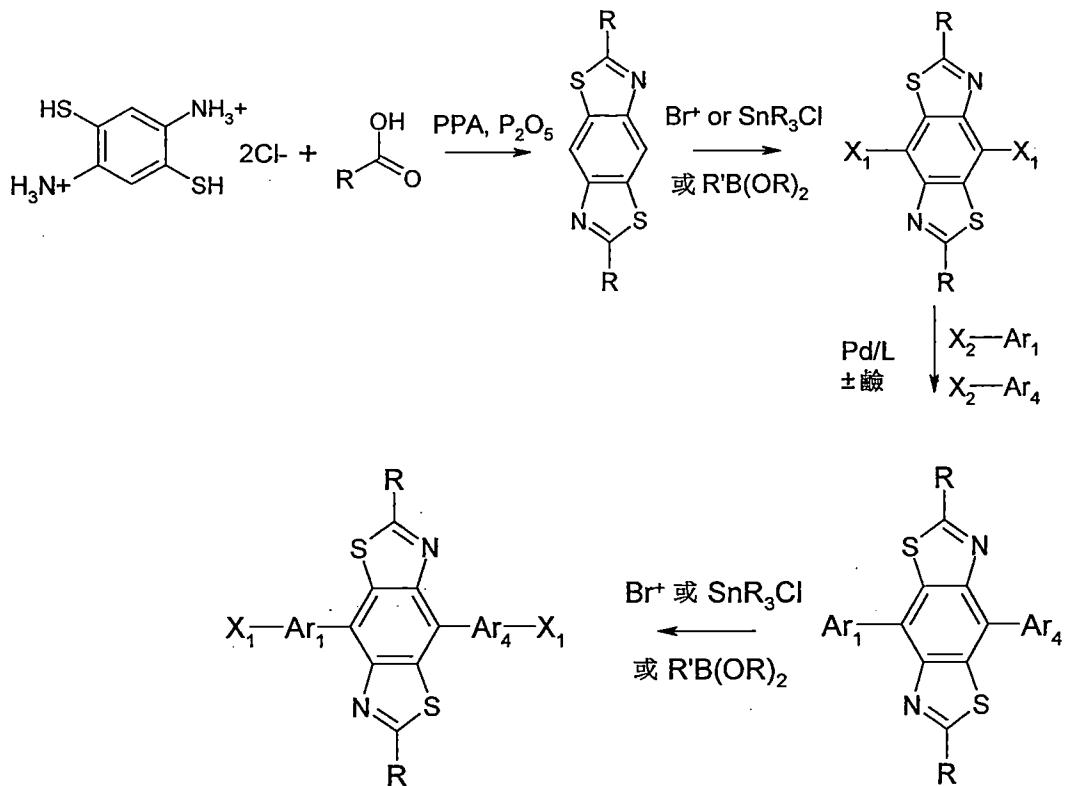
一種替代性合成係由 Persephonis 等人發表，Org. Lett., 2014, 16 (24), 6358-6361，如流程圖 2 中所示。

流程圖 2



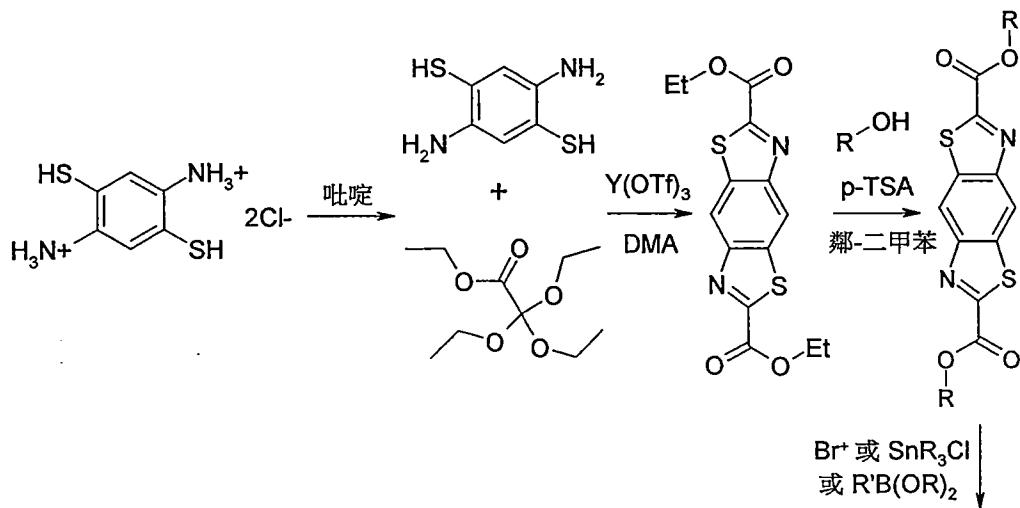
烷基官能化核心的合成可如流程圖 3 中所示達成。

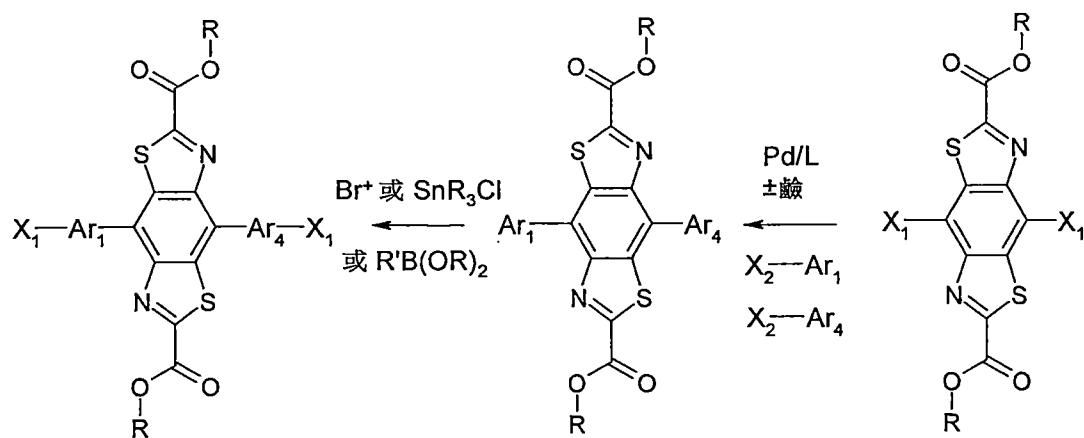
流程圖 3



酯官能化核心的合成可如流程圖 4 中所示達成。

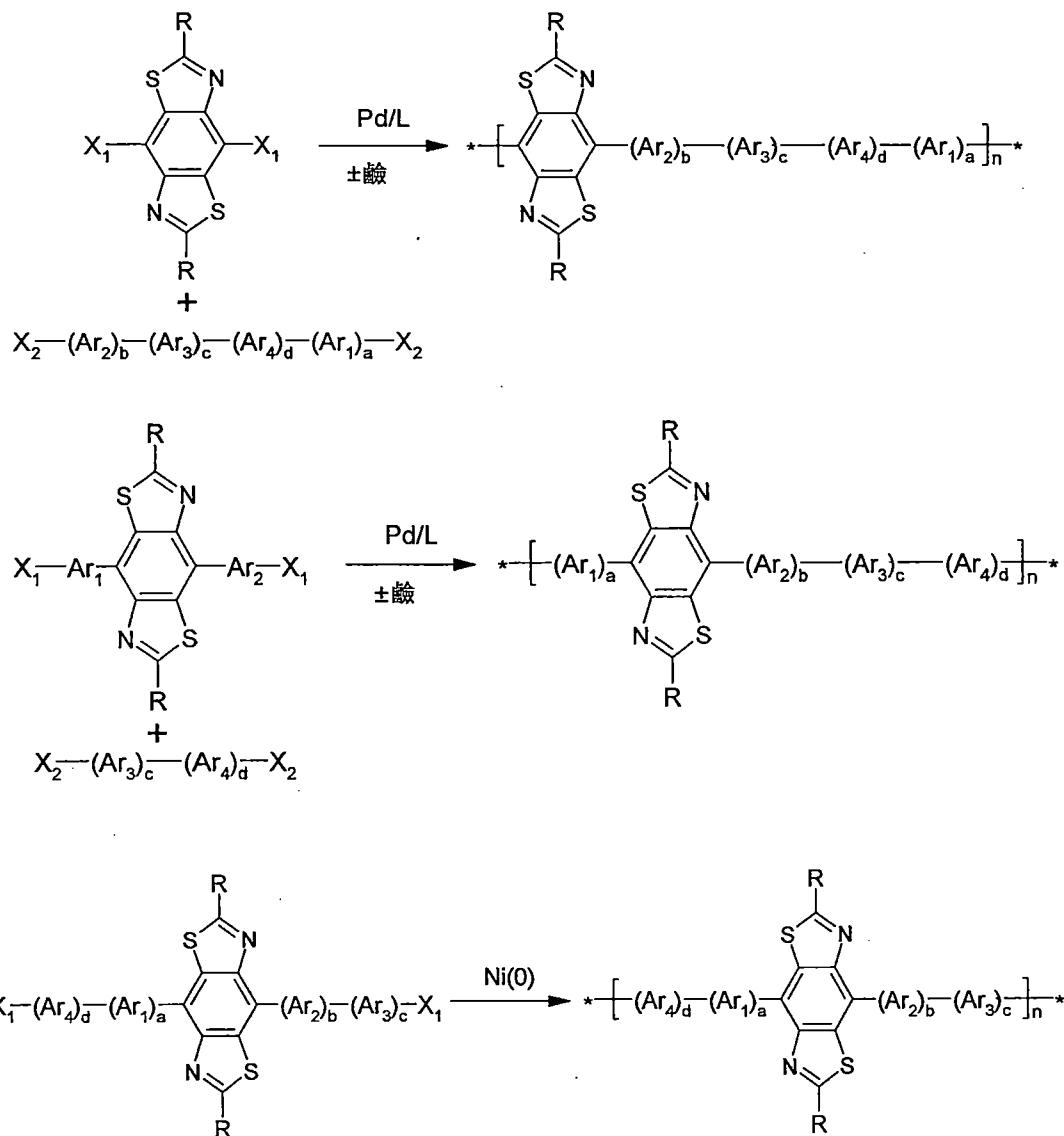
流程圖 4





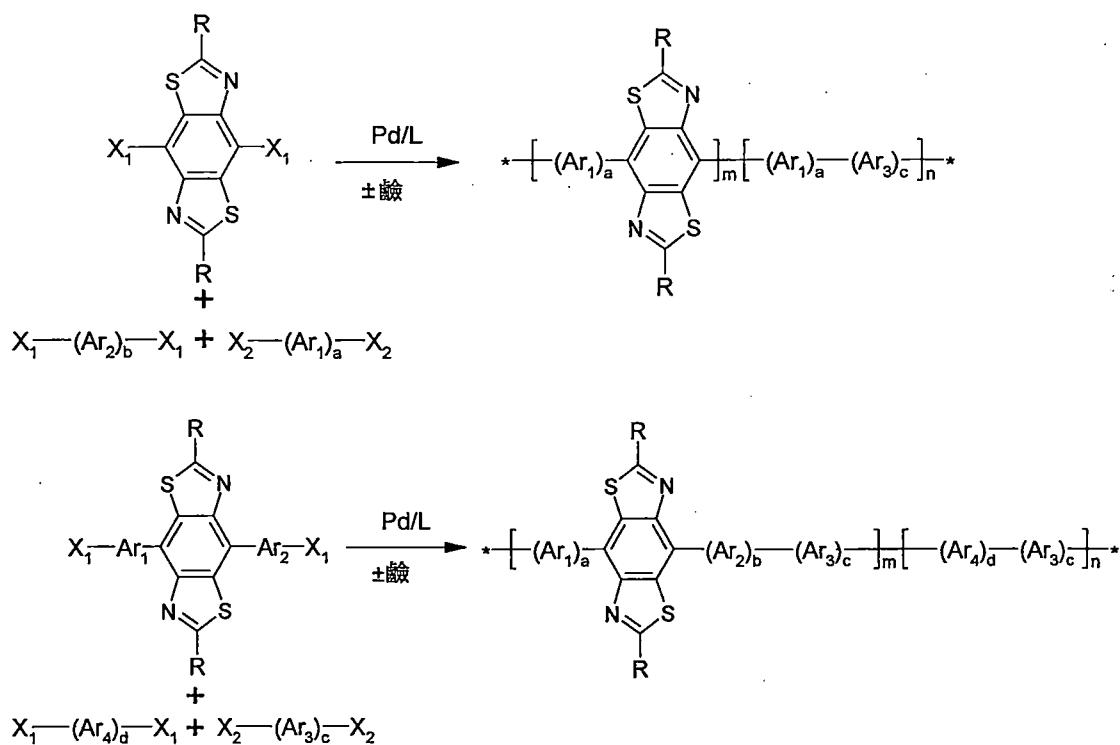
4,8-苯并[1,2-d；4,5-d']雙噻唑核心之交替共聚物的合成係顯示於流程圖 5 中。在其中 $X_1 = Br$ 和 $X_2 = SnR_3$ 或 $X_1 = Br$ 和 $X_2 = B(OR)_2$ 或 $X_1 = SnR_3$ 和 $X_2 = Br$ 或 $X_1 = B(OR)_2$ 和 $X_2 = Br$ 或 $X_1 = Br$ 或 Cl ， Ar_x 為如式 II1 中定義的隨意地經取代之伸芳基或伸雜芳基，及 $a-d$ 為 0 或 1，其中 $a+b+c+d \geq 0$ ，及 R 為例如烷基。

流程圖 5



4,8-苯并[1,2-d；4,5-d']雙噻唑核心之統計嵌段共聚物的合成係顯示於流程圖 6 中，其中各個基團如流程圖 5 中所定義。

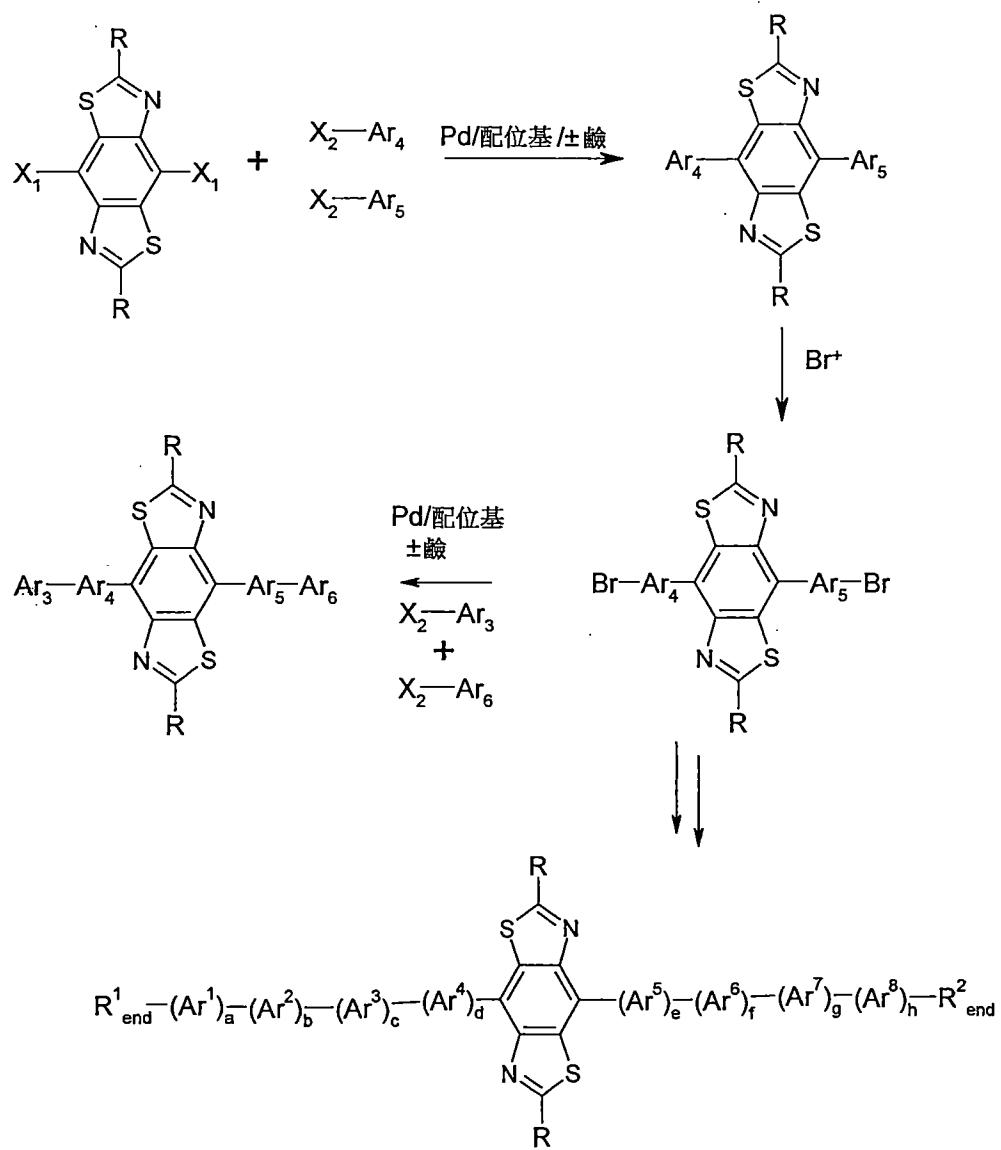
流程圖 6



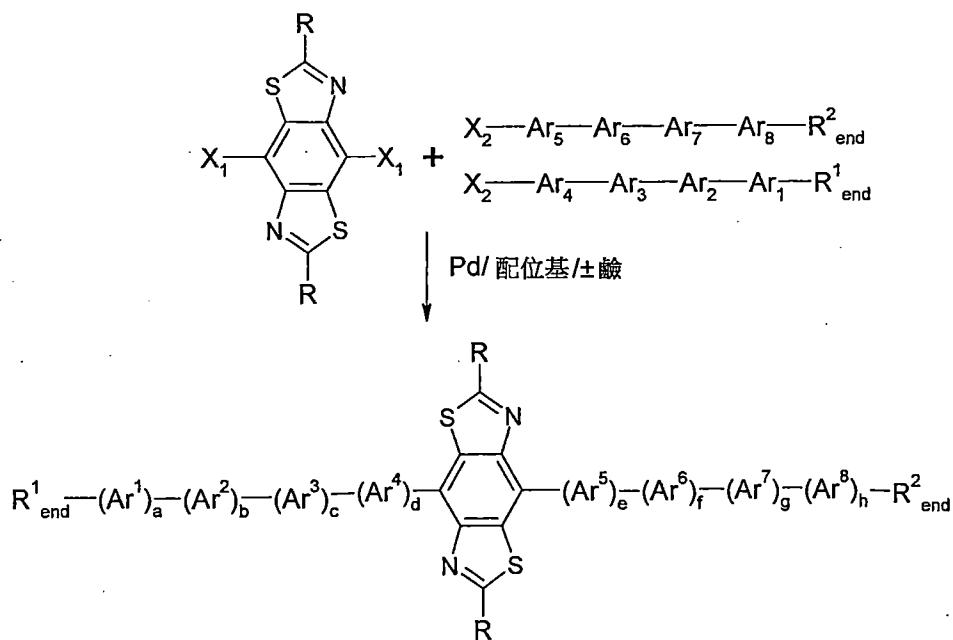
以 4,8-苯并[1,2-d；4,5-d']雙噻唑核心為基礎之寡聚物(oligomers)和小分子的合成係顯示流程圖 7 中。

或者此等化合物可經由一種如流程圖 8 中所示之會聚合成(convergent synthesis)策略而獲得。在其中 $X_1 = Br$ 和 $X_2 = SnR_3$ 或 $B(OR)_2$ 或 $X_1 = SnR_3$ 和 $X_2 = Br$ 或 $X_1 = B(OR)_2$ 和 $X_2 = Br$ ， Ar_{1-8} 對應於如式 VI 中定義的 Ar^{1-8} ，及 $Ar_5-Ar_6-Ar_7-Ar_8-R^2_{end}$ 係與 $Ar_4-Ar_3-Ar_2-Ar_1-R^1_{end}$ 相同，及 R^1_{end} 和 R^2_{end} 對應於式 VI 中之 R^{1t} 和 R^{2t} 。

流程圖 7

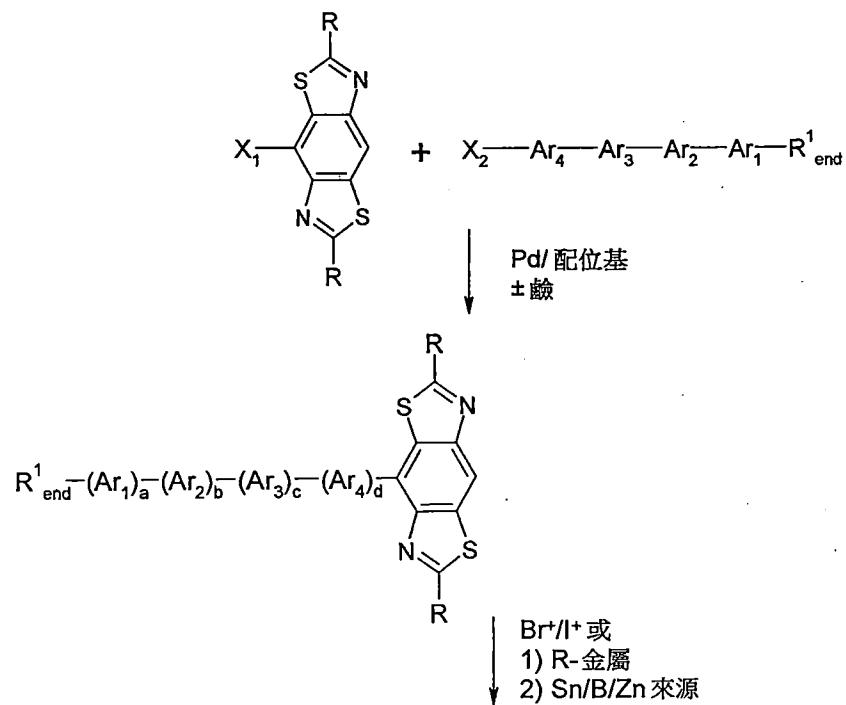


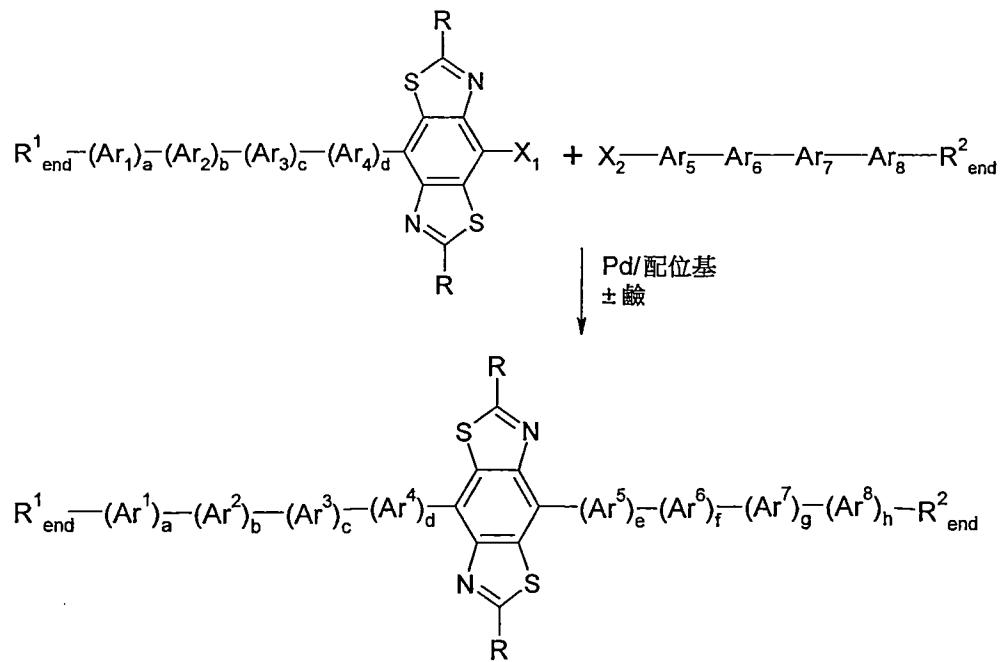
流程圖 8



或者以 4,8-苯并[1,2-d；4,5-d']雙噻唑為基礎之不對稱小分子可經由如流程圖 9 中所示之會聚合成策略獲得，其中各個基團如程圖 7 中所定義。

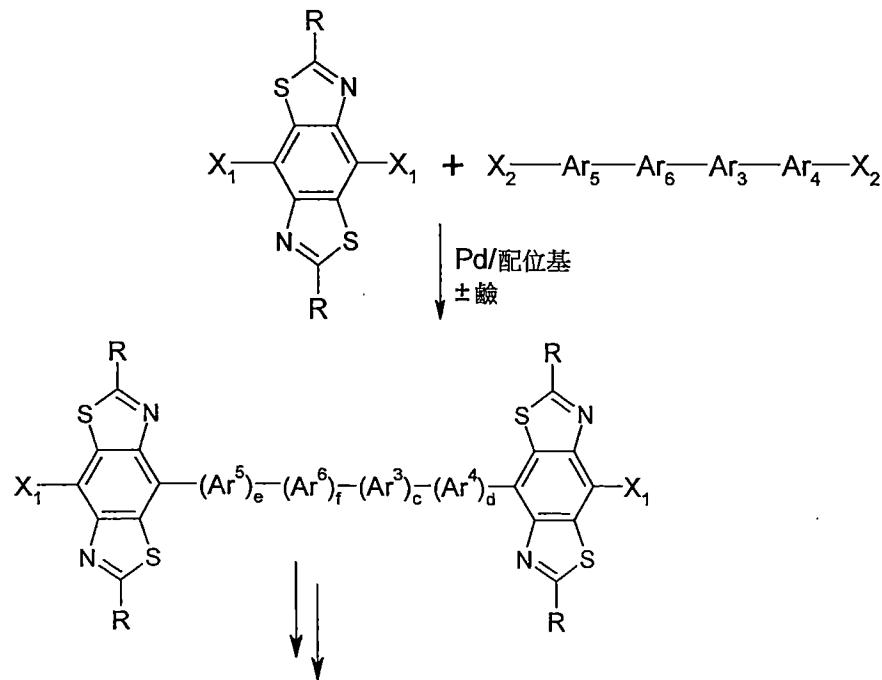
流程圖 9

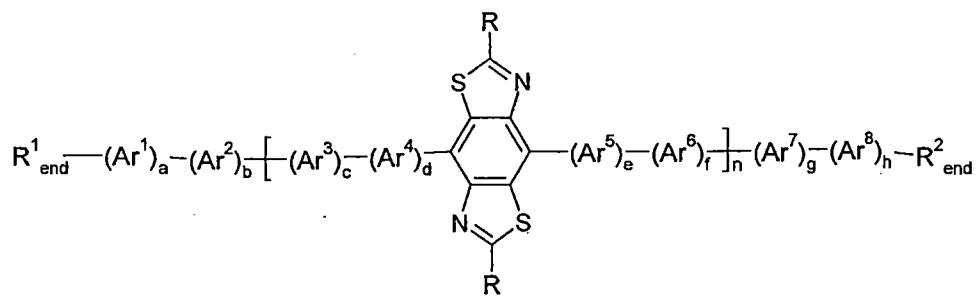




經由會聚合成策略的含有多個 4,8-苯并 [1,2-d；4,5-d']雙噻唑單元之不對稱化合物的合成係顯示於流程圖 10 中，其中各個基團如程圖 7 中所定義流，及 $1 < n \leq 3$ 。

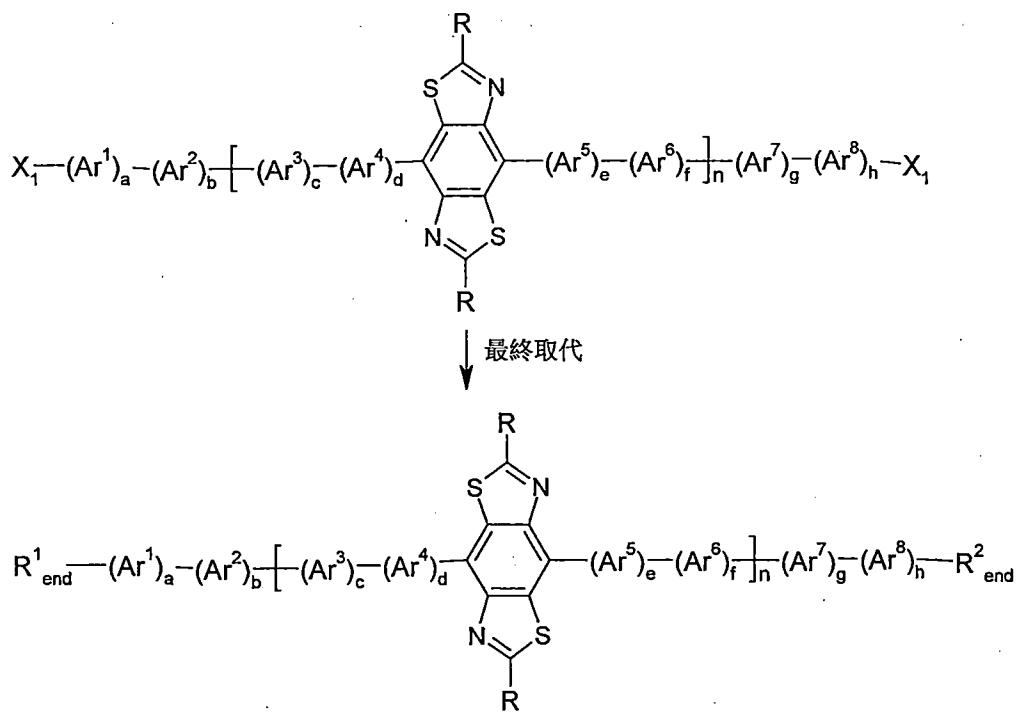
流程圖 10





進一步取代可在已如流程圖 11 中所示製備 4,8-苯并[1,2-d；4,5-d']雙噻唑核心有機半導體之後於 R^x_{end} 取代加至 4,8-苯并[1,2-d；4,5-d']雙噻唑核心，其中各個基團如流程圖 10 中所定義。

流程圖 11



製備如上下文所述之化合物、單體或聚合物的新穎方法及其中所使用之新穎單體和中間物為本發明之其他態樣。

根據本發明的聚合物亦可用於混合物或聚合物摻合物

中，例如與單體化合物一起使用，或與具有電荷傳輸、半導電、導電、光導及/或發光半導電性質之其他聚合物一起使用，或例如與具有電洞阻擋、電子阻擋性質之聚合物一起用作為 OLED 裝置、OPV 裝置或鈣鈦礦基太陽能電池中的中間層、電荷阻擋層、電荷傳輸層。因此，本發明的另一態樣關於聚合物摻合物，其包含一或多種根據本發明的聚合物及一或多種具有上述性質中之一或多者的其他聚合物。該等摻合物可以先前技術中所述且為熟習本技術領域者已知的習知方法製備。通常將聚合物彼此混合或溶解在適合的溶劑中且將溶液合併。

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

較佳溶劑脂族烴、氯化烴、芳族烴、酮、醚及其混合物。可使用之其他溶劑包括 1,2,4-三甲苯、1,2,3,4-四甲苯、戊苯、均三甲苯、異丙苯、異丙基甲苯、環己苯、二乙苯、四氫萘、十氫萘、2,6-二甲基吡啶、2-氟-間二甲苯、3-氟-鄰二甲苯、2-氯三氟甲基苯、N,N-二甲基甲醯胺、2-氯-6-氟甲苯、2-氟苯甲醚、苯甲醚、2,3-二甲基吡啶、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-氟苯甲腈、4-氟藜蘆素、2,6-二甲基苯甲醚、3-氟苯甲腈、2,5-二甲基苯甲醚、2,4-二甲基苯甲醚、苯甲腈、3,5-二甲基-苯甲醚、N,N-二甲基苯胺、苯甲

酸乙酯、1-氟-3,5-二甲氧基-苯、1-甲基萘、N-甲基吡咯啶酮、3-氟三氟甲基苯、三氟甲基苯、二噁烷、三氟甲氧基-苯、4-氟三氟甲基苯、3-氟吡啶、甲苯、2-氟-甲苯、2-氟三氟甲基苯、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、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-、間-及對-異構體之混合物。具有相對較低極性之溶劑一般為較佳的。就噴墨印刷而言，具有高沸點溫度之溶劑及溶劑混合物為較佳的。就旋塗而言，烷基化苯如二甲苯及甲苯為較佳的。

尤佳溶劑之實例包括(但不限於)二氯甲烷、三氯甲烷、四氯甲烷、氯苯、鄰二氯苯、1,2,4-三氯苯、1,2-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、1,8-二碘辛烷、1-氯萘、1,8-辛烷-二硫醇、苯甲醚、2,5-二甲基苯甲醚、2,4-二甲基苯甲醚、甲苯、鄰-二甲苯、間-二甲苯、對-二甲苯、鄰-、間-及對-二甲苯異構體之混合物、1,2,4-三甲苯、均三甲苯、環己烷、1-甲基萘、2-甲基萘、1,2-二甲基萘、四氫萘、十氫萘、茚烷、1-甲基-4-(1-甲基乙烯基)-環己烯(d-檸檬烯)、6,6-二甲基-2-亞甲基雙環[3.1.1]庚烷(β -蒎烯)、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、硝基苯、苯甲醛、四氫呋喃、1,4-二噁烷、1,3-二噁烷、味啉、丙酮、甲基乙基酮、乙酸乙酯、乙酸正丁酯、N,N-二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、二甲亞碩及/或其混合物。

在溶液中的聚合物之濃度較佳為 0.1 至 10 重量%，更佳為 0.5 至 5 重量%。隨意地，溶液亦包含一或多種黏合劑以調節流變性質，如例如 WO 2005/055248 A1 中所述。

在適當的混合及老化之後，溶液經評估為以下類別之一：完全溶液、邊界溶液(borderline solution)或不溶。繪製等值線以概述劃分溶解性及不溶性之溶解度參數-氫鍵結界限。屬於溶解性區域內之‘完全’溶劑可選自文獻值，諸如“Crowley, J.D., Teague, G.S. Jr 和 Lowe, J.W. Jr., Journal of Paint Technology, 1966, 38 (496), 296 中所公佈者。亦可使用溶劑摻合物，且可如“Solvents, W.H.Ellis, Federation of Societies for Coatings Technology, p9-10, 1986”中所述來鑑定。該程序可導致溶解本發明之兩種聚合物之‘非’溶劑的摻合物，雖然希望摻合物中具有至少一種真溶劑。

根據本發明之聚合物亦可用於如上下文所述之裝置的圖案化 OSC 層中。就最新的微電子中之應用而言，通常希望產生小結構或圖案，以降低成本(更多裝置/單位面積)及功率消耗。包含根據本發明之聚合物的薄層之圖案化可例如藉由光微影術、電子束微影術或雷射圖案化來進行。

就用作電子或電光裝置中之薄層而言，本發明之聚合物、聚合物摻合物或調配物可藉由任何適合方法沉積。裝置之液體塗佈比真空沉積技術更合乎需要。溶液沉積法為尤佳。本發明之調配物能夠使用多種液體塗佈技術。較佳沉積技術包括(但不限於)浸塗、旋塗、噴墨印刷、噴嘴印

刷、凸版印刷、絲網印刷、凹版印刷、刮刀塗佈、輥印刷、反向輥印刷、平版微影印刷、乾式平版微影印刷、柔版印刷、捲筒紙印刷(web printing)、噴塗、簾式塗佈、刷塗、狹縫式染料塗佈或移印。

當需要製備高解析度層及裝置時，噴墨印刷為特佳的。可藉由墨噴印刷或微分配將所選之本發明調配物塗覆於預先製造之裝置基板上。較佳可使用工業壓電印刷頭，諸如(但不限於)彼等由 Aprion、Hitachi-Koki、InkJet Technology、On Target Technology、Picojet、Spectra、Trident、Xaar 所供應之印刷頭，將有機半導體層塗覆至基板。另外可使用半工業用頭，諸如彼等由 Brother、Epson、Konica、Seiko Instruments Toshiba TEC 所製造之半工業用頭或單噴嘴微分配器，諸如彼等由 Microdrop 及 Microfab 所生產之單噴嘴微分配器。

為了藉由噴墨印刷或微分配塗覆，首先應將聚合物溶解於適當溶劑中。溶劑必須滿足上述要求且必須對所選印刷頭無任何不利影響。另外，為了防止由印刷頭內溶液變乾所引起之可操作性問題，溶劑應具有 $>100^{\circ}\text{C}$ ，較佳 $>140^{\circ}\text{C}$ 且更佳 $>150^{\circ}\text{C}$ 之沸點。除上述溶劑之外，適當溶劑包括經取代及未經取代之二甲苯衍生物、二-C₁₋₂-烷基甲醯胺、經取代及未經取代之苯甲醯及其他酚-醯衍生物、經取代之雜環(諸如經取代之吡啶、吡阱、嘧啶、吡咯啶酮)、經取代及未經取代之 N,N-二-C₁₋₂-烷基苯胺及其他經氟化或氯化之芳烴。

用於藉由噴墨印刷沉積根據本發明之聚合物的較佳溶劑包含具有經一或多個取代基取代之苯環的苯衍生物，其中一或多個取代基中之碳原子總數為至少三個。例如，苯衍生物可經丙基或三個甲基取代，在任一情況下總計存在至少三個碳原子。此類溶劑使能夠形成包含溶劑與化合物或聚合物之噴墨流體，其減少或防止噴射期間噴嘴堵塞及組分分離。溶劑可包括彼等選自下列實例清單之溶劑：十二基苯、1-甲基-4-三級丁基苯、萜品醇、檸檬烯、異杜烯(isodurene)、萜品油烯、異丙基甲苯、二乙苯。溶劑可為溶劑混合物，亦即二或多種溶劑之組合，各溶劑較佳具有 $>100^{\circ}\text{C}$ ，更佳 $>140^{\circ}\text{C}$ 之沸點。該(等)溶劑亦提高所沉積之層中膜形成且減少層中之缺陷。

噴墨流體(亦即溶劑、黏合劑及半導體化合物之混合物)在 20°C 下之黏度較佳為 $1\text{-}100\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、更佳 $1\text{-}50\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 且最佳為 $1\text{-}30\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。

根據本發明之聚合物、聚合物摻合物、混合物和調配物可另外包含一或多種選自例如下列之其他組分或添加劑：界面活性化合物、潤滑劑、濕潤劑、分散劑、疏水劑、黏著劑、流動改良劑、消泡劑、除氣劑、稀釋劑(其可為反應性或非反應性)、助劑、著色劑、染料或顏料、敏化劑、穩定劑、奈米粒子或抑制劑。

根據本發明之聚合物、聚合物摻合物及混合物可用作為光學、電光、電子、電致發光或光致發光組件或裝置中的電荷傳輸、半導體、導電、光導或發光材料。在此等裝

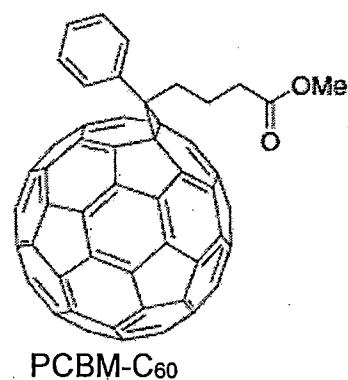
置中，本發明之聚合物、聚合物摻合物或混合物通常以薄層或膜施加。

因此，本發明亦提供聚合物、聚合物摻合物、混合物或屬於電子裝置中的用途。調配物可用作為各種裝置及設備中的高遷移率半導體材料。調配物可以例如半導體層或膜形式使用。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，該層包含根據本發明之聚合物、混合物或聚合物摻合物。該層或膜可小於約 30 微米。對於各種電子裝置應用而言，厚度可小於約 1 微米厚。該層可藉由前述溶液塗佈或印刷技術中之任一者而沉積在例如電子裝置的一部分上。

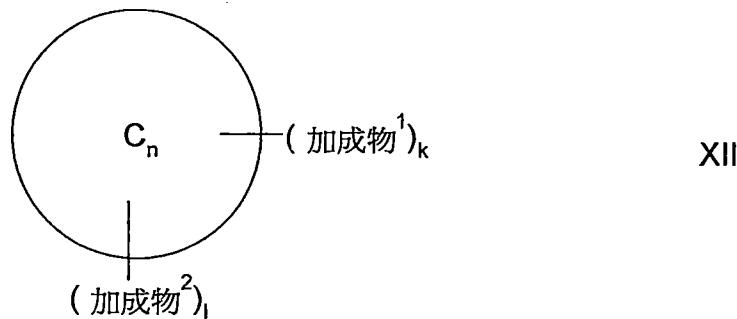
本發明另外提供一種包含根據本發明之聚合物、聚合物摻合物、混合物或有機半導體層之電子裝置。尤佳裝置為 OFET、TFT、IC、邏輯電路、電容器、RFID 標籤、OLED、OLET、OPED、OPV、OPD、太陽能電池、雷射二極體、光導體、光偵檢器、電子照像裝置、電子照像記錄裝置、有機記憶體裝置、感測器裝置、電荷注入層、肖特基二極體、平面化層、抗靜電膜、導電基板和導電圖案。

尤佳電子裝置為 OFET、OLED、OPV 及 OPD 裝置，特別為塊材異質接面(BHJ)OPV 裝置。在 OFET 中，例如在汲極與源極之間的活性半導體通道可包含本發明之層。作為另一實例，在 OLED 裝置中，電荷(電洞或電子)注入或傳輸層可包含本發明之層。

就使用於 OPV 或 OPD 裝置中而言，根據本發明之聚合物較佳地使用於調配物中，該調配物包含或含有一或多種 p 型(電子供體)半導體及一或多種 n 型(電子受體)半導體，更佳地基本上由該等半導體所組成，非常佳地僅由該等半導體所組成。p 型半導體係由至少一種根據本發明之聚合物所構成。n 型半導體可為無機材料，諸如氧化鋅 (ZnO_x)、氧化鋅錫 (ZTO)、氧化鈦 (TiO_x)、氧化鋁 (MoO_x)、氧化鎳 (NiO_x) 或硒化鎘 (CdSe)；或有機材料，諸如石墨烯或富勒烯、共軛聚合物或經取代之富勒烯，例如經 (6,6)-苯基-丁酸甲酯衍生之甲橋 C_{60} 富勒烯，亦稱為“PCBM- C_{60} ”或“ C_{60} PCBM”，如例如在 Science 1995, 270, 1789 中所揭示且具有下示之結構，或與例如 C_{70} 富勒烯基團之結構類似的化合物或有機聚合物(參見例如 Coakley, K. M. 和 McGehee, M. D. 之 Chem. Mater. 2004, 16, 4533)，



較佳地根據本發明之聚合物與 n 型半導體(諸如式 XII 之富勒烯或經取代之富勒烯)摻合，以形成 OPV 或 OPD 裝置中的活性層，其中



C_n 表示由 n 個碳原子所構成的富勒烯，隨意地具有一或多個捕陷於內部的原子，

加成物¹ 為以任何連結附接至富勒烯 C_n 之一級加成物，

加成物² 為以任何連結附接至富勒烯 C_n 之二級加成物或二級加成物的組合，

k 為 ≥ 1 之整數，

且

l 為 $0, \geq 1$ 之整數，或 > 0 之非整數。

在式 XII 及其子式中， k 較佳地表示 1、2、3 或 4，非常佳為 1 或 2。

在式 XII 及其子式中的富勒烯 C_n 可由任何數目 n 的碳原子所構成。較佳地，在式 XII 及其子式之化合物中構成富勒烯 C_n 之碳原子數目 n 為 60、70、76、78、82、84、90、94 或 96，非常佳為 60 或 70。

在式 XII 及其子式中的富勒烯 C_n 較佳地選自以碳為主之富勒烯、內嵌式(endohedral)富勒烯或其混合物，非常佳地選自以碳為主之富勒烯。

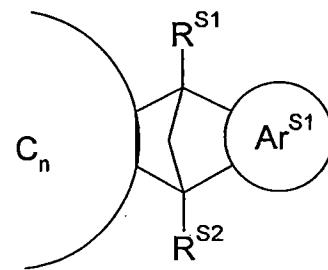
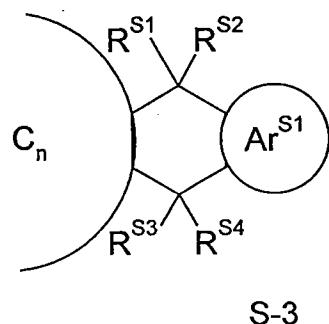
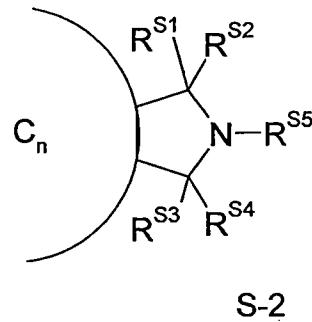
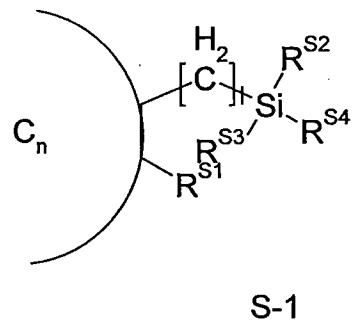
適合且較佳的以碳為主之富勒烯包括(但不限於)

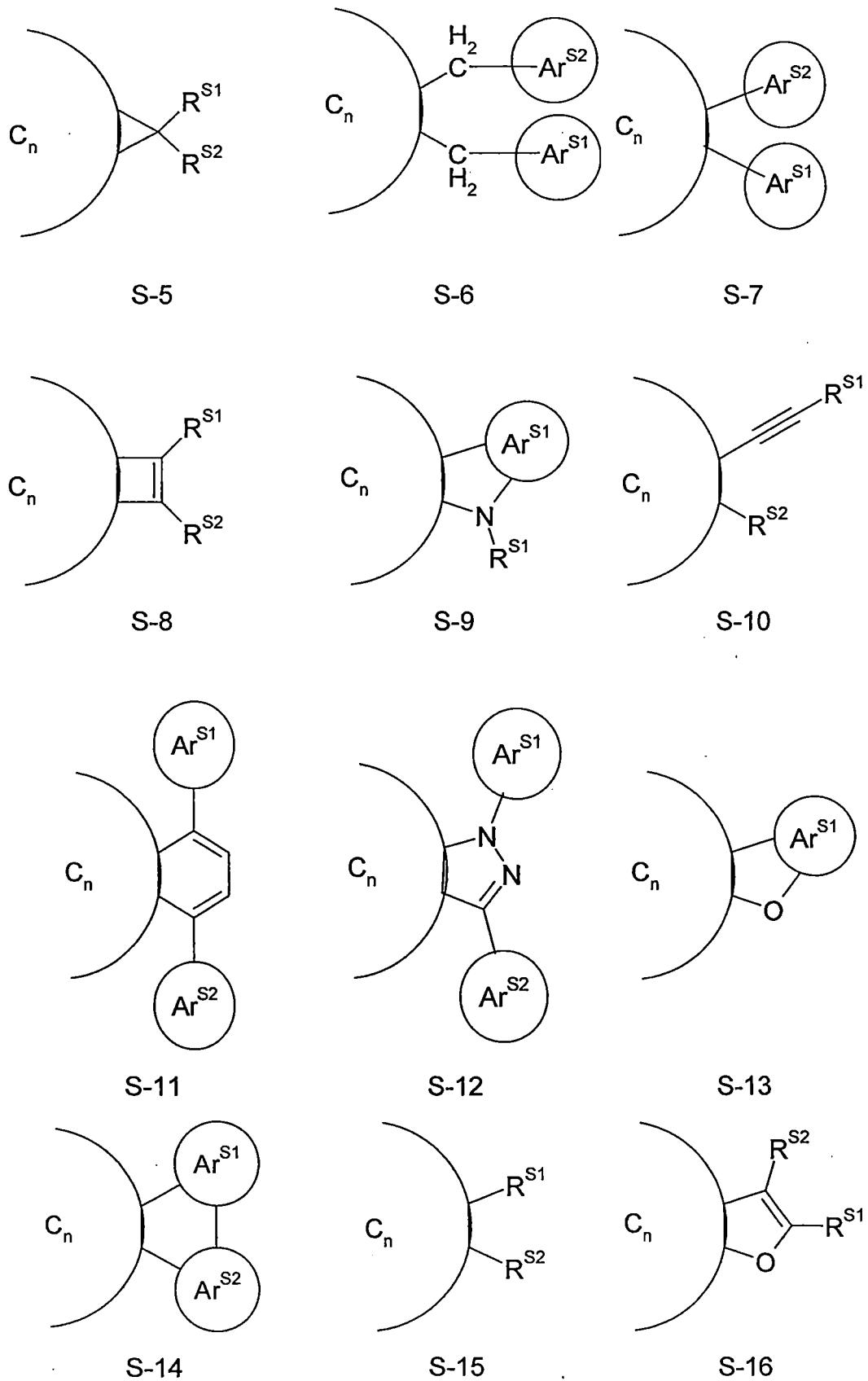
(C_{60-Ih})[5,6]富勒烯、(C_{70-D5h})[5,6]富勒烯、(C_{76-D2*})[5,6]富勒烯、(C_{84-D2*})[5,6]富勒烯、(C_{84-D2d})[5,6]富勒烯或前述以碳為主之富勒烯中之二或更多者的混合物。

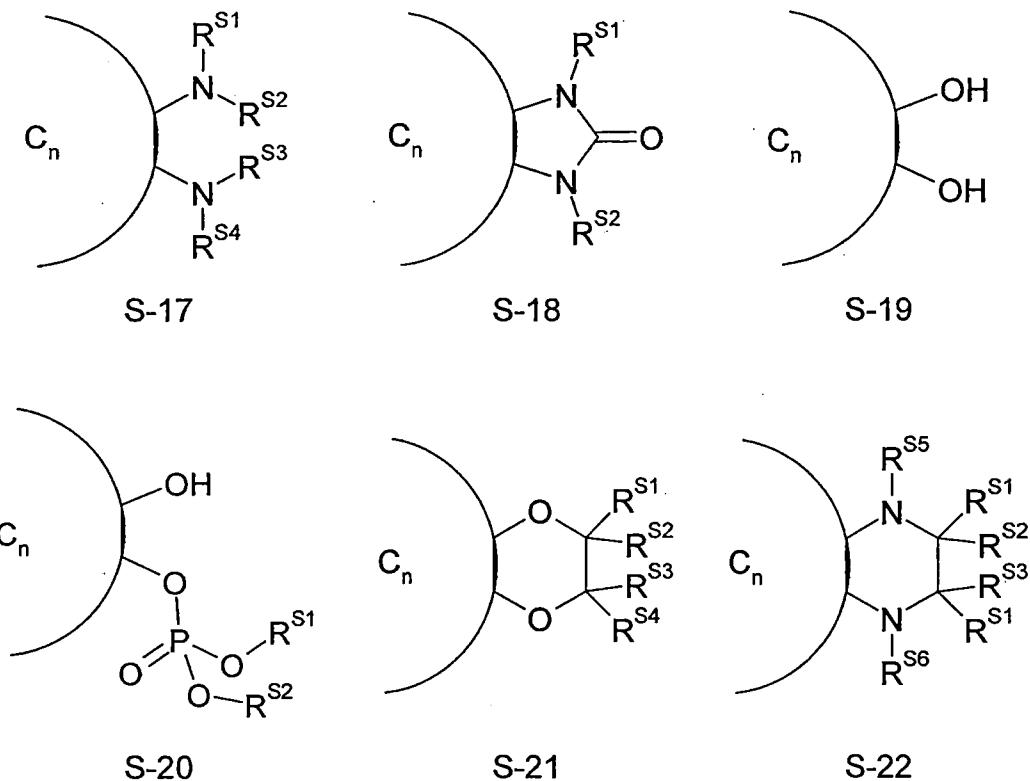
內嵌式富勒烯較佳為金屬富勒烯。適合且較佳的金屬富勒烯包括(但不限於)La@C₆₀、La@C₈₂、Y@C₈₂、Sc₃N@C₈₀、Y₃N@C₈₀、Sc₃C₂@C₈₀或前述金屬富勒烯中之二或更多者的混合物。

較佳地富勒烯C_n在[6,6]及/或[5,6]鍵上經取代，較佳地在至少一個[6,6]鍵上經取代。

一級及二級加成物，在式 XII 及其子式中稱為“加成物”，較佳地選自下列式：





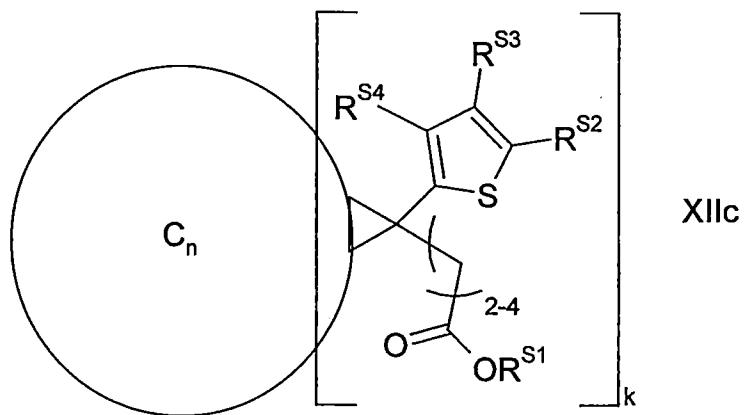
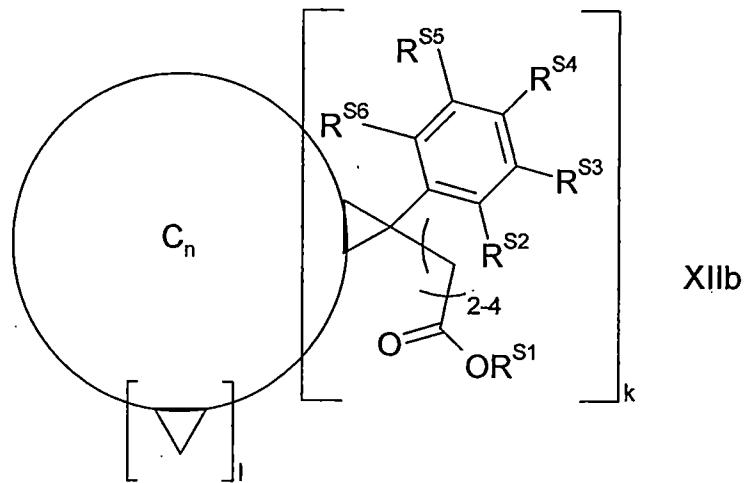
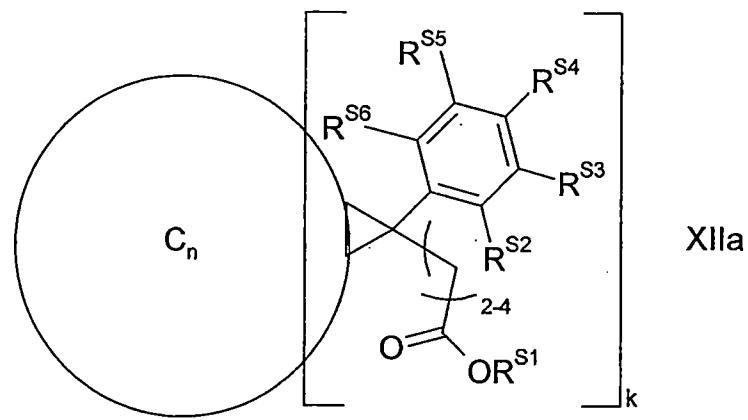


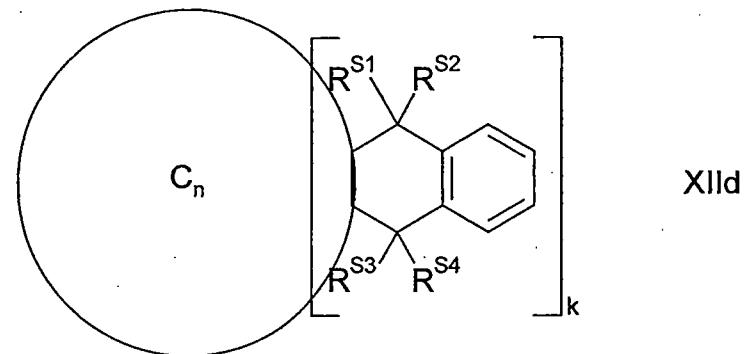
其中 C_n 係如式 XII 中所定義，

Ar^{S1} ， Ar^{S2} 彼此獨立地表示具有 5 至 20 個，較佳為 5 至 15 個環原子的伸芳基或伸雜芳基，其為單環或多環，且隨意地經一或多個相同或不同的取代基取代，該取代基具有如上下文所定義之 L 的意義之一，且

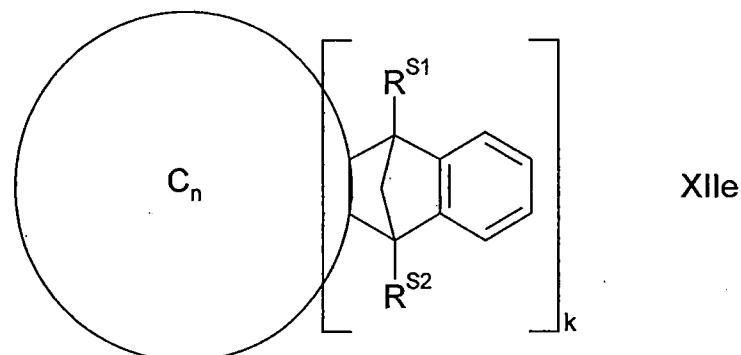
R^{S1} 、 R^{S2} 、 R^{S3} 、 R^{S4} 、 R^{S5} 和 R^{S6} 彼此獨立地表示 H、CN 或具有如上下文所定義之 L 的意義之一。

較佳的式 XII 化合物係選自下列子式：

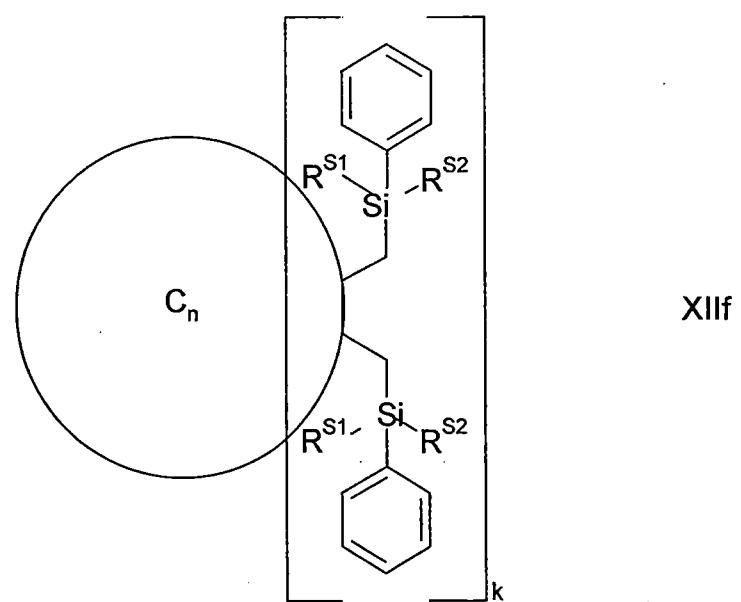




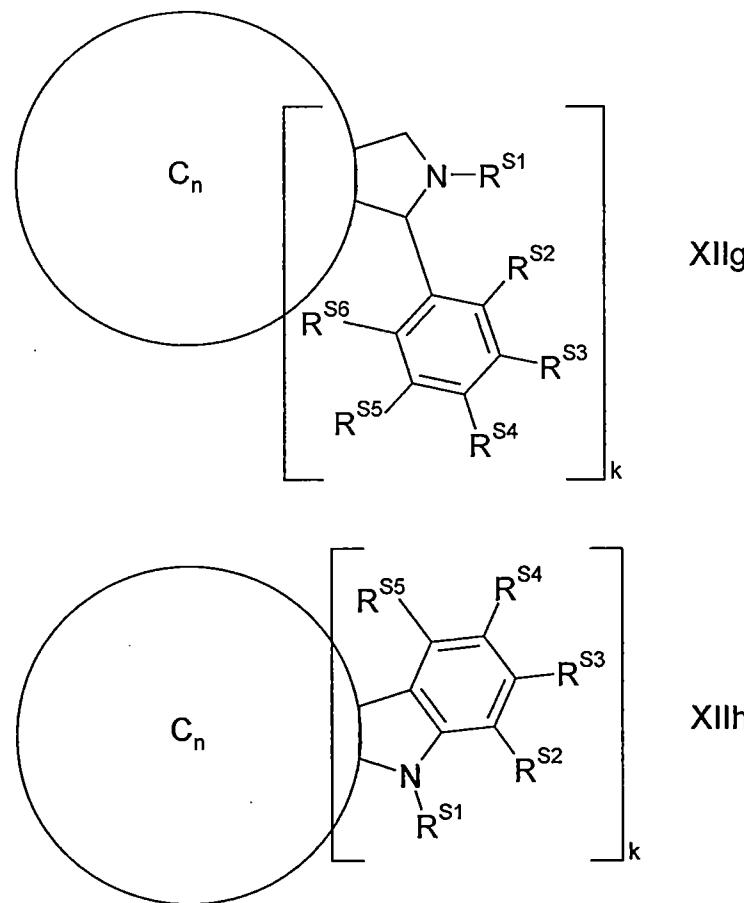
XII d



XII e



XII f



其中 C_n 、 k 和 1 係如式 XII 中所定義，及
 R^{S1} 、 R^{S2} 、 R^{S3} 、 R^{S4} 、 R^{S5} 和 R^{S6} 彼此獨立地表示 H 或
 具有如上下文所定義之 L 的意義之一。

亦較佳地根據本發明之聚合物係與其他類型的 n 型半導體(諸如石墨烯、金屬氧化物(如例如 ZnOx、TiOx、ZTO、MoOx、NiOx)、量子點(如例如 CdSe 或 CdS)或共軛聚合物(如例如聚萘二醯亞胺或聚苝二醯亞胺))摻合，如例如在 WO2013142841 A1 中所述，以形成 OPV 或 OPD 裝置中的活性層。

裝置較佳地另外包含在活性層之一側上的透明或半透明基板上的第一透明或半透明電極及在活性層之另一側上

的第二金屬或半透明電極。

較佳地，根據本發明之活性層係進一步與額外的有機及無機化合物摻合以增強裝置性質。例如，由於近場效應(亦即電漿子效應)而用於增強光捕獲之金屬粒子，諸如 Au 或 Ag 奈米粒子或 Au 或 Ag 奈米稜鏡，如例如在 Adv. Mater. 2013, 25 (17), 2385-2396 及 Adv. Ener. Mater. 10.1002/aenm.201400206 中所述，用於提高光導性之分子摻雜劑諸如 2,3,5,6- 四氟 -7,7,8,8- 四氟醌二甲烷(tetracyanoquinodimethane)，如例如在 Adv. Mater. 2013, 25(48), 7038-7044 中所述，或由 UV 吸收劑及/或抗自由基劑及/或抗氧化劑所組成之穩定劑諸如 2-羥基二苯甲酮、2-羥苯基苯并三唑、草酸苯胺、羥苯基三咁、部花青素、受阻酚、N-芳基-硫代味啉、N-芳基-硫代味啉-1-氧化物、N-芳基-硫代味啉-1,1-二氧化物、N-芳基-噻唑啶、N-芳基-噻唑啶-1-氧化物、N-芳基-噻唑啶-1,1-二氧化物和 1,4-二氮雜雙環[2.2.2]辛烷，如例如在 WO2012095796 A1 和 WO2013021971 A1 中所述。

裝置較佳地可另外包含 UV 至可見光轉換層諸如在例如 J. Mater. Chem. 2011, 21, 12331 中所述，或 NIR 至可見光或 IR 至 NIR 光轉換層，諸如在例如 J. Appl. Phys. 2013, 113, 124509。

進一步較佳地 OPV 或 OPD 裝置包含在活性層與第一或第二電極之間的一或多個額外的緩衝層，其充當電洞傳輸層及/或電子阻擋層，其包含材料諸如金屬氧化物(如例

如 ZTO、 MoO_x 、 NiO_x)、摻雜之共軛聚合物(如例如 PEDOT：PSS 和聚吡咯-聚苯乙烯磺酸酯(PPy：PSS))、共軛聚合物(如例如聚三芳基胺(PTAA))、有機化合物(如例如經取代之三芳基胺衍生物，諸如 N,N' -二苯基- N,N' -雙(1-萘基)(1,1'-聯苯)-4,4'-二胺(NPB)、 N,N' -二苯基- N,N' -(3-甲基苯基)-1,1'-聯苯-4,4'-二胺(TPD))、以石墨烯為主之材料(如例如石墨烯氧化物和石墨烯量子點)或者充當電洞阻擋層及/或電子傳輸層，其包含列材料諸如金屬氧化物(如例如 ZnO_x 、 TiO_x 、AZO(摻雜鋁之氧化鋅))、鹽(如例如 LiF、NaF、CsF)、共軛聚合物電解質(如例如聚[3-(6-三甲基銨己基)噻吩]、聚(9,9-雙(2-乙基己基)-苷]-b-聚[3-(6-三甲基銨己基)噻吩]、或聚[(9,9-雙(3'-(N,N -二甲胺基)丙基)-2,7-苷)-alt-2,7-(9,9-二辛基苷)])、聚合物(如例如聚(伸乙亞胺)或經交聯之含 N 化合物衍生物)、或有機化合物(如例如參(8-喹啉根)-鋁(III)(Alq₃))、啡啉衍生物、或以 C₆₀ 或 C₇₀ 為主之富勒烯(如例如在 Adv. Energy Mater. 2012, 2, 82-86 中所述)。

在根據本發明之聚合物與富勒烯或經改質之富勒烯的摻合物或混合物中，聚合物：富勒烯之比較佳為以重量計從 5：1 至 1：5，更佳為以重量計從 2：1 至 1：3，最佳為以重量計 1：1 至 1：2。亦可包括從 5 至 95 重量%之聚合型黏合劑。黏合劑的實例包括聚苯乙烯(PS)、聚丙烯(PP)和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)。

為了製造在 BHJ OPV 裝置中的薄層，可將本發明之

聚合物、聚合物摻合物或混合物以任何適合的方法沉積。裝置之液體塗覆比真空沉積技術更理想。溶液沉積方法為尤佳。本發明之調配物能使用許多液體塗佈技術。較佳沉積技術包括(但不限於)浸塗、旋塗、噴墨印刷、噴嘴印刷、凸版印刷、網版印刷、凹版印刷、刮刀塗佈、輥印刷、反向輥印刷、平版印刷、乾式平版印刷、柔版印刷、捲筒紙印刷、噴塗、簾塗、刷塗、狹縫染料塗佈或移印。就 OPV 裝置及模組之製造而言，與撓性基板相容之區域印刷方法為較佳，例如狹縫染料塗佈、噴塗等等。

較佳地製備含有根據本發明之聚合物的摻合物或混合物與富勒烯或改質富勒烯如 PCBM 之適當溶液或調配物。在此類調配物之製備中，較佳地選擇適當溶劑以確保 p 型及 n 型二組份皆完全溶解，且考慮藉由所選印刷方法引入之邊界條件(例如，流變學性質)。

為此目的通常使用有機溶劑。典型溶劑可為芳族溶劑、鹵化溶劑或氯化溶劑，包括氯化芳族溶劑。實例包括但不限於二氯甲烷、三氯甲烷、四氯甲烷、氯苯、鄰-二氯苯、1,2,4-三氯苯、1,2-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、1,8-二碘辛烷、1-氯萘、1,8-辛烷二硫醇、苯甲醚、2,5-二甲基苯甲醚、2,4-二甲基苯甲醚、甲苯、鄰-二甲苯、間-二甲苯、對-二甲苯、二甲苯鄰-、間-和對-異構物之混合物、1,2,4-三甲苯、均三甲苯、環己烷、1-甲基萘、2-甲基萘、1,2-二甲基萘、四氫萘、十氫萘、茚烷、1-甲基-4-(1-甲基乙烯基)-環己烯(d-檸檬烯)、

6,6-二甲基-2-亞甲基雙環[3.1.1]庚烷類(β -蒎烯)、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、硝苯、苯甲醛、四氫呋喃、1,4-二噁烷、1,3-二噁烷、味啉、丙酮、甲基乙基酮、乙酸乙酯、乙酸正丁酯、N,N-二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、二甲亞碩及/或其混合物。

OPV 裝置可為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)。

根據本發明之第一較佳 OPV 裝置包含下列層(以自底部至頂部之順序)：

- 隨意地基板，
- 充當陽極之高功函數電極，其較佳包含金屬氧化物(如例如 ITO 和 FTO)，
- 隨意的導電聚合物層或電洞傳輸層，其較佳包含有機聚合物或聚合物摻合物，例如：PEDOT：PSS(聚(3,4-伸乙二氧基噻吩)：聚(苯乙烯-磺酸酯)、經取代之三芳基胺衍生物，例如 TBD(N,N'-二苯基-N-N'-雙(3-甲基苯基)-1,1'聯苯-4,4'-二胺)或 NBD(N,N'-二苯基-N-N'-雙(1-萘基苯基)-1,1'聯苯-4,4'-二胺)，
- 形成 BHJ 之層(亦稱為“活性層”)，其包含至少一種 p 型及至少一種 n 型有機半導體，其可(例如)以 p 型/n 型雙層或以不同 p 型及 n 型層或以摻合物或 p 型及 n 型半導體存在，
- 隨意地一種具有電子傳輸性質之層，例如包含

LiF 、 TiO_x 、 ZnO_x 、 PFN 、聚(乙烯亞胺)或交聯之含氮化合物衍生物或啡啉衍生物

- 充當陰極之低功函數電極，其較佳地包含金屬(如例如鋁)，

其中電極中之至少一者，較佳陽極，對可見光及/或NIR光透明，及

其中至少一種 p 型半導體為根據本發明之聚合物。

根據本發明之第二較佳 OPV 裝置為倒置型 OPV 裝置且包含下列層(以自底部至頂部之順序)：

- 隨意地基板，
- 充當陰極之高功函數金屬或金屬氧化物電極，其包含例如 ITO 和 FTO，
- 具有電洞阻擋性質之層，其較佳包含金屬氧化物(如 TiO_x 或 ZnO_x)，或包含有機化合物(諸如聚合物如聚(乙烯亞胺))或交聯之含氮化合物衍生物或啡啉衍生物，
- 形成 BHJ 的位於電極之間的活性層，其包含至少一種 p 型及至少一種 n 型有機半導體，其可例如以 p 型/n 型雙層或以不同的 p 型層及 n 型層、或以摻合物或 p 型及 n 型半導體存在，
- 隨意的導電聚合物層或電洞傳輸層，其較佳包含有機聚合物或聚合物摻合物，例如 PEDOT：PSS 或經取代的三芳基胺衍生物(例如 TBD 或 NBD)，

- 充當陽極之電極，其包含高功函數金屬(如例如銀)，

其中電極中之至少一者，較佳陰極，對可見光及/或NIR光透明，及

其中至少一種 p 型半導體為根據本發明之聚合物。

在本發明之 OPV 裝置中，p 型及 n 型半導體材料較佳係選自如上文所述之材料，如聚合物/富勒烯系統或聚合物/聚合物系統。

當活性層沉積於基板上時，其形成於奈米級程度的相分離之 BHJ。關於奈米級相分離之討論，參見 Dennler 等人，Proceedings of the IEEE, 2005, 93 (8), 1429 或 Hoppe 等人，Adv. Func. Mater, 2004, 14(10), 1005。接著需要隨意的退火步驟以使摻合物形態最佳化且因此使 OPV 裝置性能最佳化。

使裝置性能最佳化之另一方法係製備用於製造OPV(BHJ)裝置之調配物，其可包括高沸點添加劑而以正確方式促進相分離。已使用 1,8-辛烷二硫醇、1,8-二碘辛烷、硝苯、1-氯萘、N,N-二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、二甲亞碸及其他添加劑來獲得高效率太陽能電池。實例揭示於 J. Peet 等人，Nat. Mater., 2007, 6, 497 或 Fréchet 等人，J. Am. Chem. Soc., 2010, 132, 7595-7597 中。

本發明之聚合物、聚合物摻合物、混合物及層亦適合使用於 OFET 中作為半導體通道。因此，本發明亦提供一種包含閘極電極、絕緣(或閘極絕緣體)層、源極電極、汲

極電極和連接源極與汲極電極之有機半導體通道的 OFET，其中有機半導體通道包含根據本發明之聚合物、聚合物摻合物、混合物或有機半導體層。OFET 的其他特徵為熟習該項技術者所熟知的。

其中 OSC 材料以薄膜配置在閘極介電質與汲極電極及源極電極之間的 OFET 為通常已知的，且描述於例如 US 5,892,244、US 5,998,804、US 6,723,394 及背景技術章節中所引述之參考文獻中。由於使用根據本發明之化合物的溶解度性質及因此大表面的可加工性的優點(如低製造成本)，所以此等 FET 的較佳應用為諸如積體電路、TFT 顯示器及安全應用。

OFET 裝置中之閘極、源極和汲極電極以及絕緣和半導體層可以任何順序配置，其先決條件為源極電極及汲極電極以絕緣層而與閘極電極分開，閘極電極及半導體層二者皆接觸絕緣層，且源極電極及汲極電極二者皆接觸半導體層。

根據本發明之 OFET 裝置較佳地包含：

- 源極電極，
- 汲極電極，
- 閘極電極，
- 半導體層，
- 一或多個閘極絕緣體層，
- 隨意地基板。

其中半導體層較佳地包含根據本發明之聚合物、聚合

物摻合物或混合物。

OFET 裝置可為頂部閘極裝置或底部閘極裝置。OFET 裝置的適當結構及製造方法為熟習該項技術者已知且描述於文獻中，例如於 US 2007/0102696 A1 中。

閘極絕緣體層較佳地包含氟聚合物，如例如市售 Cytop 809M ® 或 Cytop 107M ® (來自 Asahi Glass)。較佳地例如藉由旋塗、刮塗、線棒塗佈、噴塗或浸塗或其他已知的方法而自包含絕緣體材料及一或多種具有一或多個氟原子的溶劑(氟溶劑)(較佳為全氟溶劑)之調配物沉積閘極絕緣體層。適當全氟溶劑為例如 FC75® (可取自 Acros，目錄號 12380)。其他適當氟聚合物及氟溶劑為先前技術中已知的，如例如全氟聚合物 Teflon AF® 1600 或 2400(來自 DuPont)或 Fluoropel ® (來自 Cytonix)或全氟溶劑 FC 43 ® (Acros，編號 12377)。尤佳的是具有從 1.0 至 5.0，非常佳為從 1.8 至 4.0 之低電容率(或介電常數)的有機介電材料(“低 k 材料”)，如例如在 US 2007/0102696 A1 或 US 7,095,044 中所揭示。

在安全應用中，具有根據本發明之半導體材料的 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，以鑑定及防止偽造有價證券，如鈔票、信用卡或 ID 卡、國民 ID 文件、執照或任何具有貨幣價值之產品，如郵票、票證、股票、支票等等。

或者，根據本發明之聚合物、聚合物摻合物及混合物可用於 OLED 中，例如作為例如平板顯示裝置應用中的活

性顯示材料，或作為平板顯示器(如例如液晶顯示器)的背光。常見的 OLED 係使用多層結構來達成。發光層通常夾於一或多個電子傳輸層及/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向發光層移動，在此彼等之重組導致發光層中所含發光團單元之激發且因此發光。

根據本發明之聚合物、聚合物摻合物及混合物可對應於彼等之電和/或光學性質而用於緩衝層、電子或電洞傳輸層、電子或電洞阻擋層和發射層中之一或多者中。此外，若根據本發明之化合物、材料及薄膜本身顯示電致發光特性或包含電致發光基團或化合物，則彼等在發射層內使用為尤其有利的。供用於 OLED 中的適當單體、寡聚及聚合化合物或材料之選擇、示性以及加工通常為熟習此項技術者所已知，參見例如 Müller 等人，*Synth. Metals*, 2000, 111-112, 31-34, Alcala, J. *Appl. Phys.*, 2000, 88, 7124-7128 及其中所引用之文獻中。

根據另一用途，根據本發明之聚合物、聚合物摻合物及混合物，尤其是彼等顯示光致發光性質者，可用作為(例如)顯示裝置中之光源的材料，如 EP 0 889 350 A1 或 C. Weder 等人，*Science*, 1998, 279, 835-837 中所述。

本發明之另一態樣關於根據本發明之聚合物的氧化及還原形式二者。電子之損失或獲得導致具有高導電性之高度非定域離子形式的形成。此可在暴露於常見摻雜劑時發生。適當摻雜劑及摻雜方法為熟習此項技術者已知的，例

如自 EP 0 528 662、US 5,198,153 或 WO 96/21659。

摻雜方法通常意味著在氧化還原反應中使用氧化或還原劑來處理半導體材料以在材料中形成非定域離子中心，與衍生自所施加的摻雜劑之對應抗衡離子。適當摻雜方法包含例如在大氣壓或減壓下暴露於摻雜蒸氣、在含有摻雜劑之溶液中進行電化學摻雜、使摻雜劑與擬熱擴散之半導體材料接觸、及將摻雜劑離子植入於半導體材料中。

當電子用作為載子時，適當摻雜劑為(例如)鹵素(例如 I_2 、 Cl_2 、 Br_2 、 ICl 、 ICl_3 、 IBr 和 IF)、路易斯酸(Lewis acid)(例如 PF_5 、 AsF_5 、 SbF_5 、 BF_3 、 BCl_3 、 $SbCl_5$ 、 BBr_3 和 SO_3)、質子酸、有機酸、或胺基酸(例如 HF 、 HCl 、 HNO_3 、 H_2SO_4 、 $HCIO_4$ 、 FSO_3H 和 $CISO_3H$)、過渡金屬化合物(例如 $FeCl_3$ 、 $FeOCl$ 、 $Fe(ClO_4)_3$ 、 $Fe(4-CH_3C_6H_4SO_3)_3$ 、 $TiCl_4$ 、 $ZrCl_4$ 、 $HfCl_4$ 、 NbF_5 、 $NbCl_5$ 、 $TaCl_5$ 、 MoF_5 、 $MoCl_5$ 、 WF_5 、 WC_6 、 UF_6 及 $LnCl_3$ (其中 Ln 為鑭系元素))、陰離子(例如 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 I_3^- 、 HSO_4^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 $FeCl_4^-$ 、 $Fe(CN)_6^{3-}$ 、和各種礦酸之陰離子，例如芳基- SO_3^-)。當電洞用作為載子時，摻雜劑之實例為陽離子(例如 H^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 和 Cs^+)、鹼金屬(例如 Li 、 Na 、 K 、 Rb 和 Cs)、鹼土金屬(例如 Ca 、 Sr 和 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 為烷基)、 R_4P^+ (R 為烷基)、 R_6As^+ (R 為烷基)和

R_3S^+ (R 為烷基)。

本發明之聚合物的導電形式可用作為應用(包括但不限於 OLED 應用中的電荷注入層和 ITO 平坦化層、平板顯示器和觸控螢幕之薄膜、抗靜電膜、在電子應用(諸如印刷電路板和電容器)的印刷導電基板、圖案或跡線)中之有機“金屬”。

根據本發明之聚合物、聚合物摻合物及混合物亦可適用於有機電漿子發射二極體(OPED)中，如例如 Koller 等人，*Nat. Photonics*, 2008, 2, 684 中所述。

根據另一用途，根據本發明之聚合物可單獨或與其他材料一起使用於或作為 LCD 或 OLED 裝置中的配向層，如例如 US 2003/0021913 中所述。根據本發明之電荷傳輸聚合物之使用可增加配向層的導電性。當用於 LCD 中時，此增加的導電性可降低在可切換的 LCD 單元中不利的殘餘 dc 效應且抑制影像殘留(image sticking)，或例如在鐵電型 LCD 中，減少由切換鐵電型 LC 的自發性極化電荷所產生之殘餘電荷。當用於包含提供在配向層上的發光材料之 OLED 裝置中時，此增加的導電性可增強發光材料的電致發光。具有液晶原或液晶性質的根據本發明之聚合物可形成如上文所述之定向各向異性膜，其尤其可用作為配向層，以誘發或增強提供在該各向異性膜上的液晶介質中之配向。根據本發明之聚合物亦可與光可異構化化合物及 / 或發色團組合用於或作為光配向層，如 US 2003/0021913 A1 中所述。

根據另一用途，根據本發明之聚合物、聚合物摻合物及混合物，尤其是彼等的水溶性衍生物(例如，具有極性或離子側基團)或離子摻雜形式可用作為化學感測器或偵測且鑑別 DNA 序列之材料。該等用途係描述於例如 L. Chen, D. W. McBranch, H. Wang, R. Helgeson, F. Wudl 和 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 和 A. J. Heeger, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., 2002, 99, 49 ; N. DiCesare, M. R. Pinot, K. S. Schanze 和 J. R. Lakowicz, Langmuir, 2002, 18, 7785 ; D. T. McQuade, A. E. Pullen, T. M. Swager, Chem. Rev., 2000, 100, 2537。

除非上下文另有明確指示，否則如本文所使用，本文術語之複數形式應解釋為包括單數形式，且反之亦然。

在本說明書的說明及申請專利範圍整個中，詞語“包含(comprise)”及“含有(contain)”及該等詞語之變形(例如，“包含(comprising 和 comprises)”)意指“包括但不限於”，且不意欲(且不)排除其他組份。

應瞭解：可對本發明的前述實施態樣進行改變，同時仍然落在本發明的範圍內。除非另有說明，否則本說明書中所揭示之每一特徵皆可以適用於相同、等效或類似目的之替代特徵置換。因此，除非另有說明，否則所揭示之各特徵僅為通用系列之等效或類似特徵中的一個實例。

在本說明書中所揭示之所有特徵可以任何組合方式組

合，除了該等特徵及/或步驟中之至少一些相互排斥之組合以外。特別是，本發明之較佳特徵可適用於本發明之全部態樣且可以任一組合使用。同樣地，非必要組合中所述之特徵可單獨使用(不組合使用)。

在上下文中，除非另有說明，否則百分比為重量百分比及溫度以攝氏度給出。介電常數 ϵ (“電容率”)之值係指在 20°C 及 1,000Hz 下取得之值。

【實施方式】

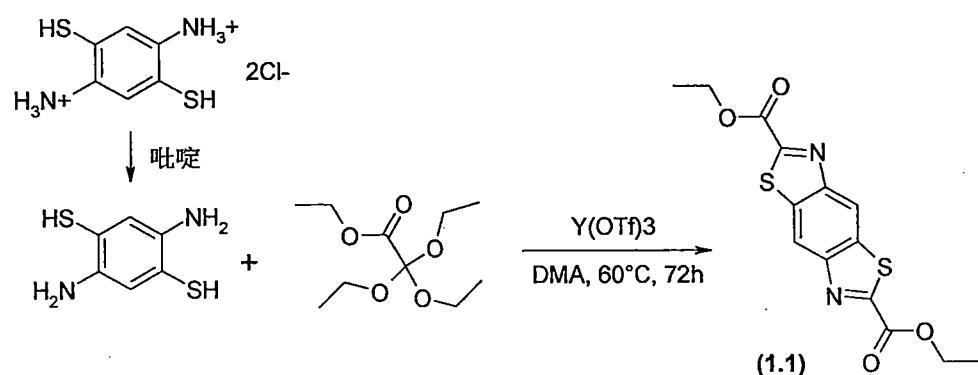
現將參照下列實施例更詳細地描述本發明，該等實施例僅為說明性且並不限制本發明範圍。

A) 單體和聚合物實施例

實施例 M1

如下製備單體 1：

苯并[1,2-d；4,5-d']雙噻唑-2,6-二羧酸二乙酯(1.1)

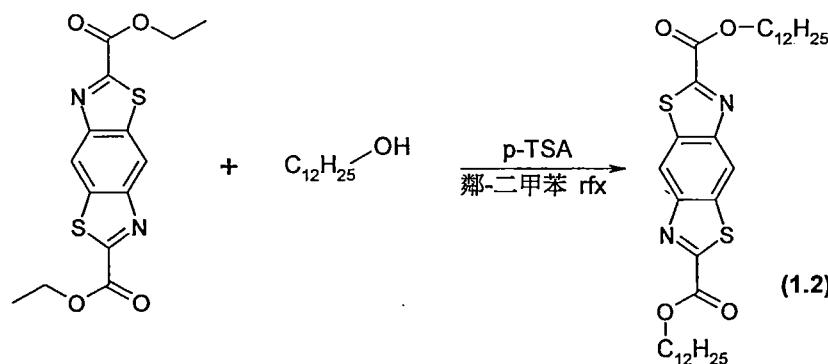


在 50°C 下將 2,5-二胺基-苯-1,4-二硫醇鹽酸鹽(5.00 g；20.39 mmol；1.00 eq.)懸浮於無水 N,N-二甲基甲醯胺

(37 cm³)中。慢慢添加無水吡啶(3.39 g；3.49 cm³；42.82 mmol；2.10 eq.)並將混合物在氮氣流下於50°C攪拌1小時。將所得透明黃色溶液轉移至含有三乙氧基-乙酸(16.62 g；75.45 mmol；3.70 eq.)和三氟甲磺酸鉻(III)(0.57 g；1.02 mmol；0.05 eq.)的燒瓶中。觀察到緩慢沉澱。將混合物在氮氣下於60°C攪拌72小時。隨後，將混合物冷卻至室溫。藉由過濾分離沉澱物，並用大量甲醇洗滌，產生呈黃色粉末之產物(4.07 g，59.3%)。

¹H NMR (300 MHz, 氯仿-d) δ: 8.84 (s, 2H), 4.60 (q, 4H), 1.52 (t, 6H)。

苯并[1,2-d；4,5-d']雙噻唑-2,6-二羧酸二(十二基)酯
(1.2)

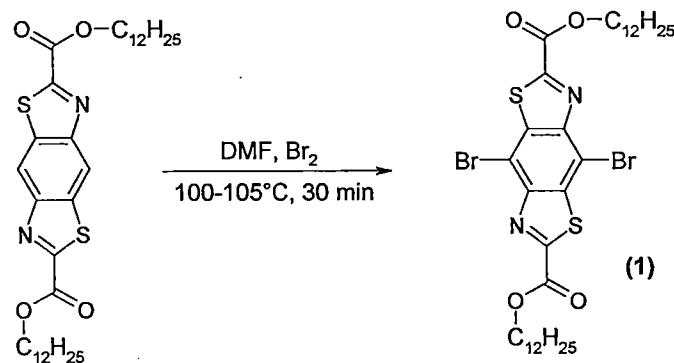


將苯并[1,2-d；4,5-d']雙噻唑-2,6-二羧酸二乙酯(4.07 g；12.10 mmol；1.00 eq.)、甲苯-4-磺酸(0.42 g；2.42 mmol；0.20 eq.)和十二-1-醇(4.73 g；25.41 mmol；2.10 eq.)溶解在鄰-二甲苯(200 cm³)中。將Dean-Stark裝置連接至燒瓶並將混合物在140°C加熱16小時。在真空中移除溶劑，並添加另一部分的癸-1-醇(4.73 g；25.41 mmol；

2.10 eq.)、甲苯-4-磺酸(0.42 g；2.42 mmol；0.20 eq.)和鄰-二甲苯(200 cm³)並將混合物在 Dean-Stark 阵下回流 16 小時。隨後，將溶液冷卻至約 60°C，通過短矽膠塞。在真空中移除溶劑並將殘餘物從沸騰的石油醚(100 cm³, b.p. 80-100°C)中再結晶，產生呈淡黃色粉末之產物(4.89 g；65.5 %)。

¹H NMR (400 MHz, 氯仿-d) δ : 8.84 (s, 2H), 4.52 (t, 4H, J = 6.84 Hz), 1.88 (m, 4H), 1.53-1.20 (m, 36H), 0.86 (t, 4H, J = 7.0 Hz)。

4,8-二溴-苯并[1,2-d；4,5-d']雙噻唑-2,6-二羧酸二(十二基)酯(1)



將苯并[1,2-d；4,5-d']雙噻唑-2,6-二羧酸二(十二基)酯(1.60 g；2.59 mmol；1.00 eq.)溶解在無水 N,N-二甲基甲醯胺(24.0 cm³)中，在 60°C 下攪拌 30 分鐘。隨後，經 5 分鐘以注射器添加溴(16.99 g；5.45 cm³；4 eq.)。然後將溶液在氮氣下於 100-105°C 加熱 30 分鐘。將廢煙通過充滿亞硫酸鈉水溶液的起泡器。隨後，將反應藉由倒入 200 cm³ Na₂SO₃ 飽和水溶液淬滅並過濾。將固體用水和甲醇洗

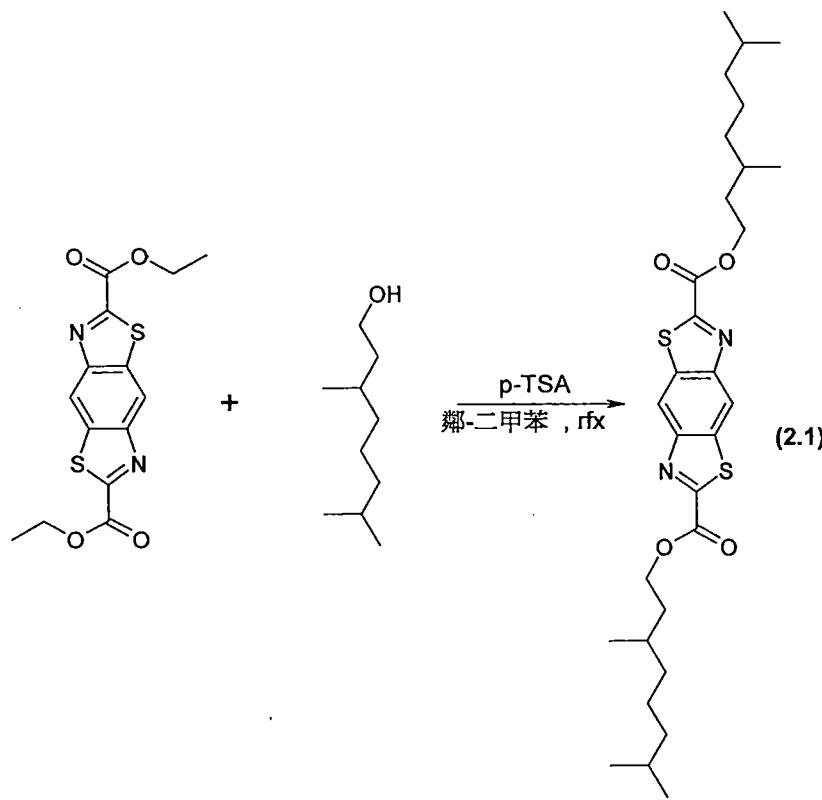
滌並藉由矽凝膠管柱層析法(溶析液：二氯甲烷)純化，以產生呈黃色晶體之產物(837 mg, 41.7%)。

¹H NMR (300 MHz, 氯仿-d) δ 4.51 (t, J = 6.83 Hz. 4H), 1.94 - 1.80 (m, 4H), 1.52-1.19 (m, 36H), 0.87 (t, J = 7.05 Hz, 6H)。

實施例 M2

如下製備單體 2：

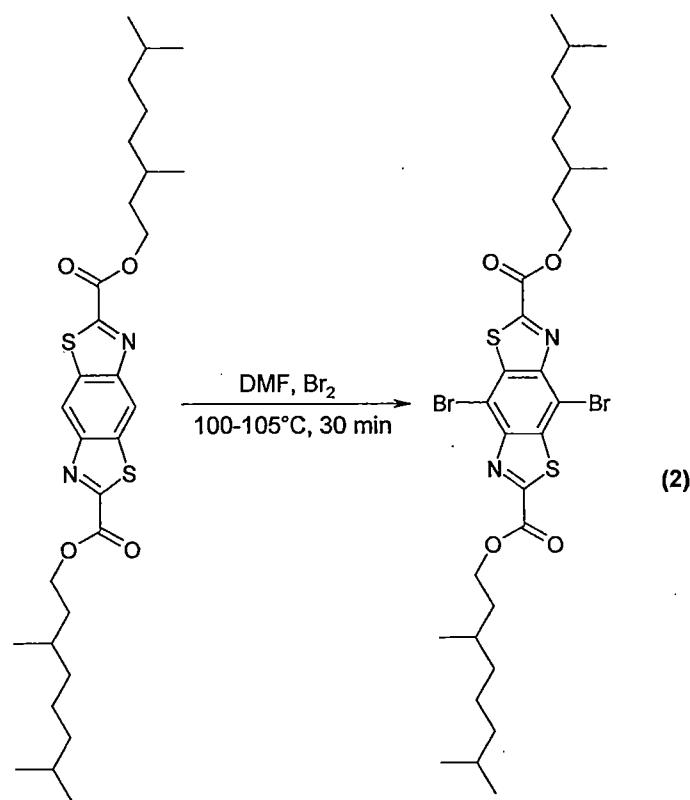
苯并[1,2-d；4,5-d']雙噻唑-2,6-二羧酸雙-(3,7-二甲基-辛基)酯(2.1)



將苯并[1,2-d；4,5-d']雙噻唑-2,6-二羧酸二乙酯(0.99 g; 2.94 mmol; 1.00 eq.)、甲苯-4-磺酸(0.10 g; 0.589 mmol; 0.20 eq.)和 3,7-二甲基-辛-1-醇(0.98 g; 6.18

mmol；2.10 eq.)溶解在鄰-二甲苯(50 cm³)中。將 Dean-Stark 裝置連接至燒瓶並將混合物在 140°C 加熱 16 小時。在真空中移除溶劑，將殘餘物再溶解於二氯甲烷(50 cm³)中。藉由添加甲醇(50 cm³)沉澱產物，加水(200 cm³)和額外甲醇(直到 3,7-二甲基-辛-1-醇相消失)，藉由過濾收集並藉由矽凝膠管柱層析法(溶析液：石油醚 b.p. 40-60°C / 二氯甲烷)純化。產量：1.06 g (64.5%)。

4,8-二溴-苯并[1,2-d；4,5-d']雙噻唑-2,6-二羧酸雙-(3,7-二甲基-辛基)酯(2)



在 60°C 下將苯并[1,2-d；4,5-d']雙噻唑-2,6-二羧酸雙-(3,7-二甲基-辛基)酯(1.06 g；1.89 mmol；1.00 eq.)溶解在無水 N,N-二甲基甲醯胺(16 cm³)中。添加溴(12.38 g；3.97 cm³；77.49 mmol；41.00 eq.)並將溶液在氮氣下於 110°C

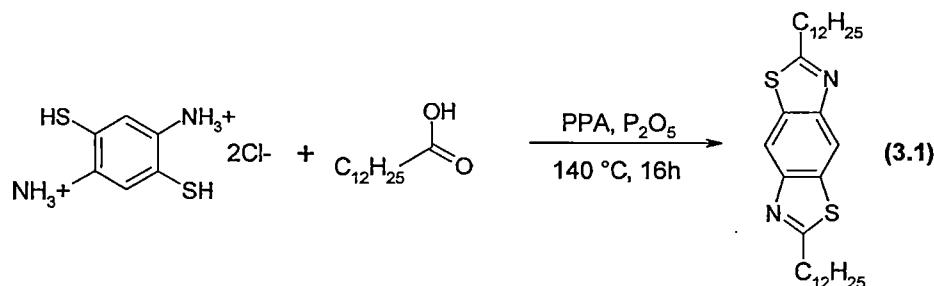
加熱 30 分鐘。隨後，將反應藉由倒入 $200 \text{ cm}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_3$ 鮑和水溶液中淬滅和過濾。將固體用水和甲醇洗滌並藉由矽凝膠管柱層析法(溶析液：石油醚 / 二氯甲烷)純化，以產生呈淡黃色粉末之產物(571 mg；0.79 mmol；42.0%)。

^1H NMR (500 MHz, 氯仿-d) δ 4.60 - 4.51 (m, 4H), 1.95-1.87 (m, 2H), 1.73 - 1.62 (m, 4H), 1.59 - 1.48 (m, 2H), 1.41 - 1.13 (m, 12H), 0.99 (d, $J = 6.4 \text{ Hz}$, 6H), 0.90 - 0.82 (m, 12H)。

實施例 M3

如下製備化合物 3.1：

2,6-二(十二基)-苯并[1,2-d；4,5-d']雙噻唑(3.1)



將多磷酸(40 g)和 2,5-二胺基-苯-1,4-二硫醇鹽酸鹽(5.00 g, 20.39 mmol, 1.00 eq)加至裝備機械攪拌器之 3-頸燒瓶。將混合物在 70°C 和 13 毫巴下攪拌 5 分鐘及在 100°C 和 10 毫巴下攪拌另 30 分鐘。然後使混合物冷卻至 60°C ，添加十三酸(8.96 g, 41.80 mmol, 2.05 eq.)和五氧化二磷(26.0 g, 91.58 mmol, 4.49 eq.)。將混合物在 100°C 下攪拌 30 分鐘，接著在 140°C 下攪拌 16 小時。隨後，

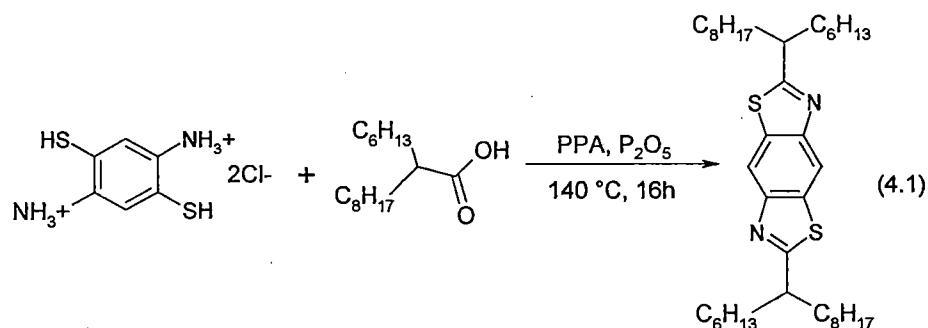
使反應混合物冷卻至 80°C 並加水 (30 cm³)。將混合物攪拌 1 小時，使冷卻至 40°C 並添加二氯甲烷 (100 cm³)。分離該等相，將有機相用氫氧化鈉水溶液洗滌，經硫酸鎂乾燥並在真空中濃縮。獲得呈黃色固體之產物 (5.00 g, 46.4%)。

¹H NMR (300 MHz, 氯仿-d) δ 8.38 (s, 1H), 3.13 (t, 4H, J = 7.7 Hz), 1.96-1.82 (m, 4H), 1.50-1.20 (m, 18H), 0.88 (t, J = 6.7 Hz, 4H)。

實施例 M4

如下製備單體 4：

2,6-雙-(1-己基-壬基)-苯并[1,2-d；4,5-d']雙噻唑 (4.1)

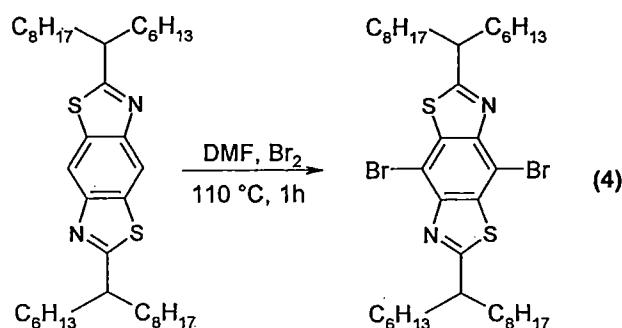


將多磷酸 (20.0 g) 和 2,5-二胺基-苯-1,4-二硫醇鹽酸鹽 (2.50 g; 10.20 mmol; 1.00 eq.) 加至裝備機械攪拌器之 3-頸燒瓶。將混合物在 100°C 和 10 毫巴下攪拌及加熱 2 小時。然後使混合物冷卻至 60°C，添加 2-己基癸酸 (5.36 g; 20.90 mmol; 2.05 eq.) 和五氧化二磷 (13.03 g; 45.88 mmol; 4.50 eq.)。將混合物小心除氣及在氮氣下於 140°C 攪拌 18 小時。隨後，將反應混合物冷卻至 80°C 並加水 (50 cm³)。將混合物用二氯甲烷萃取，用 NaHCO₃ 饋和水溶液

洗滌，用鹽水洗滌，經 $MgSO_4$ 乾燥並過濾。在真空中除去溶劑並藉由管柱層析法(溶析液：石油醚 / 二氯甲烷)在矽膠上純化殘餘物，產生呈黃色油狀物之產物(4.38 g；70.1%)。

1H NMR (300 MHz, 氯仿-d) δ : 8.41 (s, 2H), 3.15 (tt, $J=7.2$ Hz, 2H), 1.79 (m, 8H, CH-CH₂), 1.2-1.4 (m, 40H), 0.8-0.9 (m, 12H)。

4,8-二溴-2,6-雙-(1-己基-壬基)-苯并[1,2-d；4,5-d']雙噻唑(4)



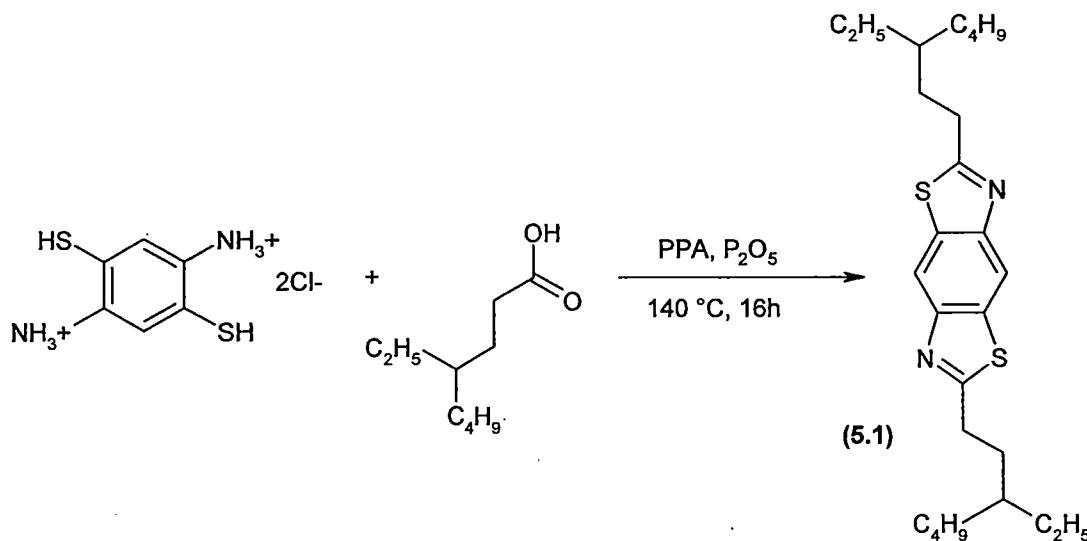
將 2,6-雙-(1-己基-壬基)-苯并[1,2-d；4,5-d']雙噻唑(4.38 g；7.14 mmol；1.00 eq.)溶解在無水 N,N-二甲基甲醯胺(75 cm³)中。添加溴(46.8 g；15.0 cm³；292.9 mmol；41.0 eq.)並將溶液在氮氣下於 110°C 加熱 30 分鐘。隨後，藉由倒入 200 cm³ Na_2SO_3 飽和水溶液將反應淬滅。將反應混合物用二氯甲烷(2x 100 cm³)萃取，將合併之有機相用水洗滌，經無水硫酸鎂乾燥並過濾。在真空中移除溶劑並藉由矽凝膠管柱層析法(溶析液：石油醚 b.p. 40-60°C / 二氯甲烷)純化殘餘物，產生呈黃色油狀物之產物(2.26 g，41.0%)。

¹H NMR (400 MHz, 氯仿-d) δ 3.23 (m, 2H), 1.77 (m, 8H), 1.2-1.4 (m, 40H), 0.8-0.9 (m, 12H)。

實施例 M5

如下製備單體 5。

2,6-雙-(3-乙基-庚基)-苯并[1,2-d；4,5-d']雙噻唑(5.1)

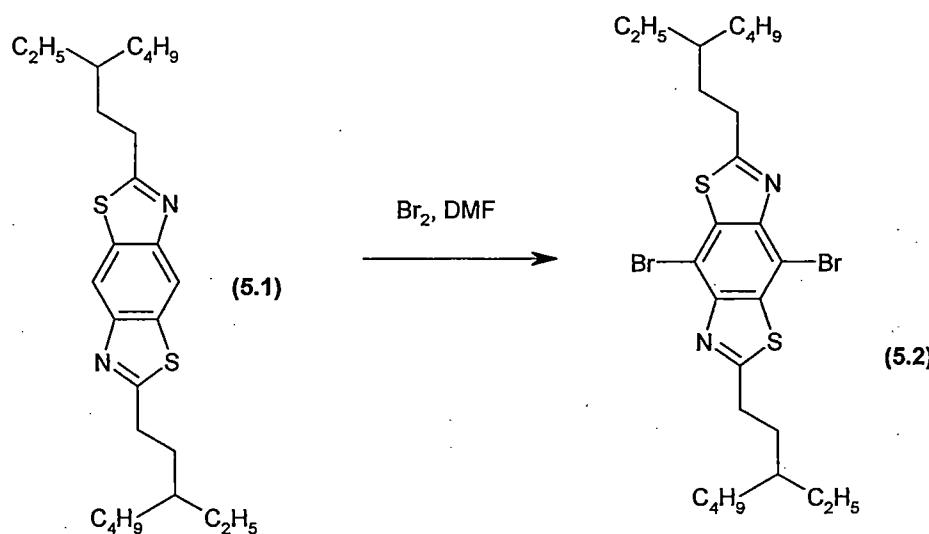


將多磷酸(48 g)和 2,5-二胺基-苯-1,4-二硫醇鹽酸鹽(6.00 g, 24.47 mmol, 1.00 eq)加至裝備機械攪拌器之3-頸燒瓶。將混合物在 70°C 和 13 毫巴下攪拌 5 分鐘及在 100°C 和 10 毫巴下攪拌另 30 分鐘。然後使混合物冷卻至 60°C，添加 4-乙基-辛酸(8.64 g, 50.16 mmol, 2.05 eq.)和五氧化二磷(31.26 g, 110.12 mmol, 4.49 eq.)。將混合物在 100°C 下攪拌 30 分鐘，然後在 140°C 下攪拌 16 小時。隨後，將反應混合物冷卻至 80°C 並加水(30 cm³)。將混合物攪拌 1 小時，使冷卻至 40°C，及添加二氯甲烷(100 cm³)。分離該等相，將有機相用氫氧化鈉溶液水洗滌，經

硫酸鎂乾燥，通過矽膠塞並在真空中濃縮。獲得呈淡棕色固體之產物(5.25g, 48.3%)。

¹H NMR (400 MHz, 氯仿-d) δ 8.38 (s, 2H), 3.16 - 3.07 (m, 4H), 1.91 - 1.81 (m, 4H), 1.47 - 1.36 (m, 8H), 1.36 - 1.22 (m, 10H), 0.96 - 0.84 (m, 12H)。

4,8-二溴-2,6-雙-(3-乙基-庚基)-苯并[1,2-d；4,5-d']雙噁唑(5.2)

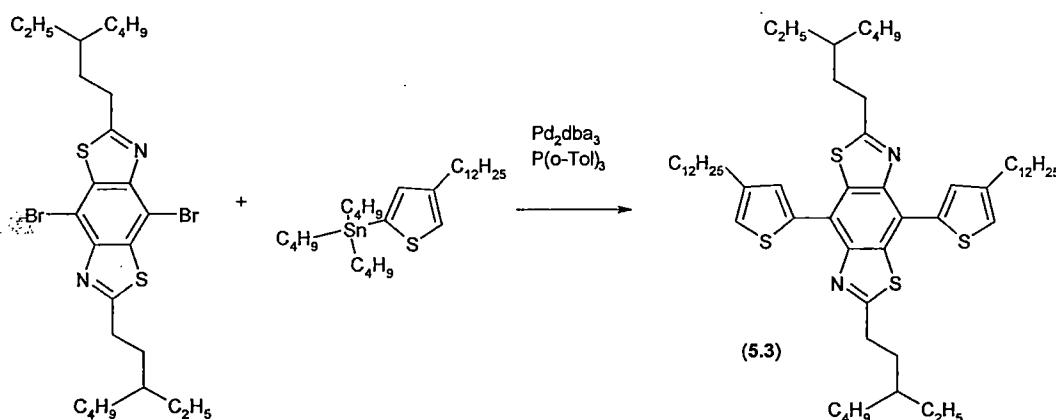


將 2,6-雙-(3-乙基-庚基)-苯并[1,2-d；4,5-d']雙噁唑(5.25 g; 11.80 mmol; 1.00 eq.)溶解在無水 N,N-二甲基甲醯胺(125 cm³)中。添加溴(77.35 g; 24.8 cm³; 483.99 mmol; 41.0 eq.)並將溶液在氮氣下於 110°C 加熱 10 分鐘。隨後，藉由倒入 200 cm³ Na₂SO₃ 饋和水溶液將反應淬滅。產物沉澱並藉由用 DCM 萃取而收集。將粗製產物溶解在汽油：DCM (大致 1 : 4)中並通過矽膠塞，移除溶劑，將殘餘物溶解在溫汽油中並藉由管柱層析法(溶劑：石油醚 b.p. 40-60°C / 二氯甲烷)在矽膠上純化，產生

呈黃色油狀物之產物(2.30 g, 32.0%)。

¹H NMR (400 MHz, 氯仿-d) δ 3.16 - 3.01 (m, 4H), 1.77 (dt, J = 11.6, 6.3 Hz, 2H), 1.54-1.38 (m, 8H), 1.38 - 1.20 (m, 12H), 0.94 - 0.76 (m, 12H)。

4,8-雙-(4-十二基-噻吩-2-基)-2,6-雙-(3-乙基-庚基)-苯并[1,2-d；4,5-d']雙噻唑(5.3)

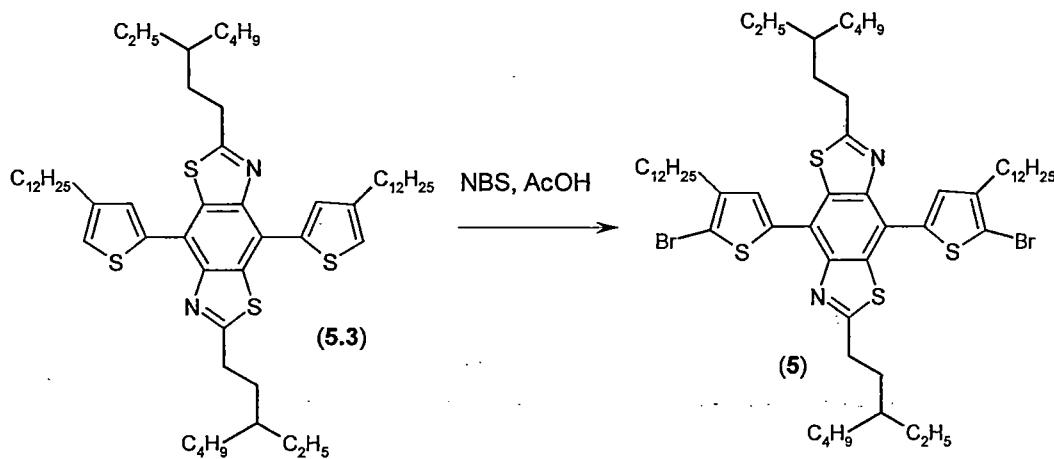


將 4,8-二溴-2,6-雙-(3-乙基-庚基)-苯并[1,2-d；4,5-d']雙噻唑(1.10 g; 1.83 mmol; 1.00 eq.)、三丁基-(4-十二基-噻吩-2-基)-錫烷(2.27 g; 4.20 mmol; 2.30 eq.)、Pd₂(dba)₃(0.13 g; 0.15 mmol; 0.08 eq.)和三-鄰-甲苯基膦(0.09 g; 0.29 mmol; 0.16 eq.)放入圓底燒瓶中並除氣15分鐘。添加除氣之甲苯(13 cm³)並將反應混合物進一步除氣30 mins。將反應混合物在120°C下加熱過夜。冷卻至室溫後，將反應混合物沉澱在甲醇(150 cm³)中。形成細小的紅色沉澱物，燒瓶底部出現黑色油狀液相。濾出細沉澱物(玻璃纖維膜，抽吸)，再溶於環己烷中，並在管柱上純化(Biotage, 100g 筒，石油醚/二氯甲烷，接著Biotage, 100g 筒，石油醚等度)，以產生呈灰白色固體之

產物(27 % 產量)。

¹H NMR (400 MHz, 氯仿-d) δ 7.00 (d, J = 1.4 Hz, 2H, 噻吩 C_{arom}-H), 6.79 (d, J = 1.4 Hz, 2H, 噻吩 C_{arom}-H), 2.59 (t, J = 7.7 Hz, 4H), 1.64 (m, 4H), 1.28 (s, 74H), 0.95 - 0.86 (m, 6H)。

4,8-雙-(5-溴-4-十二基-噻吩-2-基)-2,6-雙-(3-乙基-庚基)-苯并[1,2-d；4,5-d']雙噻唑(5)



將 4,8-雙-(4-十二基-噻吩-2-基)-2,6-雙-(3-乙基-庚基)-苯并[1,2-d；4,5-d']雙噻唑(352.00 mg；0.37 mmol；1.00 eq.)、氯仿(8.71 cm³)、乙酸(2.90 cm³)加至圓底燒瓶。在室溫下攪拌混合物。以一整部分添加 1-溴-吡咯啶-2,5-二酮(139.13 mg；0.78 mmol；2.10 eq.)並攪拌混合物直到溶解，然後在室溫下放置 6 天。加水(50 cm³)並用石油醚(200 cm³)萃取產物。將粗製材料在管柱(Biotage，100 g 筒，石油醚)上純化以產生呈固體之產物。

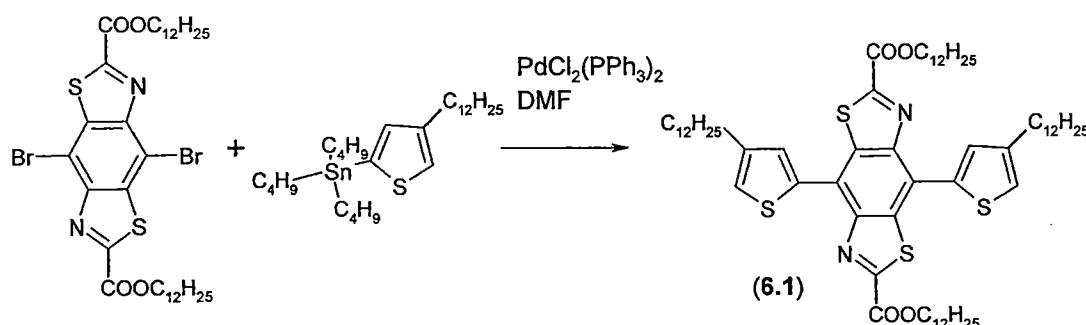
¹H NMR (400 MHz, 氯仿-d) δ 6.77 (s, 2H, C_{arom}-H), 2.51 (d, J = 7.7 Hz, 4H), 1.62 - 1.50 (m, 8H), 1.35-1.20 (m,

6.8H), 0.88 (t, J = 6.7 Hz, 8H)。

實施例 M6

如下製備化合物 6

4,8-雙-(4-十二基-噻吩-2-基)-苯并[1,2-d；4,5-d']雙噻唑-2,6-二羧酸二(十二基)酯(6)



將 4,8-二溴-苯并[1,2-d；4,5-d']雙噻唑-2,6-二羧酸二(十二基)酯(1.00 g；1.29 mmol；1.00 eq.)、三丁基-(4-十二基-噻吩-2-基)-錫烷(2.10 g；3.87 mmol；3.00 eq.)、PdCl₂(PPh₃)₂ (36.34 mg；0.05 mmol；0.04 eq.)進料至圓底燒瓶並除氣。添加 N,N-二甲基甲醯胺(24 cm³)及將反應混合物進一步除氣 10 分鐘並在氮氣圍與劇烈攪拌下加熱至 120°C 經 2h。隨後，使混合物冷卻至 25°C 並添加 400 cm³ 的甲醇。濾出沉澱物，在空氣中乾燥並藉由使用石油醚(b.p. 40-60°C)和二氯甲烷作溶劑之管柱層析法純化。產量為 262 mg (18%)。

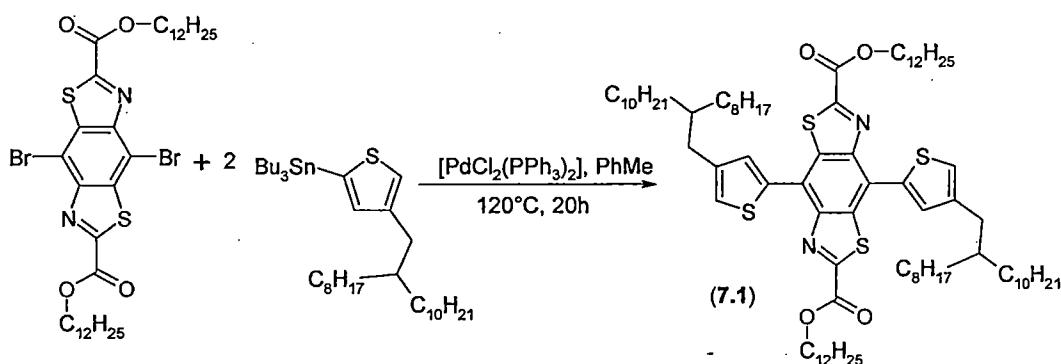
¹H NMR (400 MHz, 氯仿-d) δ 7.85 (d, J = 1.4 Hz, 2H), 7.21 (d, J = 1.4 Hz, 2H), 4.50 (t, J = 6.7 Hz, 4H), 2.74 (m 4H), 1.86 (m, 4H), 1.71 (m, 4H), 1.55-1.25 (m, 72H), ,

0.86 (m, 12H)。

實施例 M7

如下製備單體 7

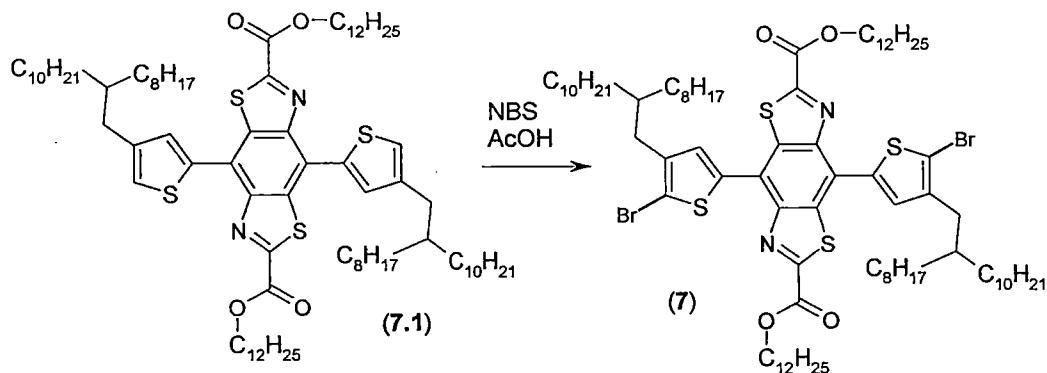
4,8-雙-[4-(2-辛基-十二基)-噻吩-2-基]-苯并[1,2-d；4,5-d']雙噻唑-2,6-二羧酸二(十二基)酯(7.1)



將 4,8-二溴-苯并[1,2-d；4,5-d']雙噻唑-2,6-二羧酸二(十二基)酯(571 mg；0.74 mmol；1.00 eq.)、三丁基-[4-(2-辛基-十二基)-噻吩-2-基]-錫烷(1108 mg；1.70 mmol；2.30 eq.)、 $[Pd_2(dbu)_3]$ (54 mg；0.06 mmol；0.08 eq.)、三-鄰-甲苯基膦(36 mg；0.12 mmol；0.16 eq.)放入圓底燒瓶中並除氣。添加甲苯(6.0 cm^3)並將反應混合物小心地除氣30分鐘。然後將混合物在氮氛圍下加熱至 120°C 經20h和劇烈攪拌。隨後，將混合物冷卻至 25°C ，藉由添加二氯甲烷(20 cm^3)稀釋並藉由添加甲醇(400 cm^3)沉澱。濾出沉澱物並藉由使用石油醚(bp. $40-60^\circ\text{C}$)和二氯甲烷作溶劑之管柱層析法純化。獲得呈深紅色油狀物之產物，其靜置時固化(688 mg, 69.5%)。

¹H NMR 和 ¹H-¹H COSY NMR (400 MHz, 氯仿-d) δ 7.81 (d, J = 1.4 Hz, 2H, 噻吩 C_{arom}-H), 7.19 (d, J = 1.4 Hz, 2H, 噻吩 C_{arom}-H), 4.49 (t, J = 6.8 Hz, 4H, COOCH₂), 2.68 (d, J = 6.8 Hz, 4H, C_{arom}-CH₂), 1.93 - 1.83 (m, 4H, COOCH₂-CH₂), 1.71 (bs, 2H, C_{arom}-CH₂-CH), 1.55 - 1.45 (m, 4H, COOCH₂-CH₂-CH₂), 1.42 - 1.14 (m, 76H), 0.91 - 0.82 (m, 18H, -CH₃)。

4,8-雙-[5-溴-4-(2-辛基-十二基)-噻吩-2-基]-苯并[1,2-d；4,5-d']雙噻唑-2,6-二羧酸二(十二基)酯(7)



將 4,8-雙-[4-(2-辛基-十二基)-噻吩-2-基]-苯并[1,2-d；4,5-d']雙噻唑-2,6-二羧酸二(十二基)酯(688.00 mg；0.51 mmol；1.00 eq.)、氯仿(12 cm³)、乙酸(4 cm³)加至圓底燒瓶。將混合物在 r.t. 下攪拌並除氣。以一整部分添加 1-溴-吡咯啶-2,5-二酮(187.02 mg；1.05 mmol；2.05 eq.)並將混合物攪拌 2 小時(TLC 控制)。藉由添加甲醇(200 cm³)來沉澱產物並濾出。然後將粗製材料溶解於環己烷中，並藉由使用石油醚(b.p. 40-60°C)和二氯甲烷作為溶劑之管柱層析法純化，並從異丙醇再結晶。產量為 641 mg

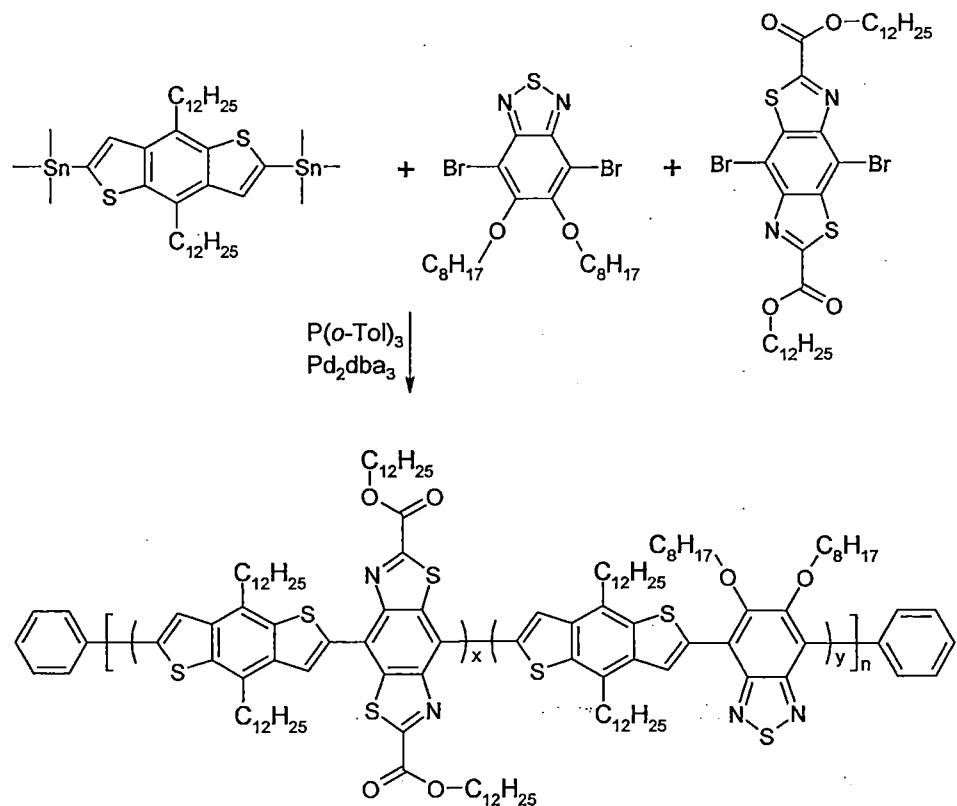
(83.4%)。

¹H NMR (400 MHz, 氯仿-d) δ 7.65 (s, 2H, 嘴吩C_{arom}-H), 4.54 (t, J = 6.7 Hz, 4H, COOCH₂), 2.65 (d, J = 7.1 Hz, 4H, C_{arom}-CH₂), 1.91 (m, 4H, COOCH₂-CH₂), 1.78 (bs, 2H, C_{arom}-CH₂-CH), 1.62 - 1.50 (m, 4H, COOCH₂-CH₂-CH₂), 1.49 - 1.17 (m, 76H), 0.94 - 0.81 (m, 18H)。

實施例 P1

如下製備聚合物 P1。

聚-[2,6-(4,8-二(十二基)-苯并[1,2-b；4,5-b']二嘴吩)-共-4,7-(5,6-雙-辛氧基-苯并[1,2,5]嘴二唑)-共-4,8-(苯并[1,2-d；4,5-d']雙嘴唑-2,6-二羧酸二(十二基)酯)] (P1)



將 4,8-二(十二基)-2,6-雙-三甲基錫烷基-苯并[1,2-b；4,5-b']二噁吩(426.27 mg；0.50 mmol；1.00 eq.)、4,7-二溴-5,6-雙-辛氧基-苯并[1,2,5]噁二唑(137.60 mg；0.25 mmol；0.50 eq.)、4,8-二溴-苯并[1,2-d；4,5-d']雙噁唑-2,6-二羧酸二(十二基)酯(193.68 mg；0.25 mmol；0.50 eq.)、參(二苯亞甲基丙酮)二鈀(0)(18.3 mg；20 μmol；0.04 eq.)和三-鄰-甲苯基膦(24.4 mg；80 μmol；0.16 eq.)加至圓底燒瓶。將除氣之氯甲苯(6.25 cm³)加至該容器並將反應混合物進一步除氣 15 分鐘。將反應混合物加熱至 110°C 且在此溫度下攪拌 1 小時。然後添加三丁基-苯基-錫烷(734 mg；2 mmol；4.00 eq.)，接著在 130°C 加熱另外 1 小時。其次，添加溴苯(471 mg；3.00 mmol；6 eq.)，接著在 130°C 下加熱 1 小時。反應完成後，使反應混合物冷卻至 60°C 並沉澱於攪拌的甲醇(100 cm³)中。藉由過濾收集聚合物並用甲醇(2 x 10 cm³)洗滌以產生固體。隨後藉由索氏萃取用丙酮、石油醚(40-60°C)、環己烷、二氯甲烷、氯仿及氯苯依次萃取聚合物。藉由加至攪拌的甲醇(100 cm³)中沉澱氯仿部分並藉由過濾收集以產生黑色固體(51 mg)。

GPC (50 °C, 氯苯) : Mn=88.8 kg/mol, Mw=410.7 kg/mol, PDI=4.62

藉由加至攪拌的甲醇(100 cm³)中沉澱氯苯部分並藉由過濾收集以產生黑色固體(385 mg)。

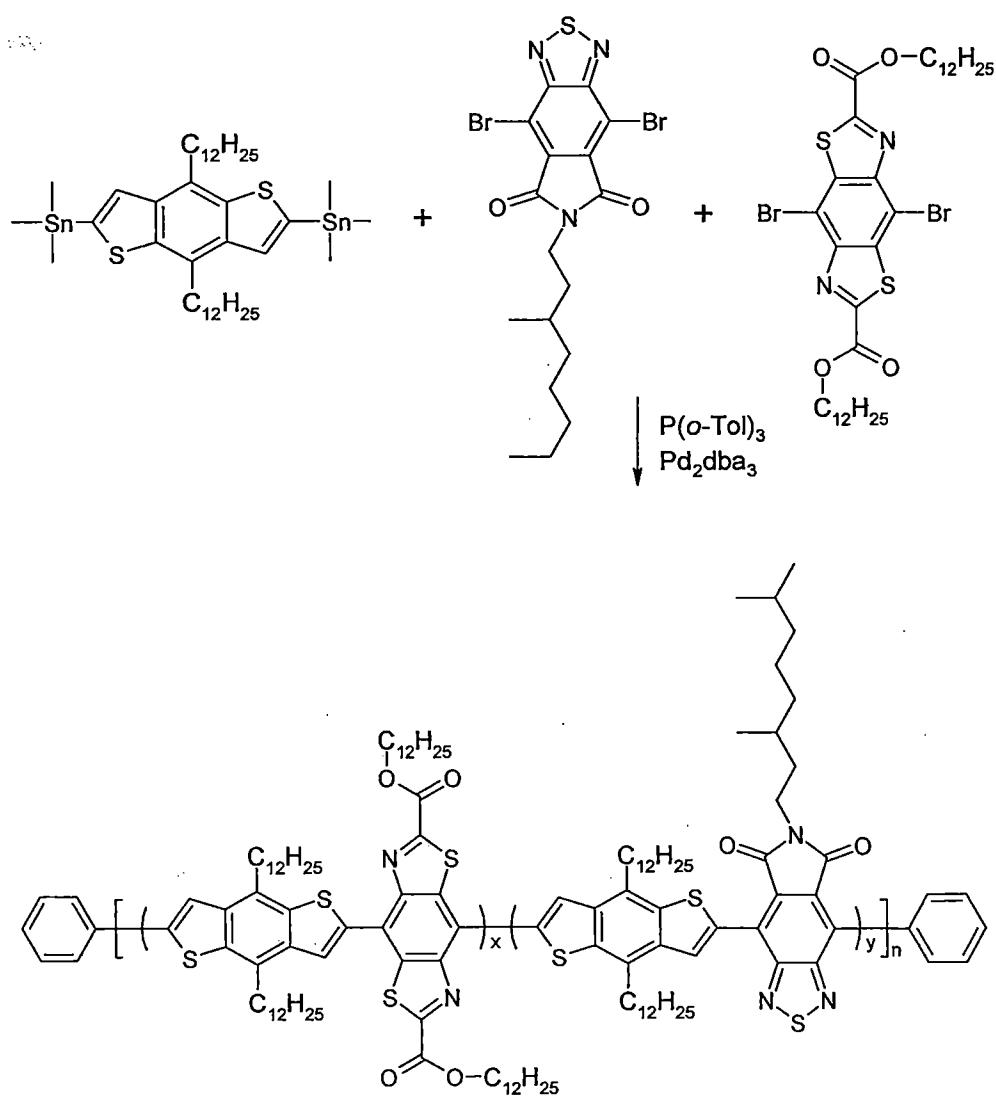
GPC (50 °C, 氯苯) : Mn=103.3 kg/mol, Mw=569.4

kg/mol，PDI=5.50

實施例 P2

如下製備聚合物 P2。

聚-[2,6-(4,8-二(十二基)-苯并[1,2-b；4,5-b']二噻吩)-共-4,8-(6-(3,7-二甲基-辛基)-[1,2,5]噻二唑并[3,4-e]異吲哚-5,7-二酮)-共-4,8-(苯并[1,2-d；4,5-d']雙噻唑-2,6-二羧酸二(十二基)酯)] (P2)



將 4,8-二(十二基)-2,6-雙-三甲基錫烷基-苯并[1,2-b；

4,5-b']二噁吩(298.39 mg；0.35 mmol；1.00 eq.)、4,8-二溴-苯并[1,2-d；4,5-d']雙噁唑-2,6-二羧酸二(十二基)酯(203.36 mg；0.26 mmol；0.75 eq.)、4,8-二溴-6-(3,7-二甲基-辛基)-[1,2,5]噁二唑并[3,4-e]異吲哚-5,7-二酮(44.03 mg；0.09 mmol；0.25 eq.)、三-鄰-甲苯基膦(17 mg；56 μmol；0.16 eq.)和參(二苯亞甲基丙酮)二鈀(0)(12.8 mg；14 μmol；0.04 eq.)加至圓底燒瓶。將除氣之氯甲苯(4.4 cm³)加至該容器並將反應混合物進一步除氣15分鐘。將反應混合物加熱至110°C且在此溫度下攪拌1小時。添加三丁基-苯基-錫烷(514 mg；1.40 mmol；4.00 eq.)，接著在130°C下加熱1小時。其次，添加溴苯(329.72 mg；2.10 mmol；6 eq.)，接著在130°C下加熱1小時。反應完成後，使反應混合物冷卻至60°C並沉澱於攪拌的甲醇(100 cm³)中。藉由過濾收集聚合物且用甲醇(2 x 10 cm³)洗滌以產生固體。藉由索氏萃取用丙酮、石油醚(40-60°C)、環己烷、氯仿及氯苯依次萃取聚合物。藉由加至攪拌的甲醇(100 cm³)中沉澱環己烷部分並藉由過濾收集以產生黑色固體(306 mg)。

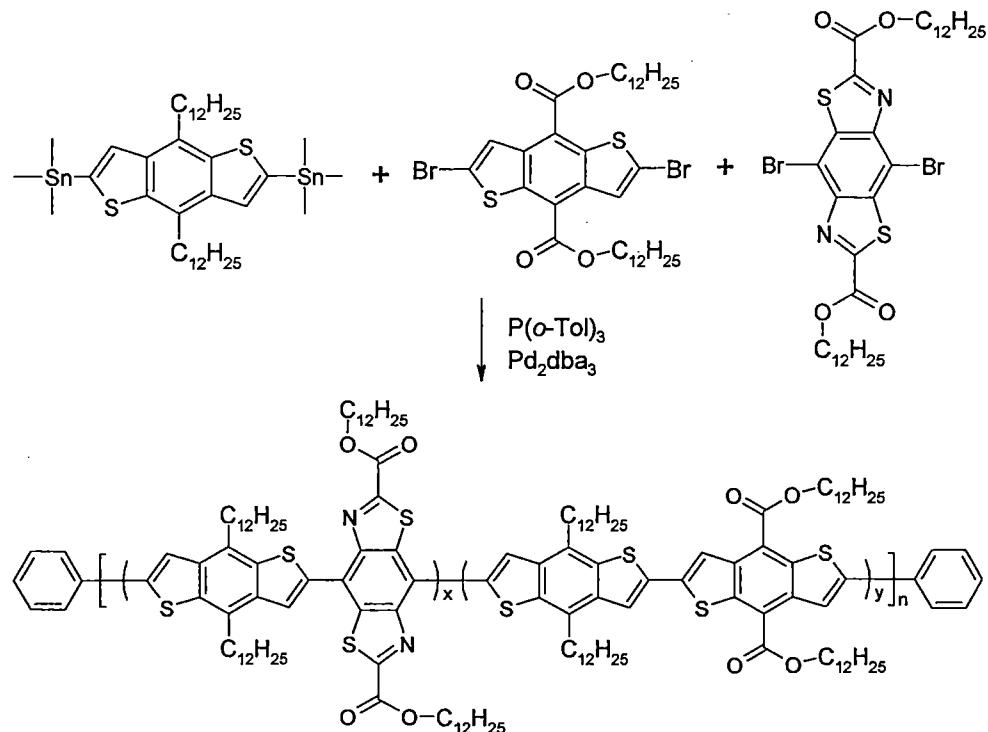
GPC (50 °C，氯苯)：Mn=11.3 kg/mol，Mw=23.3 kg/mol，PDI=2.061

實施例 P3

如下製備聚合物P3。

聚-[2,6-(4,8-二(十二基)-苯并[1,2-b；4,5-b']二噁吩)-

共 -2,6-(苯并[1,2-b；4,5-b']二噻吩-4,8-二羧酸二(十二基)酯)-共-4,8-(苯并[1,2-d；4,5-d']雙噻唑-2,6-二羧酸二(十二基)酯)] (P3)



將 4,8-二(十二基)-2,6-雙-三甲基錫烷基-苯并[1,2-b；4,5-b']二噻吩 (255.76 mg；0.30 mmol；1.00 eq.)、4,8-二溴-苯并[1,2-d；4,5-d']雙噻唑-2,6-二羧酸二(十二基)酯 (209.17 mg；0.27 mmol；0.90 eq.)、2,6-二溴-苯并[1,2-b；4,5-b']二噻吩-4,8-二羧酸二(十二基)酯 (23.18 mg；0.03 mmol；0.10 eq.)、三-鄰-甲苯基膦 (14.61 mg；48.00 μmol；0.16 eq.) 和 參(二苯亞甲基丙酮)二鈀(0) (10.99 mg；12.00 μmol；0.04 eq.) 加至圓底燒瓶。將除氣之氯甲苯 (4.15 cm³) 加至該容器並將反應混合物進一步除氣 15 分鐘。將反應混合物加熱至 110 °C 且在此溫度下攪拌 1 小

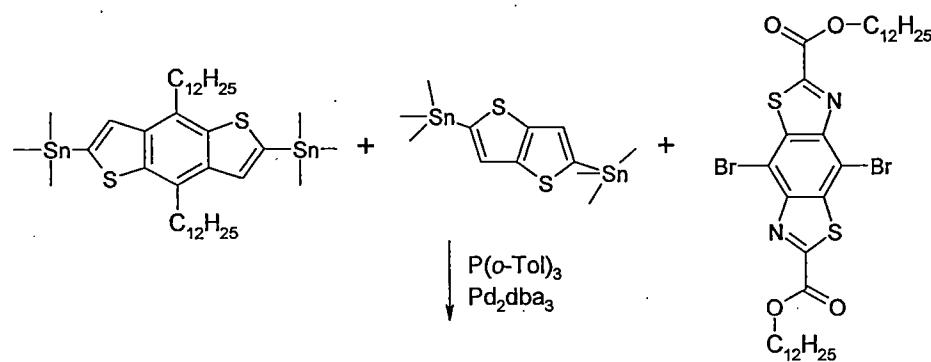
時。然後添加三丁基-苯基-錫烷(441 mg；1.20 mmol；4.00 eq.)，接著在130°C下加熱1小時。其次，添加溴苯(282 mg；1.20 mmol；6 eq.)，接著在130°C下加熱1小時。反應完成後，使反應混合物冷卻至60°C並沉澱於攪拌的甲醇(100 cm³)中。藉由過濾收集聚合物且用甲醇(2 x 10 cm³)洗滌以產生固體。藉由索氏萃取用丙酮、石油醚(40-60°C)、環己烷、氯仿及氯苯依次萃取聚合物。藉由加至攪拌的甲醇(100 cm³)中沉澱環己烷部分並藉由過濾收集以產生黑色固體(304 mg)。

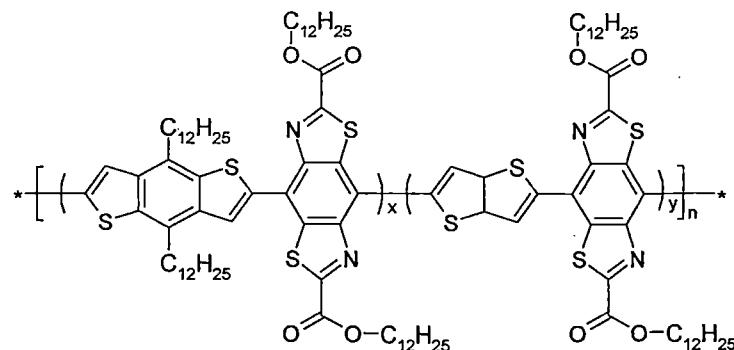
GPC (50 °C, 氯苯)：Mn=12.3 kg/mol, Mw=25.2 kg/mol, PDI=2.04

實施例 P4

如下製備聚合物P4。

聚-[2,6-(4,8-二(十二基)-苯并[1,2-b；4,5-b']二噻吩)-共-2,5-雙-噻吩并[3,2-b]噻吩-共-4,8-(苯并[1,2-d；4,5-d']雙噻唑-2,6-二羧酸二(十二基)酯)] (P4)





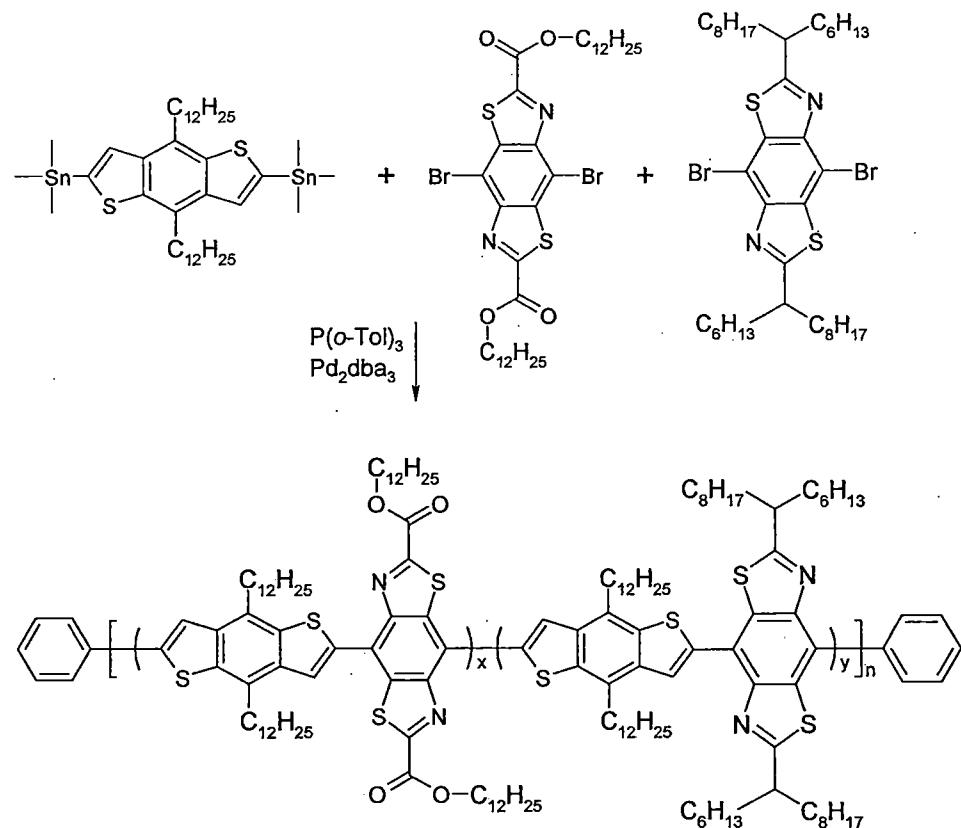
將 4,8-二(十二基)-2,6-雙-三甲基錫烷基-苯并[1,2-b；4,5-b']二噁吩(131.39 mg；0.15 mmol；0.50 eq.)、2,5-雙-三甲基錫烷基-噁吩并[3,2-b]噁吩(71.80 mg；0.15 mmol；0.50 eq.)、4,8-二溴-苯并[1,2-d；4,5-d']雙噁唑-2,6-二羧酸二(十二基)酯(238.80 mg；0.31 mmol；1.00 eq.)、三-鄰-甲苯基膦(15 mg；49 μmol；0.16 eq.)和參(二苯亞甲基丙酮)二鈀(0)(11 mg；12 μmol；0.04 eq.)加至圓底燒瓶。將除氣之氯甲苯加至該容器(2.20 cm³)並將反應混合物進一步除氣 10 分鐘。將反應混合物加熱至 110°C 並在此溫度下攪拌 15 分鐘。反應完成後，使反應混合物冷卻至 60°C 和用甲醇洗滌。藉由過濾收集聚合物且用甲醇(2 x 10 cm³)洗滌以產生固體。藉由索氏萃取將聚合物用丙酮、石油醚(40-60°C)、環己烷、氯仿和氯苯之依次萃取，但發現不溶於此等溶劑中。

實施例 P5

聚如下製備合物 P5。

聚-[2,6-(4,8-二(十二基)-苯并[1,2-b；4,5-b']二噁吩)-

共 -4,8-(苯并 [1,2-d； 4,5-d']雙噻唑-2,6-二羧酸二(十二基)酯)-共 -4,8-(2,6-雙-(1-己基-壬基)-苯并 [1,2-d； 4,5-d']雙噻唑)] (P5)



將 4,8-二(十二基)-2,6-雙-三甲基錫烷基-苯并 [1,2-b； 4,5-b']二噻吩 (285.44 mg； 0.33 mmol； 1.00 eq.)、4,8-二溴 -2,6-雙 -(1-己基 -壬基)-苯并 [1,2-d； 4,5-d']雙 噻唑 (129.05 mg； 0.17 mmol； 0.50 eq.)、4,8-二溴 -苯并 [1,2-d； 4,5-d']雙 噻唑 -2,6-二羧酸二(十二基)酯 (129.69 mg； 0.17 mmol； 0.50 eq.)、三-鄰-甲苯基膦 (16 mg； 54 μmol； 0.16 eq.)和參(二苯亞甲基丙酮)二鈀(0) (12.26 mg； 13.39 μmol； 0.04 eq.)加至圓底燒瓶。將除氣之氯甲苯 (4.2 cm³) 加至該容器並將反應混合物進一步除氣 10 分鐘。將反應

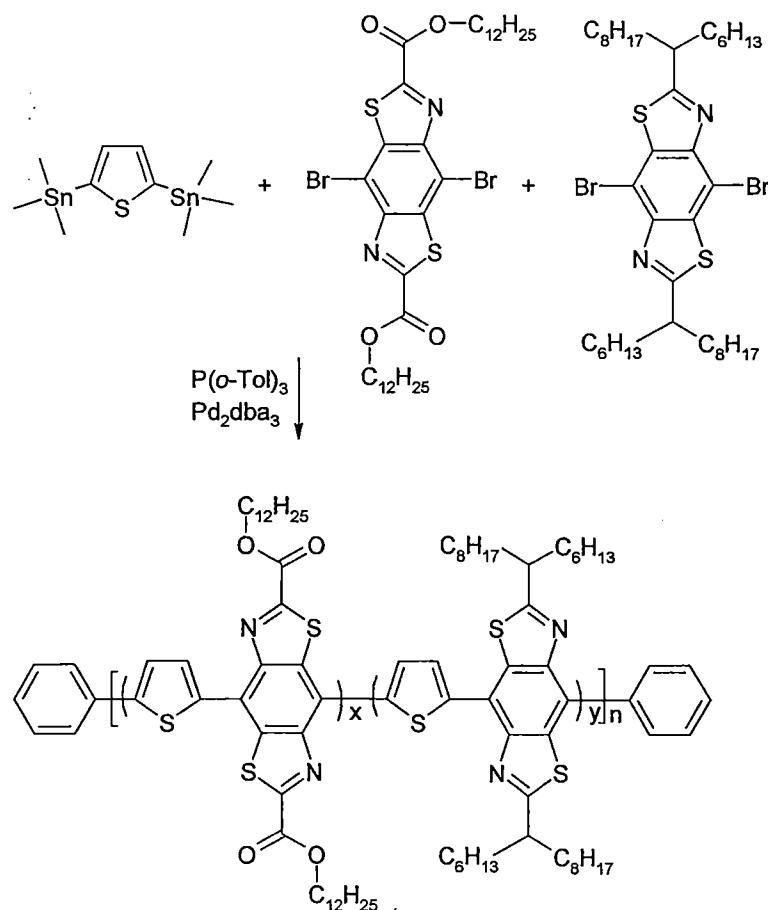
混合物加熱至 110°C 且在此溫度下攪拌 30 分鐘。反應完成後，將反應混合物與額外 15 cm³ 的氯苯一起加熱至 110 °C，冷卻至 60°C 並藉由加至甲醇(150 cm³)中沉澱。藉由過濾收集聚合物且用甲醇(2 x 10 cm³)洗滌以產生固體。藉由索氏萃取用丙酮、石油醚(40-60°C)、環己烷、氯仿及氯苯依次萃取聚合物。藉由加至甲醇(250 cm³)中沉澱氯仿部分並藉由過濾收集以產生黑色固體(20 mg, 5.2%)。

GPC (50°C, 氯苯) M_n = 24.0 kg mol⁻¹; M_w = 94.5 kg mol⁻¹; PDI = 3.93。

實施例 P6

如下製備聚合物 P6。

聚-[4,8-(苯并[1,2-d；4,5-d']雙噻唑-2,6-二羧酸二(十二基)酯)-共-4,8-(2,6-雙-(1-己基-壬基)-苯并[1,2-d；4,5-d']雙噻唑)-共-2,5-雙-噻吩] (P6)



將 2,5-雙 - 三 甲 基 錫 烷 基 - 噻 吡 (140.00 mg ; 0.34 mmol ; 1.00 eq.)、4,8-二 溴 - 莨 并 [1,2-d ; 4,5-d']雙 噻 咪 - 2,6-二 羥 酸 二 (十二 基) 酯 (132.35 mg ; 0.17 mmol ; 0.50 eq.)、4,8-二 溴 -2,6-雙 -(1-己 基 -壬 基)- 莨 并 [1,2-d ; 4,5-d']雙 噻 咪 (131.69 mg ; 0.17 mmol ; 0.50 eq.)、參 (二 莨 亞 甲 基 丙 酮) 二 鈀 (0) (12 mg ; 14 μmol ; 0.04 eq.) 和 三 - 鄰 - 甲 莨 基 鋰 (17 mg ; 55 μmol ; 0.16 eq.) 加 至 圓 底 燒 瓶 。 將 除 氣 之 氯 甲 莨 (4.3 cm³) 加 至 該 容 器 並 將 反 應 混 合 物 進 一 步 除 氣 15 分 鐘 。 將 反 應 混 合 物 加 熱 至 110°C 且 在 此 溫 度 下 攪 拌 1 小 時 。 然 後 添加 三 丁 基 - 莨 基 - 錫 烷 (501.79 mg ; 1.37 mmol ; 4.00 eq.)，接 著 在 110°C 下 加 熱 另 外 1 小 時 。 其 次 ，添 加

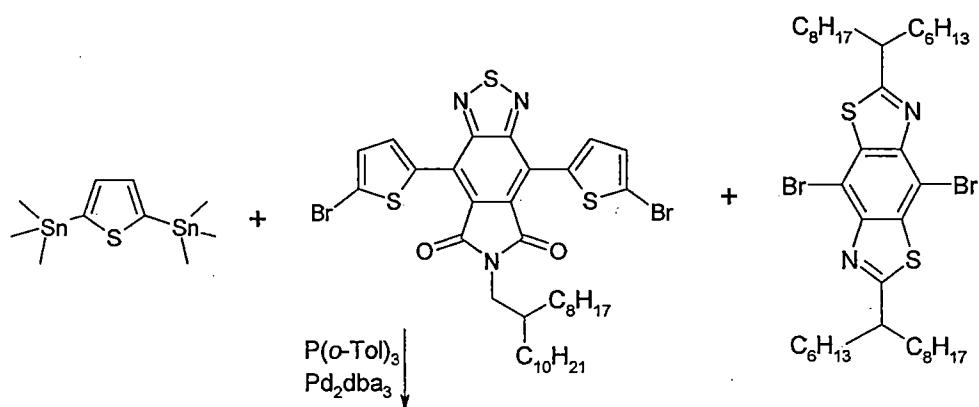
溴苯(321.87 mg；2.05 mmol；6.00 eq.)，接著在110°C下加熱另外1小時。反應完成後，使反應混合物冷卻至60°C並沉澱於甲醇(100 cm³)中。藉由索氏萃取用丙酮、石油醚(40-60°C)、環己烷、氯仿及氯苯依次萃取聚合物。藉由加至甲醇(250 cm³)中沉澱氯仿部分並藉由過濾收集以產生深藍色固體(197.00 mg；0.14 mmol；82.9%)。

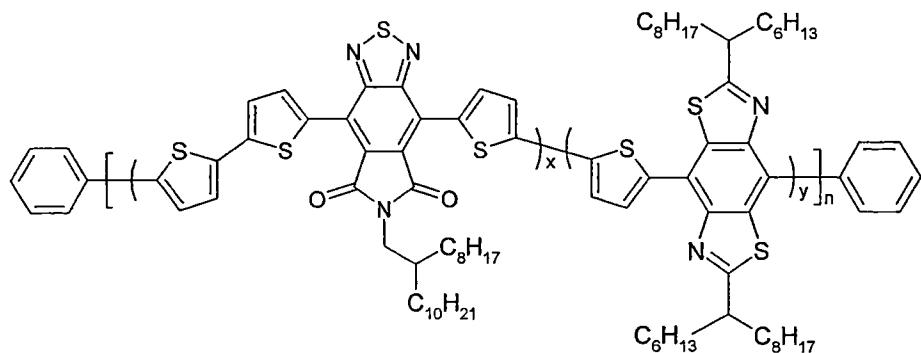
GPC (50°C，氯苯) M_n = 32.6 kg mol⁻¹；M_w = 135.2 kg mol⁻¹；PDI = 4.14。

實施例 P7

如下製備聚合物P7。

聚-[4,8-(2,6-雙-(1-己基-壬基)-苯并[1,2-d；4,5-d']雙噁唑)-共-2,5-雙-噁吩-共-5-噁吩-2-基-(4,8-雙-6-(2-辛基-十二基)-[1,2,5]噁二唑并[3,4-e]異吲哚-5,7-二酮](P7)





將 2,5-雙 - 三 甲 基 錫 烷 基 - 嘻 吩 (149.54 mg ; 0.36 mmol ; 2.00 eq.)、4,8-雙 -(5-溴 - 嘻 吩 -2- 基)-6-(2-辛 基 - 十 二 基)-[1,2,5] 嘻 二 哒 并 [3,4-e] 異 吡 咪 -5,7- 二 酮 (147.40 mg ; 0.18 mmol ; 1.00 eq.)、4,8- 二 溴 -2,6- 雙 -(1-己 基 -壬 基)-苯 并 [1,2-d ; 4,5-d'] 雙 嘻 哒 (140.66 mg ; 0.18 mmol ; 1.00 eq.)、參 (二 苯 亞 甲 基 丙 酮) 二 鈀 (0)(6.68 mg ; 7.30 μmol ; 0.04 eq.) 和 三 - 鄭 - 甲 苯 基 脲 (8.89 mg ; 29.20 μmol ; 0.16 eq.) 加 至 圓 底 燒 瓶 。 將 除 氣 之 氯 甲 苯 (5.00 cm³) 加 至 該 容 器 並 將 反 應 混 合 物 進 一 步 除 氣 15 分 鐘 。 將 反 應 混 合 物 加 熱 至 110°C 且 在 此 溫 度 下 攪 拌 30 分 鐘 。 然 後 添 加 三 丁 基 - 苯 基 - 錫 烷 (0.3 cm³) ， 接 著 在 110°C 下 加 熱 另 外 1 小 時 。 其 次 ， 添 加 溴 苯 (0.2 cm³) ， 接 著 在 110°C 加 熱 另 外 1 小 時 。 反 應 完 成 後 ， 使 反 應 混 合 物 冷 却 至 60°C 並 沉 澱 於 甲 醇 (100 cm³) 中 。 藉 由 索 氏 萃 取 用 丙 酮 和 石 油 醚 (40-60°C) 、 環 己 烷 、 氯 仿 和 氯 苯 依 次 萃 取 材 料 。 藉 由 加 至 甲 醇 (250 cm³) 中 沉 澱 環 己 烷 部 分 並 藉 由 過 濾 收 集 以 產 生 黑 色 固 體 (98 mg) 。

GPC (50°C , 氯 苯) M_n = 21.4 kg mol⁻¹ ; M_w = 41.1 kg

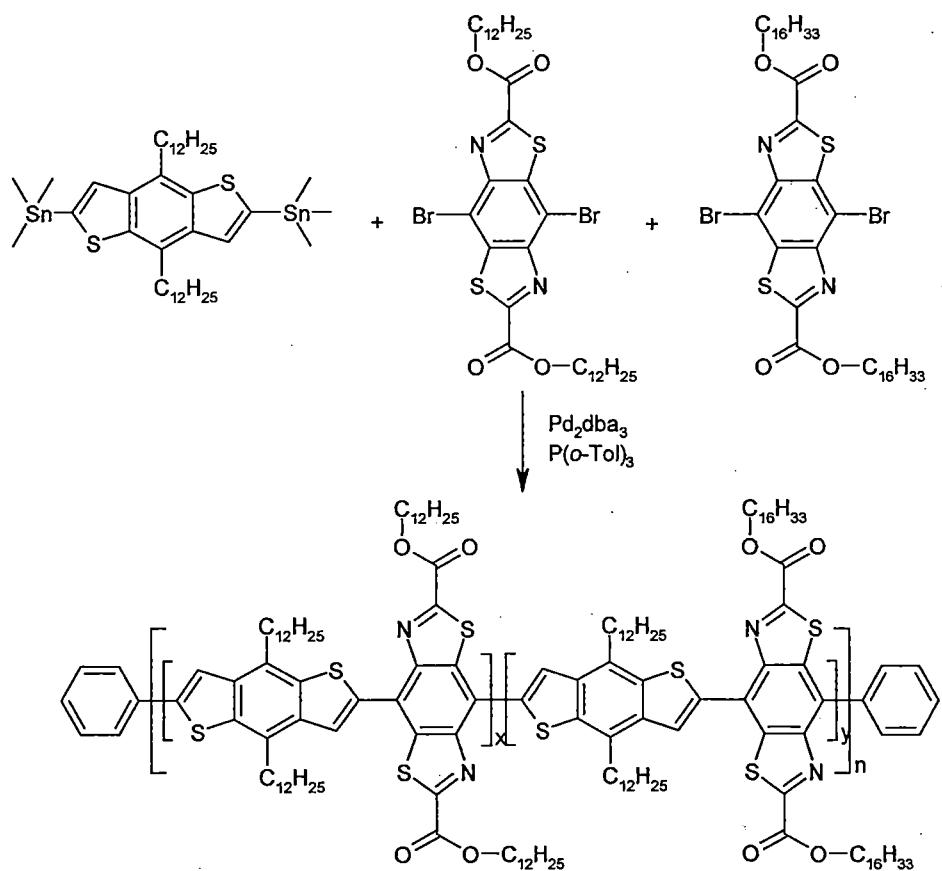
mol^{-1} ; PDI = 1.92。

藉由加至甲醇(250 cm^3)中沉澱氯仿部分並藉由過濾收集以產生黑色固體(116 mg)。

GPC (50°C , 氯苯) $M_n = 28.6 \text{ kg mol}^{-1}$; $M_w = 64.7 \text{ kg mol}^{-1}$; PDI = 2.26。

實施例 P8

如下製備聚合物 P8



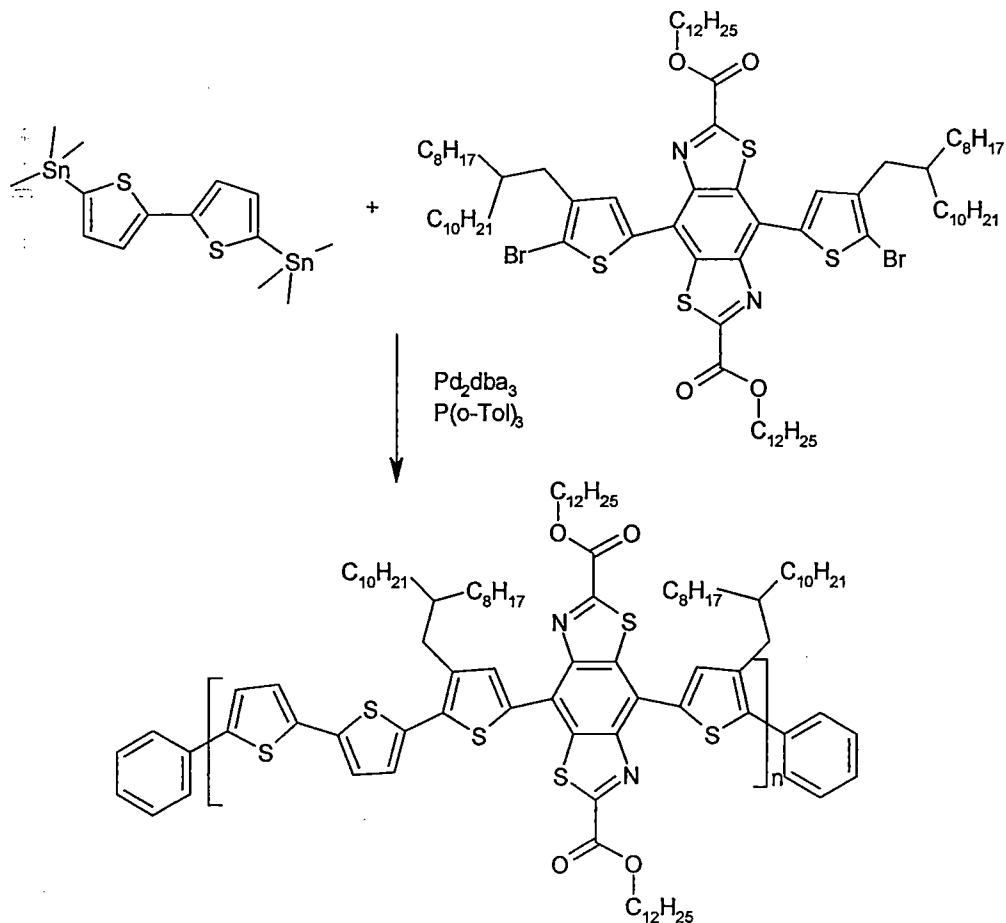
將 4,8-二(十二基)-2,6-雙-三甲基錫烷基-苯并[1,2-b；4,5-b']二噁吩(426.27 mg ; 0.50 mmol ; 1.00 eq.)、4,8-二溴-苯并[1,2-d；4,5-d']雙噁唑-2,6-二羧酸二(十六基)酯(221.73 mg ; 0.25 mmol ; 0.50 eq.)、4,8-二溴-苯并[1,2-

d；4,5-d']雙噁唑-2,6-二羧酸二(十二基)酯(193.68 mg；0.25 mmol；0.50 eq.)、Pd2(dba)3(18.31 mg；20.00 μ mol；0.04 eq.)和三-鄰-甲苯基膦(24.35 mg；80.00 μ mol；0.16 eq.)加至圓底燒瓶。將除氣之氯甲苯(6.25 cm³)加至該容器並將反應混合物進一步除氣15分鐘。將反應混合物加熱至110°C且在此溫度下攪拌1小時。然後添加三丁基-苯基-錫烷(734.31 mg；2.00 mmol；4.00 eq.)，接著在130°C下加熱1小時。其次，添加溴苯(471.02 mg；3.00 mmol；6.00 eq.)，接著在130°C下加熱另外1小時。反應完成後，使反應混合物冷卻至60°C並沉澱於攪拌的甲醇(100 cm³)中。藉由過濾收集聚合物且用甲醇(2 x 10 cm³)洗滌以產生固體。藉由索氏萃取用丙酮、石油醚(40-60°C)、環己烷和氯仿依次萃取聚合物。藉由加至甲醇(100 cm³)中沉澱環己烷部分並藉由過濾收集以產生黑色固體(556.00 mg；93.0%)。

GPC(50°C，氯苯)：Mn= 43.6 kg/mol，Mw = 190.4 kg/mol，PDI=4.362

實施例 P9

如下製備聚合物 P9



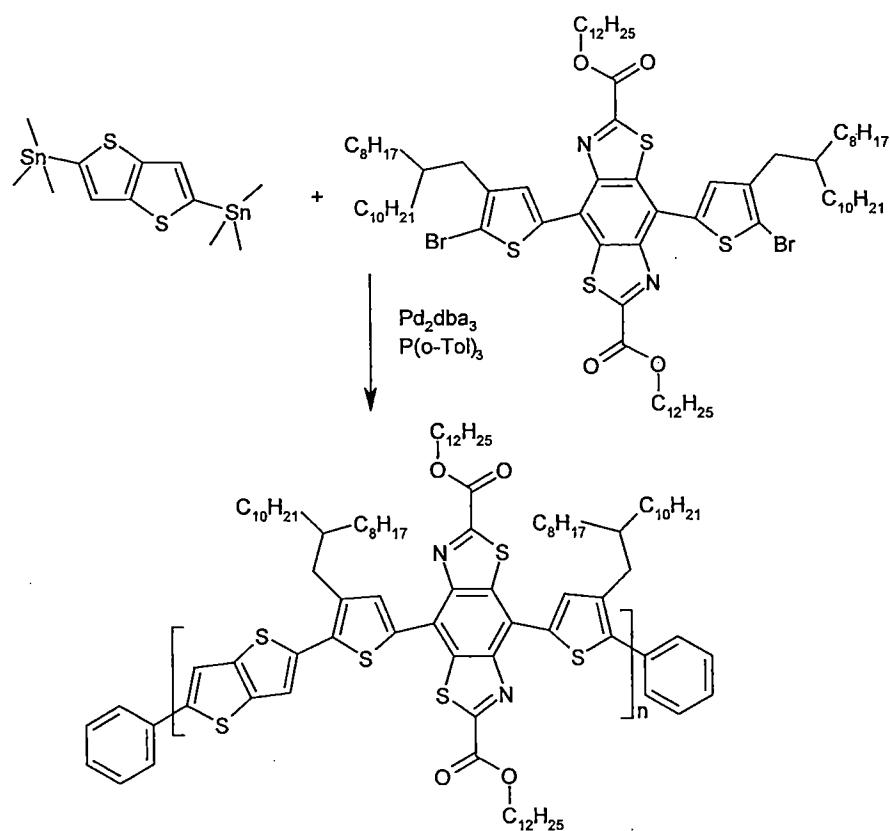
將 5,5'-雙 -三甲基錫烷基 -[2,2']聯噻吩基 (140.00 mg ; 0.28 mmol ; 1.00 eq.)、4,8-雙 -[5-溴 -4-(2-辛基 -十二基)-噻吩 -2-基]-苯并 [1,2-d ; 4,5-d']雙噻唑 -2,6-二羧酸二(十二基)酯 (426.94 mg ; 0.28 mmol ; 1.00 eq.)、三 -鄰 -甲苯基膦 (13.86 mg ; 45.54 μmol ; 0.16 eq.) 和 Pd₂(dba)₃ (10.43 mg ; 11.38 μmol ; 0.04 eq.) 加至圓底燒瓶。將除氣之氯甲苯 (3.56 cm²) 加至該容器並將反應混合物進一步除氣 10 分鐘。將反應混合物加熱至 110 °C，並在該溫度下攪拌 60 分鐘。然後添加三丁基 -苯基 -錫烷 (0.3 cm³)，接著在 110 °C 下加熱另外 1 小時。其次，添加溴苯 (0.5 cm³)，接著在 110 °C 下額外過夜加熱。反應完成後，將反應混合物轉移

到含有 150 cm^3 甲醇的燒瓶中。藉由過濾收集聚合物且用甲醇($2 \times 10 \text{ cm}^3$)洗滌以產生固體。藉由索氏萃取用丙酮、石油醚($40\text{-}60^\circ\text{C}$)、環己烷和氯仿依次萃取聚合物。藉由加至甲醇(250 cm^3)中沉澱環己烷部分並藉由過濾收集以產生黑色固體：(69.80 mg；16.9 %)。

GPC (50°C ，氯苯) $M_n = 48.8 \text{ kg mol}^{-1}$ ； $M_w = 239.2 \text{ kg mol}^{-1}$ ；PDI = 4.9

實施例 P10

如下製備聚合物 P10



將 5,5'-雙 -三甲基錫烷基-[2,2']聯噻吩基(140.00 mg；0.28 mmol；1.00 eq.)、4,8-雙-[5-溴-4-(2-辛基-十二基)-噻

吩-2-基]-苯并[1,2-d；4,5-d']雙噁唑-2,6-二羧酸二(十二基)酯(207.50 mg；0.14 mmol；1.00 eq.)、三-鄰-甲苯基膦(6.74 mg；22.13 μmol；0.16 eq.)和 Pd2(dba)3 (5.07 mg；5.53 μmol；0.04 eq.)加至圓底燒瓶。將除氣之氯甲苯(1.71 cm³)加至該容器並將反應混合物進一步除氣 10 分鐘。將反應混合物加熱至 110°C，並在該溫度下攪拌 60 分鐘。然後添加三丁基-苯基-錫烷(0.3 cm³)，接著在 110°C 下加熱另外 1 小時。其次，添加溴苯(0.5 cm³)，接著在 110°C 下額外過夜加熱。反應完成後，將反應混合物轉移到含有 150 cm³ 甲醇的燒瓶中。藉由過濾收集聚合物且用甲醇(2 x 10 cm³)洗滌以產生固體。藉由索氏萃取用丙酮、石油醚(40-60°C)、環己烷和氯仿依次萃取聚合物。藉由添加至甲醇(250 cm³)中來沉澱氯苯部分，並藉由過濾收集，以產生黑色固體(27.00 mg；13.7 %)。

GPC (50°C，氯苯) $M_n = 51.4 \text{ kg mol}^{-1}$ ； $M_w = 252.6 \text{ kg mol}^{-1}$ ；PDI = 4.91。

B) 用途實施例

用於聚合物 P1-P3 和 P5-P9 之塊材異質接面 OPV 裝置

有機光伏打(OPV)裝置係在購自 LUMTEC 公司之預圖案化 ITO-玻璃基板($13\Omega/\text{sq.}$)上製得。基板係在超音波浴中使用常用的溶劑(丙酮、異丙醇、去離子水)清潔。將摻雜有聚(苯乙烯磺酸)之導電聚合物聚(伸乙二氧基噁吩)[Clevios VPAI 4083(H.C.Starck)]與去離子水以 1 : 1 之

比混合。使用 $0.45\mu\text{m}$ 過濾器將此溶液過濾，然後旋塗以達成 20 nm 厚度。在旋塗方法之前，將基板暴露於臭氧中以確保良好之潤濕性質。接著將膜在氮氣圍中於 140°C 下退火 30 分鐘，在剩餘的方法期間將膜保持於其中。製備活性材料溶液(亦即聚合物+PCBM)且攪拌過夜，以完全溶解溶質。在氮氣圍中旋塗或刮塗薄膜以達成介於 100 與 500 奈米之間的活性層厚度，如使用輪廓測定儀所量測。隨後經短的乾燥期以確保移除任何殘餘的溶劑。

通常，將經旋塗之薄膜在 23°C 下乾燥 10 分鐘及將經刮塗之薄膜在熱板上於 70°C 乾燥 2 分鐘。就裝置製造的最終步驟而言，將 $\text{Ca}(30\text{ 奈米})/\text{Al}(125\text{ 奈米})$ 陰極透過陰影遮罩熱蒸發，以界定電池。使用 Keithley 2400 SMU 量測電流 - 電壓特性，同時以 Newport 太陽模擬器 (Solar Simulator) 以 100 mW.cm^{-2} 白光照射太陽能電池。將太陽模擬器配備 AM1.5G 濾光片。使用 Si 電光二極體校準照明強度。所有的裝置製備及示性皆在乾燥氮氣圍中實施。

使用以下公式計算功率轉換效率

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

其中 FF 經定義為

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

製備 OPV 裝置，其中光活性層含有選自實施例 P1-P3 和 P5-P9 中之一者的聚合物與富勒烯 PC_{60}BM 之摻合

物，其從在溶劑中的溶液並以如表 2 中所示之總固體濃度塗佈。OPV 裝置特性係顯示於表 2 中。

表2. 光伏打電池特性。

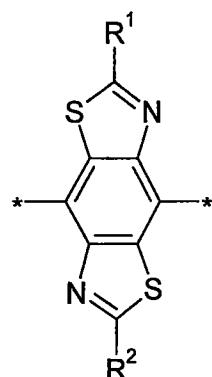
聚合物	溶劑	Voc/(mV)	Jsc/(mA/cm ²)	FF/%	PCE/%
P1	DMA/DIO	835	8.2	40	2.8
P2	鄰-二甲苯/DMA	837	0.6	43	0.2
P3	DMA/DIO	823	2.0	43	0.7
P5	ODCB	800	1.0	31	0.3
P6	ODCB	704	3.6	33	0.8
P7	DMA/DIO	677	2.3	29	0.5
P8	DMA/DIO	824	2.0	51	0.8
P9	ODCB	826	1.2	33	0.3

上述裝置數據顯示將 BBT 單元併入聚合物中確實產生可使用於 OPV 裝置中的材料。該等材料顯示高 Voc，其表明彼等具有在 OPV 裝置中實現高性能的潛力。

【發明申請專利範圍】

【第 1 項】

一種化合物，其包含一或多種式 I 之二價伸雜芳基單元



其中各個基團彼此獨立地且在每次出現時相同或不同地具有下列意義

R^1 、 R^2 H，鹵素，CN，具有 1 至 30 個(較佳 1 至 20 個) C 原子的直鏈、支鏈或環狀烷基(其中一或多個 CH_2 基團以 O 及/或 S 原子彼此不直接連接之方式隨意地經 -O-、-S-、-C(=O)-、-C(=S)-、-C(=O)-O-、-O-C(=O)-、-NR⁰-、-SiR⁰R⁰⁰-、-CF₂-、-CR⁰=CR⁰⁰-、-CY¹=CY²- 或 -C≡C-置換，及其中一或多個 H 原子係隨意地經 F、Cl、Br、I 或 CN 置換，及其中一或多個 CH_2 或 CH_3 基團隨意地經陽離子或陰離子基團置換)，或芳基、雜芳基、芳氧基或雜芳氧基(其中前述環狀基團中之各者具有 5 至 20 個環原子、為單環或多環、隨意

地含有稠環、且未經取代或經一或多個相同或不同的基團 L 取代)，

L F、Cl、-CN、-NC、-NCO、-NCS、-OCN、-SCN、-R⁰、-OR⁰、-SR⁰、-C(=O)X⁰、-C(=O)R⁰、-C(=O)-OR⁰、-O-C(=O)R⁰、-NH₂、-NHR⁰、-NR⁰R⁰⁰、-C(=O)NHR⁰、-C(=O)NR⁰R⁰⁰、-SO₃H、-SO₂R⁰、-OH、-NO₂、-CF₃、-SF₅、或隨意地經取代之矽基、或隨意地經取代且隨意地包含一或多個雜原子之具有 1 至 20 個 C 原子的二價碳基或烴基，

Y¹、Y² H、F、Cl 或 CN，

X⁰ 鹵素，

R⁰、R⁰⁰ H 或具有 1 至 20 個 C 原子之隨意地經氟化的直鏈或支鏈烷基，

且另外包含一或多種伸芳基或伸雜芳基單元，其具有 5 至 20 個環原子、為單環或多環、隨意地含有稠環、且未經取代或經一或多個相同或不同的基團 L 取代，且為選自式 I 或結構上與式 I 不同，其中所有上述單元彼此直接連接，

及其中該化合物為共軛聚合物，或包含總共超過三個的伸芳基或伸雜芳基單元，或包含至少一種與伸乙二氧基噻吩不同之伸芳基或伸雜芳基單元。

【第 2 項】

根據申請專利範圍第 1 項之化合物，其中式 I 之單元中的 R¹ 和 R² 係選自由下列所組成之群組：R、-OR 和 -SR，其中 R 為具有 1 至 20 個 C 原子的直鏈或支鏈烷基，其未經取代或經一或多個 F 原子取代。

【第 3 項】

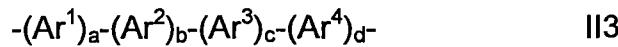
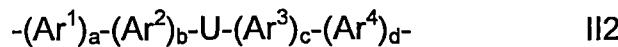
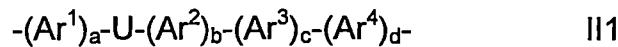
根據申請專利範圍第 1 項之化合物，其中式 I 之單元中的 R¹ 和 R² 係選自由下列所組成之群組：-C(=O)-R、-C(=O)-OR、-OC(=O)-R、-C(=O)-NHR 和 -C(=O)-NRRⁿ，其中 R 和 Rⁿ 彼此獨立地為具有 1 至 20 個 C 原子的直鏈或支鏈烷基，其未經取代或經一或多個 F 原子取代。

【第 4 項】

根據申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之化合物，其為一種共軛聚合物，該共軛聚合物包含一或多種如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項中所定義之式 I 之單元，且另外包含一或多種伸芳基或伸雜芳基單元，其具有 5 至 20 個環原子、為單環或多環、隨意地含有稠環、且未經取代或經一或多個相同或不同的基團 L 取代，且為選自式 I 或結構上與式 I 不同，其中所有上述單元彼此直接連接。

【第 5 項】

根據申請專利範圍第 4 項之化合物，其包含一或多個式 II1 或 II2 之重複單元，和隨意地一或多個式 II3 之重複單元：



其中各個基團彼此獨立地且在每次出現時相同或不同地具有下列意義

U 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項中所定義之式 I 之單元，

Ar^{1-4} 伸芳基或伸雜芳基，其具有 5 至 20 個環原子、為單環或多環、隨意地含有稠環、且未經取代或經一或多個相同或不同之如申請專利範圍第 1 項中所定義之基團 L 取代，且與式 I 不同，

a、b、c、d 0 或 1，其中在式 II3 中， $a+b+c+d \geq 1$ 。

【第 6 項】

根據申請專利範圍第 4 項之化合物，其係選自式 III：



其中

A 為如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項中所定義之式 I、II1 或 II2 之單元，

B 為如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項中所定義之式 I、II1、II2 或 II3 之單元，

x 為 > 0 且 ≤ 1 ,

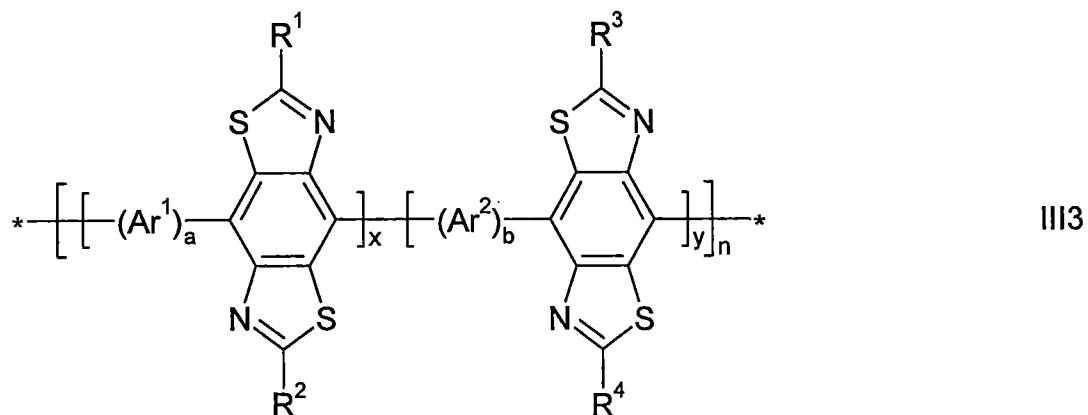
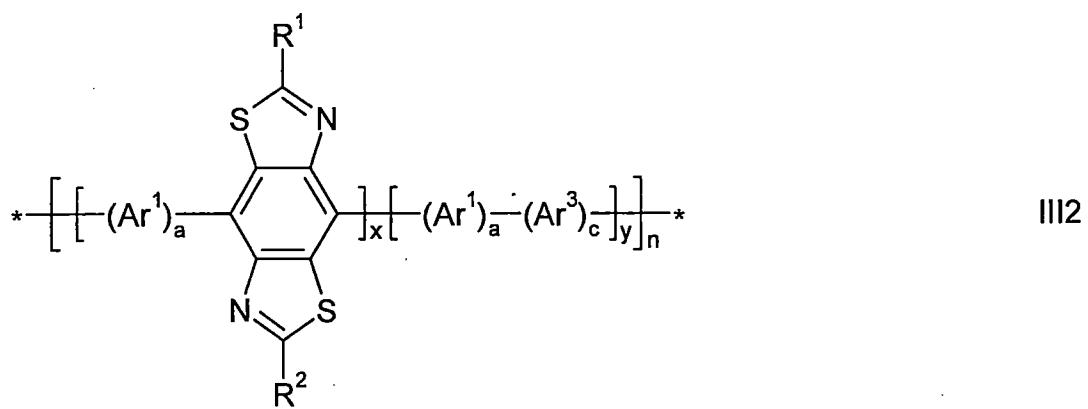
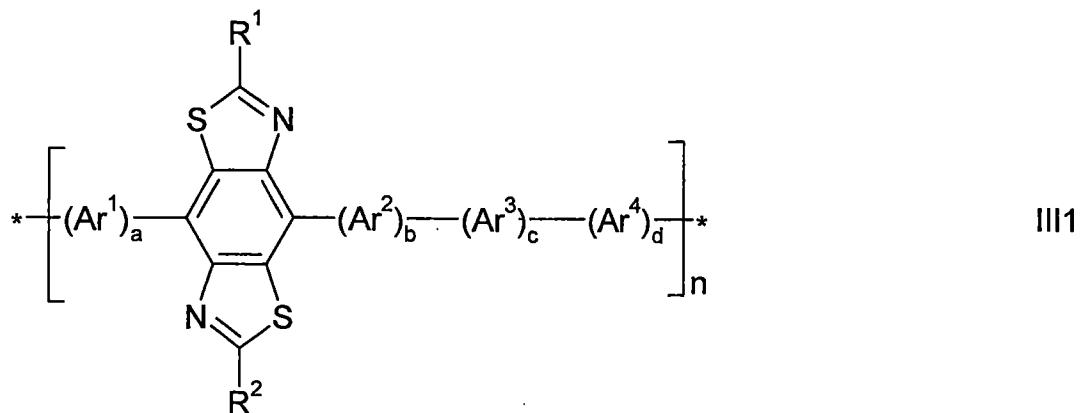
y 為 ≥ 0 且 < 1 ,

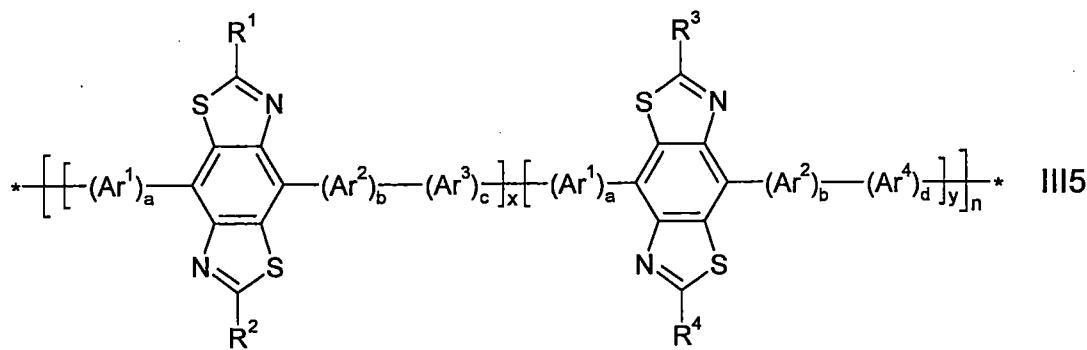
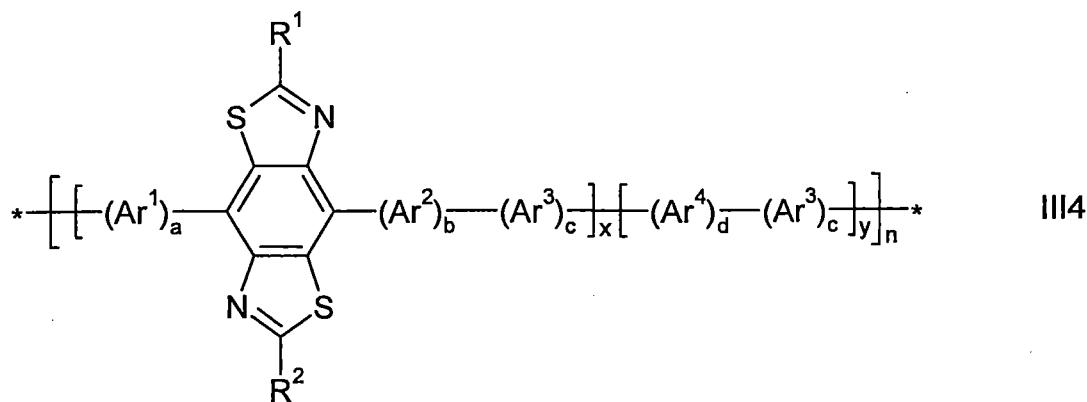
$x+y$ 為 1 , 及

n 為 ≥ 5 之整數。

【第 7 項】

根據申請專利範圍第 4 項之化合物，其係選自下列式





其中 R^1 和 R^2 具有如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項的意義， R^3 和 R^4 具有如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項中所定義之 R^1 的意義， Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 、 a 、 b 、 c 和 d 具有如申請專利範圍第 5 項的意義，及 x 、 y 和 n 具有如申請專利範圍第 6 項的意義。

【第 8 項】

根據申請專利範圍第 6 項之化合物，其係選自式 IV

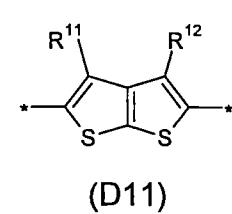
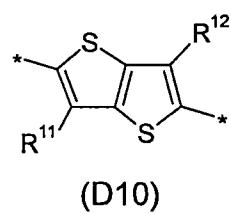
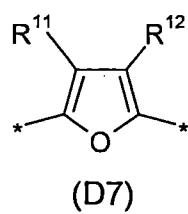
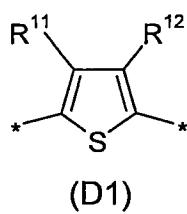


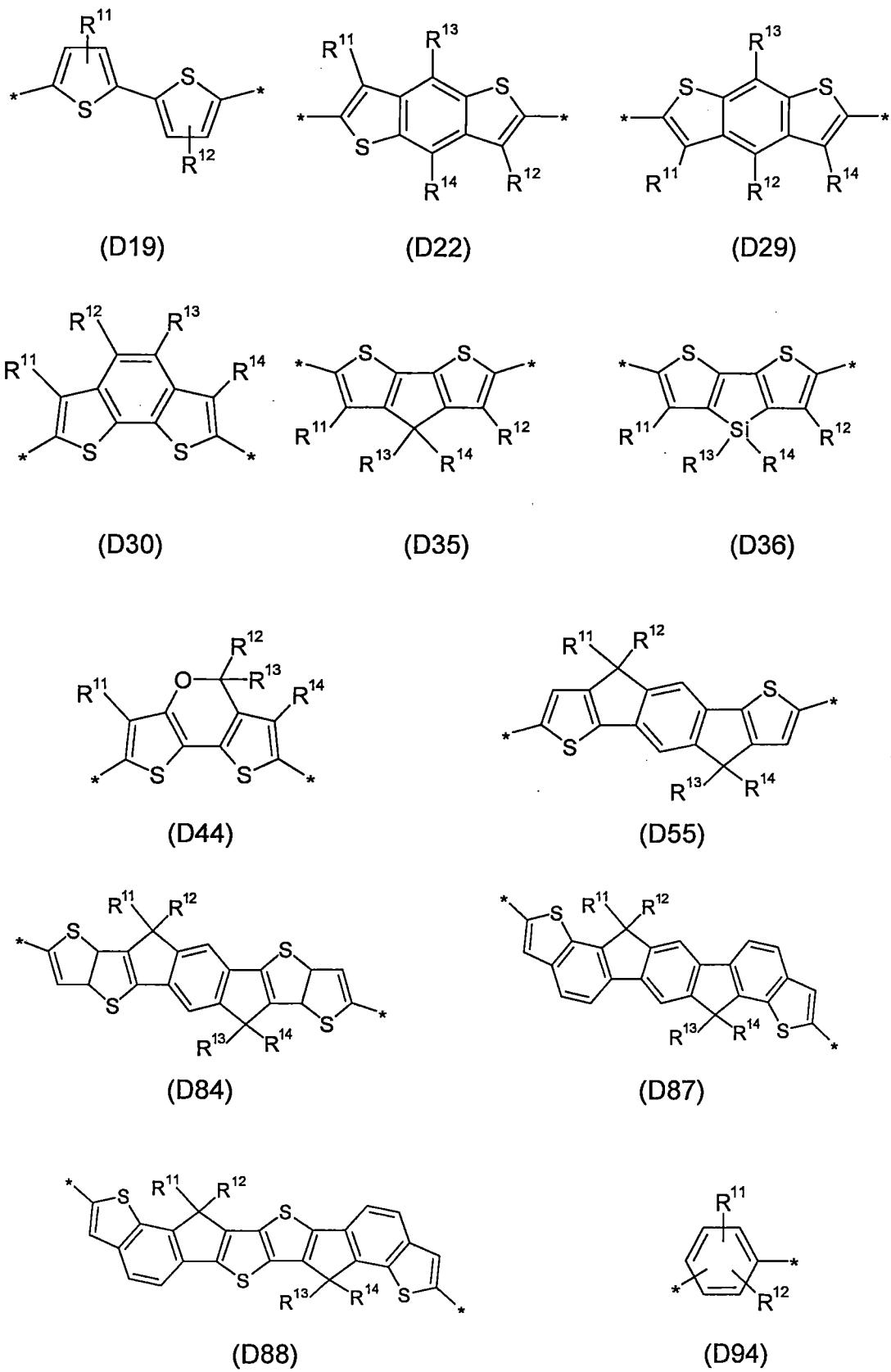
其中“鏈”表示選自如申請專利範圍第 6 和 7 項中所定義之式 III 和 III1-III5 之聚合物鏈，及 R^5 和 R^6 彼此獨立地具有如申請專利範圍第 1 項中所定義之 L 的意義之一，或彼此獨立地表示 H、F、Br、Cl、I、 $-CH_2Cl$ 、 $-CHO$ 、 $-CR'=CR''_2$ 、 $-SiR'R''R'''$ 、 $-SiR'X'X''$ 、 $-SiR'R''X'$ 、

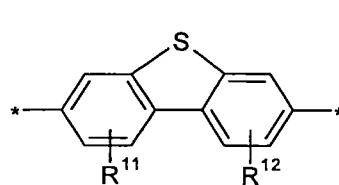
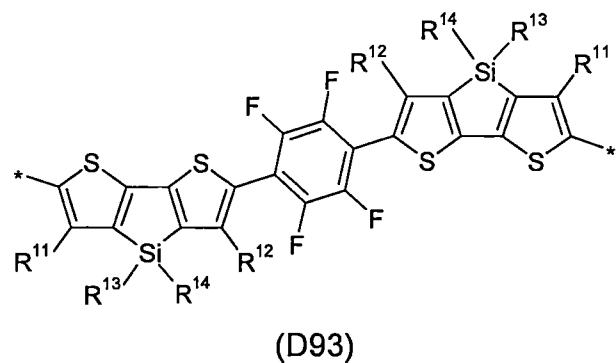
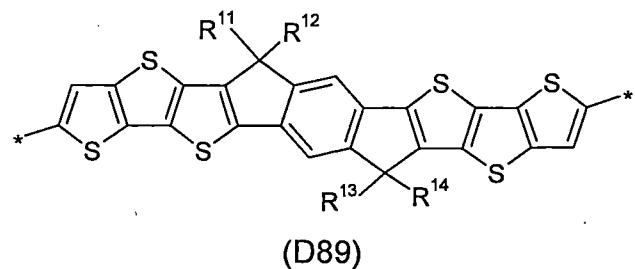
-SnR' R'' R'''、 -BR' R''、 -B(OR')(OR'')、 -B(OH)₂、
 -O-SO₂-R'、 -C≡CH、 -C≡C-SiR'₃、 -ZnX' 或封端基， X' 和
 X'' 表示鹵素， R'、 R'' 和 R''' 彼此獨立地具有申請專利範圍
 第 1 項中所給出之 R⁰ 的意義之一，且 R'、 R'' 和 R''' 中之
 二者亦可與彼等連接之個別雜原子一起形成具有 2 至 20
 個 C 原子的環矽基(cyclosilyl)、環錫烷基(cyclostannyl)、
 環硼烷(cycloborane)或環硼酸酯(cycloboronate)基團。

【第 9 項】

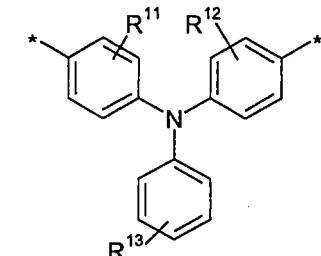
根據申請專利範圍第 5 項之化合物，其中 Ar¹、 Ar²、
 Ar³ 和 Ar⁴ 中之一或多者表示選自由下列式所組成群組之
 伸芳基或伸雜芳基



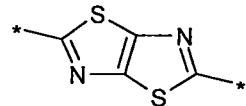




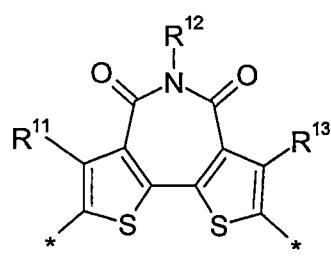
(D106)



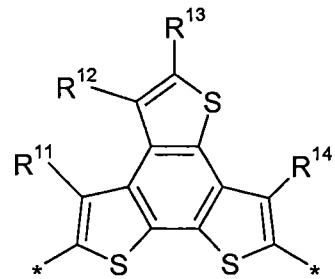
(D111)



(D139)



(D140)



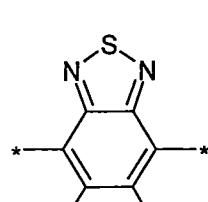
(D141)

其中 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 彼此獨立地表示 H 或具有如申請專利範圍第 1 項中所定義之 L 的意義之一。

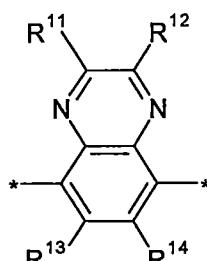
【第 10 項】

根據申請專利範圍第 5 項之化合物，其中 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 和 Ar^4 中之一或更多者表示選自由下列式所組成群組之

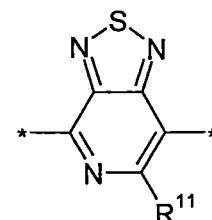
伸芳基或伸雜芳基



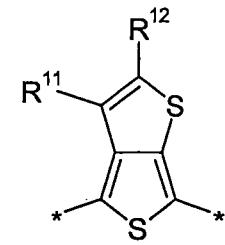
(A1)



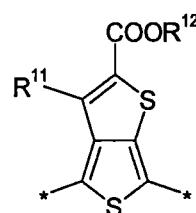
(A6)



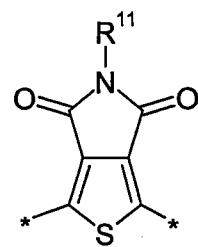
(A7)



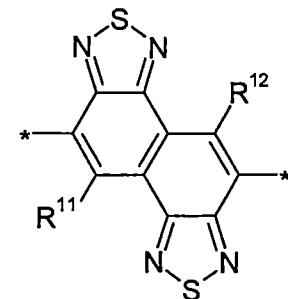
(A15)



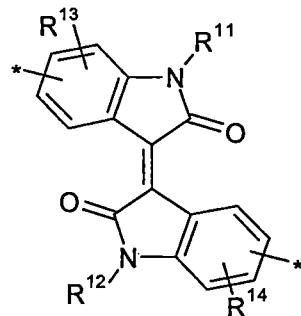
(A16)



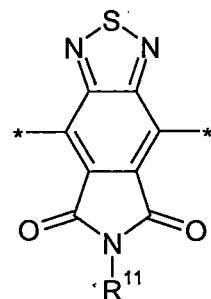
(A20)



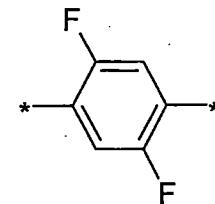
(A74)



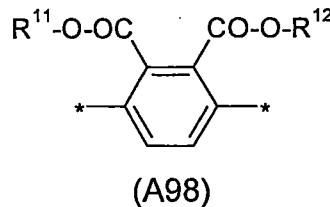
(A84)



(A88)



(A92)



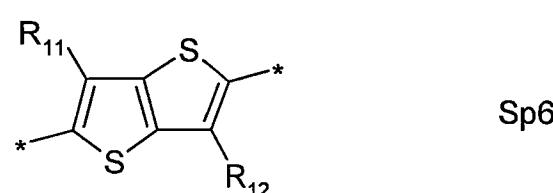
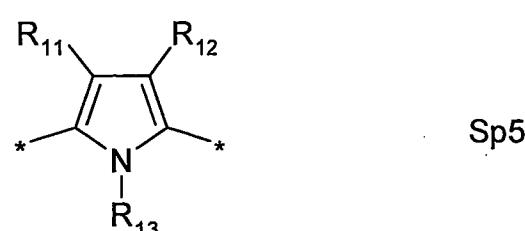
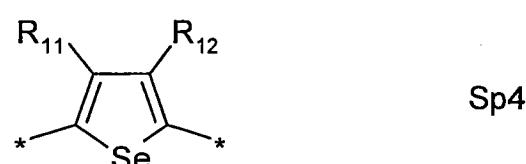
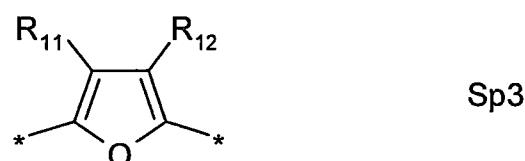
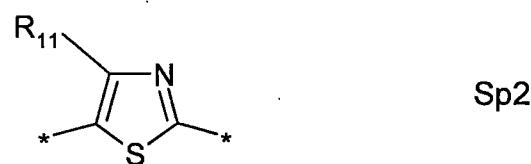
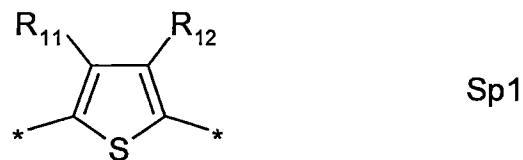
(A98)

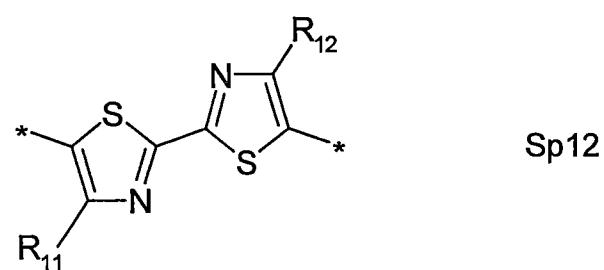
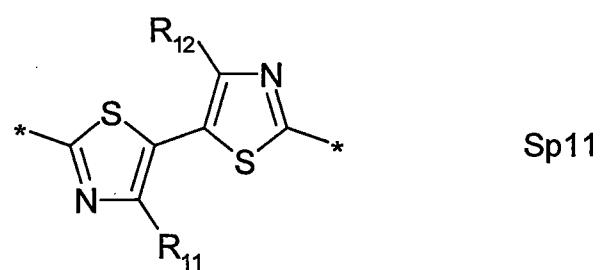
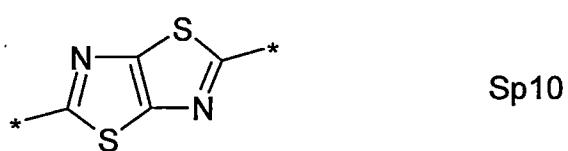
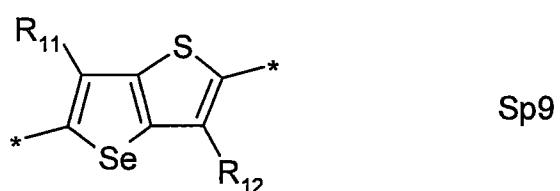
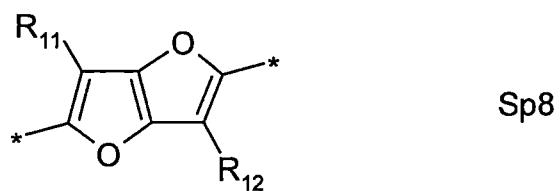
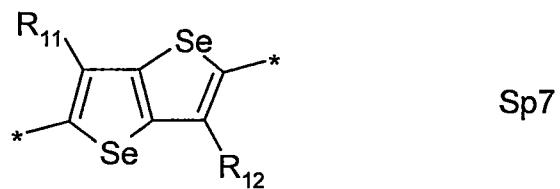
其中 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 彼此獨立地表示 H 或具有如申請專利範圍第 1 項中所定義之 L 的意義之一。

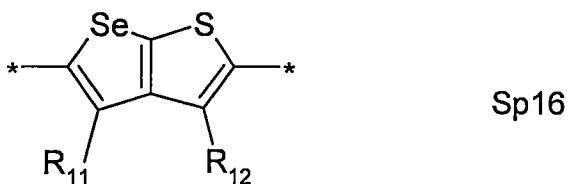
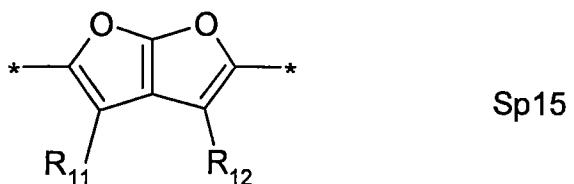
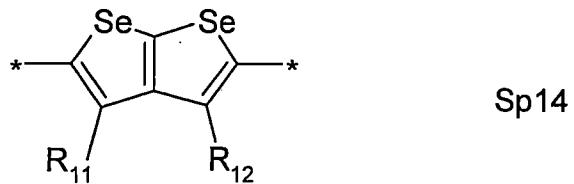
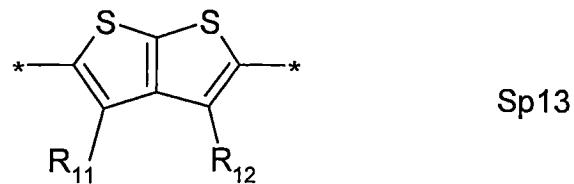
【第 11 項】

根據申請專利範圍第 5 項之化合物，其中 Ar^1 、 Ar^2 、

Ar^3 和 Ar^4 中之一或多者表示選自由下列式所組成群組之伸芳基或伸雜芳基



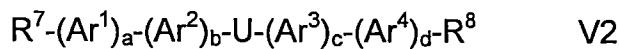
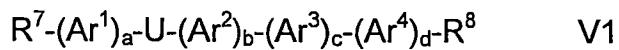




其中 R^{11} 和 R^{12} 彼此獨立地表示 H 或具有如申請專利範圍第 1 項中所定義之 L 的意義之一。

【第 12 項】

一種式 V1 或 V2 之化合物，



其中 U、 Ar^{1-4} 、a、b、c 和 d 具有如申請專利範圍第 5 項中的意義，及 R^7 和 R^8 彼此獨立地選自由下列所組成之群組：H、Cl、Br、I、O-甲苯磺酸根、O-三氟甲磺酸

根、O-甲礦酸根、O-全氟丁礦酸根、-SiMe₂F、-SiMeF₂、-O-SO₂Z¹、-B(OZ²)₂、-CZ³=C(Z³)₂、-C≡CH、-C≡CSi(Z¹)₃、-ZnX⁰和-Sn(Z⁴)₃，其中X⁰為鹵素，Z¹⁻⁴係選自由下列所組成之群組：C₁₋₁₀烷基和C₆₋₁₂芳基，各自隨意地經取代，及兩個基團Z²也可與B-和O-原子一起形成具有2至20個C原子的環硼酸酯基團，其中R⁷和R⁸中之至少一者與H不同，

其先決條件為a+b+c+d≥1或R⁷及/或R⁸與Br不同。

【第13項】

根據申請專利範圍第12項之化合物，其係選自下列式



其中U、Ar¹、Ar²、R⁷和R⁸係如申請專利範圍第12項中所定義。

【第14項】

根據申請專利範圍第5項之化合物，其中

- a) Ar¹、Ar²、Ar³和Ar⁴中之一或者表示選自由如申請專利範圍第9項中所定義之式D1、D7、D10、D11、D19、D22、D29、D30、D35、

D36、D44、D55、D84、D87、D88、D89、
D93、D94、D106、D111、D139、D140 和 D141
所組成群組之伸芳基或伸雜芳基，及/或

- b) Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 和 Ar^4 中之一或者表示選自由如申請專利範圍第 10 項中所定義之式 A1、A6、A7、A15、A16、A20、A74、A84、A88、A92 和 A98 所組成群組之伸芳基或伸雜芳基，
及
- c) Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 和 Ar^4 中之一或者表示選自由如申請專利範圍第 11 項中所定義之式 Sp1、Sp6、SP10 和 Sp13 所組成群組之伸芳基或伸雜芳基。

【第 15 項】

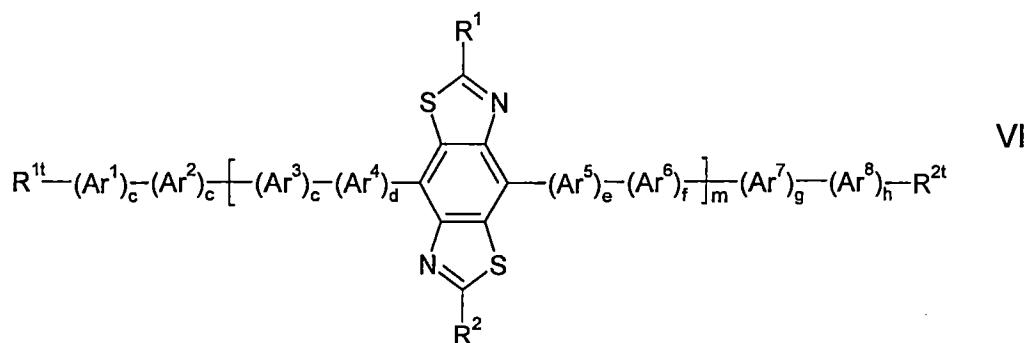
根據申請專利範圍第 12 項之化合物，其中

- a) Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 和 Ar^4 中之一或者表示選自由如申請專利範圍第 9 項中所定義之式 D1、D7、D10、D11、D19、D22、D29、D30、D35、D36、D44、D55、D84、D87、D88、D89、D93、D94、D106、D111、D139、D140 和 D141
所組成群組之伸芳基或伸雜芳基，及/或
- b) Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 和 Ar^4 中之一或者表示選自由如申請專利範圍第 10 項中所定義之式 A1、A6、A7、A15、A16、A20、A74、A84、A88、A92 和 A98 所組成群組之伸芳基或伸雜芳基，
及

c) Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 和 Ar^4 中之一或更多者表示選自由如申請專利範圍第 11 項中所定義之式 Sp1、Sp6、SP10 和 Sp13 所組成群組之伸芳基或伸雜芳基。

【第 16 項】

一種式 VI 之化合物，



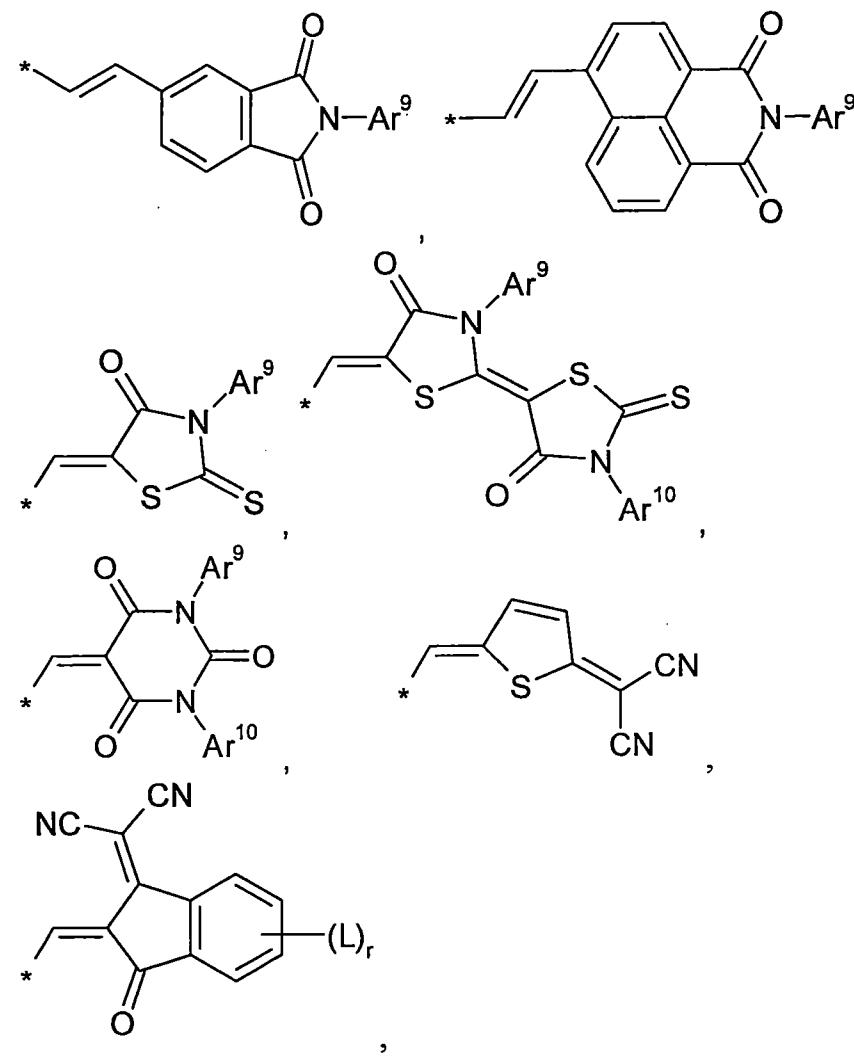
其中各個基團彼此獨立地且在每次出現時相同或不同地具有下列意義

Ar^{1-8} 申請專利範圍第 5 項中給予 Ar^1 的意義中之一者，或如申請專利範圍第 1 項中所定義之式 I1 或 I2 之單元，或 $-\text{CY}^1=\text{CY}^2-$ ，

Y^1 、 Y^2 H、F、Cl 或 CN，

$\text{R}^{1t} \cdot 2t$ H、F、Cl、Br、-CN、-CF₃、R*、-CF₂-R*、-O-R*、-S-R*、-SO₂-R*、-SO₃-R*、-C(=O)-R*、-C(=S)-R*、-C(=O)-CF₂-R*、-C(=O)-OR*、-C(=S)-OR*、-O-C(=O)-R*、-O-C(=S)-R*、-C(=O)-SR*、-S-C(=O)-R*、-C(=O)NR*R**、-NR*-C(=O)-R*、-NHR*、-NR*R**、-CR*=CR*R**、-C≡C-R*、

-C≡C-SiR^{*}R^{**}R^{***}、 -SiR^{*}R^{**}R^{***}、
 -CH=C(CN)-C(=O)-OR^{*}、
 -CH=C(CO-OR^{*})₂、 -CH=C(CO-NR^{*}R^{**})₂、
 -CH=C(CN)(Ar⁹)，



Ar⁹、¹⁰ 芳基或雜芳基，各自具有從 4 到 30 個環原子，隨意地含有稠環且未經取代或經一或多個如申請專利範圍第 1 項中所定義之基團 L 取代，

R^{*}、R^{**}、R^{***}具有 1 至 20 個 C 原子的直鏈、支鏈

或環狀烷基，其係未經取代，經一或多個 F 或 Cl 原子或 CN 基取代，或全氟化，及其中一或多個 C 原子隨意地經-O-、-S-、-C(O)-、-C(S)-、-SiR⁰R⁰⁰-、-NR⁰R⁰⁰-、-CHR⁰=CR⁰⁰-或-C≡C-置換而使得 O-及/或 S- 原子彼此不直接連接，

R⁰、R⁰⁰ H 或具有 1 至 20 個 C 原子之隨意地經氟化的直鏈或支鏈烷基，

a-h 0 或 1，其中 a-h 中的至少一者為 1，

m 1、2 或 3，

其先決條件為 m>1 及/或 a+b+c+d+e+f+g+h≥3 及/或存在於該化合物中的 Ar¹⁻⁸ 中之至少一者係與伸乙二氫基噻吩不同。

【第 17 項】

根據申請專利範圍第 16 項之化合物，其中 Ar¹⁻¹⁰ 係選自下列群組

- a) 由如申請專利範圍第 9 項中所定義之式 D1、D7、D10、D11、D19、D22、D29、D30、D35、D36、D44、D55、D84、D87、D88、D89、D93、D94、D106、D111、D139、D140 和 D141 所組成之群組，
- b) 由如申請專利範圍第 10 項中所定義之式 A1、A6、A7、A15、A16、A20、A74、A84、A88、A92 和 A98 所組成之群組，

c) 由如申請專利範圍第 11 項中所定義之式 Sp1、Sp6、Sp10 和 Sp13 所組成之群組。

【第 18 項】

一種混合物，其包含一或多種根據申請專利範圍第 1 至 17 項中任一項之化合物及一或多種具有半導體 (semiconducting)、電荷傳輸、電子傳輸、電子阻擋、導電、光導或發光性質中之一或多者的額外化合物。

【第 19 項】

一種混合物，其包含一或多種根據申請專利範圍第 1 至 17 項中任一項之化合物及一或多種 n 型有機半導體。

【第 20 項】

如申請專利範圍第 19 項之混合物，其中該 n 型有機半導體係選自富勒烯(fullerene)或經取代之富勒烯。

【第 21 項】

一種調配物，其包含一或多種根據申請專利範圍第 1 至 20 項中任一項之化合物或混合物，且另外包含一或多種選自有機溶劑之溶劑。

【第 22 項】

一種光學、電光、電子、電致發光或光致發光裝置，或其組件，或包含該裝置或組件之組合件，其係使用根據申請專利範圍第 21 項之調配物製得。

【第 23 項】

一種根據申請專利範圍第 1 至 20 項中任一項之化

物或混合物之用途，其係用作半導體、電荷傳輸、導電、光導或發光材料，或用於光學、電光、電子、電致發光或光致發光裝置中，或用於此類裝置之組件中，或用於包含此類裝置或組件之組合件中。

【第 24 項】

一種半導體、電荷傳輸、導電、光導或發光材料，其包含根據申請專利範圍第 1 至 20 項中任一項之化合物或混合物。

【第 25 項】

一種光學、電光、電子、電致發光或光致發光裝置、或其組件、或包含該裝置或組件之組合件，其包含根據申請專利範圍第 1 至 20 項中任一項之化合物或混合物或包含根據申請專利範圍第 24 項之半導體、電荷傳輸、導電、光導或發光材料。

【第 26 項】

根據申請專利範圍第 25 項之光學、電光、電子、電致發光或光致發光裝置，其係選自有機場效電晶體 (OFET)、有機薄膜電晶體 (OTFT)、有機發光二極體 (OLED)、有機發光電晶體 (OLET)、有機光伏打裝置 (OPV)、有機光偵檢器 (OPD)、有機太陽能電池、染料敏化太陽能電池 (DSSC)、鈣鈦礦基太陽能電池、雷射二極體、肖特基 (Schottky) 二極體、光導體和光偵檢器。

【第 27 項】

根據申請專利範圍第 25 項之組件，其係選自電荷注

入層、電荷傳輸層、中間層、平面化層、抗靜電膜、聚合物電解質薄膜(PEM)、導電基板和導電圖案。

【第 28 項】

根據申請專利範圍第 25 項之組合件，其係選自積體電路(IC)、射頻識別(RFID)標籤或安全標記或含有彼等的安全裝置、平板顯示器或其背光、電子照像裝置、電子照像記錄裝置、有機記憶體裝置、感測器裝置、生物感測器和生物晶片。

【第 29 項】

一種塊材異質接面，其包含申請專利範圍第 18 至 20 項中任一項之混合物或由該混合物所形成。

【第 30 項】

一種塊材異質接面(BHJ)OPV 裝置或倒置型 BHJ OPV 裝置，其包含申請專利範圍第 29 項之塊材異質接面。

【第 31 項】

一種製備根據申請專利範圍第 1 至 11 項中任一項之共軛聚合物之方法，

其係藉由以芳基-芳基偶合反應將一或多種申請專利範圍第 12 或 13 項之單體彼此偶合及/或與一或多種選自式 MI-MIV 之單體偶合：

$R^7-Ar^1-R^8$	MI
$R^7-Ar^2-R^8$	MII
$R^7-Ar^3-R^8$	MIII
$R^7-Ar^4-R^8$	MIV

其中 Ar^{1-4} 、 R^7 和 R^8 具有申請專利範圍第 12 項中所給出的意義。