(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 201206983 A1
(43)公開日： 中華民國 101 (2012) 年 02 月 16 日

(21)申請案號：100114250 (22)申請日： 中華民國 100 (2011) 年 04 月 25 日
(51)Int. Cl.： *C08G61/10 (2006.01)* *C08G61/12 (2006.01)*
H01L29/786 (2006.01) *H01L51/30 (2006.01)*
H01L51/42 (2006.01) *H01L51/50 (2006.01)*
(30)優先權：2010/04/28 日本 2010-104111
2010/10/29 日本 2010-243450
(71)申請人：住友化學股份有限公司 (日本) SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED (JP)
日本
(72)發明人：吉村研 YOSHIMURA, KEN (JP) ；大家健一郎 OHYA, KENICHIRO (JP)
(74)代理人：洪武雄；陳昭誠
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：18 項 圖式數：0 共 142 頁

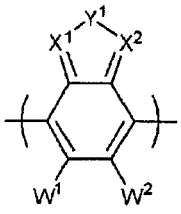
(54)名稱

高分子化合物

MACROMOLECULAR COMPOUND

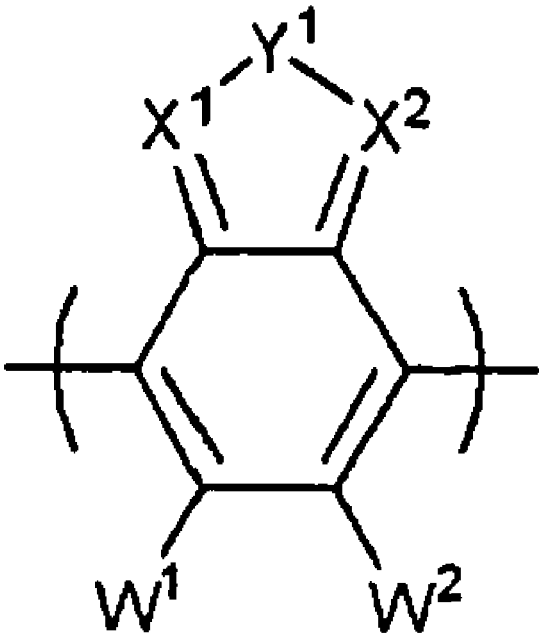
(57)摘要

本發明為一種光電轉換元件，係含有具有式(1)表示之構造單元之高分子化合物，其光電轉換效率高。



(1)

[式中，X^1 及 X^2 為相同或不同，表示氮原子或=CH-。Y^1 表示硫原子、氧原子、硒原子、-N(R^1)-或-CR^2=CR^3-。R^1、R^2 及 R^3 為相同或不同，表示氫原子或取代基。W^1 表示氰基、具有氟原子之 1 價有機基或鹵素原子。W^2 表示氰基、具有氟原子之 1 價有機基、鹵素原子或氫原子。]



(1)

(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 201206983 A1
(43)公開日： 中華民國 101 (2012) 年 02 月 16 日

(21)申請案號：100114250 (22)申請日： 中華民國 100 (2011) 年 04 月 25 日
(51)Int. Cl.： *C08G61/10 (2006.01)* *C08G61/12 (2006.01)*
H01L29/786 (2006.01) *H01L51/30 (2006.01)*
H01L51/42 (2006.01) *H01L51/50 (2006.01)*
(30)優先權：2010/04/28 日本 2010-104111
2010/10/29 日本 2010-243450
(71)申請人：住友化學股份有限公司 (日本) SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED (JP)
日本
(72)發明人：吉村研 YOSHIMURA, KEN (JP) ；大家健一郎 OHYA, KENICHIRO (JP)
(74)代理人：洪武雄；陳昭誠
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：18 項 圖式數：0 共 142 頁

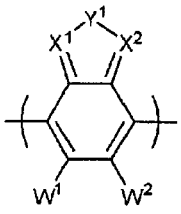
(54)名稱

高分子化合物

MACROMOLECULAR COMPOUND

(57)摘要

本發明為一種光電轉換元件，係含有具有式(1)表示之構造單元之高分子化合物，其光電轉換效率高。



(1)

[式中，X^1 及 X^2 為相同或不同，表示氮原子或=CH-。Y^1 表示硫原子、氧原子、硒原子、-N(R^1)-或-CR^2=CR^3-。R^1、R^2 及 R^3 為相同或不同，表示氫原子或取代基。W^1 表示氰基、具有氟原子之 1 價有機基或鹵素原子。W^2 表示氰基、具有氟原子之 1 價有機基、鹵素原子或氫原子。]

六、發明說明：

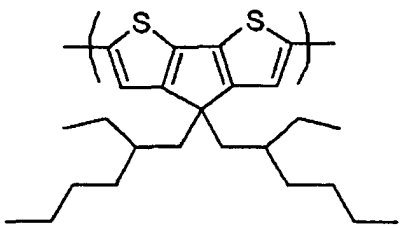
【發明所屬之技術領域】

本發明係有關具有特定構造之高分子化合物。

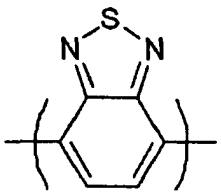
【先前技術】

近年來，為了防止地球暖化，要求減少在大氣中排放CO_2。例如，提倡在房屋之屋頂更換為使用 pn 接合型矽系太陽電池等之太陽能系統，惟，上述矽系太陽電池使用之單結晶、多結晶及非結晶矽在其製造過程有必需為高溫、高真空條件之問題。

另一方面，為光電轉換元件一樣態之有機薄膜太陽電池可省略在製造矽系太陽電池步驟中使用之高溫、高真空製程，僅以塗佈製程可便宜地製造，因而近年來受注目。於 WO2007/011739 記載有機薄膜太陽電池使用之高分子化合物為含有重複單元(A)及重複單元(B)之高分子化合物。



重複單元(A)



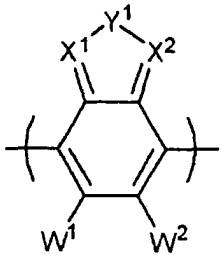
重複單元(B)

惟，具有含有上述高分子化合物之有機層之光電轉換元件，光電轉換效率未必充分。

【發明內容】

本發明之目的係提供一種高分子化合物，其用於光電轉換元件所含之有機層時，光電轉換元件之光電轉換效率變高。

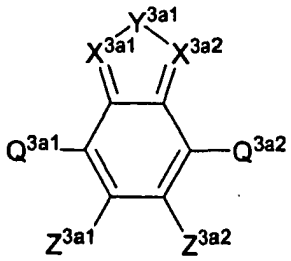
亦即，本發明第一為提供具有式(1)表示之構造單元之高分子化合物，



(1)

[式中，X^1及X^2為相同或不同，表示氮原子或=CH-。Y^1表示硫原子、氧原子、硒原子、-N(R^1)-或-CR^2=CR^3-。R^1、R^2及R^3為相同或不同，表示氫原子或取代基。W^1表示氰基、具有氟原子之1價有機基或鹵素原子。W^2表示氰基、具有氟原子之1價有機基、鹵素原子或氫原子。]

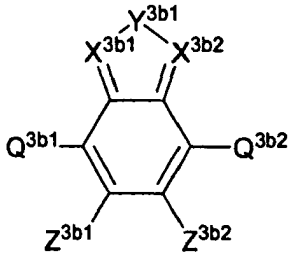
本發明第二為提供式(3a)表示之化合物，



(3a)

[式中，X^{3a1}及X^{3a2}為相同或不同，表示氮原子或=CH-。Y^{3a1}表示硫原子。Z^{3a1}及Z^{3a2}為相同或不同，表示具有氟原子之1價有機基或氟原子。Q^{3a1}及Q^{3a2}為相同或不同，表示氫原子、二羥基硼基[-$B(OH)_2$]或1價之有機基]。

本發明第三為提供式(3b)表示之化合物，



(3b)

[式中，X^{3b1}及X^{3b2}為相同或不同，表示氮原子或=CH-。Y^{3b1}表示氧原子、硒原子、$-N(R^1)-$或$-CR^2=CR^3-$。R^1、R^2及R^3為相同或不同，表示氫原子或取代基。Z^{3b1}及Z^{3b2}為相同或不同，表示具有氟原子之1價有機基或氟原子。Q^{3b1}表示氯原子、溴原子、碘原子、二羥基硼基[$-B(OH)_2$]或1價之有機基。Q^{3b1}表示鹵素原子、二羥基硼基[$-B(OH)_2$]或1價之有機基]。

本發明第四為提供光電轉換元件，為具有第1電極及第2電極，在該第1電極與該第2電極之間具有活性層，於該活性層含有上述高分子化合物或上述化合物。

本發明第五為提供有機薄膜電晶體，為具有閘極電極、源極電極、汲極電極及活性層，在該活性層含有上述高分子化合物或上述化合物。

本發明第六為提供有機電致發光(electroluminescence)元件，為具有第1電極及第2電極，在該第1電極與第2電極之間具有發光層，在該發光層含有上述高分子化合物或上述化合物。

【實施方式】

以下，詳細說明本發明。

本發明高分子化合物之特徵為具有上述式(1)表示之構造單元。

作為R^1、R^2及R^3表示之取代基，係表示鹵素原子、烷基、可經取代之烷氧基、可經取代之烷硫基、可經取代之芳基、可經取代之芳氧基、可經取代之芳硫基、可經取代之芳烷基、可經取代之芳烷氧基、可經取代之芳烷硫基、醯基、醯氧基、醯胺基、醯亞胺基、胺基、取代胺基、取代矽烷基、取代矽烷基氧基、取代矽烷硫基、取代矽烷胺基、雜環基、雜環氧基(heterocyclyloxy)、雜環硫基(heterocyclylthio)、芳烯基、芳炔基、羧基或氰基。

此處，烷基可為直鏈狀或支鏈狀，亦可為環狀。烷基之碳原子數通常為1至30。烷基之具體例可列舉如甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、異戊基、2-甲基丁基、1-甲基丁基、己基、異己基、3-甲基戊基、2-甲基戊基、1-甲基戊基、庚基、辛基、異辛基、2-乙基己基、3,7-二甲基辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十四烷基、十六烷基、十八烷基、二十烷基等鏈狀烷基、環戊基、環己基、金剛烷基等環狀烷基。

烷氧基之烷基部分可為直鏈狀或支鏈狀，亦可為環狀。烷氧基可具有取代基。烷氧基之碳原子數通常為1至20，取代基可列舉如鹵素原子及烷氧基(例如碳原子數1至20)。可具有取代基之烷氧基之具體例可列舉如甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、丁氧基、異丁氧基、第三丁氧基、戊

基氧基、己基氧基、環己基氧基、庚基氧基、辛基氧基、2-乙基己基氧基、壬基氧基、癸基氧基、3,7-二甲基辛基氧基、月桂基氧基、三氟甲氧基、五氟乙氧基、全氟丁氧基、全氟己基氧基、全氟辛基氧基、甲氧基甲氧基及2-甲氧基乙氧基。

烷硫基之烷基部分可為直鏈狀或支鏈狀，亦可為環狀。烷硫基可具有取代基。烷硫基之碳原子數通常為1至20，取代基可列舉如鹵素原子。可具有取代基之烷硫基之具體例可列舉如甲硫基、乙硫基、丙硫基、異丙硫基、丁硫基、異丁硫基、第三丁硫基、戊硫基、己硫基、環己硫基、庚硫基、辛硫基、2-乙基己硫基、壬硫基、癸硫基、3,7-二甲基辛硫基、月桂基硫基及三氟甲硫基。

芳基意指從芳烴基除去1個芳環上之氫原子之基，其碳原子數通常為6至60。芳基可具有取代基，取代基可列舉如鹵素原子及烷氧基(例如碳原子數1至20)。可具有取代基之芳基之具體例可列舉如苯基、C1至C12烷氧基苯基、C1至C12烷基苯基、1-萘基、2-萘基及五氟苯基。C1至C12烷氧基苯基中較佳態樣為C1至C8烷氧基苯基，更佳態樣為C1至C6烷氧基苯基。C1至C8烷氧基及C1至C6烷氧基之具體例可列舉如上述烷氧基例示之烷氧基中之C1至C8及C1至C6者。

芳基氧基其碳原子數通常為6至60，芳基部分可具有取代基。取代基可列舉如鹵素原子及烷氧基(例如碳原子數1至20)。可具有取代基之芳基氧基之具體例可列舉如苯氧

基、C1 至 C12 烷氧基苯氧基、C1 至 C12 烷基苯氧基、1-萘基氧基、2-萘基氧基及五氟苯氧基。

芳硫基其碳原子數通常為 6 至 60，芳基部分可具有取代基。可具有取代基之芳硫基之具體例可列舉如苯硫基、C1 至 C12 烷氧基苯硫基、C1 至 C12 烷基苯硫基、1-萘硫基、2-萘硫基及五氟苯硫基。

芳烷基其碳原子數通常為 7 至 60，芳基部分可具有取代基。取代基可列舉如鹵素原子及烷氧基(例如碳原子數 1 至 20)。可具有取代基之芳烷基之具體例可列舉如苯基-C1 至 C12 烷基、C1 至 C12 烷氧基苯基-C1 至 C12 烷基、C1 至 C12 烷基苯基-C1 至 C12 烷基、1-萘基-C1 至 C12 烷基及 2-萘基-C1 至 C12 烷基。

芳烷氧基其碳原子數通常為 7 至 60，芳基部分可具有取代基。取代基可列舉如鹵素原子及烷氧基(例如碳原子數 1 至 20)。可具有取代基之芳烷氧基之具體例可列舉如苯基-C1 至 C2 烷氧基、C1 至 C12 烷氧基苯基-C1 至 C12 烷氧基、C1 至 C12 烷基苯基-C1 至 C12 烷氧基、1-萘基-C1 至 C12 烷氧基及 2-萘基-C1 至 C12 烷氧基。

芳烷硫基其碳原子數通常為 7 至 60，芳基部分可具有取代基。取代基可列舉如鹵素原子及烷氧基（例如碳原子數 1 至 20)。可具有取代基之芳烷硫基之具體例可列舉如苯基-C1 至 C12 烷硫基、C1 至 C12 完養基苯基-C1 至 C12 烷硫基、C1 至 C12 烷基苯基-C1 至 C12 烷硫基、1-萘基-C1 至 C12 烷硫基及 2-萘基-C1 至 C12 烷硫基。

醯基意指除去羧基(-COOH)中之羥基之基，其碳原子數通常為2至20。醯基之具體例可列舉如乙醯基、丙醯基、丁醯基、異丁醯基、三甲基乙醯基(pivaloyl)、三氟乙醯基等碳原子數2至20之可經鹵素原子取代之烷基羰基、苯甲醯基、五氟苯甲醯基等可經鹵素原子取代之苯基羰基。

醯氧基意指除去羧酸(-COOH)中之氫原子之基，其碳原子數通常為2至20。醯氧基之具體例可列舉如乙醯氧基、丙醯氧基、丁醯氧基、異丁醯氧基、三甲基乙醯氧基、苯甲醯氧基、三氟乙醯氧基及五氟苯甲醯氧基。

醯胺基意指從醯胺中除去1個結合於氮原子之氫原子之基，其碳原子數通常為2至20。醯胺基之具體例可列舉如甲醯胺基、乙醯胺基、丙醯胺基、丁醯胺基、苯甲醯胺基、三氟乙醯胺基、五氟苯甲醯胺基、二甲醯胺基、二乙醯胺基、二丙醯胺基、二丁醯胺基、二苯甲醯胺基、二-三氟乙醯胺基及二-五氟苯甲醯胺基。

醯亞胺基意指從醯亞胺(-CO-NH-CO-)中除去1個結合於氮原子之氫原子之基，具體例可列舉如琥珀醯亞胺基、酞醯亞胺基。

取代胺基意指胺基之1或2個氫原子經取代者，取代基例如為烷基及可經取代之芳基。烷基及可經取代之芳基之具體例與R^1表示之烷基及可經取代之芳基之具體例相同。取代胺基之碳原子數通常為1至40。取代胺基之具體例可列舉如甲胺基、二甲胺基、乙胺基、二乙胺基、丙胺基、二丙胺基、異丙胺基、二異丙胺基、丁胺基、異丁胺

基、第三丁胺基、戊胺基、己胺基、環己胺基、庚胺基、辛胺基、2-乙基己胺基、壬胺基、癸胺基、3,7-二甲基辛胺基、月桂胺基、環戊胺基、二環戊胺基、環己胺基、二環己胺基、吡咯烷基（pyrrolidyl）、哌啶基、二-三氟甲胺基、苯胺基、二苯胺基、C1 至 C12 烷氧基氧基苯胺基、二(C1 至 C12 烷基氧基苯基)胺基、二(C1 至 C12 烷基苯基)胺基、1-萘胺基、2-萘胺基、五氟苯胺基、吡啶基胺基、嗒咿基(pyridazinyl)胺基、嘧啶基胺基、吡咿基(pyrazyl)胺基、三唑胺基、苯基-C1 至 C12 烷胺基、C1 至 C12 烷基氧基苯基-C1 至 C12 烷胺基、C1 至 C12 烷基苯基-C1 至 C12 烷胺基、二(C1 至 C12 烷基氧基苯基-C1 至 C12 烷基)胺基、二(C1 至 C12 烷基苯基-C1 至 C12 烷基)胺基 1-萘基-C1 至 C12 烷胺基及 2-萘基-C1 至 C12 烷胺基。

取代矽烷基意指矽烷基之 1、2 或 3 個氫原子經取代者，通常為矽烷基之 3 個氫原子全部經取代者，取代基可列舉例如烷基及可經取代之芳基。烷基及可經取代之芳基之具體例與 R^1 表示之烷基及可經取代之芳基之具體例相同。取代矽烷基之具體例可列舉如三甲矽烷基、三乙矽烷基、三丙矽烷基、三異丙矽烷基、第三丁基二甲矽烷基、三苯基矽烷基、三-對-二甲苯基矽烷基、三苯甲基矽烷基、二苯基甲基矽烷基、第三丁基二苯基矽烷基及二甲基苯基矽烷基。

取代矽烷基氧基為於上述之取代矽烷基中與氧原子結合之基。取代矽烷基氧基之具體例可列舉如三甲矽烷基氧

基、三乙矽烷基氧基、三丙矽烷基氧基、三異丙矽烷基氧基、第三丁基二甲矽烷基氧基、三苯基矽烷基氧基、三-對-二甲苯基矽烷基氧基、三苯甲基矽烷基氧基、二苯基甲基矽烷基氧基、第三丁基二苯基矽烷基氧基及二甲基苯基矽烷基氧基。

取代矽烷硫基為於上述之取代矽烷基中與硫原子結合之基。取代矽烷硫基之具體例可列舉如三甲矽烷硫基、三乙矽烷硫基、三丙矽烷硫基、三異丙矽烷硫基、第三丁基二甲矽烷硫基、三苯基矽烷硫基、三-對-二甲苯基矽烷硫基、三苯甲基矽烷硫基、二苯基甲矽烷硫基、第三丁基二苯基矽烷硫基及二甲基苯基矽烷硫基。

取代矽烷胺基為胺基之1或2個氫原子經取代矽烷基取代者，該取代矽烷基為如上所述者。取代矽烷胺基之具體例可列舉如三甲矽烷胺基、三乙矽烷胺基、三丙矽烷胺基、三異丙矽烷胺基、第三丁基二甲矽烷胺基、三苯基矽烷胺基、三-對-二甲苯基矽烷胺基、三苯甲基矽烷胺基、二苯基甲矽烷胺基、第三丁基二苯基矽烷胺基、二甲基苯基矽烷胺基、雙(三甲矽烷基)胺基、雙(三乙矽烷基)胺基、雙(三丙矽烷基)胺基、雙(三異丙矽烷基)胺基、雙(第三丁基二甲矽烷基)胺基、雙(三苯基矽烷基)胺基、雙(三-對-二甲苯基矽烷基)胺基、雙(三苯甲基矽烷基)胺基、雙(二苯基甲矽烷基)胺基、雙(第三丁基二苯基矽烷基)胺基及雙(二甲基苯基矽烷基)胺基。

雜環基可列舉如從可具有取代基之呋喃、噻吩、吡咯、

吡咯啉(pyrroline)、吡咯啶(pyrrolidine)、噁唑、異噁唑、噻唑、異噻唑、咪唑、咪唑啉(imidazoline)、咪唑啶(imidazolidine)、吡唑(pyrazole)、吡唑啉(pyrazoline)、吡唑啶(pyrazolidine)、呋咱(furazan)、三唑、噻二唑(thiadiazole)、噁二唑、四唑、吡喃(pyran)、吡啶(pyridine)、哌啶(piperidine)、噻喃(thiopyran)、嗒哄(pyridazine)、嘧啶(pyrimidine)、吡哄(pyrazine)、哌哄(piperazine)、嗎啉(morpholine)、三哄(triazine)、苯并呋喃(benzofuran)、異苯并呋喃、苯并噻吩、吲哚、異吲哚、吲哚哄(indolizine)、吲哚啉(indoline)、異吲哚啉、色烯(chromene)、色滿(chromane)、異色滿、苯并吡喃、喹啉(quinoline)、異喹啉、喹哄(quinolizine)、苯并咪唑、苯并噻唑、吲唑(indazole)、萘啶(naphthyridine)、喹噁啉(quinoxaline)、喹唑啉(quinazoline)、喹唑酮(quinazolidin)、噌啉(cinnoline)、酞哄(phthalazine)、嘌呤(purine)、蝶啶(pteridine)、咔唑(carbazole)、二苯并哌喃(xanthene)、啡啶(phenanthridine)、吖啶(acridine)、β-咔啉(β-carboline)、呸啶(perimidine)、菲咯啉(phenanthroline)、噻蒽(thianthrene)、吩噁噻(phenoxathiin)、吩噁哄(phenoxazine)、吩噻哄(phenothiazine)、吩哄(phenazine)等雜環化合物除去1個氫原子之基。較好為芳雜環基。

雜環氧基為上述雜環基中結合與氧原子結合之基，可

列舉如式(11)表示之基。雜環硫基為上述雜環基中與硫原子結合之基，可列舉如式(12)表示之基。

$Ar^7—O—$ (11)　　$Ar^7—S—$ (12)

[式(11)及式(12)中，Ar^7表示雜環基]。

雜環氧基其碳原子數通常為4至60。雜環氧基之具體例可列舉如噻吩基氧基、C1至C12烷基噻吩基氧基、吡咯基氧基、呋喃基氧基、吡啶基氧基、C1至C12烷基吡啶基氧基、咪唑基氧基、吡唑基氧基、三唑基氧基、噁唑基氧基、噻唑基氧基及噻二唑基氧基。

雜環硫基其碳原子數通常為4至60。雜環硫基之具體例可列舉如噻吩基巰基(thienyl mercapto)、C1至C12烷基噻吩基巰基、吡咯基巰基、呋喃基巰基、吡啶基巰基、C1至C12烷基吡啶基巰基、咪唑基巰基、吡唑基巰基、三唑基巰基、噁唑基巰基、噻唑基巰基及噻二唑基巰基。

芳烯基其碳原子數通常為8至20，芳烯基之具體例可列舉如苯乙烯基。

芳炔基其碳原子數通常為8至20，芳炔基之具體例可列舉如苯基乙炔基。

鹵素原子可列舉如氟原子、氯原子、溴原子及碘原子。

Y^1較好為硫原子、氧原子、硒原子，更好為硫原子、氧原子，最好為硫原子。

W^1表示氰基、具有氟原子之1價有機基或鹵素原子。鹵素原子可列舉如氟原子、氯原子、溴原子及碘原子。

具有氟原子之1價有機基可列舉如氟烷基、氟烷氧基、氟烷硫基、氟芳基、氟芳氧基、氟芳硫基等。

氟烷基通常為碳原子數1至30之烷基之1個以上氫原子以氟原子取代者，該烷基之具體例與R^1表示之烷基之具體例相同。氟烷基之具體例可列舉如氟甲基、二氟甲基、三氟甲基、二氟乙基、五氟甲基、七氟丙基、九氟丁基及十三氟己基。

氟烷氧基通常為碳原子數1至20之烷氧基之1個以上氫原子以氟原子取代者，該烷氧基之具體例與R^1表示之烷氧基之具體例相同。氟烷氧基之具體例可列舉如氟甲氧基、二氟甲氧基、三氟甲氧基、二氟乙氧基、五氟甲氧基、七氟丙氧基、九氟丁氧基及十三氟己基氧基。

氟烷硫基通常為碳原子數1至20之烷硫基之1個以上氫原子以氟原子取代者，該烷硫基之具體例與R^1表示之烷硫基之具體例相同。氟烷硫基之具體例可列舉如氟甲硫基、二氟甲硫基、三氟甲硫基、二氟乙硫基、五氟甲硫基、七氟丙硫基、九氟丁硫基及十三氟己硫基。

氟芳基通常為苯基或萘基之1個以上氫原子以氟原子取代者，氟芳基之具體例可列舉如氟苯基、二氟苯基、三氟苯基、五氟苯基、氟聯苯基、九氟聯苯基、氟萘基及七氟萘基。

氟芳氧基通常為在上述氟芳基中與氧原子結合之基。氟芳氧基之具體例可列舉如氟苯氧基、二氟苯氧基、三氟苯氧基、五氟苯氧基、氟聯苯氧基、九氟聯苯氧基、氟萘

氧基及七氟萘氧基。

氟芳硫基通常為在上述氟芳基中與硫原子結合之基。氟芳硫基之具體例可列舉如氟苯硫基、二氟苯硫基、三氟苯硫基、五氟苯硫基、氟聯苯硫基、九氟聯苯硫基、氟萘硫基、七氟萘硫基。

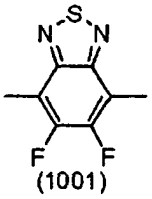
W^1較好為鹵素原子，更好為氟原子、氯原子，最好為氟原子。

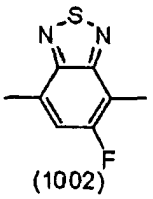
W^2表示氰基、具有氟原子之1價有機基、鹵素原子或氫原子。具有氟原子之1價有機基之定義、具體例與W^1表示之具有氟原子之1價有機基相同。

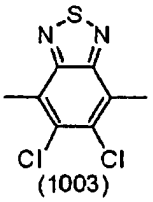
W^2較好為鹵素原子，更好為氟原子、氯原子，最好為氟原子。

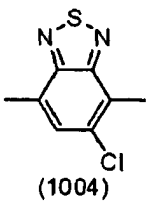
X^1及X^2為相同或不同，表示氮原子或=CH-。較好X^1及X^2至少有一方為氮原子，更好X^1及X^2都為氮原子。

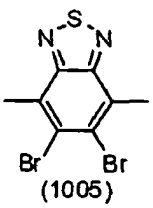
式(1)表示之構造單元可列舉如式(1001)至式(1240)表示之構造單元。

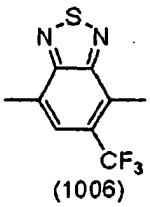

(1001)

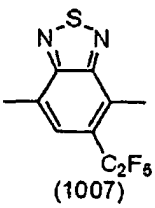

(1002)

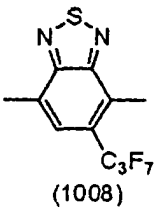

(1003)

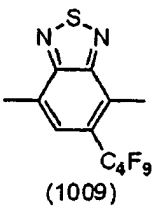

(1004)

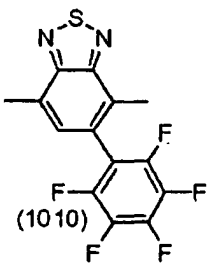

(1005)

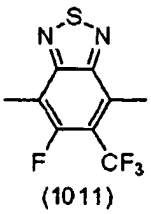

(1006)

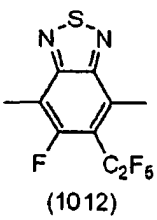

(1007)

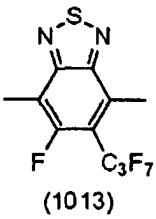

(1008)

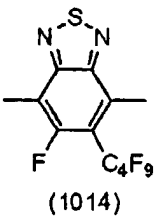

(1009)

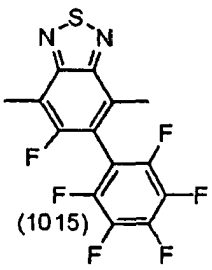

(1010)

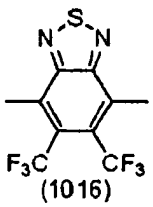

(1011)

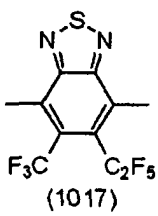

(1012)

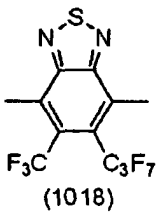

(1013)

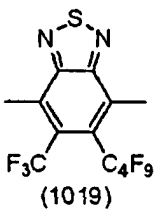

(1014)

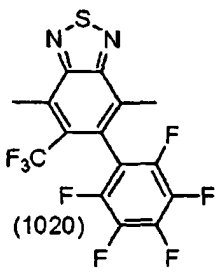

(1015)

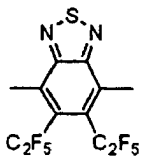

(1016)

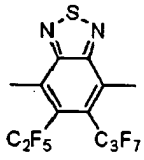

(1017)

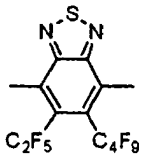

(1018)

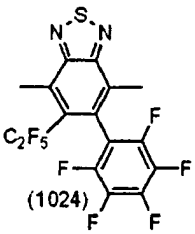

(1019)

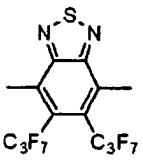

(1020)

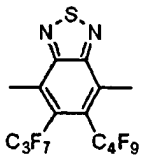

(1021)

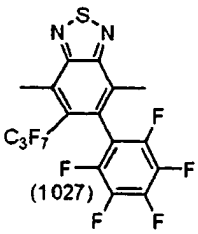

(1022)

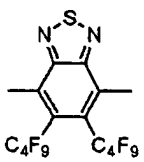

(1023)

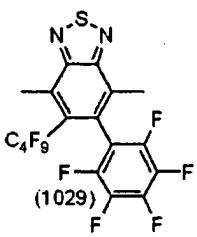

(1024)

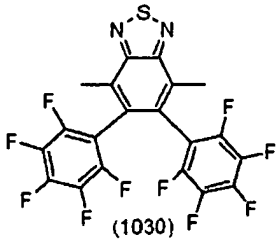

(1025)

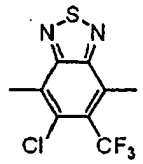

(1026)

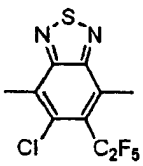

(1027)

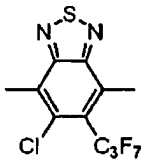

(1028)

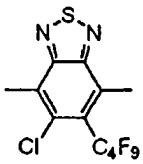

(1029)

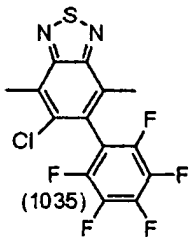

(1030)

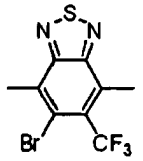

(1031)

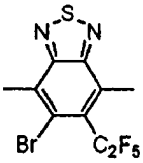

(1032)

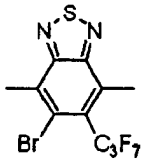

(1033)

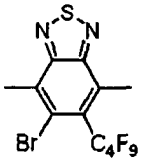

(1034)

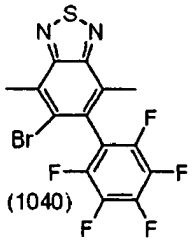

(1035)

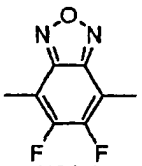

(1036)

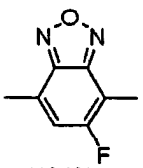

(1037)

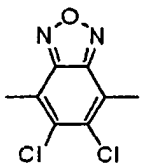

(1038)

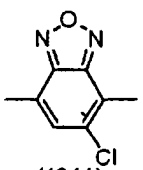

(1039)

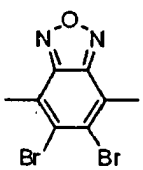

(1040)

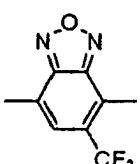

(1041)

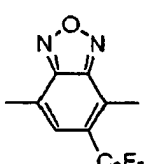

(1042)

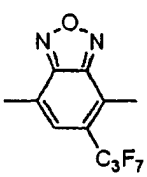

(1043)

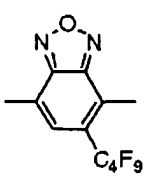

(1044)

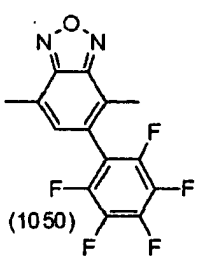

(1045)

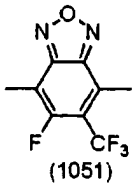

(1046)

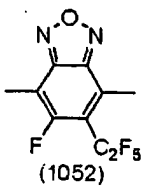

(1047)

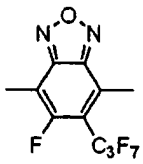

(1048)

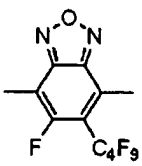

(1049)

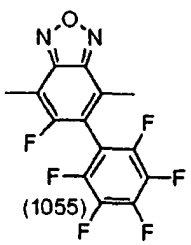

(1050)

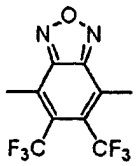

(1051)

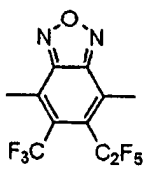

(1052)

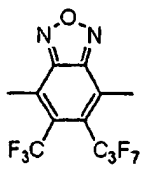

(1053)

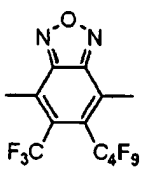

(1054)

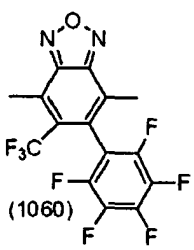

(1055)

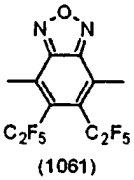

(1056)

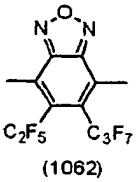

(1057)

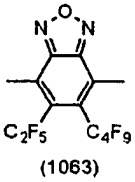

(1058)

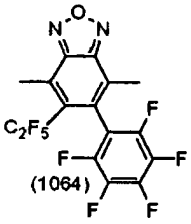

(1059)

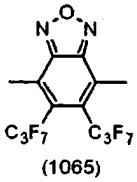

(1060)

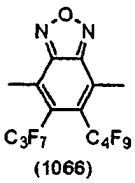

(1061)

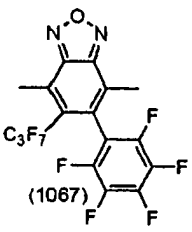

(1062)

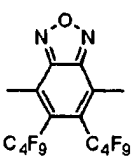

(1063)

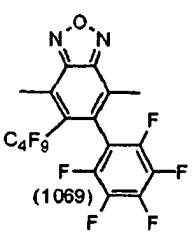

(1064)

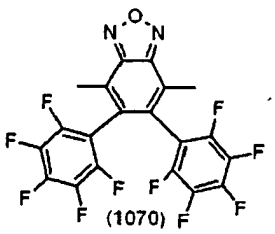

(1065)

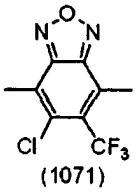

(1066)

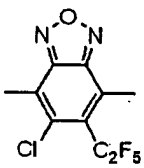

(1067)

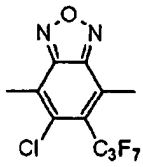

(1068)

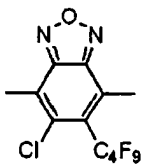

(1069)

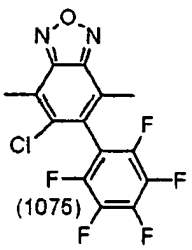

(1070)

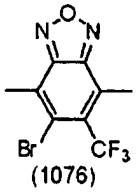

(1071)

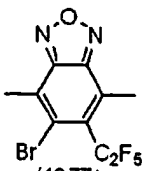

(1072)

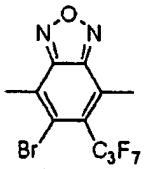

(1073)

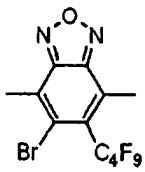

(1074)

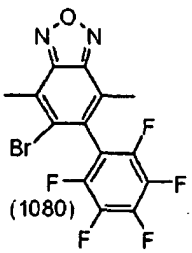

(1075)

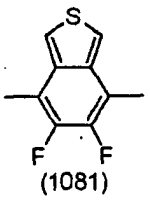

(1076)

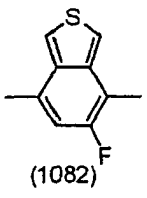

(1077)

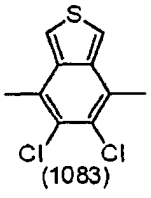

(1078)

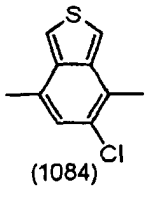

(1079)

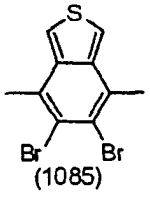

(1080)

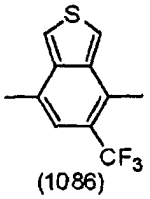

(1081)

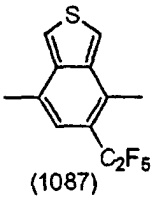

(1082)

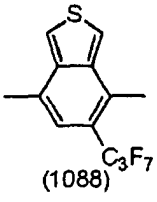

(1083)

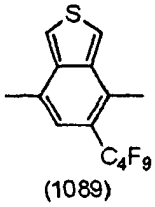

(1084)

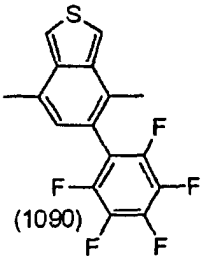

(1085)

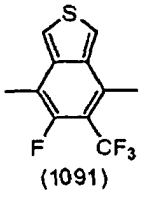

(1086)

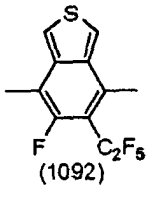

(1087)

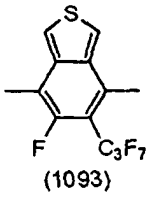

(1088)

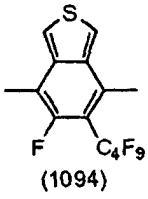

(1089)

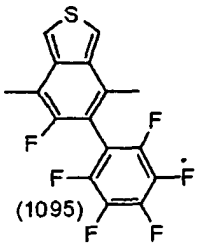

(1090)

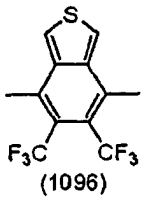

(1091)

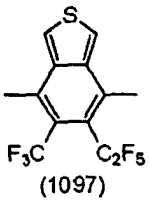

(1092)

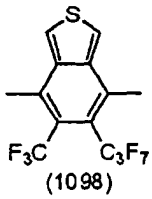

(1093)

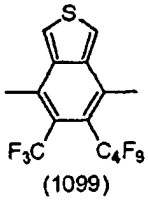

(1094)

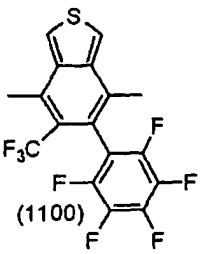

(1095)

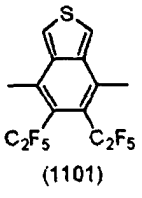

(1096)

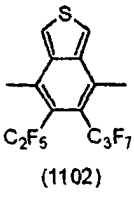

(1097)

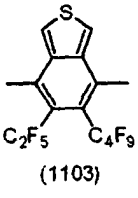

(1098)

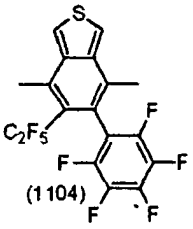

(1099)

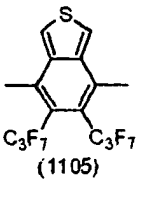

(1100)

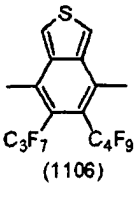

(1101)

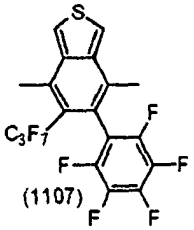

(1102)

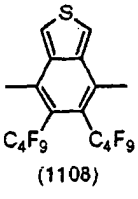

(1103)

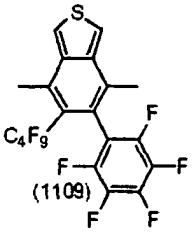

(1104)

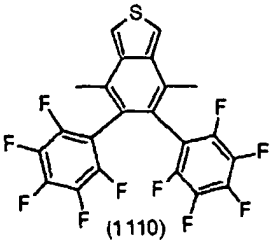

(1105)

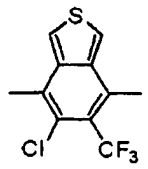

(1106)

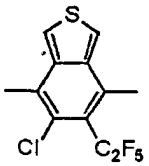

(1107)

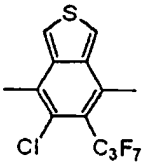

(1108)

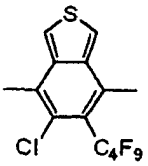

(1109)

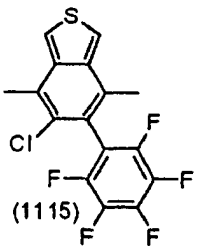

(1110)

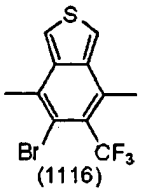

(1111)

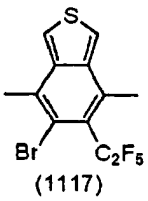

(1112)

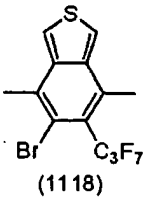

(1113)

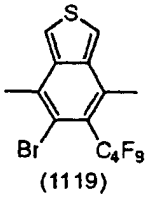

(1114)

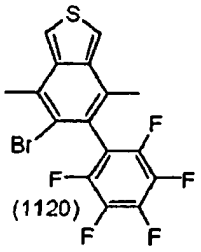

(1115)

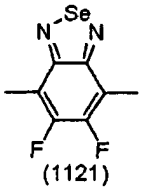

(1116)

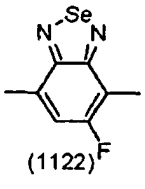

(1117)

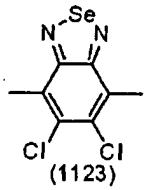

(1118)

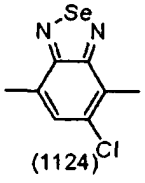

(1119)

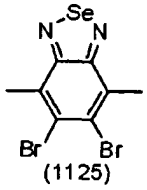

(1120)

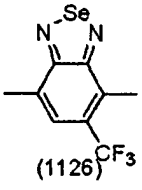

(1121)

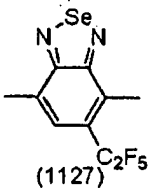

(1122)

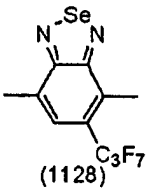

(1123)

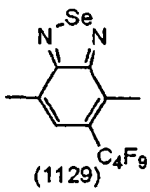

(1124)

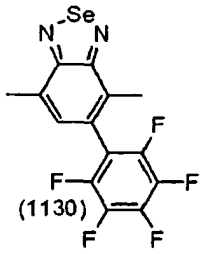

(1125)

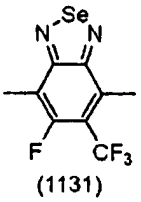

(1126)

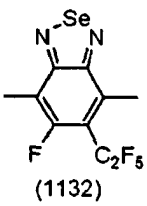

(1127)

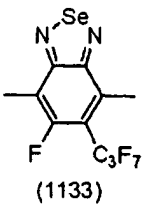

(1128)

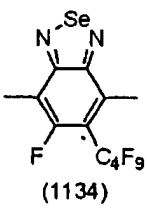

(1129)

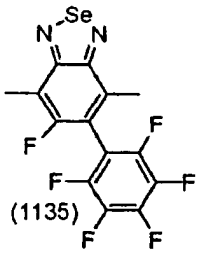

(1130)

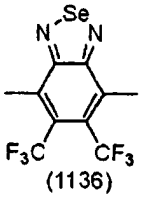

(1131)

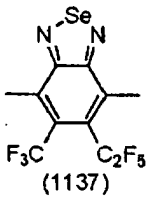

(1132)

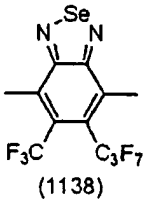

(1133)

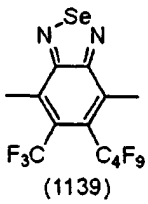

(1134)

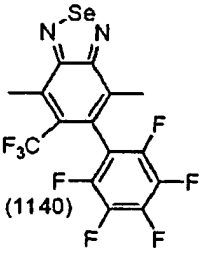

(1135)

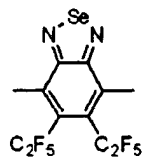

(1136)

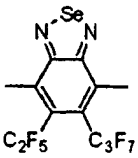

(1137)

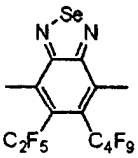

(1138)

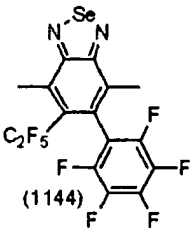

(1139)

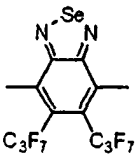

(1140)

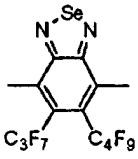

(1141)

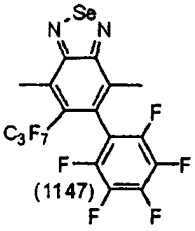

(1142)

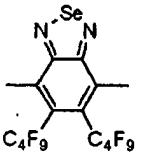

(1143)

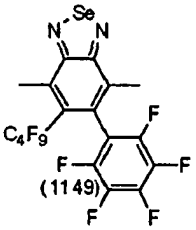

(1144)

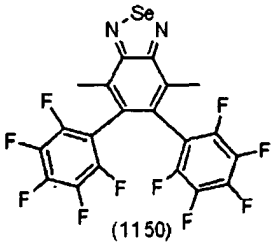

(1145)

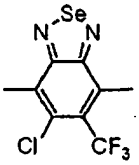

(1146)

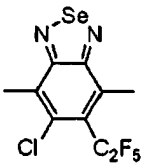

(1147)

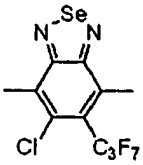

(1148)

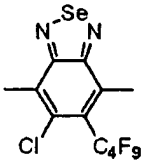

(1149)

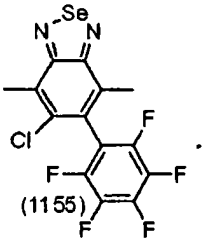

(1150)

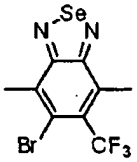

(1151)

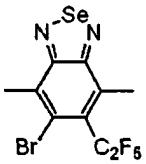

(1152)

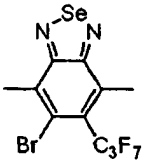

(1153)

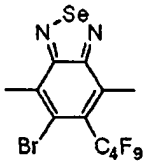

(1154)

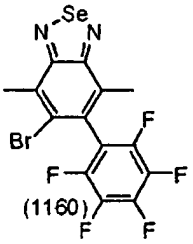

(1155)

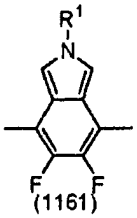

(1156)

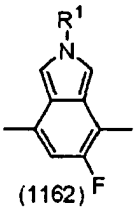

(1157)

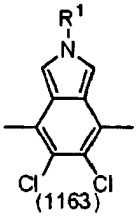

(1158)

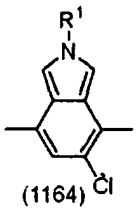

(1159)

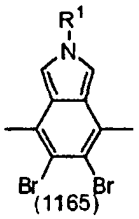

(1160)

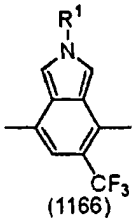

(1161)

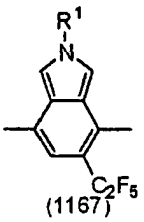

(1162)

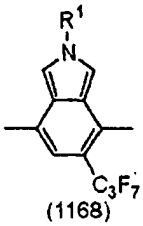

(1163)

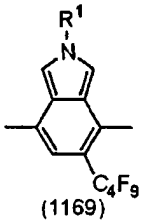

(1164)

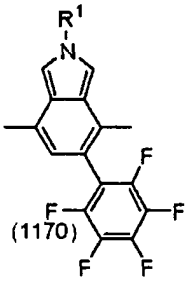

(1165)

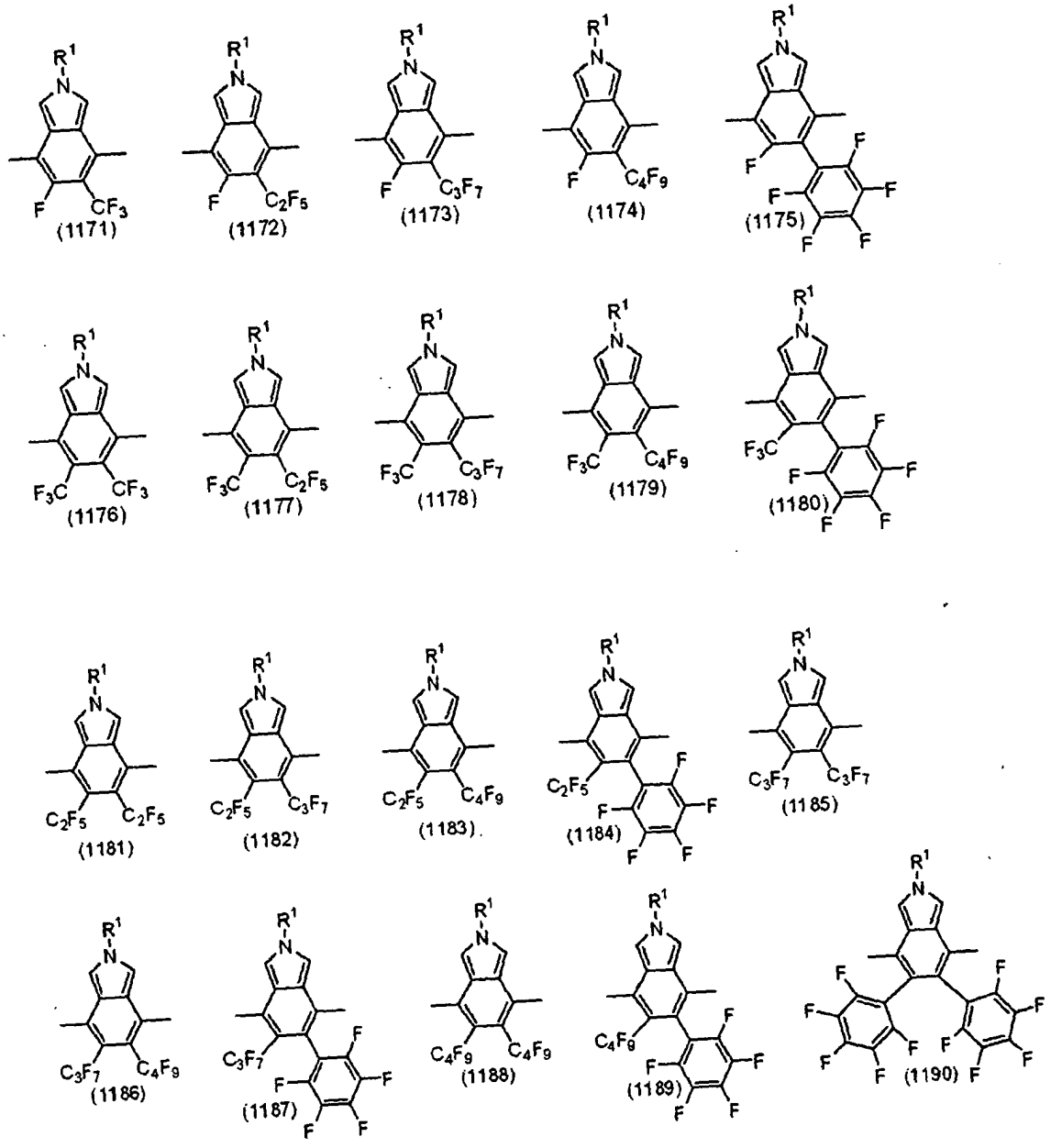

(1166)

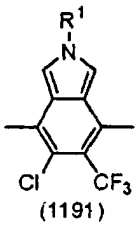

(1167)

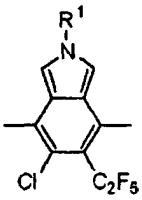

(1168)

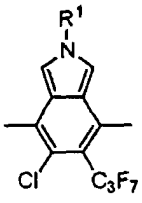

(1169)

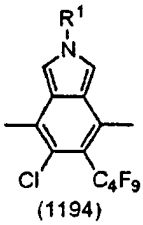

(1170)

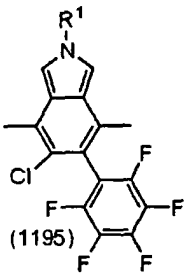

(1171)
(1172)
(1173)
(1174)
(1175)
(1176)
(1177)
(1178)
(1179)
(1180)
(1181)
(1182)
(1183)
(1184)
(1185)
(1186)
(1187)
(1188)
(1189)
(1190)

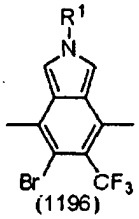

(1191)

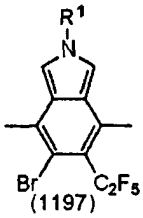

(1192)

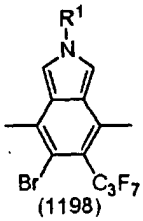

(1193)

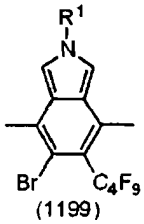

(1194)

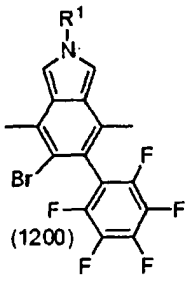

(1195)

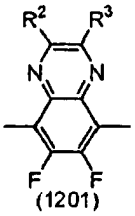

(1196)

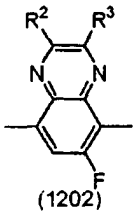

(1197)

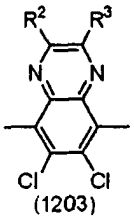

(1198)

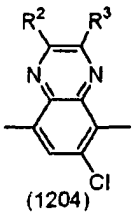

(1199)

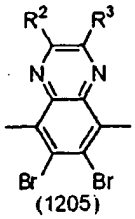

(1200)

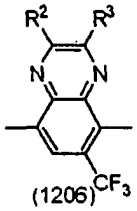

(1201)

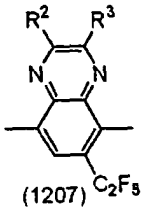

(1202)

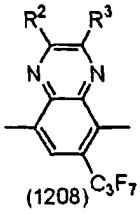

(1203)

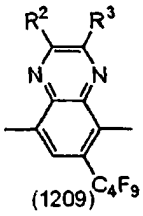

(1204)

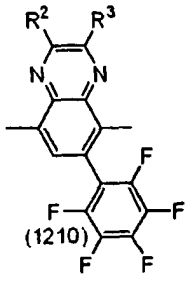

(1205)

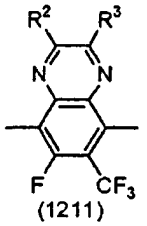

(1206)

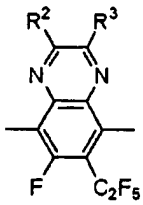

(1207)

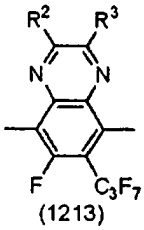

(1208)

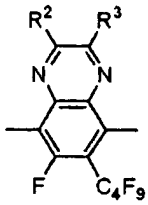

(1209)

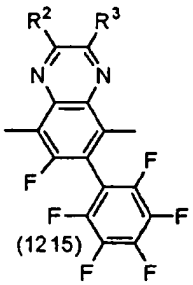

(1210)

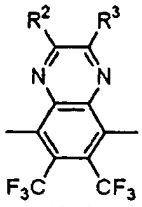

(1211)

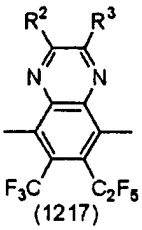

(1212)

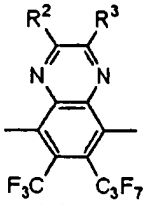

(1213)

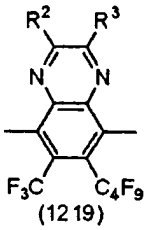

(1214)

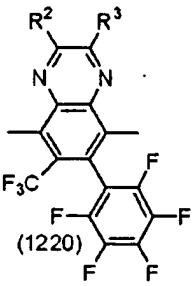

(1215)

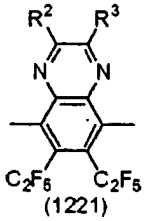

(1216)

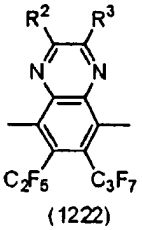

(1217)

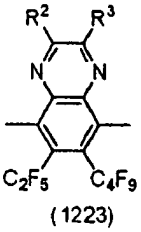

(1218)

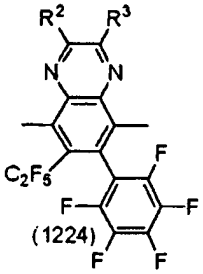

(1219)

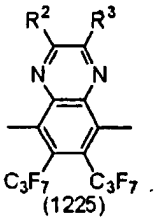

(1220)

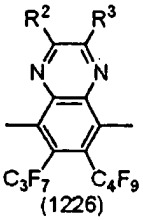

(1221)

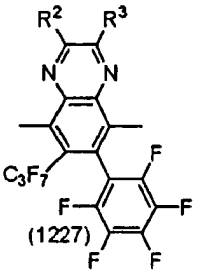

(1222)


(1223)

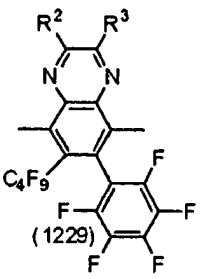

(1224)

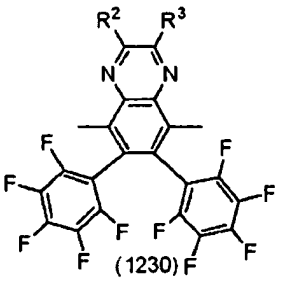

(1225)

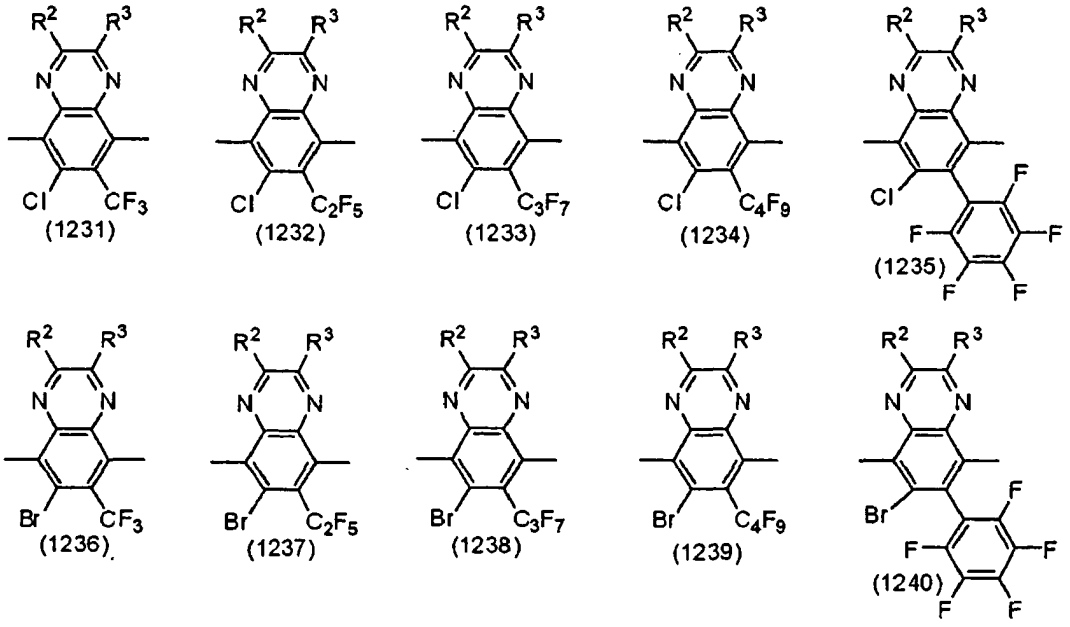

(1226)


(1227)


(1228)

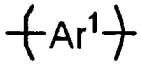

(1229)


(1230)



式(1001)至式(1240)中，R^1、R^2、R^3表示與上述者同意義。式(1001)至式(1240)表示之構造單元中，從提高光電轉換效率之觀點而言，較好為式(1001)、式(1002)、式(1041)、式(1042)、式(1081)、式(1082)、式(1121)、式(1122)、式(1161)、式(1162)、式(1201)、式(1202)表示之構造單元，更好為式(1001)、式(1002)、式(1041)、式(1042)、式(1201)、式(1202)表示之構造單元，再者，較好為式(1001)、式(1002)、式(1041)、式(1042)表示之構造單元，更好為式(1001)、式(1041)表示之構造單元，最好為式(1001)表示之構造單元最佳。

本發明之高分子化合物復可具有式(2)表示之構造單元，



(2)

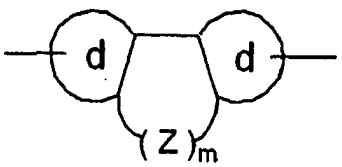
[式中，Ar^1表示2價芳基]。

2價芳基為2價芳碳環基或2價芳雜環基。2價芳碳環基為從可經取代之芳烴除去2個氫原子之原子團，構成環之碳原子數通常為約6至60左右，較好為6至20。芳烴包含具有苯環者、具有縮合環者、2個以上獨立苯環或縮合環直接結合者或藉由伸乙烯基等之基結合者。

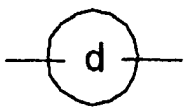
2價芳雜環基為從芳雜環化合物除去2個氫原子之原子團，構成環之碳原子數通常為2至60，較好為3至20。芳雜環化合物為在具有芳環式構造之有機化合物中，構成環之元素除了碳原子以外，係含有氧、硫、氮、磷、硼、砷、矽等雜原子者。

式(2)表示之構造單元於本發明之高分子化合物中，可2個以上連續存在，亦可在式(2)表示之構造單元之左右側存在有式(1)表示之構造單元。2個以上連續存在時，連續存在之式(2)表示之構造單元可相同，亦可不同。

式(2)表示之構造單元可列舉例如式(D-1)表示之構造單元及式(D-2)表示之構造單元。

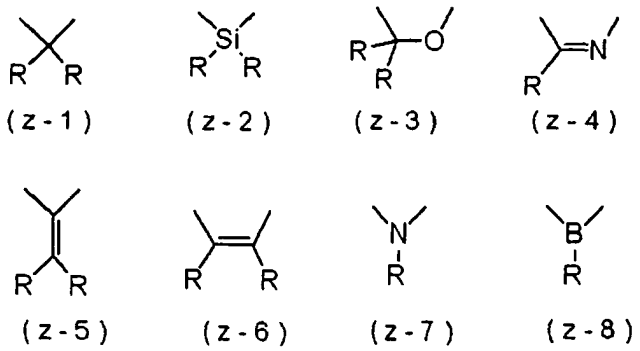


(D-1)



(D-2)

[式中，d環表示芳環。m表示1以上之整數。Z表示式(z-1)至式(z-8)表示之基。d環為複數個時，該等可相同亦可不同。Z為複數個時，該等可相同亦可不同。



(z-1)　(z-2)　(z-3)　(z-4)

(z-5)　(z-6)　(z-7)　(z-8)

(式(z-1)至式(z-8)中，R表示氫原子或取代基。R為複數個時，該等可相同亦可不同。R亦可互相結合，形成環構造)]。

d環表示之芳環可為芳碳環，亦可為芳雜環。

芳碳環可列舉苯環、萘環、蒽環等。

芳雜環可列舉呋喃環、噻吩環、吡咯環、矽雜環戊二烯(silole)環、硼雜環戊二烯(Borole)環、磷雜環戊二烯(phosphole)環、咪唑環、三唑環、噻唑環、噁唑環、異噁唑環、吡唑環、異噻唑環、吡啶環、吡啡(pyrazine)環、嘧啶環、喹啉環、異喹啉環、吲哚環、苯并呋喃環、異苯并呋喃環、苯并咪唑環、苯并噻吩環、苯并噻唑環、苯并噁唑環等。

m表示1以上之整數。較好為1至3，更好為1至2，最好為1。

R表示之取代基之例可列舉如可經氟原子取代之烷基、可經氟原子取代之烷氧基、可經氟原子取代之烷硫基、可經氟原子取代之芳基、可經氟原子取代之芳氧基、可經氟原子取代之芳硫基、可經氟原子取代之芳烷基、可經氟原子取代之芳烷氧基、可經氟原子取代之芳烷硫基、可經氟

子取代之芳烯基、可經氟原子取代之芳炔基、胺基、取代胺基、矽烷基、取代矽烷基、鹵素原子、醯基、醯氧基、醯胺基、雜環基、羧基、烷氧基羰基、硝基及氰基。

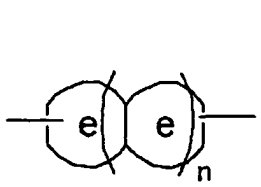
R表示之烷基、烷氧基、烷硫基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳烷基、芳烷氧基、芳烷硫基、芳烯基、芳炔基、取代胺基、取代矽烷基、鹵素原子、醯基、醯氧基、醯胺基及雜環基之定義及具體例與上述R^1表示之烷基、烷氧基、烷硫基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳烷基、芳烷氧基、芳烷硫基、芳烯基、芳炔基、取代胺基、取代矽烷基、鹵素原子、醯基、醯氧基、醯胺基及雜環基之定義及具體例相同。

烷氧基羰基通常為含有碳原子數2至20之羰基碳，具體例可列舉如甲氧基羰基、乙氧基羰基及丁氧基羰基。

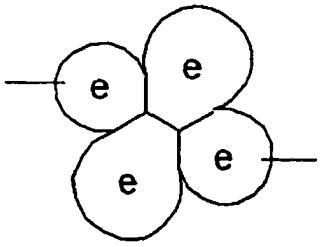
R所表示之取代基較好為烷基、烷氧基、芳基、芳氧基，更好為碳原子數9至18之烷基、烷氧基、芳基、芳氧基，更好為碳原子數9至18之烷基。

d環可具有取代基，d環具有2個以上之取代基時，該取代基可互相結合而形成環構造。d環可具有之取代基可列舉如與上述R^1表示之取代基相同之基。

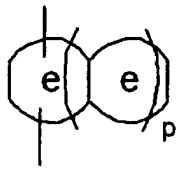
式(D-2)表示之構造單元可列舉如式(D-3)表示之構造單元、式(D-4)表示之構造單元、式(D-5)表示之構造單元，



(D-3)



(D-4)



(D-5)

[式中，e環表示芳環。n表示1以上之整數。p表示0至5之整數。e環為複數個時，該等可相同亦可不同。]

n表示1以上之整數。較好為1至4，更好為1至3，最好為1至2。

p表示0至5之整數，較好為0至4，更好為0至3，最好為0至2。

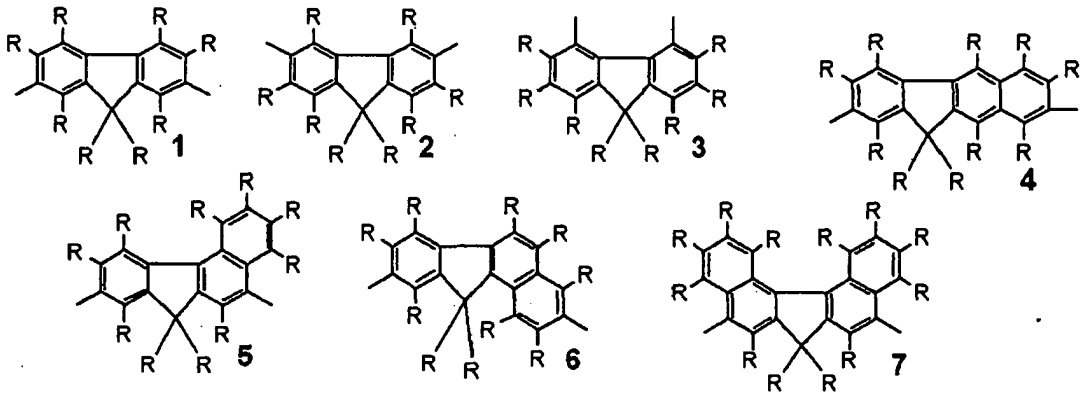
e環表示之芳環可為芳碳環，亦可為芳雜環。

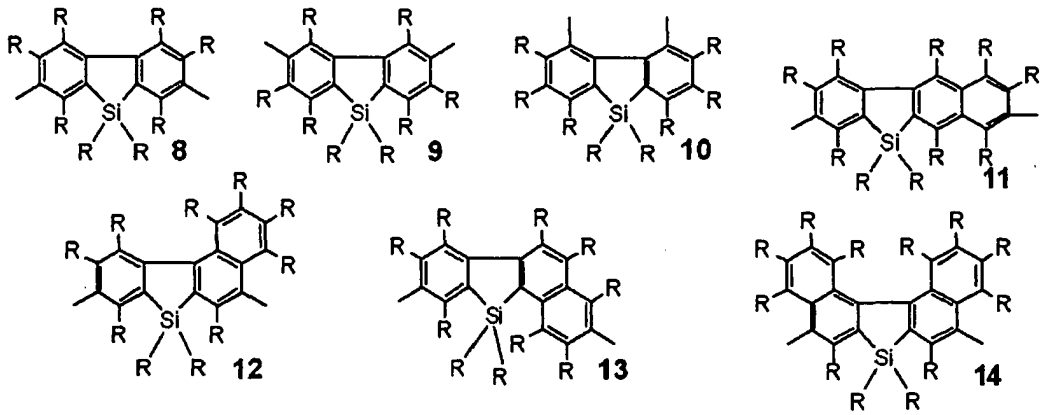
e環可具有取代基，該取代基可列舉如與d環可具有之取代基相同之基。

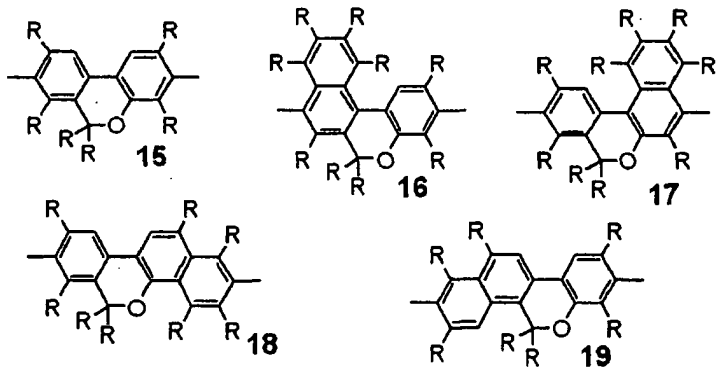
本發明之高分子化合物用於光電轉換元件中時，從提高光電轉換效率之觀點而言，在式(D-1)至式(D-5)表示之構造單元中，較好為式(D-1)表示之構造單元、式(D-5)表示之構造單元，更好為式(D-1)表示之構造單元。

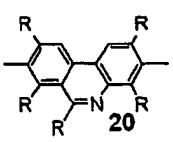
本發明之高分子化合物用於有機薄膜電晶體時，從提高電洞移動度之觀點而言，在式(D-1)至式(D-5)表示之構造單元中，較好為式(D-1)表示之構造單元、式(D-4)表示之構造單元，更好為式(D-1)表示之構造單元。

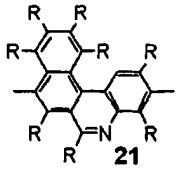
式(D-1)表示之構造單元可列舉如式1至式152表示之基。

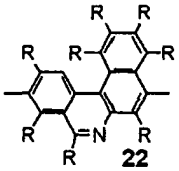

1
2
3
4
5
6
7

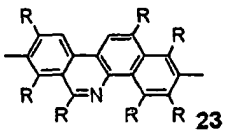

8
9
10
11
12
13
14

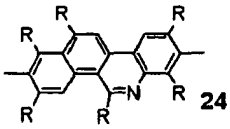

15
16
17
18
19

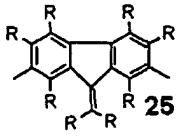

20

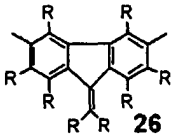

21

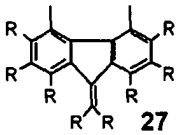

22

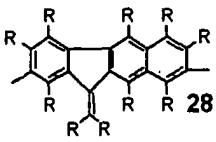

23

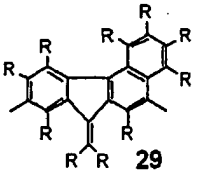

24

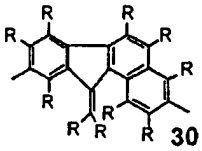

25

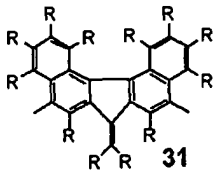

26

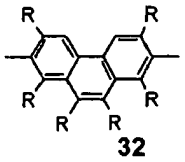

27

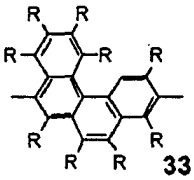

28

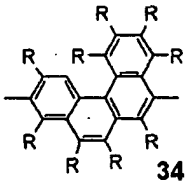

29

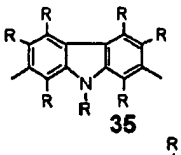

30

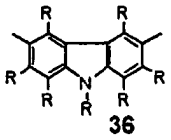

31

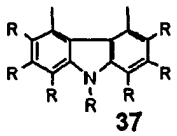

32

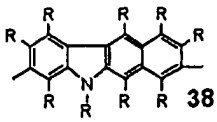

33

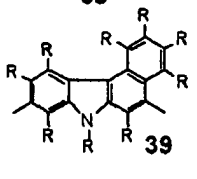

34

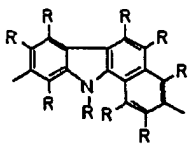

35

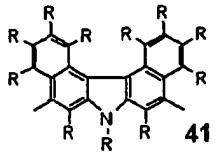

36

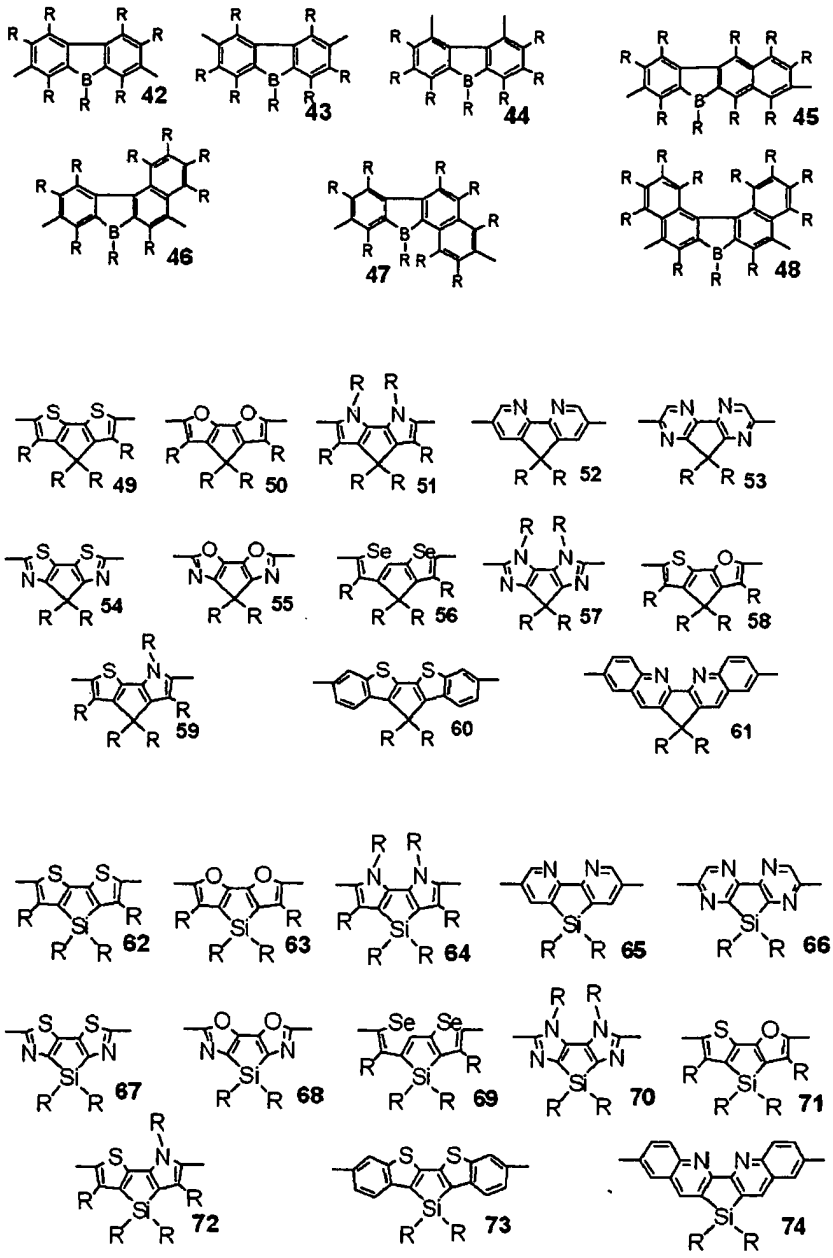

37

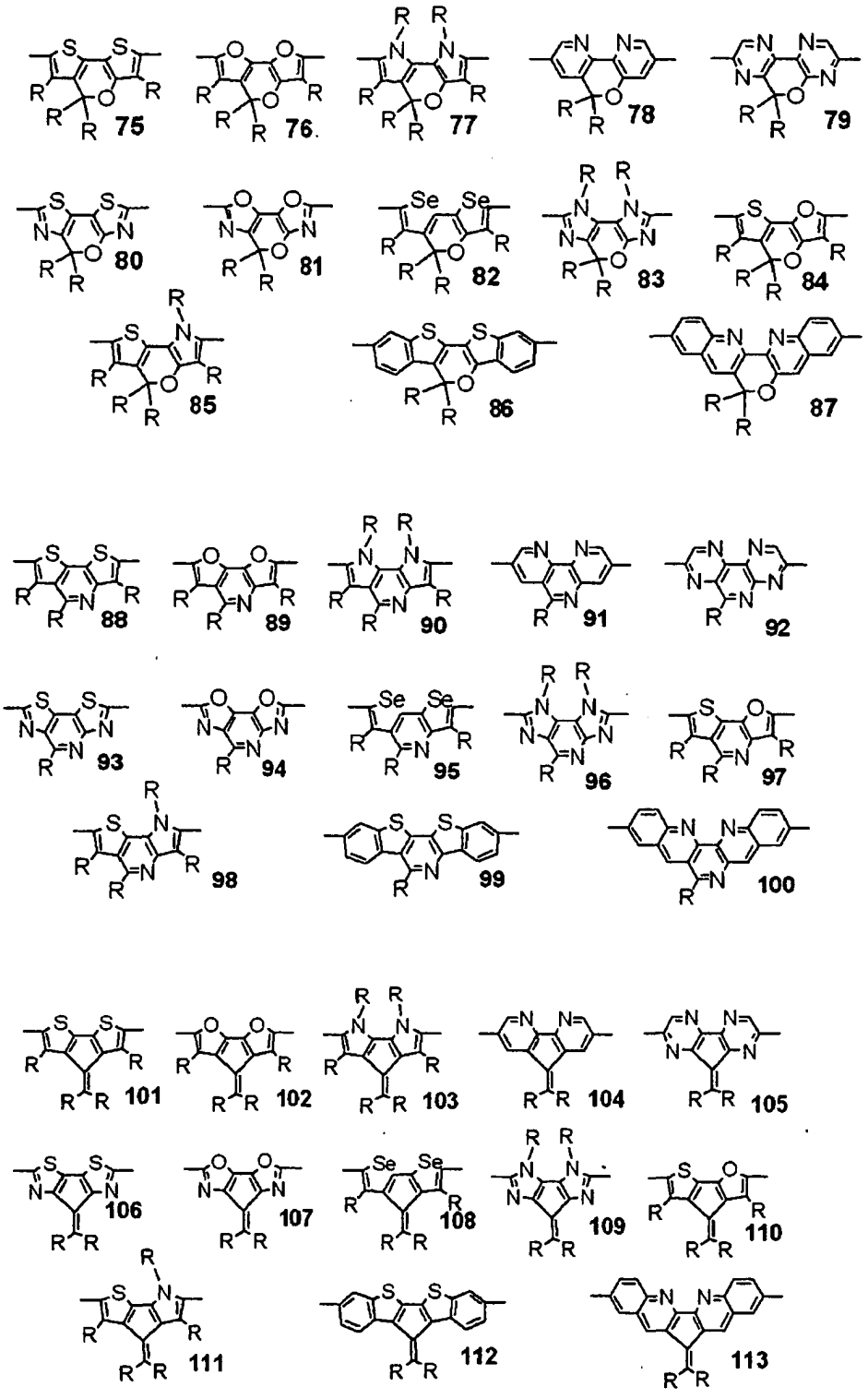

38

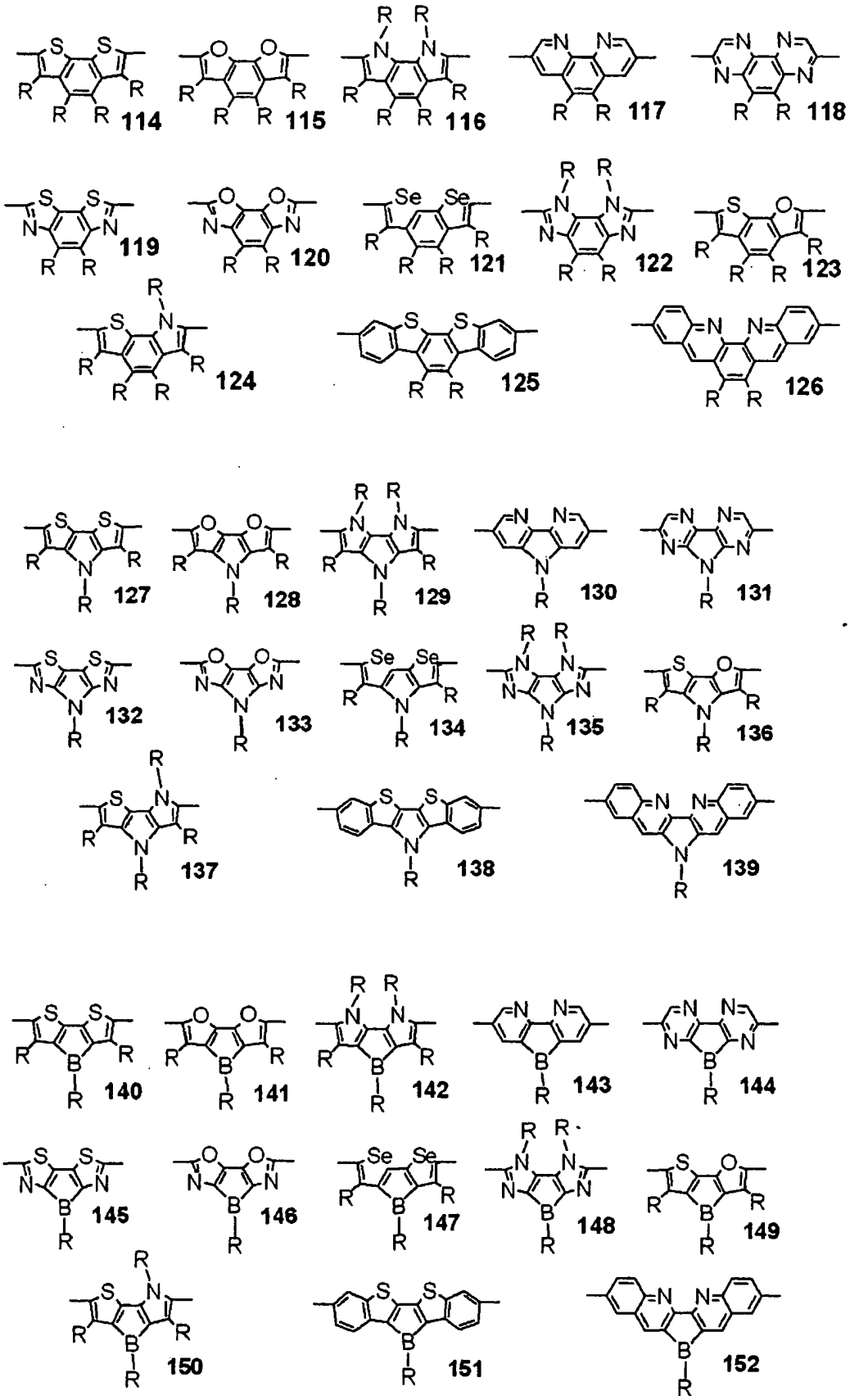

39


40


41


42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74

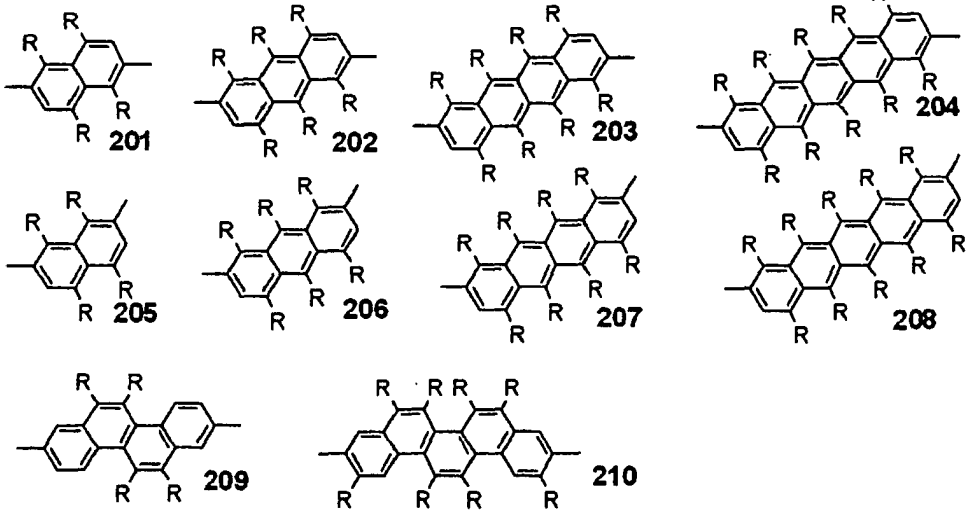

75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100
101
102
103
104
105
106
107
108
109
110
111
112
113

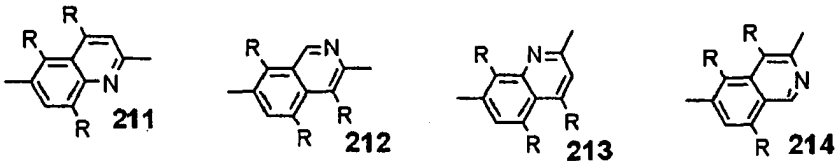


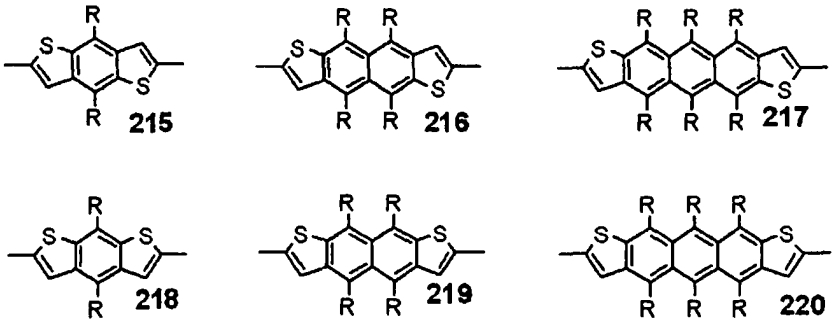
式 1 至式 152 中，R 表示與上述者相同意義。

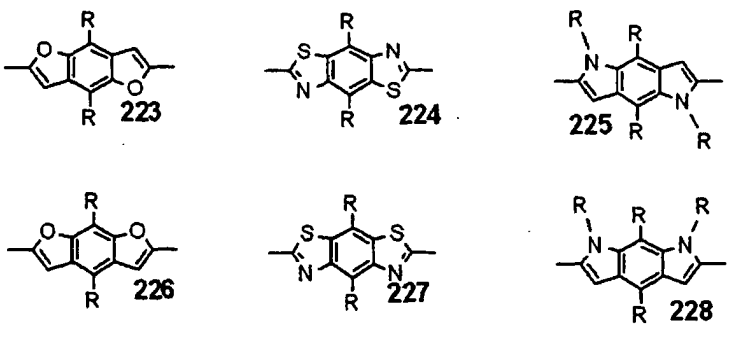
式(D-3)表示之構造單元可列舉如式 201 至式 234 表示

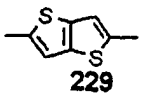
之基。

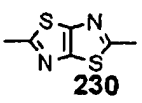

201
202
203
204
205
206
207
208
209
210

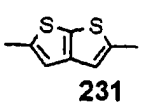

211
212
213
214

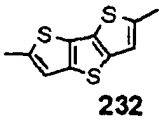

215
216
217
218
219
220
221
222

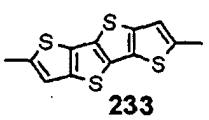

223
224
225
226
227
228

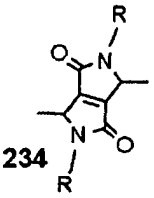

229


230


231

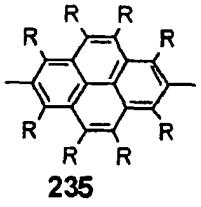

232

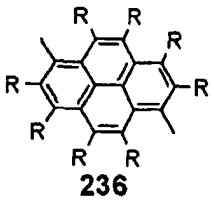

233

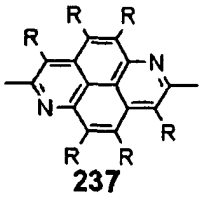

234

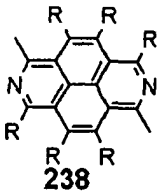
式 201 至式 234 中，R 表示與上述者相同意義。

式(D-4)表示之構造單元可列舉如式 235 至式 238 表示之基。


235

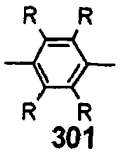

236

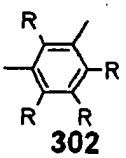

237


238

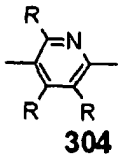
式 235 至式 238 中，R 表示與上述者相同意義。

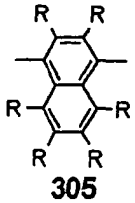
式(D-5)表示之構造單元可列舉如式 301 至式 323 表示之基。

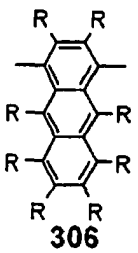

301

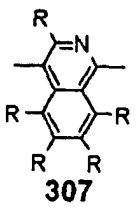

302

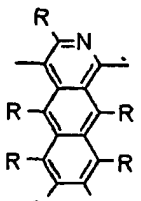

303

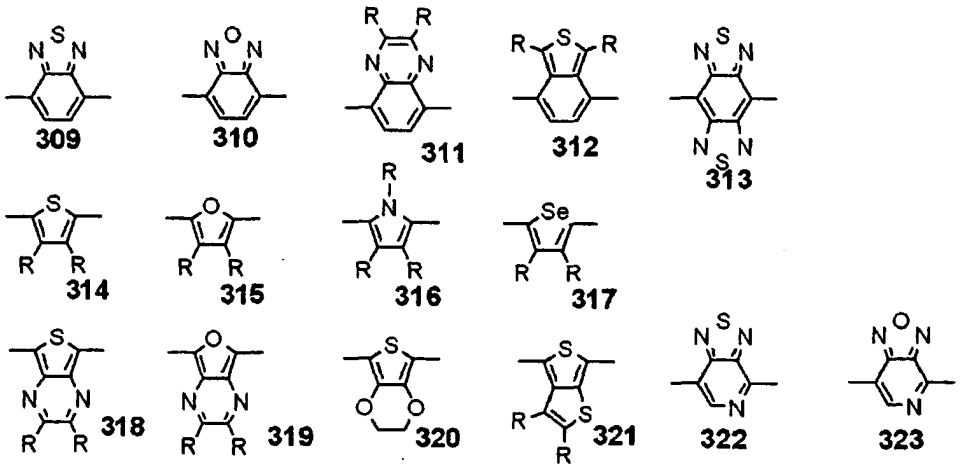

304


305


306


307


308



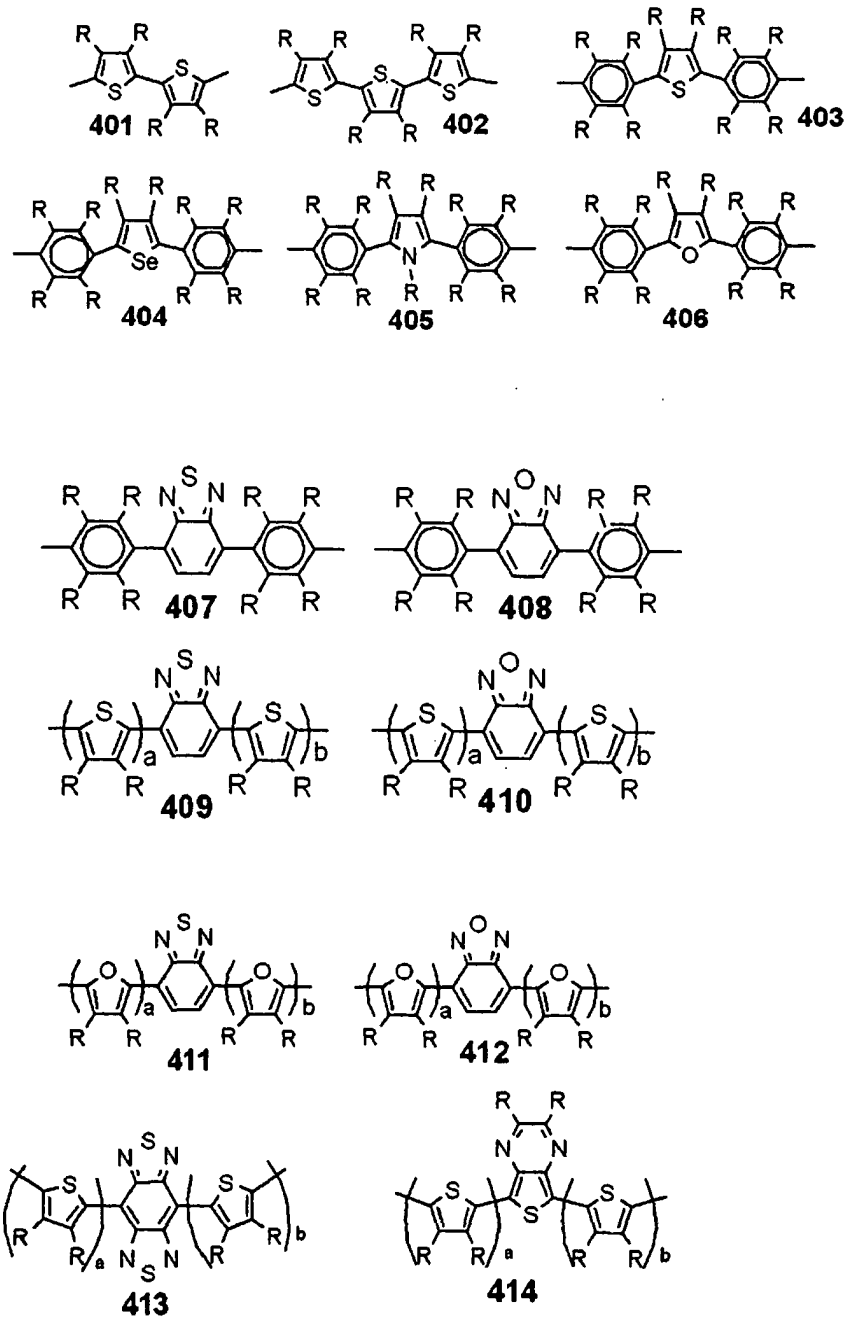
式 301 至式 323 中，R 表示與上述者相同意義。

本發明之高分子化合物作為光電轉換元件用材料使用時，從提高光電轉換效率之觀點而言，在式 1 至式 152、式 201 至式 238、式 301 至式 323 表示之基中，尤以式 1、式 5、式 7、式 8、式 12、式 14、式 15、式 25、式 35、式 39、式 41、式 49、式 50、式 54、式 60、式 62、式 63、式 67、式 73、式 75、式 76、式 80、式 86、式 101、式 106、式 112、式 114、式 119、式 125、式 127、式 132、式 138、式 140、式 145、式 151、式 215、式 218、式 229、式 230、式 234、式 309、式 310、式 311、式 312、式 313、式 314、式 318、式 321、式 322、式 323 表示之基為佳，較好為式 1、式 8、式 15、式 25、式 35、式 49、式 62、式 75、式 101、式 114、式 127、式 140、式 215、式 234、式 309、式 310、式 311、式 314、式 321、式 322、式 323 表示之基，更好為式 75、式 309、式 314、式 322、式 323 表示之基，又以式 75 表示之基最佳。

本發明之高分子化合物用於有機薄膜電晶體時，從提

高電洞移動度之觀點而言，在式 1 至式 152、式 201 至 238、式 301 至 323 表示之基中，尤以式 1、式 8、式 25、式 35、式 49、式 54、式 62、式 67、式 75、式 80、式 101、式 114、式 201、式 202、式 203、式 204、式 205、式 206、式 207、式 208、式 209、式 210、式 215、式 216、式 217、式 218、式 219、式 220、式 221、式 222、式 229、式 230、式 231、式 232、式 233、式 235、式 236、式 237、式 238、式 309、式 310、式 311、式 312、式 313、式 314、式 318、式 319、式 322、式 323 表示之基為佳，較好為式 25、式 75、式 80、式 114、式 203、式 204、式 207、式 208、式 215、式 216、式 217、式 218、式 219、式 220、式 232、式 233、式 235、式 236、式 309、式 314、式 322 表示之基，更好為式 75、式 114、式 204、式 208、式 215、式 216、式 217、式 232、式 236、式 309、式 314 表示之基，又以式 75 表示之基最佳。

本發明之高分子化合物可具有 2 種以上式(D-1)至式(D-5)表示之構造單元結合之基。該基可列舉例如式 401 至式 414 表示之基。



式 401 至 414 中，a 及 b 可相同或不同，表示 1 至 5 之整數。較好為 1 至 3，更好為 1。式 401 至式 414 中，R 表示與上述者相同意義。

本發明之高分子作為光電轉換元件用材料使用時，從提高光電轉換效率之觀點而言，在式 401 至式 414 表示之基中，較好為式 401、式 402、式 409、式 410、式 411、式 412、式 413、式 414 表示之基，更好為式 401、式 409、

式 413、式 414 表示之基，又以式 401、式 409 表示之基最佳。

Ar^1之較佳一態樣為具有噻吩環之芳雜環基。

本發明之高分子化合物為具有式(2)表示之構造單元時，本發明高分子化合物中式(1)表示之構造單元之數與式(2)表示之構造單元之數之比率，從提高本發明高分子化合物對溶劑之溶解性之觀點而言，下述式表示之 S 之數值較好為 0.10 至 0.80，更好為 0.15 至 0.60，最好為 0.20 至 0.50。

S=(式(1)表示之構造單元之數)/{(式(1)表示之構造單元之數))+(式(2)表示之構造單元之數)}

本發明之高分子化合物係指以凝膠滲透層析法(以下亦稱為 GPC)測定之換算成聚苯乙烯之數平均分子量在 2000 以上之化合物。本發明高分子化合物之換算成聚苯乙烯之數平均分子量較好為 2000 至 1000000，更好為 2500 至 1000000，最好為 3000 至 100000。

本發明之高分子化合物中之式(1)表示之構造單元只要在化合物中至少含有 1 個即可。式(1)表示之構造單元以在高分子化合物中每一條高分子鏈平均含有 2 個以上者較佳，更好為含有平均 3 個以上者。

本發明之高分子化合物用於元件時，從裝置製作之容易性而言，以對溶劑之溶解度高者較佳。具體而言，本發明之高分子化合物較好為具有可製作含有該高分子化合物 0.01 重量(wt)%以上之溶液之溶解性者，更好為具有可製

作含有 0.1wt%以上之溶液之溶解性者，最好為具有可製作含有 0.4wt%以上之溶液之溶解性者。

本發明之高分子化合物較好為π共軛高分子化合物。π共軛高分子化合物係指主鏈中多鍵夾有 1 個單鍵而存在之高分子化合物。

本發明高分子化合物之製造方法並無特別限制，從高分子化合物合成之容易度而言，較好為使用鈴木(Suzuki)偶合反應或施蒂勒(Stille)偶合反應之方法。

使用鈴木偶合反應之方法可列舉如具有例如將 1 種以上式(100)表示之化合物，

Q^{100}-E^1-Q^{200}　　(100)

[式中，E^1表示含有芳環之 2 價基。Q^{100}及Q^{200}可相同或不同，表示二羥基硼基或硼酸酯殘基。]

與 1 種以上式(200)表示之化合物，

T^1-E^2-T^2　　(200)

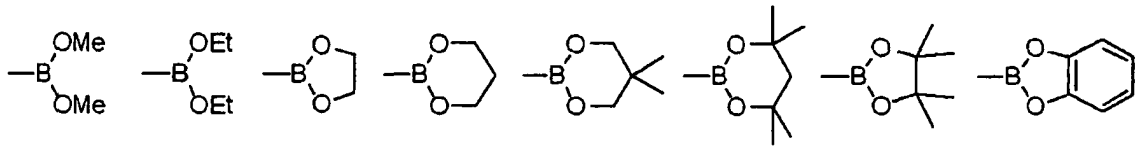
[式中，E^2表示式(1)表示之構造單元。T^1及T^2可相同或不同，表示鹵素原子、磺酸殘基。]

在鈀觸媒及鹼存在下進行反應之步驟之製造方法。E^1較好為伸芳基、雜伸芳基，更好可列舉如上述式 1 至式 255 表示之基。

此時，反應中所使用之 1 種以上式(200)表示之化合物之莫耳數合計，相對於 1 種以上式(100)表示之化合物之莫耳數合計較好為過剩。若將反應中所使用之 1 種以上式(200)表示之化合物之莫耳數之合計作為 1 莫耳，則 1 種以

上式(100)表示之化合物之莫耳數之合計較好為 0.6 至 0.99 莫耳，更好為 0.7 至 0.95 莫耳。

硼酸酯殘基為從硼酸二酯除去羥基之基，可列舉如二烷基酯殘基、二芳基酯殘基、二(芳烷基)酯殘基等。硼酸酯殘基之具體例可列舉如下述式表示之基，



(式中，Me 表示甲基，Et 表示乙基)。

於式(200)中，T^1 及 T^2 表示之鹵素原子可列舉如氟原子、氯原子、溴原子及碘原子。從高分子化合物合成之容易度而言，較好為溴原子或碘原子，更好為溴原子。

於式(200)中，T^1 及 T^2 表示之磺酸殘基意指從磺酸($-SO_3H$)中除去酸性氫之原子團，具體例可列舉如烷基磺酸酯(例如甲磺酸酯基、乙磺酸酯基)、芳基磺酸酯基(例如苯磺酸酯基、對-甲苯磺酸酯基)、芳烷基磺酸酯(例如苯甲磺酸酯基)及三氟甲磺酸酯基。

進行鈴木偶合反應之具體方法可列舉如在任意溶劑中，使用鈀觸媒作為觸媒，在鹼存在下進行反應之方法。

鈴木偶合反應中所使用之鈀觸媒可列舉例如 Pd(0)觸媒、Pd(II)觸媒，具體而言，列舉鈀[肆(三苯基膦)]、鈀乙酸酯類、二氯雙(三苯基膦)鈀、鈀乙酸酯、參(二苯亞甲基丙酮)二鈀、雙(二苯亞甲基丙酮)鈀，從反應(聚合)操作之容易度、反應(聚合)速度之觀點而言，較好為二氯雙(三苯基膦)鈀、鈀乙酸酯、參(二亞苄基丙酮)二鈀。

鈀觸媒之添加量並無特別限制，只要是作為觸媒之有效量即可，相對於式(100)表示之化合物 1 莫耳，通常為 0.0001 莫耳至 0.5 莫耳，較好為 0.0003 莫耳至 0.1 莫耳。

使用鈀乙酸酯類作為鈴木偶合反應中使用之鈀觸媒時，可添加三苯基膦、三(鄰-甲苯基)膦、三(鄰-甲氧基苯基)膦等磷化合物作為配位基。此時，配位基之添加量，相對於鈀觸媒 1 莫耳，通常為 0.5 莫耳至 100 莫耳，較好為 0.9 莫耳至 20 莫耳，更好為 1 莫耳至 10 莫耳。

鈴木偶合反應中使用之鹼可列舉如碳酸鉀、碳酸鈉、氫氧化鋇、氟化銫等無機鹼及三乙胺、三丁胺等有機鹼。

相對於式(100)表示之化合物 1 莫耳，鹼之添加量通常為 0.5 莫耳至 100 莫耳，較好為 0.9 莫耳至 20 莫耳，更好為 1 莫耳至 10 莫耳。

鈴木偶合反應通常在溶劑中進行。溶劑可例示如 N,N-二甲基甲醯胺、甲苯、二甲氧基乙烷、四氫呋喃。從本發明中使用之高分子化合物之溶解性觀點而言，較好為甲苯、四氫呋喃。鹼亦可作成水溶液加入，在 2 相系使其反應。鹼使用無機鹽時，從無機鹽之溶解性之觀點而言，通常作成水溶液加入使其反應。

並且，鹼作成水溶液加入，在 2 相系使其反應時，必要時可加入 4 級銨鹽等相間移動觸媒。

進行鈴木偶合反應之溫度根據上述溶劑，通常為 50 至 160℃左右，從高分子化合物之高分子量化之觀點而言，較好為 60 至 120℃。又，亦可昇溫至接近溶劑之沸點使其

回流。反應時間可將達到目的聚合度時作為終點，通常為0.1小時至200小時左右。以1小時至30小時左右效率較佳。

鈴木偶合反應在氬氣、氮氣等惰性環境下，在Pd(0)觸媒不失活之反應系進行。例如，在氬氣或氮氣等充分脫氣之系進行。具體而言為將聚合容器(反應系)內以氮氣充分取代、脫氣後在該聚合容器中放入式(100)表示之化合物、式(200)表示之化合物、二氯雙(三苯基膦)鈀(II)，再者，將聚合容器以氮氣充分取代、脫氣後，藉由加入預先以氮氣通氣、脫氣之溶劑(例如甲苯)後，在該溶液中滴下藉由預先以氮氣通氣、脫氣之鹼(例如碳酸鈉水溶液)後，進行加熱、昇溫，例如一邊在回流溫度保持惰性大氣8小時一邊進行聚合。

使用施蒂勒偶合反應之方法可列舉具有例如將1種以上式(300)表示之化合物，

$$Q^{300}\text{-}E^{3}\text{-}Q^{400} \qquad (300)$$

[式中，E^3表示含有芳環之2價基。Q^{300}及Q^{400}可相同或不同，表示取代錫烷基(stannyl)]

與1種以上上述式(200)表示之化合物在鈀觸媒存在下進行反應之步驟之製造方法。E^3較好為2價芳基，更好為上述式1至式255表示之基。

取代錫烷基為$-SnR^{100}{}_3$表示之基。此處，R^{100}表示1價之有機基。1價有機基可列舉如烷基、芳基等。

該烷基之碳原子數通常為1至30，具體例可列舉如甲

基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、異戊基、2-甲基丁基、1-甲基丁基、己基、異己基、3-甲基戊基、2-甲基戊基、1-甲基戊基、庚基、辛基、異辛基、2-乙基己基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十四烷基、十六烷基、十八烷基、二十烷基等鏈狀烷基、環戊基、環己基、金剛烷基等環狀烷基。芳基可列舉如苯基、萘基等。取代錫烷基之較佳例為$-SnMe_3$、$-SnEt_3$、$-SnBu_3$、$-SnPh_3$，更好為$-SnMe_3$、$-SnEt_3$、$-SnBu_3$。此處，Me表示甲基、Et表示乙基、Bu表示丁基、ph表示苯基。

進行施蒂勒偶合反應之具體方法可列舉如在鈀觸媒下，在任意溶劑中進行反應之方法。

施蒂勒偶合反應中使用之鈀觸媒可列舉例如Pd(0)觸媒、Pd(II)觸媒。具體而言，可列舉如鈀[肆(三苯基膦)]、鈀乙酸酯類、二氯雙(三苯基膦)鈀、鈀乙酸酯、參(二苯亞甲基丙酮)二鈀、雙(二苯亞甲基丙酮)鈀，從聚合反應操作之容易度、聚合反應速度之觀點而言，較好為鈀[肆(三苯基膦)]、參(二苯亞甲基丙酮)二鈀。

施蒂勒偶合反應中使用之鈀觸媒之添加量並無特別限制，只有是作為觸媒之有效量即可，相對於式(100)表示之化合物1莫耳，通常為0.0001莫耳至0.5莫耳，較好為0.0003莫耳至0.2莫耳。

此外，於施蒂勒偶合反應中，必要時可使用配位基或助觸媒。配位基可列舉例如三苯基膦、三(鄰-甲苯基)膦、

三(鄰-甲氧基苯基)膦、參(2-呋喃基)膦等磷化合物或三苯基胂、三苯氧基胂等砷化合物。助觸媒可列舉碘化銅、溴化銅、氯化銅、2-噻吩甲酸銅(I)等。

使用配位基或助觸媒時，配位基或助觸媒之添加量，相對於鈀觸媒1莫耳，通常為0.5莫耳至100莫耳，較好為0.9莫耳至20莫耳，更好為1莫耳至10莫耳。

施蒂勒偶合反應通常在溶劑中進行。溶劑可列舉如N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、甲苯、二甲氧基乙烷、四氫呋喃等。從本發明使用之高分子化合物之溶解性觀點而言，較好為甲苯、四氫呋喃。

進行施蒂勒偶合反應之溫度，根據上述之溶劑，通常在50至160℃，從高分子化合物之高分子量化觀點而言，較好在60至120℃。此外，可昇溫至接近溶劑沸點使其回流。

進行上述反應之時間可將達到目的聚合度時作為終點，通常為0.1小時至200小時左右。1小時至30小時左右效率較佳。

施蒂勒偶合反應在氬氣、氮氣等惰性環境下，在Pd觸媒不失活之反應系進行。例如，以氬氣或氮氣等在充分脫氣之系進行。具體而言，將聚合容器(反應系)內以氮氣充分取代、脫氣後，在該聚合容器中放入式(300)表示之化合物、式(200)表示之化合物、鈀觸媒，再者，將聚合容器以氮氣充分取代、脫氣後，加入預先以氮氣通氣、脫氣之溶劑(例如甲苯)後，必要時加入配位基或助觸媒，隨後加

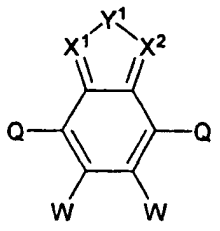
熱、昇溫，例如一邊在回流溫度保持惰性大氣 8 小時一邊進行聚合。

本發明高分子化合物之末端基如在 Q^{100} 至 Q^{400}、T^1、T^2 表示之聚合反應中若有活性基殘留，則由於用在製作元件時，獲得之元件之特性或壽命可能會降低，以安定之基保護為佳。該安定之基較好為具有與主鏈共軛構造連接之共軛鍵之基。又，該安定之基亦可具有藉由伸乙烯基與芳環結合之構造。該安定之基可列舉如苯基、萘基、甲基、乙基、丙基、丁基、三氟甲基、五氟乙基等。

本發明高分子化合物中所含之金屬元素之量越少，越可提高光電轉換效率或電洞移動度，因而較佳。其中，本發明高分子化合物中所含之過渡金屬元素之量少者較佳。過渡金屬元素可列舉如鈀、鐵、錫、鎳、銅。其中，較好為鈀、鐵、錫之量少者。本發明高分子化合物中所含之雜質之量以元素分析測定，鈀、鐵、錫之合計量較好在 1000ppm 以下，更好在 500ppm 以下，最好在 100ppm 以下，又以 30ppm 以下最佳。

元素分析之方法可列舉如原子吸光分析、發光分光分析、電漿發光分析、螢光 X 線分析、電漿質量分析、發光放電(glow discharge)質量分析、離子層析法分析等。

本發明之高分子化合物以具有式(1)表示之構造單元為特徵，該高分子化合物可藉由使用例如式(3)表示之化合物，作為原料之 1 種而合成。



(3)

[式中，X^1及X^2為相同或不同，表示氮原子或=CH-。Y^1表示硫原子、氧原子、硒原子、-N(R^1)-或-CR^2=CR^3-。R^1、R^2及R^3為相同或不同，表示氫原子或取代基。W表示氫原子、氰基、具有氟原子之1價有機基或氟原子。2個W可相同或不同。惟，至少有1個W為氰基、具有氟原子之1價有機基或氟原子。Q表示氫原子、鹵素原子、二羥基硼基或1價之有機基。2個Q可相同或不同。]

式(3)中，以X^1及X^2至少有一個為氮原子為佳，更好X^1及X^2兩者都為氮原子。

式(3)中，Y^1較好為硫原子、氧原子、-N(R^1)-、-CR^2=CR^3-，更好為硫原子、氧原子、-CR^2=CR^3-，最好為硫原子、-CR^2=CR^3-。

Q表示之1價有機基可列舉如烷基、烷氧基、烷硫基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳烷基、芳烷氧基、芳烷硫基、醯基、醯氧基、醯胺基、醯亞胺基、胺基、取代胺基、取代矽烷基、取代矽烷氧基、取代矽烷硫基、取代矽烷胺基、雜環基、雜環氧基、雜環硫基、芳烯基、芳炔基、硼酸酯殘基及取代錫烷基。

烷基、烷氧基、烷硫基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳烷基、芳烷氧基、芳烷硫基、醯基、醯氧基、醯胺基、醯

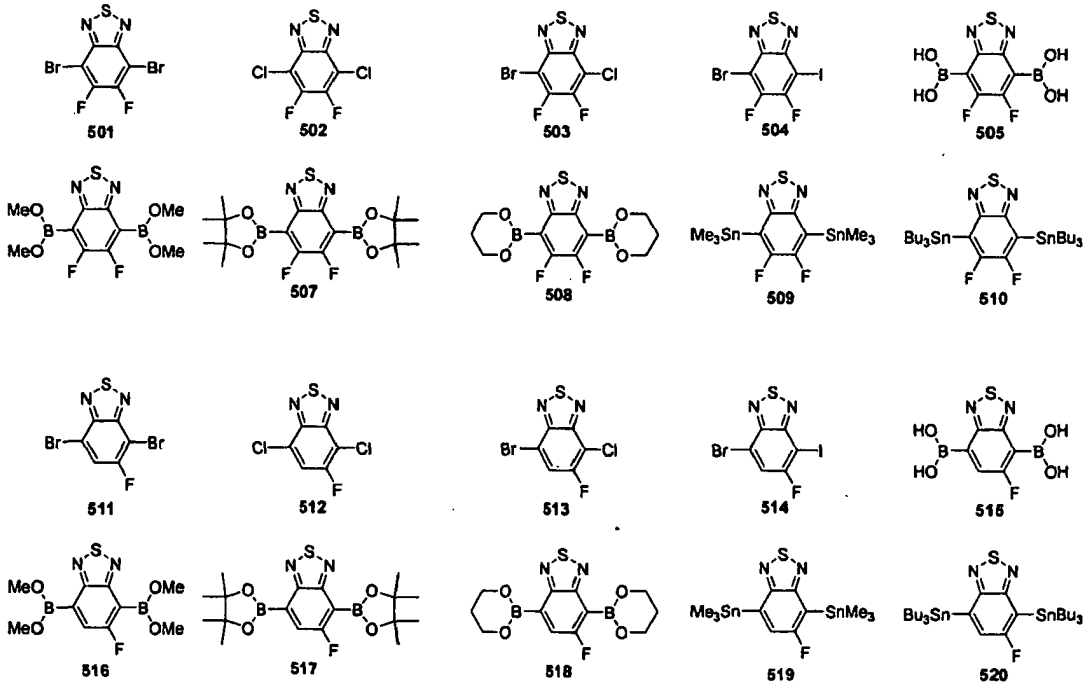
亞胺基、胺基、取代胺基、取代矽烷基、取代矽烷基氧基、取代矽烷硫基、取代矽烷胺基、雜環基、雜環氧基、雜環硫基、芳烯基及芳炔基之定義及具體例可列舉與上述 R^1 說明之該等之定義及具體例相同者。硼酸酯殘基、取代錫烷基之定義及具體例可列舉與上述 Q^{100} 說明之定義及具體例相同者。

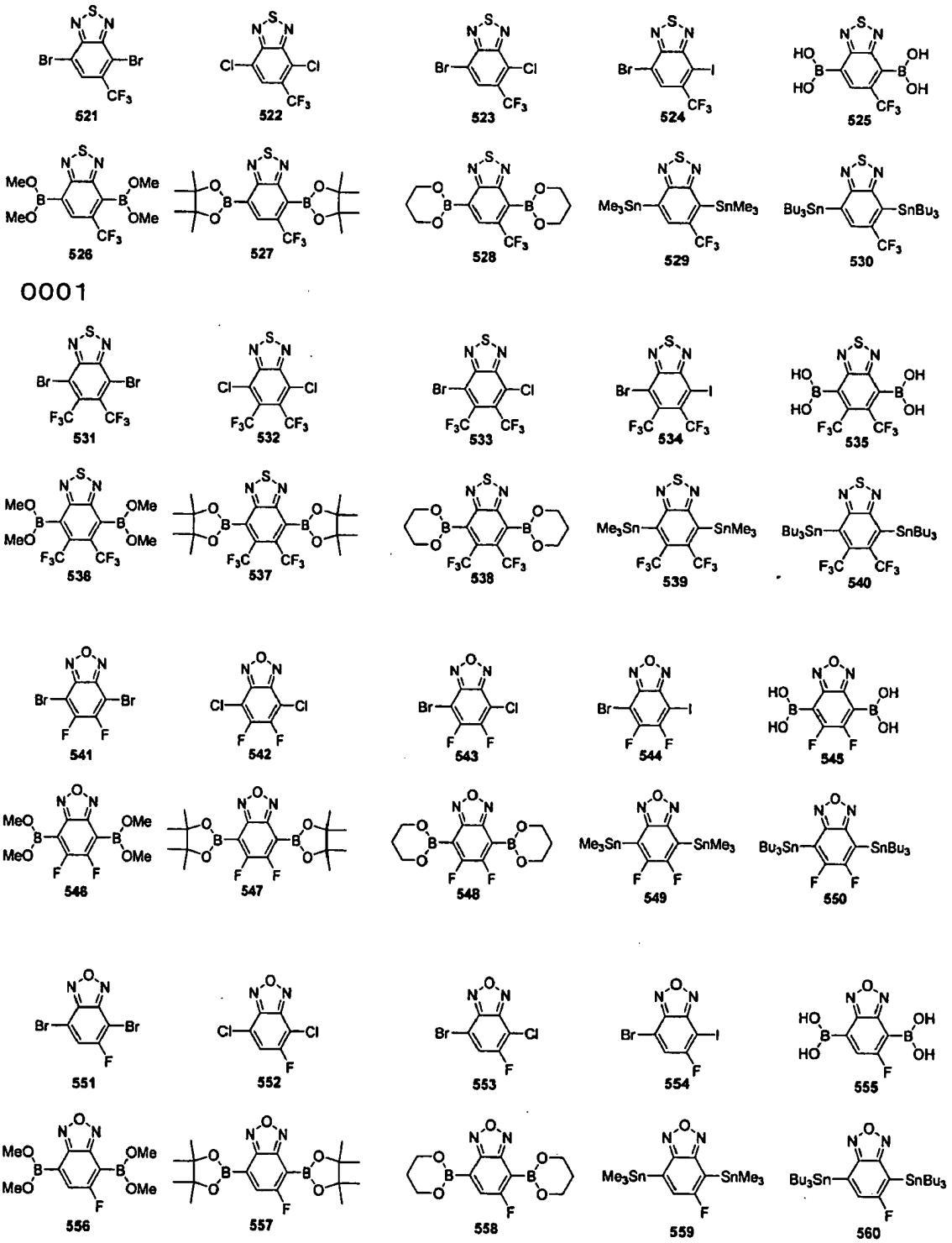
Q 代表之鹵素原子可列舉如氟原子、氯原子、溴原子及碘原子。

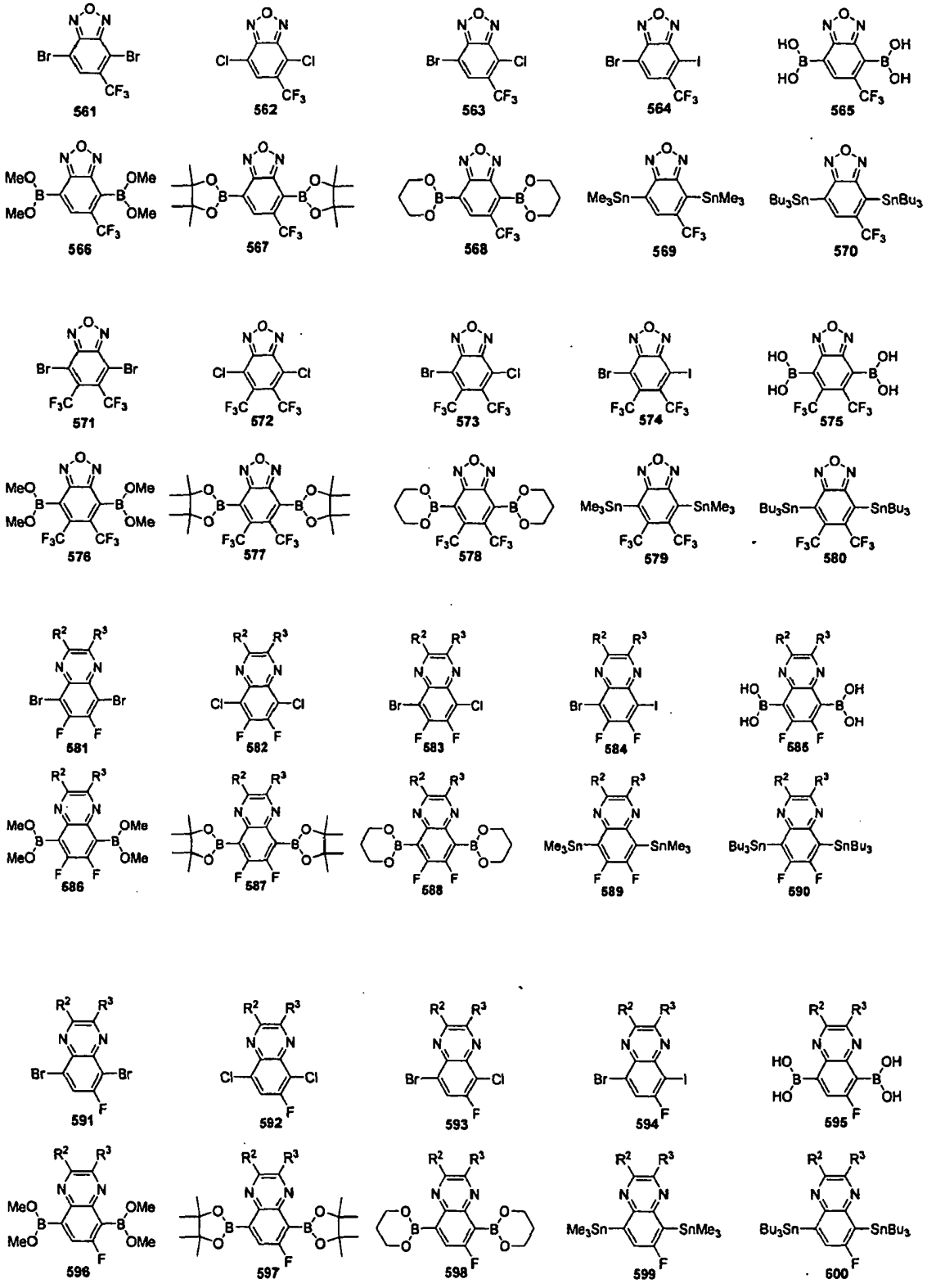
Q 較好為溴原子、二羥基硼基、硼酸酯殘基、取代錫烷基、取代矽烷基，更好為溴原子、二羥基硼基、硼酸酯殘基，最好為溴原子。

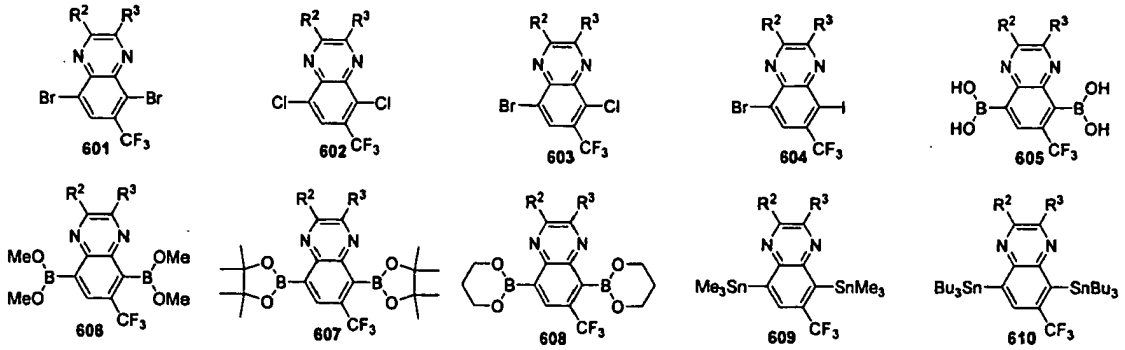
式(3)中，W 表示之具有氟原子之 1 價有機基之具體例為與 W^1 表示之具有氟原子之 1 價有機基之具體例相同。

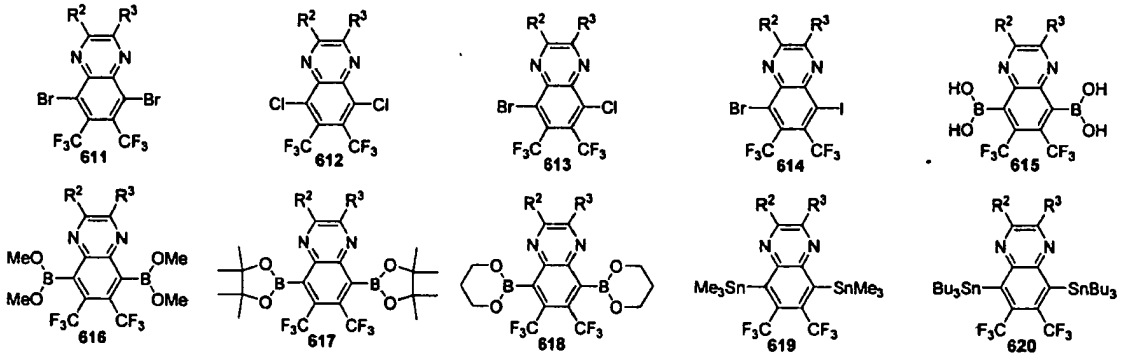
式(3)表示之化合物可列舉如式 501 至式 652 表示之化合物。

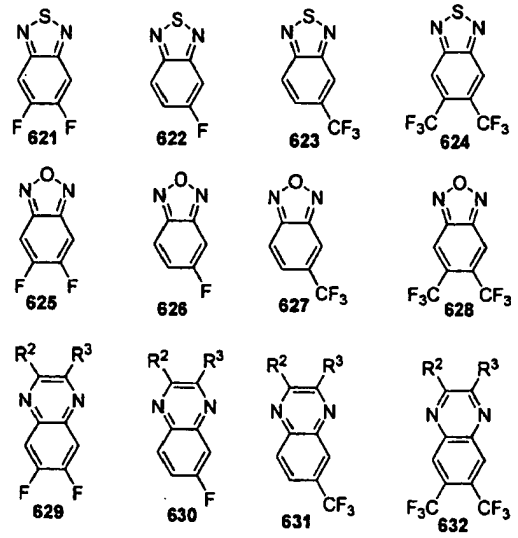


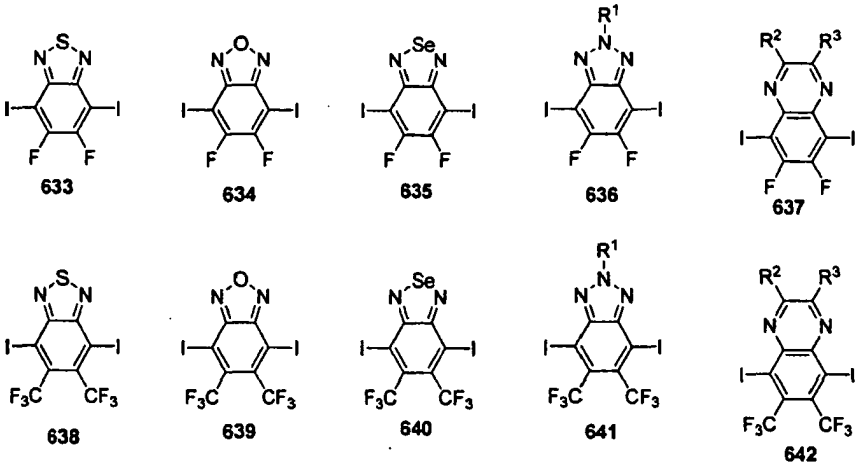

521
522
523
524
525
526
527
528
529
530
0001
531
532
533
534
535
536
537
538
539
540
541
542
543
544
545
546
547
548
549
550
551
552
553
554
555
556
557
558
559
560

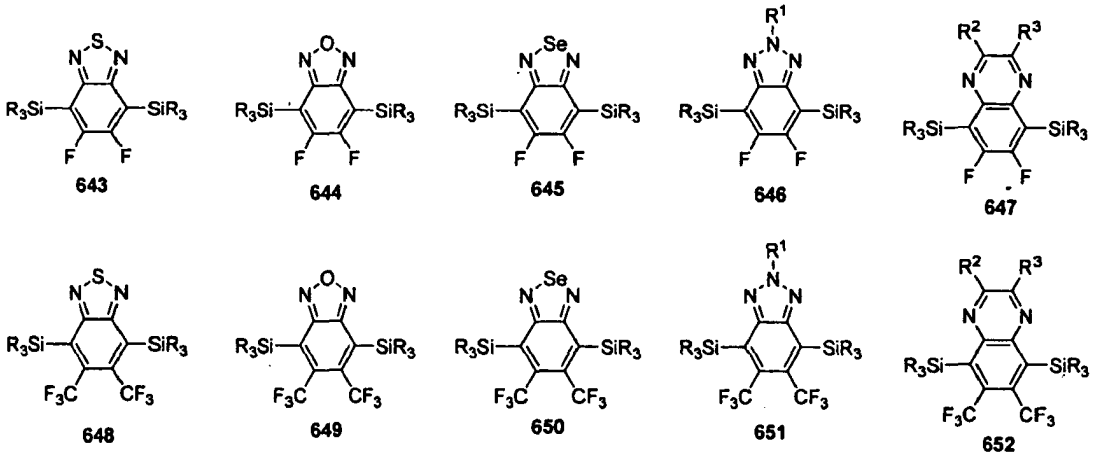

561
562
563
564
565
566
567
568
569
570
571
572
573
574
575
576
577
578
579
580
581
582
583
584
585
586
587
588
589
590
591
592
593
594
595
596
597
598
599
600


601
602
603
604
605
606
607
608
609
610


611
612
613
614
615
616
617
618
619
620


621
622
623
624
625
626
627
628
629
630
631
632



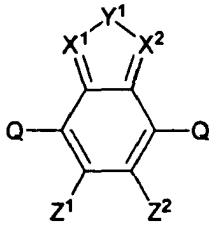


式 501 至式 652 中，R、R^1、R^2、R^3 表示與上述者相同意義。

式 501 至式 652 表示之化合物中，從提高含有聚合之高分子化合物之光電轉換元件之光電轉換效率之觀點而言，較好為式 501 至式 510、式 531 至式 550、式 571 至式 590、式 611 至式 620、式 621、式 624、式 625、式 628、式 629、式 632、式 633 至式 642、式 643 至 652。更好為式 501 至式 510、式 541 至式 550、式 581 至式 590、式 621、式 625、式 629、式 633 至式 637、式 643 至式 652 表示之化合物。最好為式 501、式 507、式 541、式 547、式 581、

式 587、式 621、式 634、式 643 表示之化合物。從合成之容易度而言，較好為式 501、式 507、式 541、式 581、式 634、式 643 表示之化合物。

式(3)表示之化合物中，更好為式(3C)表示之化合物：

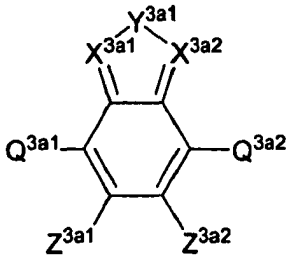


(3C)

[式中，X^1、X^2、Y^1及 Q 表示與上述者相同意義。Z^1及 Z^2可相同或不同，表示具有氟原子之 1 價有機基]。

式(3C)中，Z^1及 Z^2表示之具有氟原子之 1 價有機基之具體例與 W^1表示之具有氟原子之 1 價有機基之具體例相同。

式(3C)表示之化合物之一態樣為式(3a)表示之化合物：



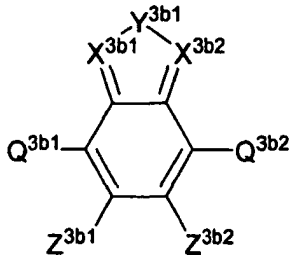
(3a)　。

式(3a)中，X^{3a1}及 X^{3a2}可相同或不同，表示氮原子或 =CH-。Y^{3a1}表示硫原子。Z^{3a1}及 Z^{3a2}可相同或不同，表示具有氟原子之 1 價有機基或氟原子。Q^{3a1}及 Q^{3a2}可相同或不同，表示氫原子、二羥基硼基或 1 價有機基。

式(3a)中Z^{3a1}及Z^{3a2}表示之具有氟原子之1價有機基之具體例與W^1表示之具有氟原子之1價有機基之具體例相同。Q^{3a1}及Q^{3a2}表示之1價有機基之具體例與Q表示之1價有機基之具體例相同。

Q^{3a1}及Q^{3a2}較佳之一態樣為氫原子。Q^{3a1}及Q^{3a2}較佳之其他態樣為二羥基硼基、硼酸酯殘基、取代錫烷基、取代矽烷基。其中，較好為硼酸酯殘基、取代錫烷基。

式(3C)表示之化合物之其他態樣為式(3b)表示之化合物：



(3b)　　。

式(3b)中，X^{3b1}及X^{3b2}可相同或不同，表示氮原子或=CH-。Y^{3b1}表示氧原子、硒原子、-N(R^1)-或-CR^2=CR^3-。R^1、R^2及R^3表示與上述者相同意義。Z^{3b1}及Z^{3b2}可相同或不同，表示具有氟原子之1價有機基或氟原子。Q^{3b1}表示氯原子、溴原子、碘原子、二羥基硼基或1價有機基。Q^{3b2}表示鹵素原子、二羥基硼基或1價有機基。

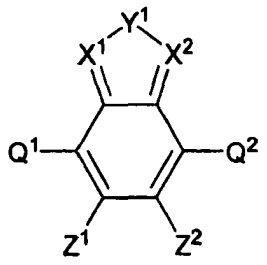
式(3b)中Z^{3b1}及Z^{3b2}表示之具有氟原子之1價有機基之具體例與W^1表示之具有氟原子之1價有機基之具體例相同。Q^{3b1}及Q^{3b2}表示之1價有機基之具體例與Q表示之1價有機基之具體例相同。Q^{3b2}表示之鹵素原子可列舉如氟原

子、氯原子、溴原子及碘原子。

Q^{3b1}及Q^{3b2}較好為氫原子、溴原子、碘原子、二羥基硼基、硼酸酯殘基、取代錫烷基、取代矽烷基，更好為溴原子、碘原子、二羥基硼基、硼酸酯殘基、取代錫烷基、取代矽烷基，最好為溴原子、碘原子、硼酸酯殘基、取代錫烷基。

Y^{3b1}較好為氧原子、硒原子、$-CR^2=CR^3-$，更好為氧原子、$-CR^2=CR^3-$。

式(3)表示之化合物之其他態樣可列舉如式(3D)表示之化合物：

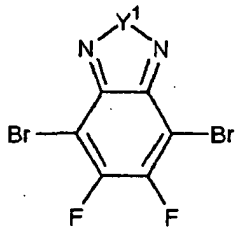


(3D)。

[式中，X^1、X^2、Y^1、Z^1及Z^2表示與上述者相同意義。Q^1表示氫原子、氯原子、溴原子、碘原子、二羥基硼基或1價有機基。Q^2表示氫原子、鹵素原子或1價有機基]。

式(3D)中，Q^1及Q^2表示之1價有機基之具體例與Q表示之1價有機基之具體例相同。Q^2表示之鹵素原子列舉氟原子、氯原子、溴原子及碘原子。

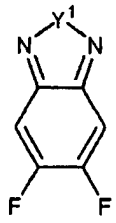
作為式(3)表示之化合物一態樣之式(3-1)表示之化合物：



(3－1)

(式中，Y^1表示與上述者相同意義。)

可藉由將式(3-2)表示之化合物溴化而製造，



(3－2)

(式中，Y^1表示與上述者相同意義。)

溴化可使用公知之方法，可列舉例如在無溶劑或在溶劑中使用溴化劑進行溴化之方法。

使用溶劑時，作為反應使用之溶劑可列舉如戊烷、己烷、庚烷、辛烷、環己烷等飽和烴；苯、甲苯、乙基苯、二甲苯等不飽和烴；四氯化碳、氯仿、二氯甲烷、氯丁烷、溴丁烷、氯戊烷、溴戊烷、氯己烷、溴己烷、氯環己烷、溴環己烷等鹵化飽和烴；氯苯、二氯苯、三氯苯等鹵化不飽和烴等。

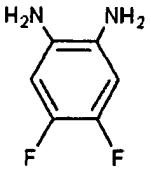
溴化劑可列舉如溴、N-溴丁二醯亞胺(以下，亦稱為NBS)、四氯化碳、氫溴酸等。亦可將該等溴化劑複數種組合使用。溴化劑之使用量，相對於式(3-2)表示之化合物之莫耳數，通常為2至100000當量。

此外，在溴化時，可與為了促進溴化之觸媒共存。觸

媒可列舉如鐵、鈷、鎳、銅等金屬；鹵化鐵、鹵化鈷、鹵化鎳、鹵化銅等鹵化金屬、過氧化苯(benzoyl peroxide)、偶氮異丁腈等自由基產生劑等。觸媒較好為金屬、鹵化金屬，更好為鐵、溴化鐵。觸媒之使用量，相對於式(3-2)表示之化合物莫耳數，通常為0.001至10當量，較好為0.01至1當量。反應溫度通常為-50至200℃，更好為0至150℃。

反應後進行例如加入水將反應停止後，以有機溶劑萃取生成物，蒸餾除去溶劑等一般的後處理，可獲得式(3-1)表示之化合物。生成物分離後及精製復可藉由層析法之分取或再結晶等方法進行。

式(3-2)表示之化合物中，Y^1為硫原子之化合物可藉由例如將式(3-3)表示之化合物：



(3-3)

與亞硫醯氯(thionyl chloride)進行反應製造。

亞硫醯氯之使用量，相對於式(3-3)表示之化合物之莫耳數，通常為1至100000當量。反應溫度通常為-50至200℃，較好為0至150℃。

亞硫醯氯與式(3-3)表示之化合物之反應可在無溶劑或溶劑中進行。使用溶劑時，反應使用之溶劑可列舉如戊烷、己烷、庚烷、辛烷、環己烷等飽和烴；苯、甲苯、乙基苯、二甲苯等不飽和烴；四氯化碳、氯仿、二氯甲烷、

氯丁烷、溴丁烷、氯戊烷、溴戊烷、氯己烷、溴己烷、氯環己烷、溴環己烷等鹵化飽和烴；氯苯、二氯苯、三氯苯等鹵化不飽和烴等。

式(3-3)表示之化合物與亞硫醯氯進行反應時，藉由鹼性化合物共存，可促進反應。鹼性化合物可列舉如三甲胺、三乙胺、三丁胺、吡啶、喹啉、吡咯等。鹼性化合物之使用量，相對於式(3-3)表示之化合物之莫耳數，通常為 1 至 100000 當量，較好為 2 至 10000 當量。

反應後例如進行將水加入以反應停止後，以有機溶劑萃取生成物，蒸餾除去溶劑等一般的後處理，可獲得式(3-2)表示之化合物。生成物分離後及精製復可藉由層析法之分取或再結晶等方法進行。

本發明之高分子化合物由於可發揮高電子及/或電洞輸送性，將含有該高分子化合物之有機薄膜使用於元件時，可輸送從電極注入之電子或電洞、或藉由光吸收產生之電荷。活用該等特性，可適當用於光電轉換元件、有機薄膜電晶體、有機電致發光元件等種種元件。以下，對於該等元件各別加以說明。

本發明之高分子化合物以光吸收末端波長為長波長者較佳。光吸收末端波長可由以下之方法求得。

測定使用在紫外、可見、近紅外之波長區域動作之分光光度計(例如日本分光製、紫外可視近紅外分光光度計 JASCO-V670)。使用 JASCO-V670 時，由於可測定之波長範圍為 200 至 1500nm，所以在該波長範圍進行測定。首先，

測定測定使用之基板之吸收光譜。基板使用石英基板、玻璃基板等。接著，在該基板上形成由含有第1化合物之溶液或含有第1化合物之溶融體所形成之第1化合物之薄膜。於由溶液之製膜，進行製膜後乾燥。之後，獲得薄膜與基板之積層體之吸收光譜。可將薄膜與基板之積層體之吸收光譜與基板之吸收光譜之差作為薄膜之吸收光譜。

該薄膜之吸收光譜縱軸表示第1化合物之吸光度，橫軸表示波長。以調整薄膜之膜厚使最大吸收波峰之吸光度為約0.5至2左右為佳。將吸收波峰中第1長波長之吸收波峰之吸光度作為100%，將含有其50%吸光度之橫軸(波長軸)平行之直線與該吸收波峰之交點，比該吸收波峰之波峰波長更長波長之交點作為第1點。將含有其25%吸光度之波長軸平行之直線與該吸收波峰之交點，比該吸收波峰之波峰波長更長波長之交點作為第2點。將連接第1點及第2點之直線與基準線之交點定義為光吸收末端波長。此處，基準線意指於最長波長之吸收波峰，以該吸收波峰之吸光度作為100%，將含有其10%吸光度之波長軸平行之直線與該吸收波峰之交點，比該吸收波峰之波峰波長更長波長之交點作為基準，連接比作為基準之波長更長100nm波長之吸收光譜上之第3點及比作為基準之波長更長150nm波長之吸收光譜上之第4點之直線。

具有本發明高分子化合物之光電轉換元件為在第1電極與2電極之間具有1層以上含有本發明高分子化合物之活性層。

具有本發明高分子化合物之光電轉換元件之較佳形態為具有至少有一方為透明或半透明之一對電極及由p型有機半導體與n型有機半導體之有機組成物所形成之活性層。本發明之高分子化合物以作為p型之有機半導體使用為佳。將該形態之光電轉換元件之動作機構加以說明。從透明或半透明之電極入射之光能量由富勒烯(Fullerene)衍生物等電子接受性化合物(n型之有機半導體)及/或本發明高分子化合物等電子供應性化合物(p型之有機半導體)吸收，電子與電洞結合而生成激發子。生成之激發子移動，到達電子接受性化合物與電子供應性化合物鄰接之異質接合(hetero junction)界面，由於在界面之各個HOMO能量及LUMO能量不同，而使電子與電洞分離，產生可獨立移動之電荷(電子及電洞)。所產生之電荷藉由朝各別電極移動，可取出作為往外部之電能(電流)。

使用本發明高分子化合物所製造之光電轉換元件通常形成於基板上。該基板只要在形成電極，形成有機物之層時不會產生化學變化者即可。基板之材料可列舉例如玻璃、塑膠、高分子薄膜、矽等。為不透明之基板時，以相對之電極(亦即，距離基板較遠處之電極)為透明或半透明者較佳。

具有本發明高分子化合物之光電轉換元件之其他態樣為在至少一方為透明或半透明之一對電極之間含有含有本發明高分子化合物之第1活性層及鄰接該第1活性層，含有富勒烯衍生物等電子接受性化合物之第2活性層之光電

轉換元件。

本發明之光電轉換元件亦可具有含有式(3)表示之化合物之活性層以替代含有上述高分子化合物之活性層。

本發明之光電轉換元件以具有含有上述高分子化合物之活性層為佳。

上述透明或半透明之電極材料可列舉如導電性之金屬氧化物膜、半透明之金屬薄膜等。具體而言，係使用由氧化銦、氧化鋅、氧化錫及為該等複合體之銦・錫・氧化物(ITO)、銦・鋅・氧化物等所形成之導電性材料所製作之膜，可使用 NESA 或金、鉑、銀、銅等，較好為 ITO、銦・鋅・氧化物、氧化錫。電極之製作方法可列舉如真空蒸鍍法、濺射法、離子鍍覆法、電鍍法等。

又，作為電極材料，亦可使用聚苯胺及其衍生物、聚噻吩及其衍生物等有機之透明導電膜。

一方之電極可為不透明，該電極之電極材料可使用金屬、導電性高分子等。電極材料之具體例可列舉如鋰、鈉、鉀、銣、銫、鎂、鈣、鍶、鋇、鋁、鈧、釩、鋅、釔、銦、鈰、釤、銪、鋱、鏡等金屬及該等中 2 種以上之合金或 1 種以上之上述金屬與 1 種以上選自由金、銀、鉑、銅、錳、鈦、鈷、鎳、鎢及錫所成組群之金屬之合金、石墨、石墨層間化合物、聚苯胺及其衍生物、聚噻吩及其衍生物。合金可列舉如鎂-銀合金、鎂-銦合金、鎂-鋁合金、銦-銀合金、鋰-鋁合金、鋰-鎂合金、鋰-銦合金、鈣-鋁合金等。

作為提高光電轉換效率之方法，亦可使用活性層以外

之附加之中間層。作為中間層使用之材料可列舉如氟化鋰等鹼金屬、鹼土金屬之鹵化物、氧化鈦等氧化物、PEDOT(聚-3,4-乙烯二氧噻吩)等。

上述活性層可單獨含有一種本發明之高分子化合物，亦可含有二種以上組合。此外，為了提高上述活性層之電洞輸送性，在上述活性層中，作為電子供應性化合物及/或電子接受性化合物，可將本發明之高分子化合物以外之化合物混合使用。又。上述電子供應性化合物、上述電子接受性化合物可從該等化合物能量準位之能量階層相對地決定。

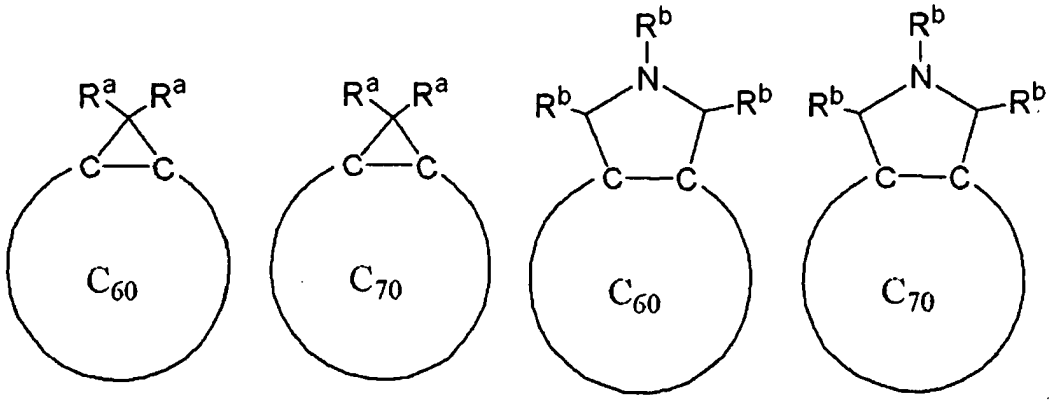
作為上述電子供應性化合物，除了本發明之高分子化合物之外，可列舉例如吡唑啉衍生物、芳基胺衍生物、二苯乙烯(stilbene)衍生物、三苯基二胺衍生物、寡噻吩及其衍生物、聚乙烯咔唑及其衍生物、聚矽烷及其衍生物、側鏈或主鏈具有芳胺殘基之聚矽氧烷衍生物、聚苯胺及其衍生物、聚噻吩及其衍生物、聚吡咯及其衍生物、聚(伸苯基伸乙烯基)及其衍生物、聚(伸噻吩基伸乙烯基)及其衍生物。

上述電子接受性化合物除了本發明之高分子化合物之外，可列舉例如碳材料、氧化鈦等金屬氧化物、噁二唑衍生物、蒽醌二甲烷(anthraquinone dimethane)及其衍生物、苯醌及其衍生物、萘醌及其衍生物、蒽醌及其衍生物、四氰基蒽醌二甲烷及其衍生物、芴(fluorene)衍生物、二苯基二氰基乙烯及其衍生物、二苯醌衍生物、8-羥基喹啉

及其衍生物之金屬錯合物、聚喹啉及其衍生物、聚喹噁啉及其衍生物、聚苐及其衍生物、2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(浴銅靈(bathocuproine))等菲咯啉衍生物、富勒烯、富勒烯衍生物，較好為氧化鈦、碳奈米管、富勒烯、富勒烯衍生物，更好為富勒烯、富勒烯衍生物。

富勒烯、富勒烯衍生物可列舉如 C_{60}、C_{70}、C_{76}、C_{78}、C_{84}及其衍生物。富勒烯衍生物表示至少有一部分富勒烯經修飾之化合物。

富勒烯衍生物可列舉例如式(I)表示之化合物、式(II)表示之化合物、式(III)表示之化合物、式(IV)表示之化合物。



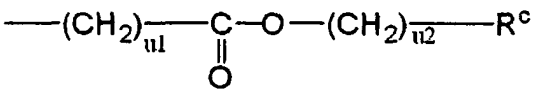
(I) (II) (III) (IV)

[式(I)至(IV)中，R^a為具有烷基、芳基、芳雜環基或酯構造之基。複數個R^a可相同亦可不同。R^b表示烷基或芳基。複數個R^b可相同亦可不同。]

R^a及R^b表示之烷基及芳基之定義及具體例與R^1表示之烷基及芳基之定義及具體例相同。

R^a表示之芳雜環基可列舉例如噻吩基、吡啶基、呋喃基及吡咯基。

R^a表示之具有酯構造之基可列舉例如式(V)表示之基：

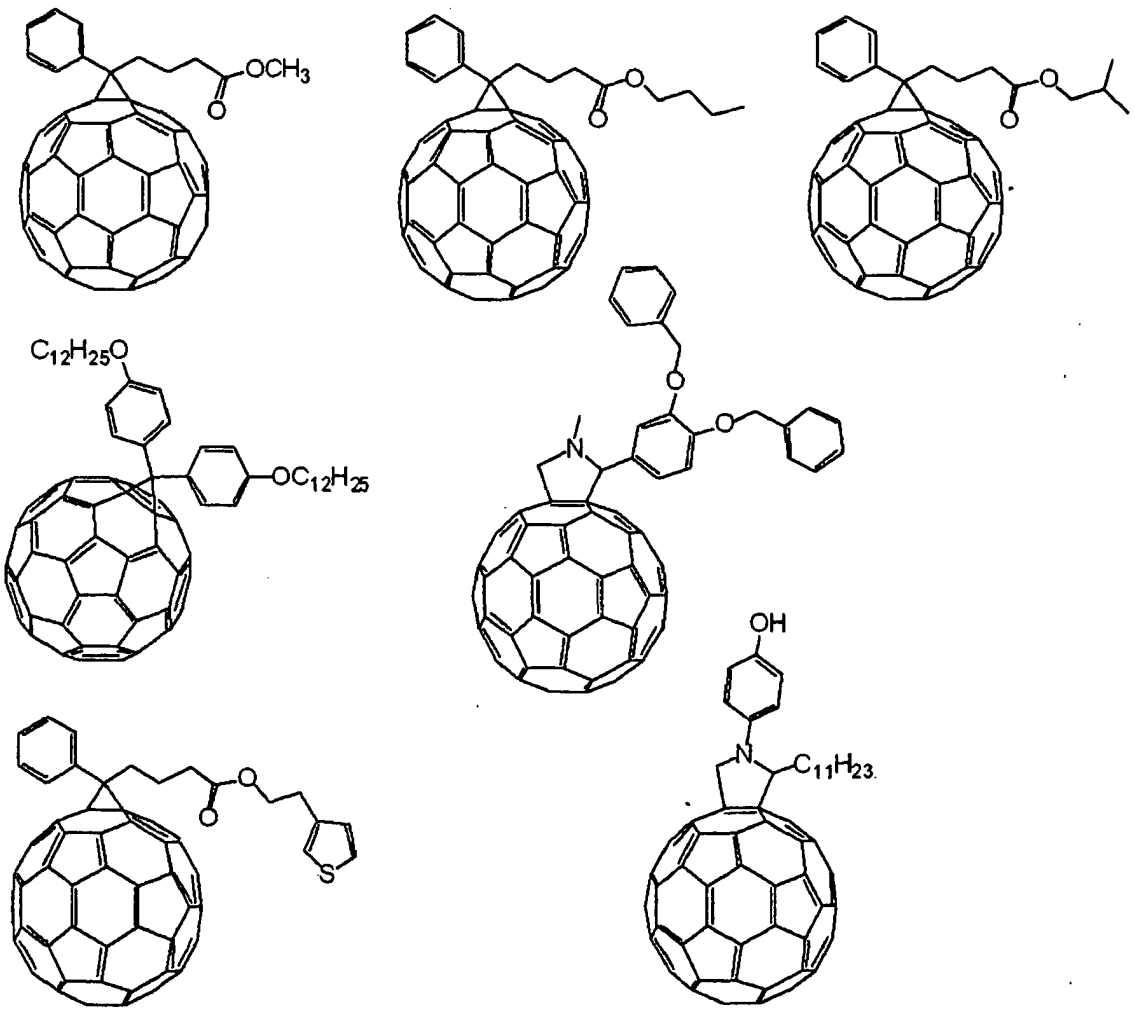


(V)

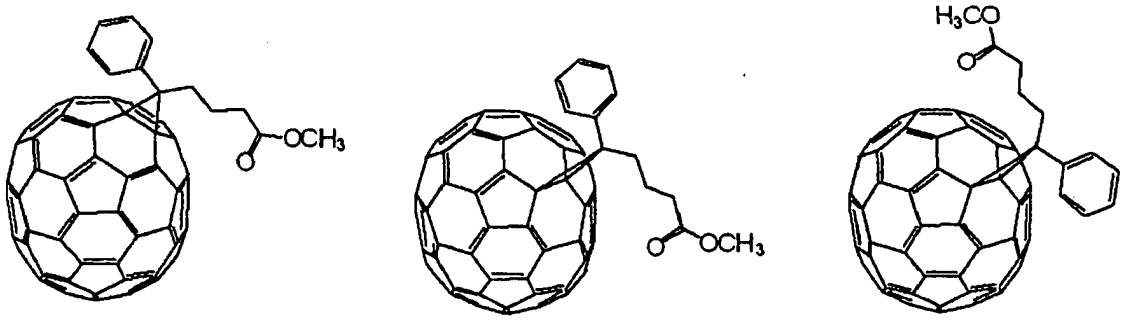
[式中，u1表示1至6之整數，u2表示0至6之整數，R^c表示烷基、芳基或芳雜環基。]

R^c表示之烷基、芳基及芳雜環基之定義及具體例與R^a表示之烷基、芳基及芳雜環基之定義及具體例相同。

C_{60}之衍生物之具體例可列舉如以下者。



C_{70}之衍生物之具體例可列舉如以下者。



此外，富勒烯衍生物之例可列舉如[6,6]苯基-C61 丁酸甲酯(C60PCBM、[6,6]-Phenyl C61 butyric acid methyl ester)、[6,6]苯基-C71 丁酸甲酯(C70PCBM、[6,6]-Phenyl C71 butyric acid methyl ester)、[6,6]苯基-C85 丁酸甲酯(C84 PCBM、[6,6]-Phenyl C85 butyric acid methyl ester)、[6,6]噻吩基-C61 丁酸甲酯([6,6]-Thienyl C61 butyric acid methyl ester)。

活性層中含有本發明之高分子化合物及富勒烯衍生物時，富勒烯衍生物之比率，相對於本發明高分子化合物 100 重量份，較好為 10 至 1000 重量份，更好為 20 至 500 重量份。

活性層之厚度通常較好為 1nm 至 100μm，更好為 2nm 至 1000nm，最好為 5nm 至 500nm，又以 20nm 至 200nm 最佳。

上述活性層之製造方法可以任何方法製造，可列舉例如從含有高分子化合物及溶劑之溶液成膜或藉由真空蒸鍍法成膜之方法。

光電轉換元件之較佳製造方法為具有第 1 電極及第 2 電極，在該第 1 電極與該第 2 電極之間具有活性層之元件製造方法，係具有在該第 1 電極上將含有本發明高分子化

合物及溶劑之溶液(油墨)藉由塗佈法塗佈而形成活性層之步驟，在該活性層上形成第 2 電極之步驟之元件製造方法。

從溶液成膜所使用之溶劑只要可將本發明之高分子化合物溶解者即可。該溶劑可列舉例如甲苯、二甲苯、均三甲苯(mesitylene)、四氫萘(tetralin)、十氫萘(decalin)、聯環己烷(bicyclohexyl)、正丁基苯、第二丁基苯、第三丁基苯等不飽和烴系溶劑；四氯化碳、氯仿、二氯甲烷、二氯乙烷、氯丁烷、溴丁烷、氯戊烷、溴戊烷、氯己烷、溴己烷、氯環己烷、溴環己烷等鹵化飽和烴系溶劑；氯苯、二氯苯、三氯苯等鹵化不飽和烴系溶劑；四氫呋喃、四氫吡喃(tetrahydropyran)等醚系溶劑。本發明之高分子化合物通常在上述溶劑中可溶解 0.1 重量%以上。

使用溶液成膜時，可使用狹縫塗佈法、刀塗佈法、旋轉塗佈法、澆鑄法、微凹版塗佈法、凹版塗佈法、棒塗佈法、輥塗佈法、線棒塗佈法、浸漬塗佈法、噴霧塗佈法、網版印刷法、凹版印刷法、柔版印刷法、膠版印刷法、噴墨塗佈法、分配器印刷法、噴嘴塗佈法、毛細管塗佈法等塗佈法，較好為狹縫塗佈法、毛細管塗佈法、凹版塗佈法、微凹版塗佈法、棒塗佈法、刀塗佈法、噴嘴塗佈法、噴墨塗佈法、旋轉塗佈法。

從成膜性之觀點而言，較好於 25℃之溶劑表面張力大於 15mN/m，更好為比 15mN/m 大並且比 100mN/m 小，最好為比 25 mN/m 大並且比 60 mN/m 小。

本發明之高分子化合物亦可用於有機薄膜電晶體。有

機薄膜電晶體可列舉如具有具配源極電極及汲極電極，成為該等電極間電流路徑之有機半導體層(活性層)、控制通過該電流路徑之電流量之閘極電極之構成者。有機半導體層為藉由上述之有機薄膜構成者。該等有機薄膜電晶體可列舉如場效應型、靜電誘導型等。

場效應型有機薄膜電晶體以具備源極電極及汲極電極，成為該等電極間電流路徑之有機半導體層(活性層)、控制通過該電流路徑之電流量之閘極電極及配置於有機半導體層與閘極電極間之絕緣層者為佳。

尤其是以源極電極及汲極電極連接於有機半導體層(活性層)而設置，再者，以挾著連接於有機半導體層之絕緣層而設置閘極電極者較佳。於場效應型有機薄膜電晶體，有機半導體層藉由含有本發明高分子化合物之有機薄膜而構成。

靜電誘導型有機薄膜電晶體以具有源極電極及汲極電極，成為該等電極間電流路徑之有機半導體層(活性層)及控制通過該電流路徑之電流量之閘極電極，以該閘極電極設置於有機半導體層中為佳。尤其是以源極電極、汲極電極及設置於有機半導體層中之閘極電極連接於有機半導體層設置為佳。此處，閘極電極之構造只要是形成從源極電極流向汲極電極之電流路徑且以閘極電極外加之電壓可控制流過電流路徑之電流量之構造即可，可列舉例如梳型電極。於靜電誘導型有機薄膜電晶體，有機半導體層亦藉由含有本發明高分子化合物之有機薄膜構成。

本發明之有機薄膜電晶體亦可具有含有式(3)表示之化合物之活性層以替代含有上述高分子化合物之活性層。

本發明之有機薄膜電晶體以具有含有上述高分子化合物之活性層為佳。

使用本發明高分子化合物之光電轉換元件藉由從透明或半透明之電極照射太陽光等光，在電極間產生光電動勢，可使有機薄膜太陽電池動作。可藉由聚集複數個有機薄膜太陽電池，作為有機薄膜太陽電池模組使用。

此外，於電極間外加電壓之狀態或無外加之狀態，藉由從透明或半透明之電極照射光，使光電流流動，可使有機光感測器動作。可藉由聚集複數個有機光感測器，作為有機影像感測器使用。

上述之有機薄膜電晶體可作為例如為了控制電泳顯示器、液晶顯示器、有機電致發光顯示器等之畫素、畫面亮度之均勻性或畫面更新速度所使用之畫素驅動元件等使用。

有機薄膜太陽電池與以往之太陽電池模組基本上為相同之模組構造。太陽電池模組具有通常在金屬、陶瓷等支持基板上構成電池，於其上面用填充樹脂或保護玻璃等覆蓋，從支持基板相對側取回光之構造，亦可為在支持基板使用強化玻璃等透明材料，在其上面構成電池，從其透明之支持基板側取回光之構造。具體而言，已知有稱為覆板(superstrate)型、基板(substrate)型、灌封(potting)型之模組構造、可使用於非結晶形矽太陽電池等之基板一

體型模組構造等。使用本發明之高分子化合物製造之有機薄膜太陽電池亦可根據使用目的或使用場所及環境適當選擇該等模組構造。

代表之覆板型或基板型之模組為在單側或雙側為透明且實施抗反射處理之支持基板間，以一定之間隔配置電池，與相鄰電池等經由金屬導線或可撓性配線等連接，在外緣部配置集電電極，成為將產生之電力取出至外部之構造。基板與電池之間為了保護電池或提昇集電效率，對應目的可將乙烯乙酸乙烯酯(ethylene vinyl acetate，EVA)等各個種類之塑膠材料以薄膜或填充樹脂之形態使用。又，使用在從外部之衝擊少等不需以硬材料覆蓋表面時，表面保護層以透明塑膠薄膜構成，或藉由將上述填充樹脂硬化而賦予保護機能，可不用單側之支持基板。

支持基板之周圍為了確保內部之密封及模組之剛性，用金屬製框架以三明治狀固定，在支持基板與框架之間以密封材料密封。此外，在電池或支持基板、填充材料及密封材料若使用可撓性材料，則可在曲面上構成太陽電池。

使用聚合物薄膜等可撓性載體之太陽電池時，一邊將輥狀之載體送出，一邊依順序形成電池，切斷成所期望之大小後，將周圍部份以可撓性、有防濕性之材料藉由密封，可製作電池本體。此外，可作成 Solar Energy Materials and Solar Cells, 48, p. 383 至 391 記載，稱為「SCAF」之模組構造。另外，使用可撓性載體之太陽電池可接著固定在曲面玻璃等而使用。

本發明之高分子化合物可用於有機電致發光元件(有機 EL 元件)。有機 EL 元件在第 1 電極與第 2 電極之間具有發光層。有機 EL 元件除了發光層之外，亦可含有電洞輸送層、電子輸送層。該發光層、電洞輸送層、電子輸送層之任一層中含有本發明之高分子化合物。發光層中除了本發明之高分子化合物之外亦可含有電荷輸送材料(意指電子輸送材料及電洞輸送材料之總稱)。有機 EL 元件可列舉如具有陽極、發光層及陰極之元件，再者，在陰極與發光層之間，具有隣接該發光層含有電子輸送材料之電子輸送層，具有陽極、發光層、電子輸送層及陰極之元件，再者，在陽極與發光層之間，具有隣接該發光層含有電洞輸送材料之電洞輸送層，具有陽極、電洞輸送層、發光層及陰極之元件；具有陽極、電洞輸送層、發光層、電子輸送層及陰極之元件等。以第 1 電極與第 2 電極至少有一方為透明或半透明為佳。

本發明之有機 EL 元件亦可具有含有式(3)表示之化合物之活性層以替代含有上述高分子化合物之活性層。

本發明之有機 EL 元件，以具有含有上述高分子化合物之活性層為佳。

[實施例]

以下，列舉實施例以更詳細說明本發明，惟，本發明不只限於該等實施例。

(NMR 測定)

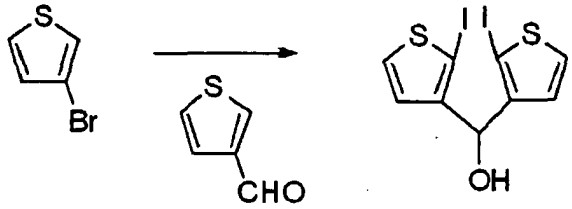
NMR 測定為將化合物溶解於重氯仿，使用 NMR 裝置

(Varian 公司製造，INOVA300)進行。

(數平均分子量及重量平均分子量之測定)

數平均分子量及重量平均分子量經由凝膠滲透層析法(GPC)(島津製作所製造，商品名：LC-10Avp)求得換算成聚苯乙烯之數平均分子量及重量平均分子量。將測定之高分子化合物溶解於四氫呋喃使成為約 0.5 重量%之濃度，注入 30μL 於 GPC 中。GPC 之移動相使用四氫呋喃，以 0.6mL/分之流速流動。管柱為將 2 支 TSKgel SuperHM-H(Tosoh 公司製造)及 1 支 TSKgel SuperH2000(Tosoh 公司製造)排成一列連接。檢測器使用示差折射率檢測器(島津製作所製造，商品名：RID-10A)。

參考例 1(化合物 1 之合成)



1

在將燒瓶內之氣體以氬氣取代之1000mL之4口燒瓶中放入 3-溴噻吩 13.0g(80.0mmol)、二乙醚 80mL，成為均勻溶液。將該溶液保持在-78℃，滴下 2.6M 之丁基鋰(n-BuLi)之己烷溶液 31mL(80.6mmol)。反應液於-78℃反應 2 小時後，滴下將 3-噻吩醛(thiophene aldehyde)8.96g (80.0mmol)溶解於二乙醚 20mL 之溶液。滴下後於-78℃攪拌 30 分鐘，復於室溫(25℃)攪拌 30 分鐘。反應液再度於-78℃冷卻，以 15 分鐘滴下 2.6M 之正丁基鋰之己烷溶液

62mL(161mmol)。滴下後將反應液於-25℃攪拌2小時，復於室溫(25℃)攪拌1小時。隨後將反應液於-25℃冷卻，以30分鐘滴下將碘60g(236mmol)溶解於二乙醚1000mL之溶液。滴下後於室溫(25℃)攪拌2小時，加入1當量之硫代硫酸鈉水溶液50mL，將反應停止。加入二乙醚，萃取含有反應生成物之油層後，用硫酸鎂將含有反應生成物之二乙醚溶液乾燥、濃縮，獲得35g之粗生成物。用氯仿將粗生成物藉由再結晶而精製，獲得28g之化合物1。

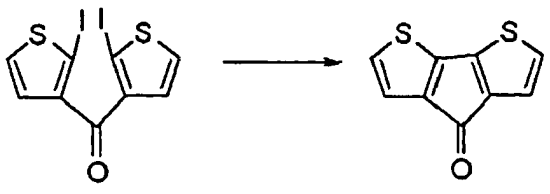
參考例2(化合物2之合成)



1　　2

在300mL之4口燒瓶中加入雙碘噻吩醇(化合物1)10.5g(23.4mmol)、二氯甲烷150mL，作成均勻溶液。在該溶液中加入氯鉻酸吡啶鎓7.50g(34.8mmol)，於室溫(25℃)攪拌10小時。將反應液過濾，除去不溶物後，將濾液濃縮，獲得10.0g(22.4mmol)之化合物2。

參考例3(化合物3之合成)

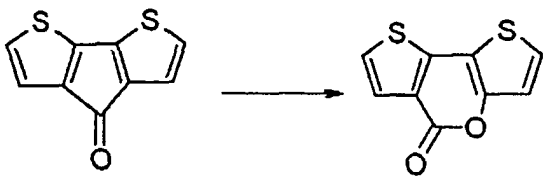


2　　3

在將燒瓶內之氣體以氬氣取代之300mL燒瓶中放入

10.0g(22.4mmol)之化合物 2、銅粉末 6.0g(94.5mmol)、脫水 N,N-二甲基甲醯胺(以下，亦稱為 DMF)120mL，於 120℃攪拌 4 小時。反應後將燒瓶冷卻至室溫(25℃)，將反應液通過矽膠管柱，除去不溶成分。隨後在反應液中加入水 500mL，再加入氯仿，萃取含有反應生成物之油層。將氯仿溶液用硫酸鎂乾燥、濃縮，獲得粗製物。以展開液為氯仿之矽膠管柱將粗製物精製，獲得 3.26g 之化合物 3。進行複數次至此之操作。

參考例 4(化合物 4 之合成)

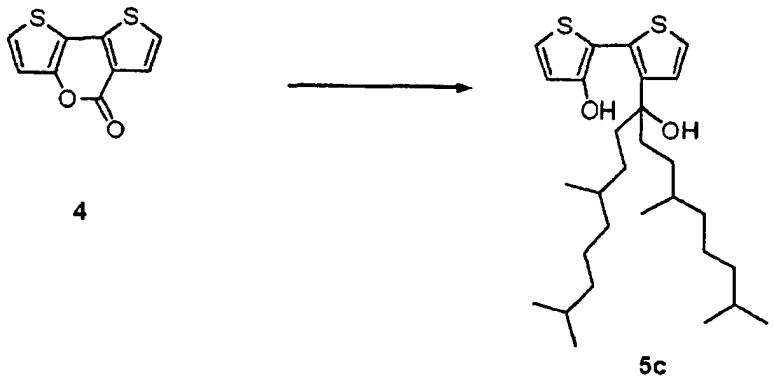


3 4

在配備機械攪拌器，將燒瓶內之氣體以氬氣取代之 300mL 之 4 口燒瓶中放入 3.85g(20.0mmol)之化合物 3、氯仿 50mL、三氟乙酸 59mL，作成均勻溶液。在該溶液中加入過硼酸鈉 1 水合物 5.99g(60mmol)，於室溫(25℃)攪拌 45 分鐘。隨後在反應液中加入水 200mL，再加入氯仿，萃取含有反應生成物之有機層，將氯仿溶液通過矽膠管柱，用蒸發器將溶劑蒸餾除去。用甲醇將殘渣再結晶，獲得 543mg 之化合物 4。

^{1}H NMR in $CDCl_3$ (ppm):7.64(d、1H)、7.43(d、1H)、7.27(d、1H)、7.10(d、1H)

參考例 5(化合物 5c 之合成)



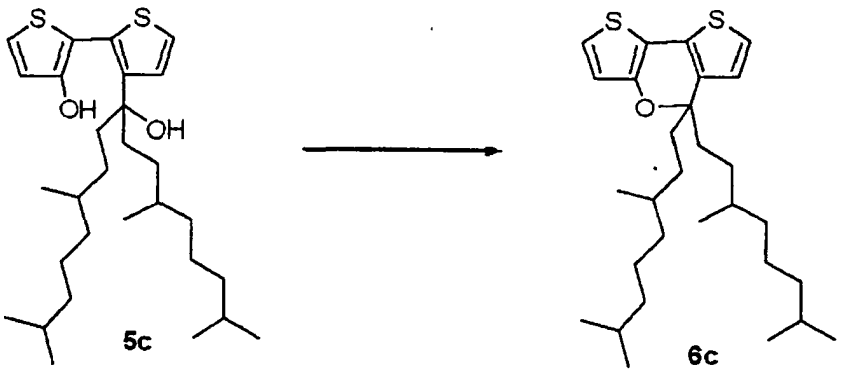
4

5c

在將燒瓶內之氣體以氬氣取代之100mL之4口燒瓶中放入1.00g(4.80mmol)之化合物4、脫水四氫呋喃(THF)30mL，作成均勻溶液。一邊將燒瓶保持在-20℃，一邊在反應液中加入1M之3,7-二甲基辛基溴化鎂之二乙醚溶液12.7mL。隨後以30分鐘將溫度提昇至-5℃，以原狀將反應液攪拌30分鐘。隨後以10分鐘將溫度提昇至0℃，以原狀將反應液攪拌1.5小時。之後，在反應液中加入水，將反應停止，加入乙酸乙酯，萃取含有反應生成物之有機層。將乙酸乙酯溶液用硫酸鈉乾燥，通過矽膠管柱後，將溶劑蒸餾除去，獲得1.50g之化合物5c。

^{1}H NMR in $CDCl_3$ (ppm):8.42(b、1H)、7.25(d、1H)、7.20(d、1H)、6.99(d、1H)、6.76(d、1H)、2.73(b、1H)、1.90(m、4H)、1.58-1.02(b、20H)、0.92(s、6H)、0.88(s、12H)

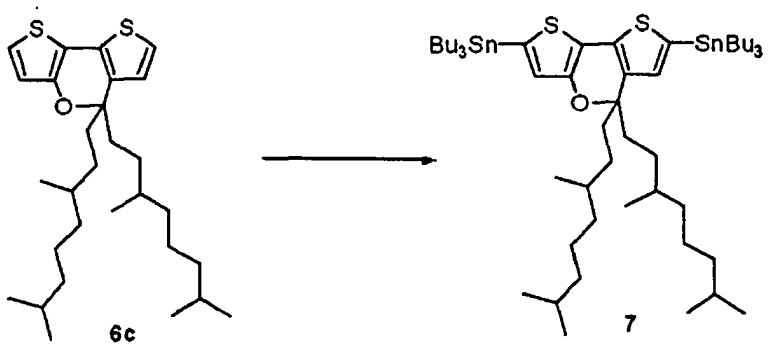
參考例6(化合物6c之合成)



在將燒瓶內之氣體以氬氣取代之200mL燒瓶中放入1.50g之化合物5c、甲苯30mL，作成均勻溶液。在該溶液中加入對-甲苯磺酸鈉1水合物100mL，於100℃攪拌1.5小時。將反應液冷卻至室溫(25℃)後加入水50mL，再加入甲苯，萃取含有反應生成物之有機層。將甲苯溶液用硫酸鈉乾燥後，將溶劑蒸餾除去。獲得之粗生成物以展開溶劑為己烷之矽膠管柱精製，獲得1.33g之化合物6c。進行複數次至此之操作。

^{1}H NMR in $CDCl_3$ (ppm):6.98(d、1H)、6.93(d、1H)、6.68(d、1H)、6.59(d、1H)、1.89(m、4H)、1.58-1.00(b、20H)、0.87(s、6H)、0.86(s、12H)

參考例7(化合物7之合成)

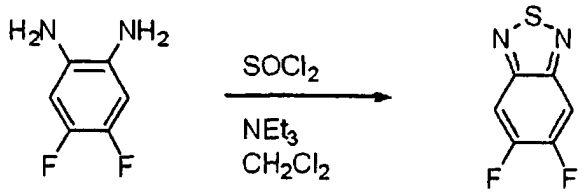


在將燒瓶內之氣體以氬氣取代之200mL燒瓶中放入2.16g(4.55mmol)之化合物6c、脫水THF 100mL，作成均勻

溶液。一邊將該溶液保持在-78℃，一邊在該溶液中以10分鐘滴下2.6M之正丁基鋰之己烷溶液4.37mL(11.4mmol)。滴下後將反應液於-78℃攪拌30分鐘，接著於室溫(25℃)攪拌2小時。隨後將燒瓶於-78℃冷卻，反應液中加入氯化三丁錫4.07g(12.5mmol)。添加後將反應液於-78℃攪拌30分鐘，接著，於室溫(25℃)攪拌3小時。隨後在反應液中加入水200mL，將反應停止，加入乙酸乙酯，萃取含有反應生成物之有機層。將乙酸乙酯溶液用硫酸鈉乾燥後，將溶劑蒸餾除去。獲得之油狀物質以展開溶劑為己烷之矽膠管柱精製。矽膠管柱之矽膠使用預先在含有5重量(wt)%三乙胺之己烷浸漬5分鐘，隨後用己烷洗濯之矽膠。精製後獲得3.52g(3.34mmol)之化合物7。

^{1}H NMR in $CDCl_3$ (ppm):6.72(d、1H)、6.68(d、1H)、1.95－1.80(b、4H)、1.65-1.00(b、56H)、0.90－0.83(m、36H)

實施例1(化合物8之合成)



8

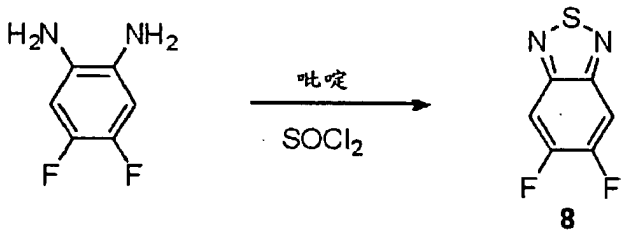
在100mL之燒瓶中放入4,5-二氟-1,2-二胺基苯(東京化成工業製造)2.00g(13.9mmol)、二氯甲烷10mL、三乙胺3.84g(37.9mmol)，作成均勻溶液。將燒瓶保持於0℃，在燒瓶內滴下將亞硫醯氯1.82g(15.3mmol)溶解於二氯甲烷10mL之溶液。滴下後將燒瓶於40℃加熱，進行反應4小時。

隨後將燒瓶冷卻至室溫(25℃)，加入水 50mL，再加入氯仿，萃取含有反應生成物之有機層。將氯仿溶液用硫酸鈉乾燥，用蒸發器濃縮，析出之固體用管柱層析法(己烷：乙酸乙酯=4：1(容積比))精製，獲得 0.80g(4.65mmol)之化合物 8。

^{1}H NMR($CDCl_3$、ppm)：7.75(t、2H)

^{19}F NMR($CDCl_3$、ppm)：－128.3(s、2F)

實施例 2(化合物 8 之合成)



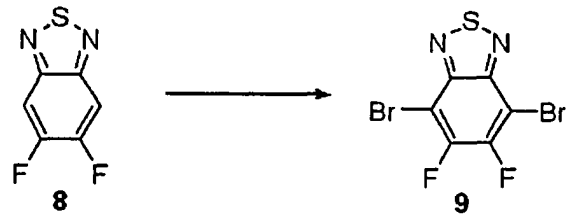
8

在 500mL 之燒瓶中放入 4,5-二氟-1,2-二胺基苯(東京化成工業製造)10.2g(70.8mmol)、吡啶 150mL，作成均勻溶液。將燒瓶保持於 0℃，在燒瓶內滴下亞硫醯氯 16.0g(134mmol)。滴下後將燒瓶於 25℃保溫，進行反應 6 小時。隨後在反應液中加入水 250mL，再加入氯仿，萃取含有反應生成物之有機層。將氯仿溶液用硫酸鈉乾燥，用蒸發器濃縮，析出之固體以再結晶而精製。再結晶之溶劑使用甲醇。精製後獲得 10.5g(61.0mmol)之化合物 8。

^{1}H NMR($CDCl_3$、ppm)：7.75(t、2H)

^{19}F NMR($CDCl_3$、ppm)：－128.3(s、2F)

實施例 3(化合物 9 之合成)

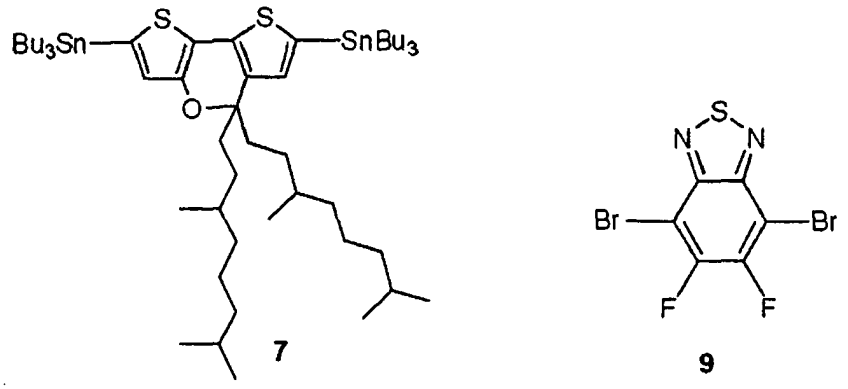


8 9

在 100mL 之燒瓶中放入 2.00g(11.6mmol)之化合物 8、鐵粉 0.20g(3.58mmol)，將燒瓶於 90℃加熱。在該燒瓶中以 1 小時滴下溴 31g(194mmol)。滴下後將反應液於 90℃攪拌 38 小時。隨後將燒瓶冷卻至室溫(25℃)，加入氯仿 100mL，將反應液稀釋。將獲得之溶液注入至 5wt%之亞硫酸鈉水溶液 300mL 中，攪拌 1 小時。獲得之混合液之有機層用分液漏斗分離，水層用氯仿萃取 3 次。將獲得之萃取液混合於有機層，混合之溶液用硫酸鈉乾燥，用蒸發器將溶劑蒸餾除去。將獲得之黃色固體溶解於在 55℃加熱過之甲醇 90mL 中。隨後冷卻至 25℃。將析出之結晶過濾、取得。隨後於室溫(25℃)減壓乾燥，獲得 1.50g 之化合物 9。

^{19}F NMR($CDCl_3$、ppm)：−118.9(s、2F)

實施例 4(高分子化合物 A 之合成)



7 9

在將燒瓶內之氣體以氬氣取代之 200mL 燒瓶中放入

500mg(0.475mmol)之化合物 7、141mg(0.427mmol)之化合物 9、甲苯 32mL，作成均勻溶液。將獲得之甲苯溶液用氬氣通氣 30 分鐘。隨後在甲苯溶液中加入參(二苯亞甲基丙酮)二鈀 6.52mg(0.007mmol)、參(2-甲苯甲醯基)膦 13.0mg，於 100℃攪拌 6 小時。隨後在反應液中加入溴化苯 500mg，再攪拌 5 小時。隨後將燒瓶於 25℃冷卻，將反應液注入至甲醇 300mL 中。將析出之聚合物過濾取得，獲得之聚合物放入圓筒濾紙中，用索司勒(Soxhlet)萃取器，用甲醇、丙酮及己烷分別萃取 5 小時。將殘留於圓筒濾紙內之聚合物溶解於甲苯 100mL，加入二乙基二硫胺甲酸鈉 2g 及水 40mL，在回流下攪拌 8 小時。除去水層後，有機層用水 50mL 洗淨 2 次，接著，用 3wt%之乙酸水溶液 50mL 洗淨 2 次，接著，用水 50mL 洗淨 2 次，接著，用 5%氟化鉀水溶液 50mL 洗淨 2 次，接著，用水 50mL 洗淨 2 次，將獲得之溶液注入至甲醇中，析出聚合物。將聚合物過濾後乾燥，獲得之聚合物再度溶解於鄰-二氯苯 50mL，通過氧化鋁/矽膠管柱。將獲得之溶液注入至甲醇中，析出聚合物，將聚合物過濾後乾燥，獲得經精製之聚合物 185mg。以下，該聚合物稱為高分子化合物 A。以 GPC 測定之高分子化合物 A 之換算成聚苯乙烯之分子量，重量平均分子量(Mw)為 29000，數平均分子量(Mn)為 14000。

實施例 5(油墨及有機薄膜太陽電池之製作、評估)

將藉由濺射法附著有厚度 150nmITO 膜之玻璃基板以臭氧 UV 處理，進行表面處理。接著，將高分子化合物 A

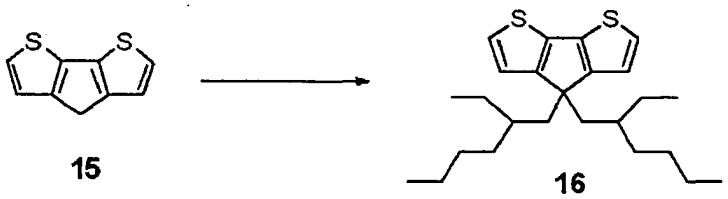
及富勒烯 C60PCBM(苯基 C61-丁酸甲酯)(Phenyl C61-butyric acid methyl ester，frontier carbon 公司製造)以相對於高分子化合物 A，C60PCBM 之重量比為 3 的方式溶解於鄰二氯苯，製造油墨 1。在油墨 1 中高分子化合物 A 之重量與 C60PCBM 之重量合計，相對於油墨 1 之重量，係 2.0 重量%。使用該油墨 1，藉由旋轉塗佈而塗佈在基板上，製作含有高分子化合物 A 之有機膜。該有機膜之膜厚約為 100nm。測定有機膜之光吸收末端波長為 890nm。之後，在有機膜上藉由真空蒸鍍機將氟化鋰以厚度 2nm 蒸鍍，接著將 Al 以厚度 100nm 蒸鍍，製作有機薄膜太陽電池。獲得之有機薄膜太陽電池之形狀為 2mmx2mm 之正方形。在獲得之有機薄膜太陽電池，使用太陽光源模擬器(Solar Simulator)(分光計器製造，商品名 OTENTO-SUNII: AM1.5G 過濾器、放射照度 100mW/cm^2)照射一定之光，測定產生之電流及電壓，求得光電轉換效率、短路電流密度、開放端電壓、填充因子(fill factor)。Jsc(短路電流密度)為 12.2mA/cm^2，Voc(開放端電壓)為 0.71V，ff(填充因子(曲線因子))為 0.64，光電轉換效率(η)為 5.54%。

實施例 6(有機薄膜太陽電池之製作、評估)

於實施例 5，除了使用富勒烯 C70PCBM([6.6]苯基 C71-丁酸甲酯([6.6]-Phenyl C71-butyric acid methyl ester)，frontier carbon 公司製造) 以替代富勒烯 C60PCBM 之外，以同樣之操作製作有機薄膜太陽電池，求得光電轉換效率、短路電流密度、開放端電壓、填充因子。

有機膜之光吸收末端波長為 890nm。Jsc(短路電流密度)為 15.9mA/cm^2，Voc(開放端電壓)為 0.72V，ff(填充因子(曲線因子))為 0.59，光電轉換效率(η)為 6.72%。

參考例 8(化合物 16 之合成)



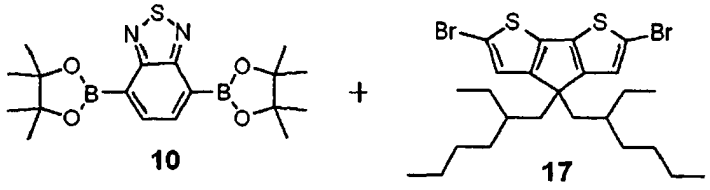
在將燒瓶內之氣體以氬氣取代之 200mL 燒瓶中放入 1.78g(10.0mmol)之化合物 15、2-乙基己基溴化物 5.83g (25.0mmol)、碘化鉀 41.5mg(0.25mmol)、氫氧化鉀 1.68g (30.0mmol)，溶解於二甲基亞碸 35mL，於室溫(25℃)攪拌 24 小時。反應液中加入水 100mL，用己烷萃取生成物，以展開溶劑為己烷之矽膠管柱進行精製，獲得 2.61g 之化合物 16。

參考例 9(化合物 17 之合成)



在將燒瓶內之氣體以氬氣取代之 200mL 燒瓶中加入 1.31g(3.25mmol)之化合物 16、DMF25mL，將燒瓶於 0℃冷卻，加入 NBS1.21g，攪拌 12 小時。在反應液中放入水 100mL，將反應停止，以二乙醚萃取生成物。以展開溶劑為己烷之矽膠管柱進行精製，獲得 1.70g 之化合物 17。

參考例 10(高分子化合物 E 之合成)



10 17

在將燒瓶內之氣體以氬氣取代之200mL燒瓶中加入561mg(1.00mmol)之化合物17、化合物10(4,7-雙(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二噁硼烷-2-基)-2,1,3-苯并噻二唑)(4,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-2,1,3-benzothiadizole)(Aldrich公司製造)388.1mg(1.00mmol)、甲基三烷基氯化銨(商品名Aliquat336(註冊商標)，Aldrich公司製造)202mg，溶解於甲苯20mL，獲得之甲苯溶液以氬氣通氣30分鐘。之後在反應液中加入乙酸鈀2.25mg、參(2-甲氧基苯基)膦(Tris(2-methoxyphenyl)phosphine)12.3mg、16.7wt%之碳酸鈉水溶液6.5mL，於100℃攪拌5小時。隨後在反應液中加入苯硼酸50mg，再於70℃反應2小時。之後在反應液中加入二乙基二硫胺甲酸鈉2g及水20mL，在回流下攪拌2小時。除去水層後有機層用水20mL洗淨2次，接著，用3wt%之乙酸水溶液20mL洗淨2次，再用水20mL洗淨2次，將獲得之溶液注入至甲醇中，析出聚合物。將聚合物過濾後乾燥，獲得之聚合物再度溶解於鄰-二氯苯30mL，通過氧化鋁/矽膠管柱，將獲得之溶液注入至甲醇中，析出聚合物，將聚合物過濾後乾燥，獲得經精製之聚合物280mg。以下，該聚合物稱為高分子化合物E。以GPC測定之高分子化合物E之換算成聚苯乙烯之分子量，Mw為

30000，Mn 為 14000。

比較例 1(有機薄膜太陽電池之製作、評估)

於實施例 5，除了使用高分子化合物 E 以替代高分子化合物 A 之外，以同樣之操作製作有機薄膜太陽電池，求得光電轉換效率、短路電流密度、開放端電壓、填充因子。此外，測定由高分子化合物 E 及 C60PCBM 所形成之有機膜之光吸收末端波長。結果表示於表 1。

表 1

		短路電流密度(mA/cm^2)	開放端電壓(V)	填充因子	光電轉換效率(%)	光吸收末端波長(nm)
實施例 5	高分子化合物 A	12.2	0.71	0.64	5.54	890
實施例 6	高分子化合物 A	15.9	0.72	0.59	6.72	890
比較例 1	高分子化合物 E	4.61	0.60	0.33	0.91	870

實施例 7(化合物 18 之合成)



9 18

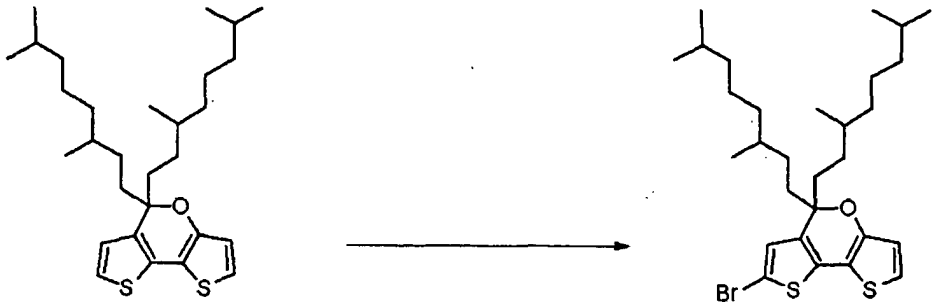
在四口燒瓶中加入 12.30g(37.28mmol)之化合物 9、聯硼酸頻哪醇酯(Bispinacolate diboron)23.67g (93.20mmol)、乙酸鉀 9.15g(93.20mmol)及二噁烷 500mL，於室溫(25℃)進行氬氣通氣 30 分鐘。反應溶液中加入二苯基膦基二茂鐵二氯化鈀 1.52g(1.86mmol)、二苯鏻基二茂鐵 1.03mg(1.86mmol)後，進行加熱回流 60 小時。回流後

藉由液體層析法確認原料消失。反應溶液用矽藻土過濾，分離不溶成分後，將濾液乾燥以除去溶劑，獲得褐色固體。在獲得之褐色固體中加入熱己烷 200mL 並過濾，將濾液乾燥以除去溶劑，獲得粗結晶。接著，將粗結晶用己烷再結晶。進行再結晶 2 次，獲得 3.12g 之化合物 18。

^{1}H-NMR($CDCl_3$, δ(ppm)) : 1.45(s, 24H)

^{19}F-NMR($CDCl_3$, δ(ppm)) : -117(s, 2F)

參考例 11(化合物 19 之合成)

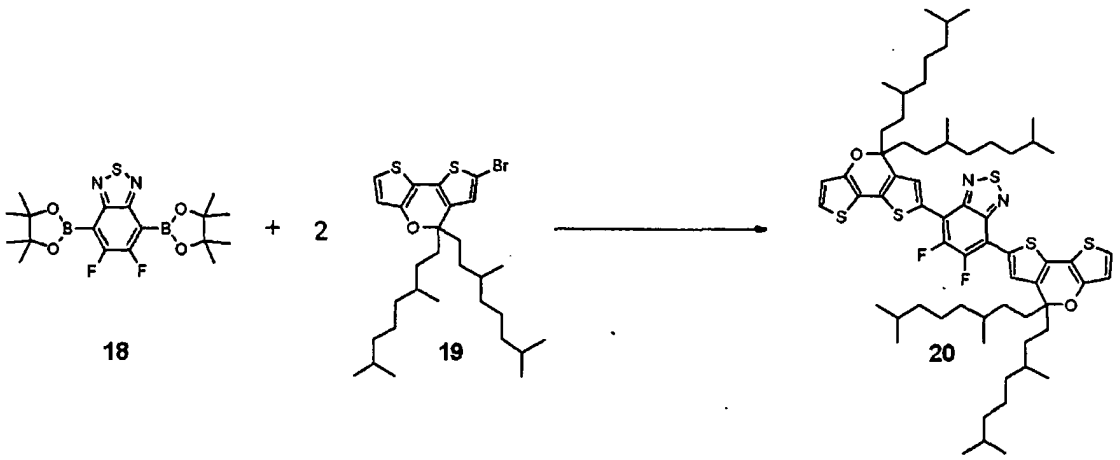


6c　　19

在四口燒瓶中加入 3.00g(6.32mmol)之化合物 6c、四氫呋喃 60mL，於室溫(25℃)進行氬氣通氣 30 分鐘。將反應溶液於-30℃冷卻後，加入 N-溴丁二醯亞胺 1.01g (5.69mmol)，於-10℃攪拌 2 小時。攪拌後藉由液體層析法確認 90%之原料消失，將反應停止。在反應溶液中加入水及二乙醚，萃取有機層，以展開溶劑使用己烷之管柱進行有機層之精製。將經精製之有機層乾燥以除去溶劑，獲得 2.84g 之化合物 19。

^{1}H-NMR($CDCl_3$, δ(ppm)) : 0.83 (m, 18H), 1.08-1.47 (m, 20H), 1.95 (q, 4H), 6.65 (s, 1H), 6.66 (s, 1H), 6.98 (s, 1H)

實施例 8(化合物 20 之合成)



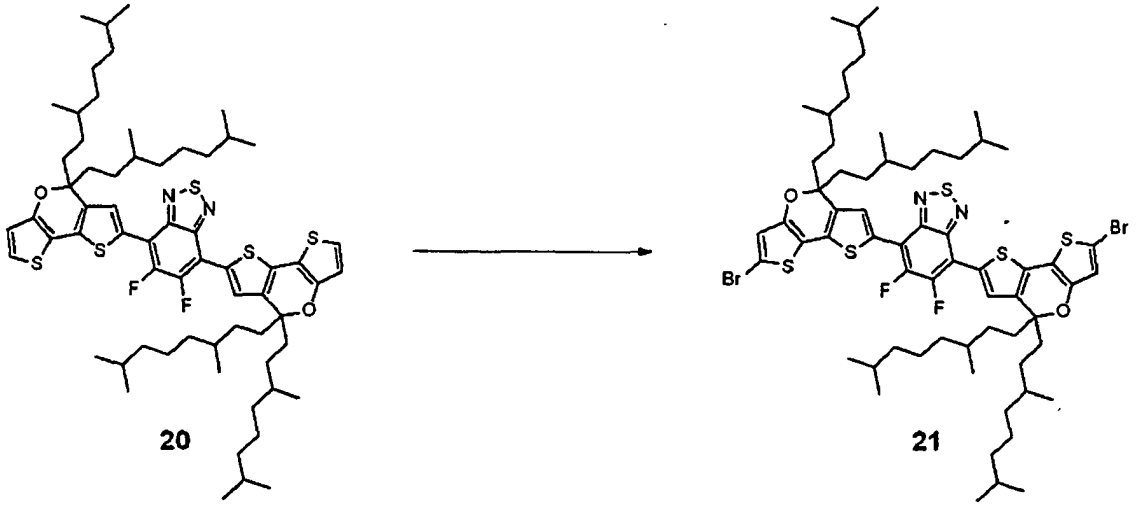
在四口燒瓶中加入 1.352g(2.442mmol)之化合物 19 及四氫呋喃 25mL，於室溫(25℃)進行氬氣通氣 30 分鐘。

之後在反應溶液中加入參(二苯亞甲基丙酮)鈀 21.6mg (0.024mmol)、[參(第三丁基)鏻]四氟硼酸酯 27.4mg (0.094mmol)及 2mol/L 之磷酸鉀水溶液 5.90g(11.79mmol)。反應溶液於 80℃一邊攪拌一邊以 20 分鐘滴下將 0.500g 之化合物 18(1.179mmol)溶解於 10mL 四氫呋喃之溶液。2 小時後藉由液體層析法確認原料消失。在反應溶液中加入水及己烷，萃取有機層，以展開溶劑使用己烷之管柱進行有機層之精製後，將經精製之有機層乾燥以除去溶劑，獲得 665mg 之化合物 20。

^{1}H-NMR($CDCl_3$, δ(ppm)) : 0.82(m, 36H), 1.08-1.47(m, 40H), 1.95(m, 8H), 6.71(d, 2H), 7.07(d, 2H), 7.92(d, 2H)

^{19}F-NMR($CDCl_3$, δ(ppm)) : -125(s, 2F)

實施例 9(化合物 21 之合成)

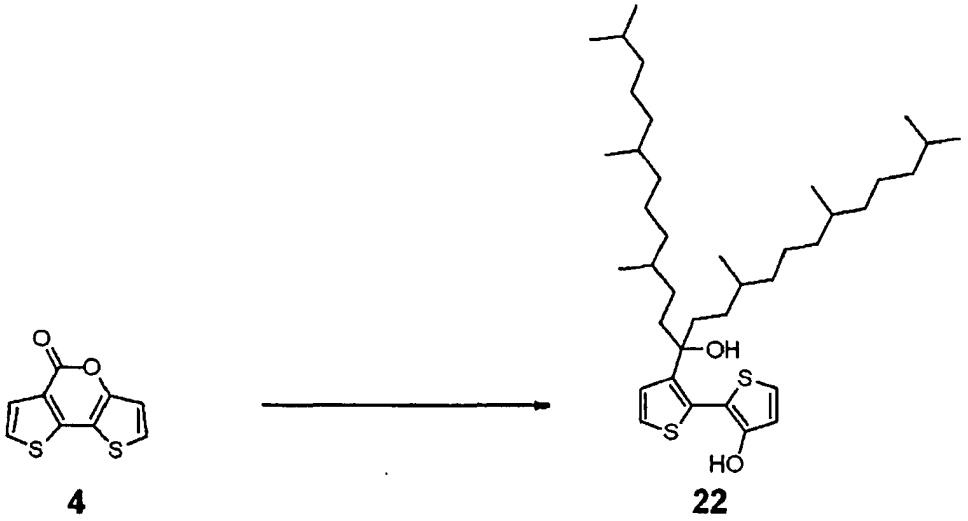


在四口燒瓶中加入657mg(0.588mmol)之化合物20、四氫呋喃(THF)10mL，於室溫(25℃)進行氬氣通氣30分鐘。將反應溶液冷卻至0℃後，加入NBS 230mg(1.30mmol)，昇溫至40℃。1小時後藉由液體層析法確認原料消失。隨後在反應溶液中加入硫代硫酸鈉水溶液，再加入己烷，萃取有機層。之後以展開溶劑使用己烷之管柱進行有機層之分離。將分離獲得之成分乾燥以除去溶劑，獲得685mg之化合物21。

^{1}H-NMR($CDCl_3$, δ(ppm)) : 0.82(m, 36H), 1.08-1.47(m, 40H), 1.95(m, 8H), 6.73(s, 2H), 7.90(s, 2H)

^{19}F-NMR($CDCl_3$, δ(ppm)) : -129(s, 2F)

參考例12(化合物22之合成)

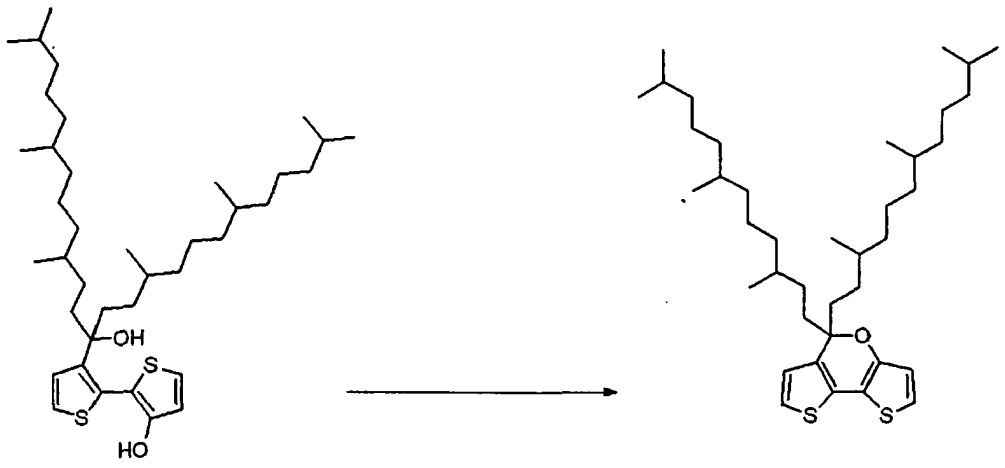


4 22

在四口燒瓶中加入鎂 3.50g(144.1mmol)、四氫呋喃 72mL、3,7,11-三甲基十二烷基溴化物 20.98g(72.03mmol)，調製 1mol/L 之格林納試劑(Grignard reagent)。在另一四口燒瓶中加入 5.00g(24.01mmol)之化合物 4、四氫呋喃 200mL，於室溫(25℃)進行氬氣通氣 30 分鐘。將反應溶液於-40℃冷卻後，加入所調製之格林納試劑，一邊攪拌一邊昇溫至 0℃。3 小時後藉由液體層析法確認原料消失。

在反應溶液中加入水及氯仿，萃取有機層，將獲得之氯仿溶液通過展開溶劑使用氯仿之管柱，獲得含有化合物 22 之混合油。

參考例 13(化合物 23 之合成)

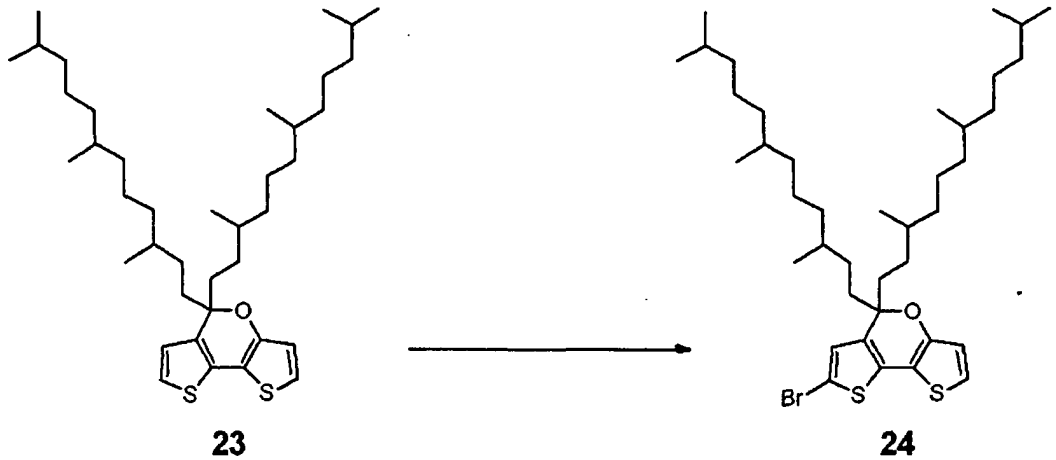


22　　23

在四口燒瓶中加入含有參考例 12 合成之化合物 22 之混合油全部量、甲苯 100mL，於室溫(25℃)進行氬氣通氣 30 分鐘。接著，在反應溶液中加入對甲苯磺酸 1 水合物 500mg 後，一邊於 120℃昇溫一邊攪拌，1 小時後藉由液體層析法確認原料消失。在反應溶液中加入水及乙酸乙酯，萃取有機層。將獲得之乙酸乙酯溶液通過展開溶劑使用己烷之管柱後除去溶劑，獲得 15.6g 之化合物 23。

^{1}H-NMR($CDCl_3$, δ(ppm)) : 0.80～0.88 (m, 24H), 0.97～1.62 (m, 34H), 1.87 (q, 4H), 6.67 (d, 1H), 6.69 (d, 1H), 6.96 (d, 1H), 7.03 (d, 1H)

參考例 14(化合物 24 之合成)



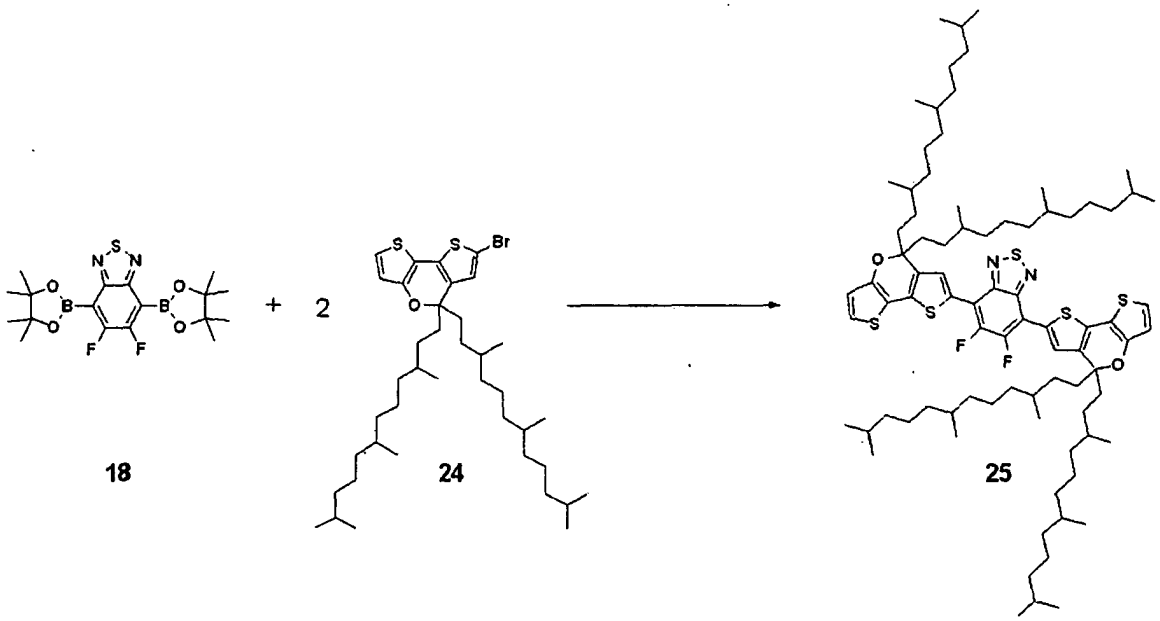
23　　24

在四口燒瓶中加入 7.995g(13.00mmol)之化合物 23、

四氫呋喃 160mL，於室溫(25℃)進行氬氣通氣 30 分鐘。將反應溶液於-30℃冷卻後，加入 N-溴丁二醯亞胺 1.85g (10.4mmol)，於-10℃攪拌 2 小時。藉由液體層析法確認 90%之原料消失，將反應停止。在反應溶液中加入水及二乙醚，萃取有機層，將二乙醚溶液通過展開溶劑使用己烷之管柱後除去溶劑，獲得 7.47g 之化合物 24。

^{1}H-NMR($CDCl_3$, δ(ppm)) : 0.82～0.88 (m, 24H), 0.95～1.60 (m, 34H), 1.82 (q, 4H), 6.64 (s, 1H), 6.65 (s, 1H), 6.98 (d, 1H)

實施例 10(化合物 25 之合成)



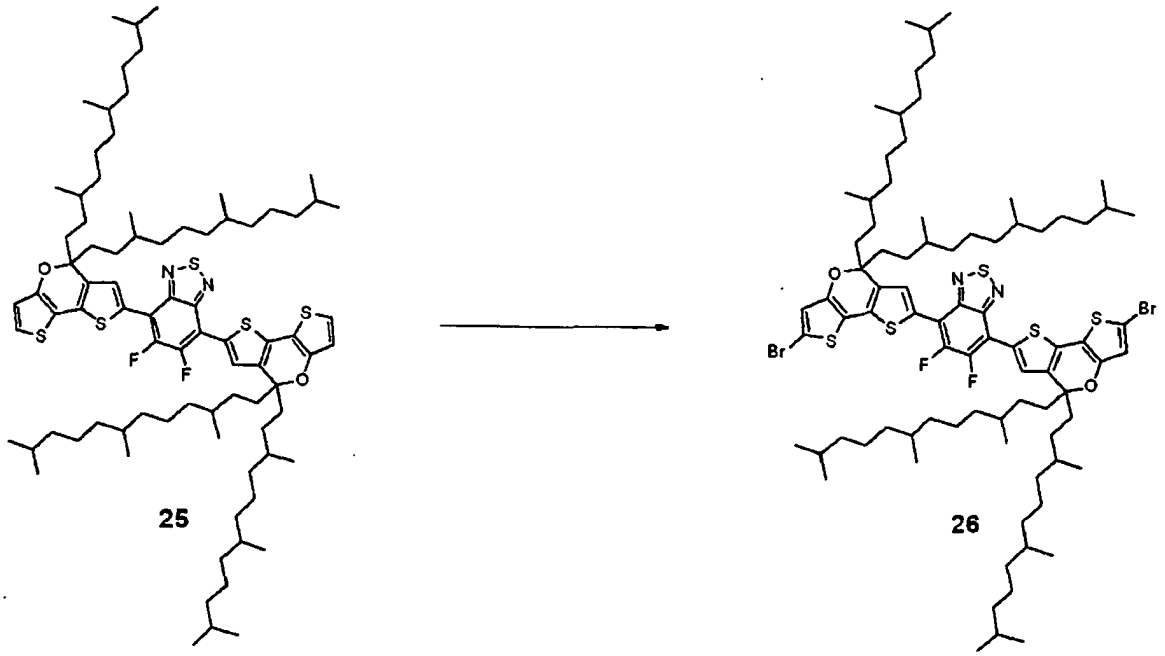
在四口燒瓶中加入 1.729g(2.491mmol)之化合物 24 及二氯甲烷 25mL，於室溫(25℃)進行氬氣通氣 30 分鐘後，在反應溶液中加入參(二苯亞甲基丙酮)鈀 21.6mg(0.024mmol)、[三(第三丁基)鏻]四氟硼酸酯 27.4mg(0.094mmol)及 2mol/L 之磷酸鉀水溶液 5.90g(11.79mmol)。反應溶液於 45℃一邊攪拌一邊以 20 分鐘滴下將 0.500g 之化合物 18

(1.179mmol)溶解於 20mL 二氯甲烷之溶液。2 小時後藉由液體層析法確認原料消失。在反應溶液中加入水及己烷，萃取有機層，將獲得之己烷溶液通過展開溶劑使用己烷之管柱後除去溶劑，獲得 1.21g 之化合物 25。

^{1}H-NMR($CDCl_3$, δ(ppm)) : 0.70-0.95(m, 48H), 0.96-1.60(m, 68H), 1.97(m, 8H), 6.72(d, 2H), 7.08(d, 2H), 7.93(d, 2H)

^{19}F-NMR($CDCl_3$, δ(ppm)) : -125(s, 2F)

實施例 11(化合物 26 之合成)

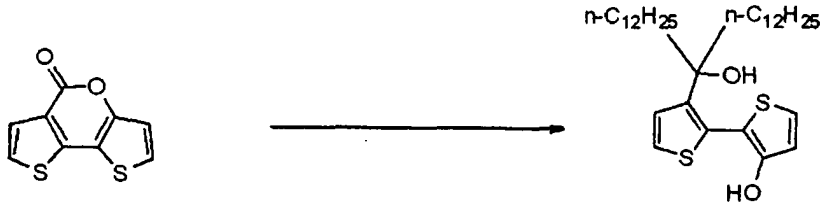


在四口燒瓶中加入 1.214g(0.868mmol)之化合物 25、四氫呋喃(THF)40mL，於室溫(25℃)進行氬氣沸騰 30 分鐘。將反應溶液冷卻至 0℃後，加入 NBS340mg(1.91mmol)，昇溫至 40℃。1 小時後藉由液體層析法確認原料消失。之後，在反應溶液中加入硫代硫酸鈉水溶液，復加入已烷，萃取有機層，將已烷溶液通過展開溶劑使用已烷之管柱，除去溶劑，獲得 1.23g 之化合物 26。

^{1}H-NMR($CDCl_3$, δ(ppm)) : 0.65-0.96(m, 48H), 0.98-1.62(m, 68H), 1.95(m, 8H), 6.73(s, 2H), 7.90(s, 2H)

^{19}F-NMR($CDCl_3$, δ(ppm)) : -129(s, 2F)

參考例 15(化合物 27 之合成)

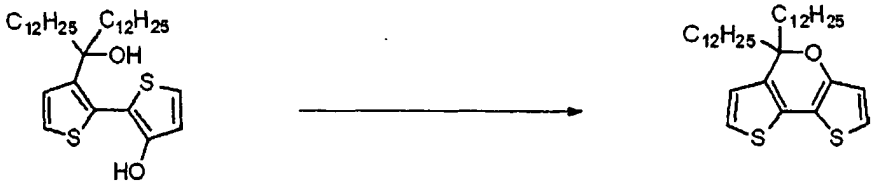


4 27

在四口燒瓶中加入 10.00g(48.02mmol)之化合物 4、四氫呋喃 400mL，於室溫(25℃)進行氬氣通氣 30 分鐘。將反應溶液於-40℃冷卻後，加入含有十二烷基溴化鎂 1.0mol/L 之二乙醚溶液 144mL，一邊攪拌一邊昇溫至 0℃。3 小時後藉由液體層析法確認原料消失。

在反應溶液中加入水及氯仿，萃取有機層，將氯仿溶液通過展開溶劑使用己烷之管柱，除去溶劑，獲得含有化合物 27 之混合油。

參考例 16(化合物 28 之合成)



27 28

在四口燒瓶中加入含有參考例 15 所合成之化合物 27 之混合油全部量、甲苯 200mL，於室溫(25℃)進行氬氣通氣 30 分鐘。接著，在反應溶液中加入對甲苯磺酸 1 水合物

1000mg後，於120℃一邊昇溫一邊攪拌，1小時後藉由液體層析法確認原料消失。在反應溶液中加入水及乙酸乙酯，萃取有機層。將乙酸乙酯溶液通過展開溶劑使用己烷之管柱後除去溶劑，獲得21.1g之化合物28。

^{1}H-NMR($CDCl_3$, δ(ppm)) : 0.83(t, 6H), 1.21(m, 36H), 1.43(m, 4H), 1.96(t, 4H), 6.67 (d, 1H), 6.69 (d, 1H), 6.96 (d, 1H), 7.03 (d, 1H)

參考例17(化合物29之合成)

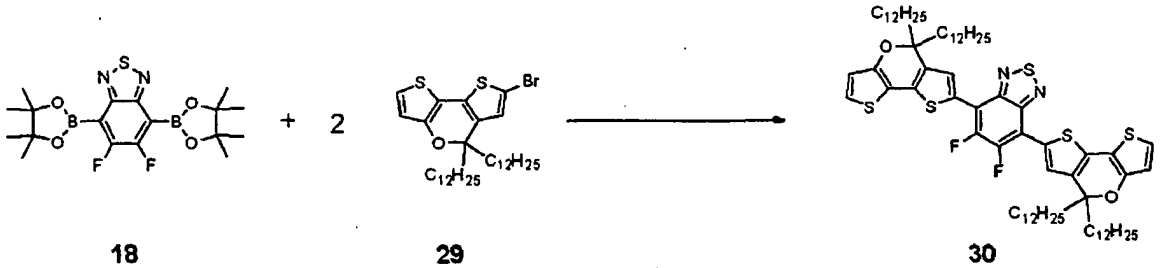


28　　29

在四口燒瓶中加入21.1g(39.8mmol)之化合物28、四氫呋喃420mL，於室溫(25℃)進行氬氣通氣30分鐘。將反應溶液於-30℃冷卻後，加入N-溴丁二醯亞胺6.38g (35.8mmol)，於-10℃攪拌2小時。經由液體層析法確認90%之原料消失，將反應停止。在反應溶液中加入水及二乙醚，萃取有機層，將二乙醚溶液通過使用己烷之管柱後除去溶劑，獲得23.0g之化合物29。

^{1}H-NMR($CDCl_3$, δ(ppm)) : 0.83(t, 6H), 1.21(m, 36H), 1.43(m, 4H), 1.96(t, 4H), 6.65(d, 1H), 6.66(s, 1H), 6.98(s, 1H)

實施例12(化合物30之合成)



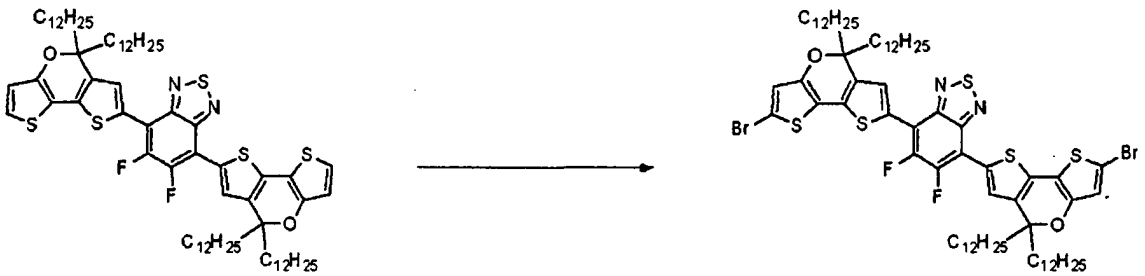
18　　29　　30

在四口燒瓶中加入3.388g(5.556mmol)之化合物29及二氯甲烷50mL，於室溫(25℃)進行氬氣通氣30分鐘。隨後，在反應溶液中加入參(二苯亞甲基丙酮)鈀86.4mg(0.094mmol)、[三(第三丁基)鏻]四氟硼酸酯109.5mg(0.377mmol)及2mol/L之磷酸鉀水溶液11.79g(23.58mmol)。反應溶液於45℃一邊攪拌一邊以20分鐘滴下將1.000g之化合物18(2.358mmol)溶解於50mL二氯甲烷之溶液。2小時後藉由液體層析法確認原料消失。在反應溶液中加入水及己烷，萃取有機層，將己烷溶液通過展開溶劑使用己烷之管柱後除去溶劑，獲得1.88g之化合物30。

^{1}H-NMR($CDCl_3$, δ(ppm)) : 0.86(t, 12H), 0.95-1.50(m, 80H), 1.97(m, 8H), 6.71(d, 2H), 7.07(d, 2H), 7.92(d, 2H)

^{19}F-NMR($CDCl_3$, δ(ppm)) : -125(s, 2F)

實施例13(化合物31之合成)



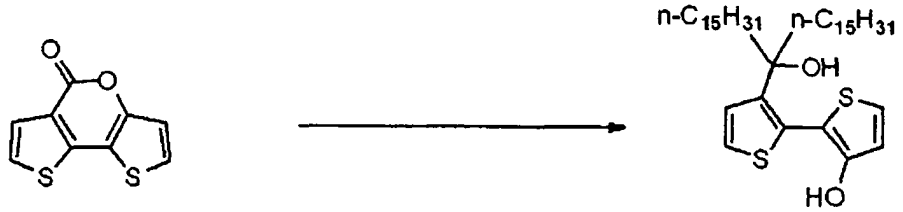
30　　31

在四口燒瓶中加入1.884g(1.532mmol)之化合物30、四氫呋喃(THF)60mL，於室溫(25℃)進行氬氣通氣30分鐘。將反應溶液冷卻至0℃後，加入NBS600mg(3.37mmol)，昇溫至40℃。1小時後藉由液體層析法確認原料消失。之後，在反應溶液中加入硫代硫酸鈉水溶液，復加入已烷，萃取有機層。隨後，將已烷溶液通過展開溶劑使用已烷之管柱後除去溶劑，獲得1.88g之化合物31。

^{1}H-NMR($CDCl_3$, δ(ppm)) : 0.86(t, 12H), 1.18-1.50(m, 80H), 1.95(m, 8H), 6.72(s, 2H), 7.90(s, 2H)

^{19}F-NMR($CDCl_3$, δ(ppm)) : -129(s, 2F)

參考例18(化合物32之合成)

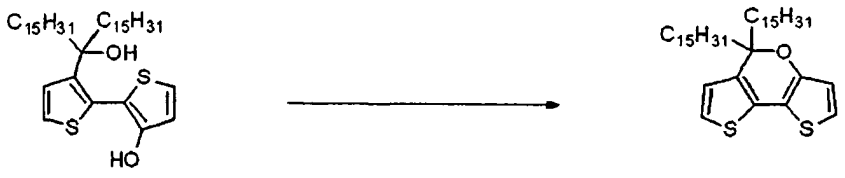


4　　32

在4口燒瓶中放入6.00g(28.81mmol)之化合物4、四氫呋喃240mL，於室溫(25℃)進行氬氣通氣30分鐘。將反應溶液於-40℃冷卻後，加入含有十五烷基溴化鎂0.5mol/L之四氫呋喃溶液173mL，一邊攪拌一邊昇溫至0℃。3小時後藉由液體層析法確認原料消失。

在反應溶液中加入水及氯仿，萃取有機層，將氯仿溶液通過展開溶劑使用氯仿之管柱後，除去溶劑而獲得含有化合物32之混合油。

參考例19(化合物33之合成)

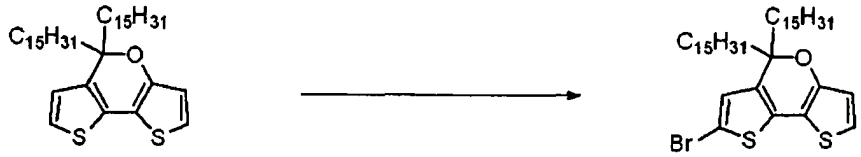


32 33

在四口燒瓶中加入含有參考例 18 所合成之化合物 32 之混合油全部量、甲苯 120mL，於室溫(25℃)進行氬氣通氣 30 分鐘。接著，在反應溶液中加入對甲苯磺酸 1 水合物 600mg 後，於 120℃昇溫並攪拌，1 小時後藉由液體層析法確認原料消失。在反應溶液中加入水及乙酸乙酯，萃取有機層。將乙酸乙酯溶液通過展開溶劑使用己烷之管柱後除去溶劑，獲得 18.4g 之化合物 33。

^{1}H-NMR($CDCl_3$, δ(ppm)) : 0.82(t, 6H), 1.21(m, 48H), 1.43(m, 4H), 1.96(t, 4H), 6.67 (d, 1H), 6.69 (d, 1H), 6.96 (d, 1H), 7.03 (d, 1H)

參考例 20(化合物 34 之合成)

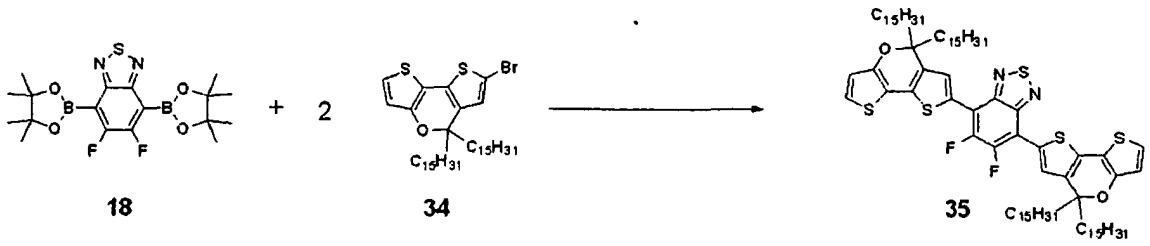


33 34

在四口燒瓶中加入 23.2g(37.8mmol)之化合物 33、四氫呋喃 340mL，於室溫(25℃)進行氬氣通氣 30 分鐘。將反應溶液於-30℃冷卻後，加入 N-溴丁二醯亞胺 6.05g (34.0mmol)，於-10℃攪拌 2 小時。藉由液體層析法確認 90%之原料消失，將反應停止。在反應溶液中加入水及二乙醚，萃取有機層，將二乙醚溶液通過展開溶劑使用己烷之管柱。除去溶劑，獲得 23.3g 之化合物 34。

^{1}H-NMR($CDCl_3$, δ(ppm)) : 0.83(t, 6H), 1.23(m, 48H), 1.44(m, 4H), 1.98(t, 4H), 6.65(d, 1H), 6.66(s, 1H), 6.98(s, 1H)

實施例 14(化合物 35 之合成)



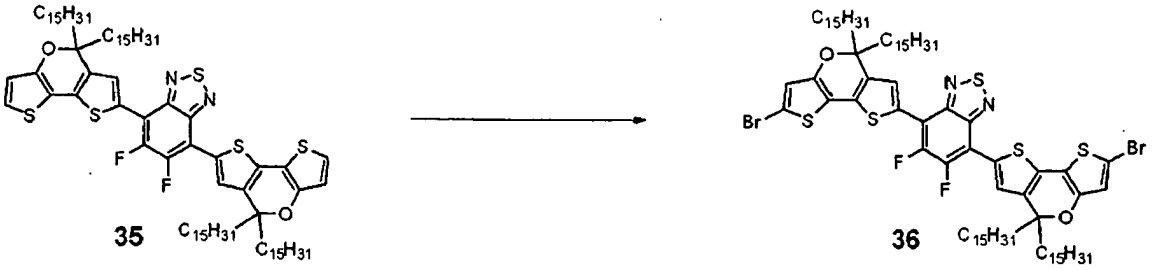
18 34 35

在四口燒瓶中加入 1.695g(2.442mmol)之化合物 34 及二氯甲烷 50mL，於室溫(25℃)進行氬氣通氣 30 分鐘。隨後，在反應溶液中加入參(二苯亞甲基丙酮)鈀 21.6mg (0.024mmol)、[三(第三丁基)鏻]四氟硼酸酯 27.4mg (0.094mmol)及 2mol/L 之磷酸鉀水溶液 5.90g(11.79mmol)。反應溶液於 45℃一邊攪拌一邊以 20 分鐘滴下將 0.500g 之化合物 18(1.179mmol)溶解於 10mL 二氯甲烷之溶液。2 小時後藉由液體層析法確認原料消失。在反應溶液中加入水及己烷，萃取有機層，將己烷溶液通過展開溶劑使用己烷之管柱後除去溶劑，獲得 1.00g 之化合物 35。

^{1}H-NMR($CDCl_3$, δ(ppm)) : 0.87(t, 12H), 0.90-1.46(m, 104H), 1.97(m, 8H), 6.71(d, 2H), 7.07(d, 2H), 7.93(s, 2H)

^{19}F-NMR($CDCl_3$, δ(ppm)) : -125(s, 2F)

實施例 15(化合物 36 之合成)



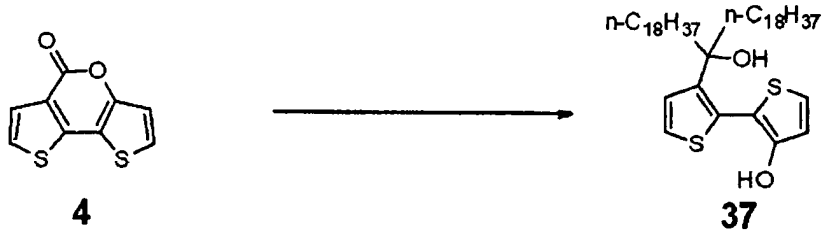
35 36

在四口燒瓶中加入 1.001g(0.716mmol)之化合物 35、四氫呋喃(THF)30mL，於室溫(25℃)進行氬氣通氣 30 分鐘。將反應溶液冷卻至 0℃後，加入 NBS280mg(1.573mmol)，昇溫至 40℃。1 小時後藉由液體層析法確認原料消失。之後，在反應溶液中加入硫代硫酸鈉水溶液，復加入已烷，萃取有機層。之後，將已烷溶液通過展開溶劑使用已烷之管柱，除去溶劑，獲得 1.04g 之化合物 36。

^{1}H-NMR($CDCl_3$, δ(ppm)) : 0.87(t, 12H), 0.95-1.50(m, 104H), 1.95(m, 8H), 6.72(s, 2H), 7.90(s, 2H)

^{19}F-NMR($CDCl_3$, δ(ppm)) : -129(s, 2F)

參考例 21(化合物 37 之合成)



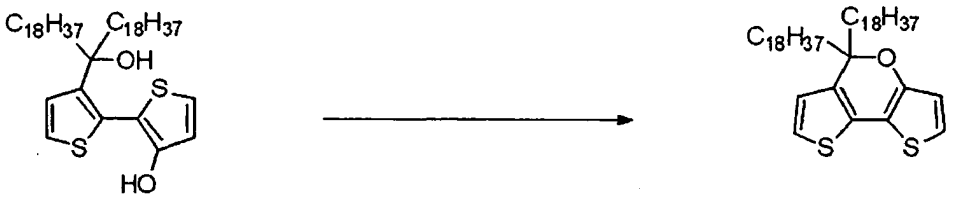
4 37

在四口燒瓶中加入鎂 3.50g(144.1mmol)、四氫呋喃 72mL、十八烷基溴化物 24.01g(72.03mmol)，調製 1mol/L 之格林納試劑。在另一個四口燒瓶中加入 5.00g (24.01mmol)之化合物 4、四氫呋喃 200mL，於室溫(25℃)進行氬氣通氣 30 分鐘。將反應溶液於-40℃冷卻後，加入

所調製之格林納試劑，一邊攪拌一邊昇溫至 0℃。3 小時後藉由液體層析法確認原料消失。

在反應溶液中加入水及氯仿，萃取有機層，將氯仿溶液通過展開溶劑使用氯仿之管柱後除去溶劑，獲得含有化合物 37 之混合油。

參考例 22(化合物 38 之合成)



37 38

在四口燒瓶中加入含有參考例 21 所合成之化合物 37 之混合油全部量、甲苯 200mL，於室溫(25℃)進行氬氣通氣 30 分鐘。接著，在反應溶液中加入對甲苯磺酸 1 水合物 1000mg 後， 於 120℃昇溫並攪拌，1 小時後藉由液體層析法確認原料消失。在反應溶液中加入水及乙酸乙酯，萃取有機層。將乙酸乙酯溶液通過展開溶劑使用己烷之管柱後除去溶劑，獲得 23.1g 之化合物 38。

^{1}H-NMR($CDCl_3$, δ(ppm)) : 0.81(t, 6H), 1.21(m, 60H), 1.43(m, 4H), 1.96(t, 4H), 6.67 (d, 1H), 6.69 (d, 1H), 6.96 (d, 1H), 7.03 (d, 1H)

參考例 23(化合物 39 之合成)

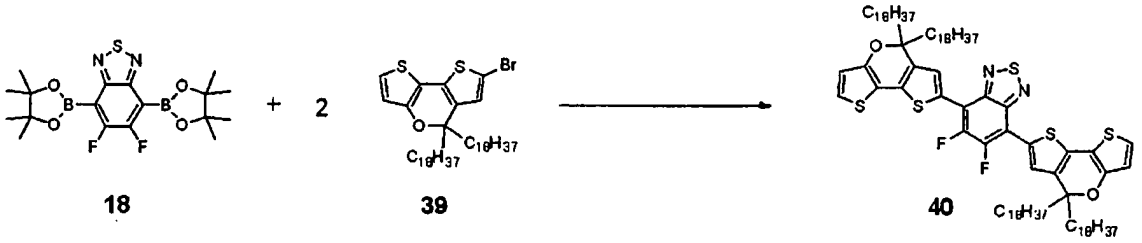


38 39

在四口燒瓶中加入1.500g(2.145mmol)之化合物38、四氫呋喃150mL，於室溫(25℃)進行氬氣通氣30分鐘。將反應溶液於-30℃冷卻後，加入N-溴丁二醯亞胺343.3mg(1.931mmol)，於-10℃攪拌2小時。藉由液體層析法確認90%之原料消失，將反應停止。在反應溶液中加入水及二乙醚，萃取有機層，將二乙醚溶液通過展開溶劑使用己烷之管柱。除去溶劑，獲得1.657g之化合物39。

^{1}H-NMR($CDCl_3$, δ(ppm)) : 0.83(t, 6H), 1.21(m, 60H), 1.43(m, 4H), 1.97(t, 4H), 6.65(d, 1H), 6.66(s, 1H), 6.97(s, 1H)

實施例16(化合物40之合成)

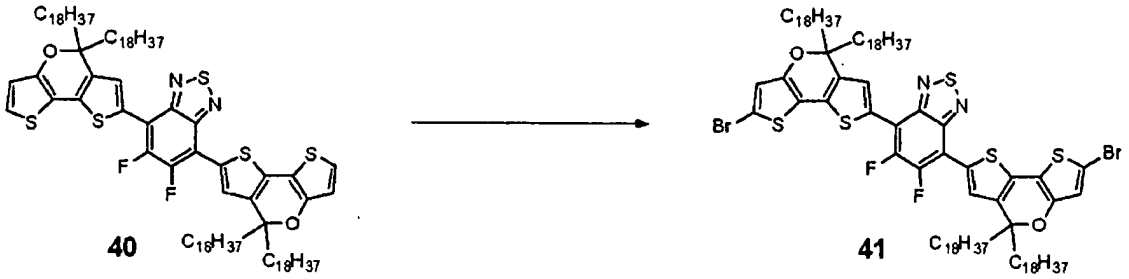


在四口燒瓶中加入1.657g(2.129mmol)之化合物39及二氯甲烷22mL，於室溫(25℃)進行氬氣通氣30分鐘。隨後，在反應溶液中加入參(二苯亞甲基丙酮)鈀38.8mg(0.042mmol)、[三(第三丁基)鏻]四氟硼酸酯49.2mg(0.170mmol)及2mol/L之磷酸鉀水溶液5.30g(10.60mmol)。反應溶液於45℃一邊攪拌一邊以20分鐘滴下將0.450g之化合物18(1.061mmol)溶解於20mL二氯甲烷之溶液。2小時後藉由液體層析法確認原料消失。在反應溶液中加入水及己烷，萃取有機層，將己烷溶液通過展開溶劑使用己烷之管柱後除去溶劑，獲得1.657g之化合物40。

^{1}H-NMR($CDCl_3$, δ(ppm)) : 0.88(t, 12H), 0.95-1.53(m, 128H), 1.97(m, 8H), 6.71(d, 2H), 7.08(d, 2H), 7.93(d, 2H)

^{19}F-NMR($CDCl_3$, δ(ppm)) : -125(s, 2F)

實施例 17(化合物 41 之合成)

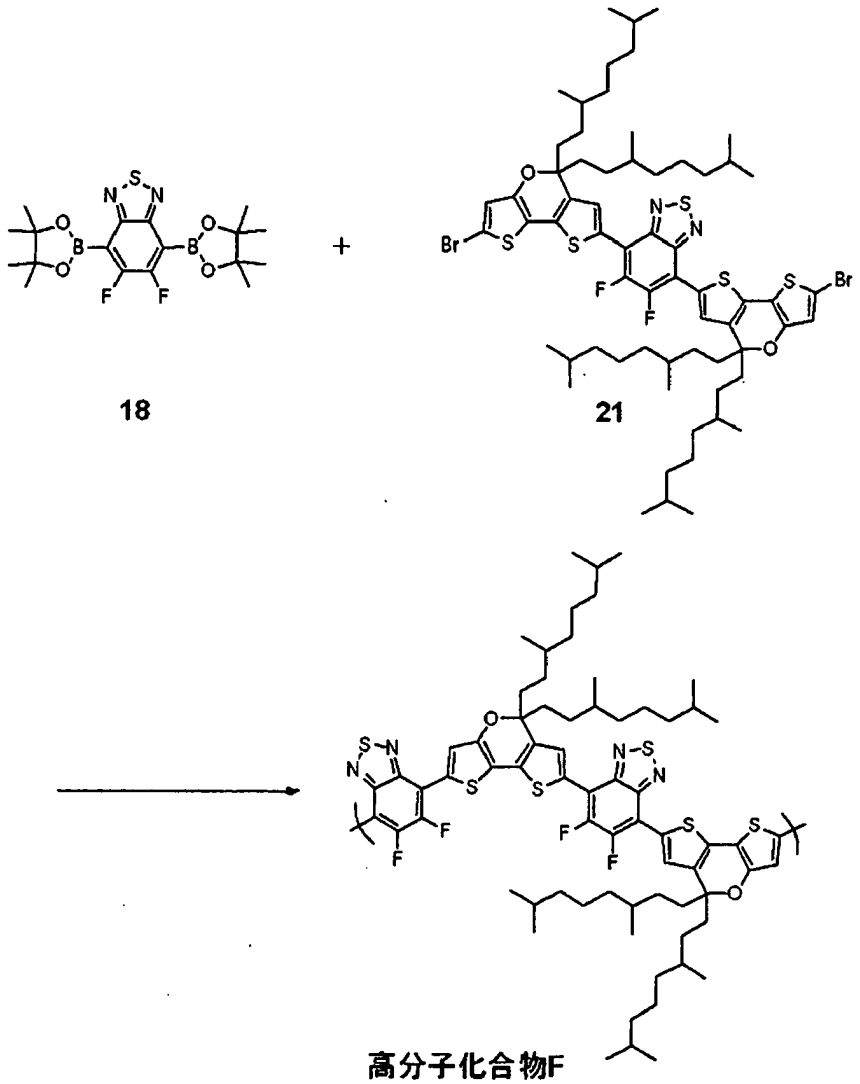


在四口燒瓶中加入 1.166g(0.744mmol)之化合物 40、四氫呋喃(THF)120mL，於室溫(25℃)進行氬氣通氣 30 分鐘。將反應溶液冷卻至 0℃後，加入 NBS291mg(1.64mmol)，昇溫至 40℃。1 小時後藉由液體層析法確認原料消失。之後，在反應溶液中加入硫代硫酸鈉水溶液，復加入已烷，萃取有機層。之後，將已烷溶液通過展開溶劑使用已烷之管柱，除去溶劑，獲得 1.18g 之化合物 41。

^{1}H-NMR($CDCl_3$, δ(ppm)) : 0.87(t, 12H), 0.95-1.50(m, 128H), 1.95(m, 8H), 6.72(s, 2H), 7.90(s, 2H)

^{19}F-NMR($CDCl_3$, δ(ppm)) : -129(s, 2F)

實施例 18(高分子化合物 F 之合成)



18

21

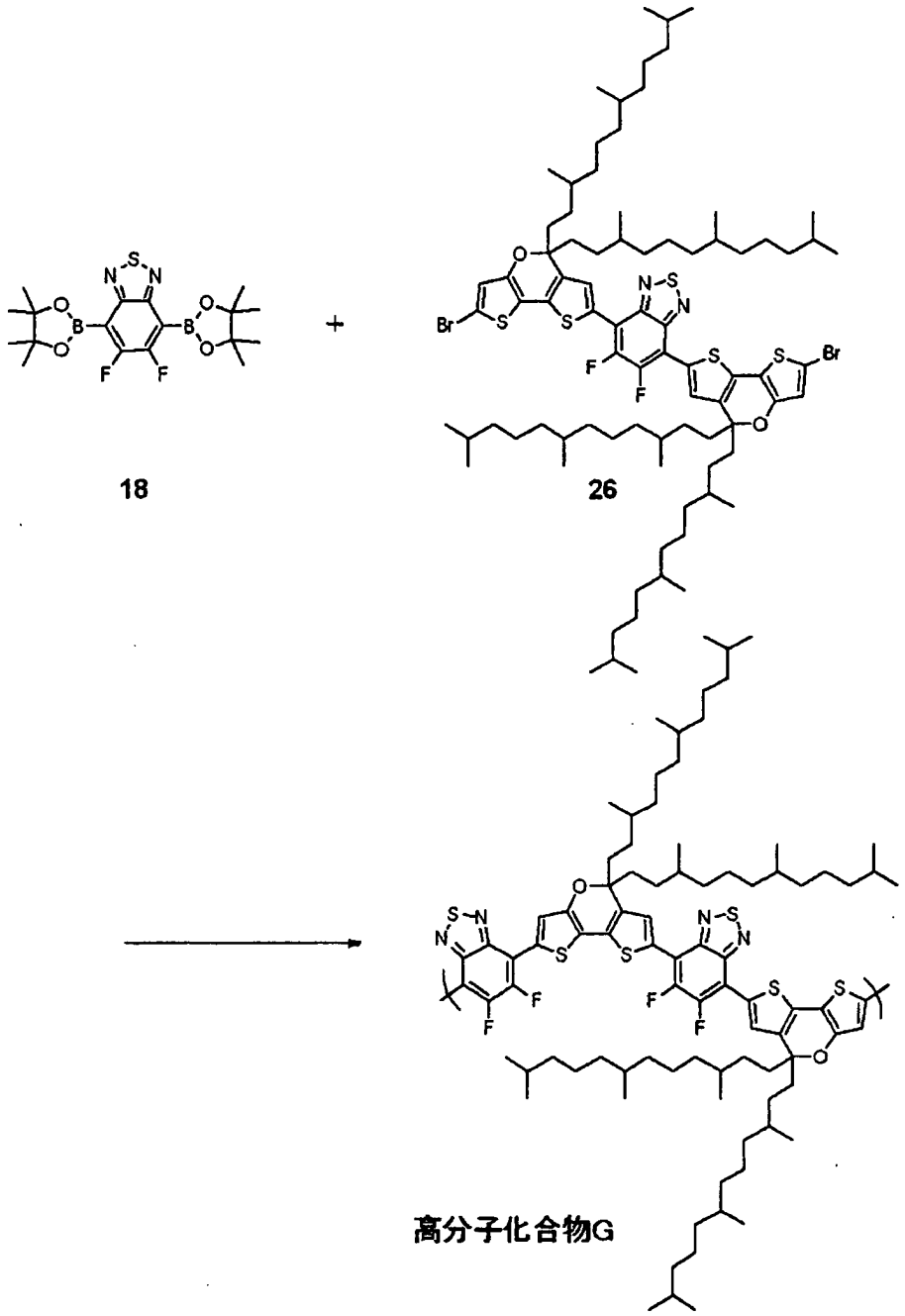
高分子化合物F

在四口燒瓶中加入 191.3mg(0.150mmol)之化合物 21 及二氯甲烷 24mL，於室溫(25℃)進行氬氣通氣 30 分鐘。隨後，在反應溶液中加入參(二苯亞甲基丙酮)鈀 2.75mg (0.003mmol)、[三(第三丁基)鏻]四氟硼酸酯 3.48mg (0.012mmol)、2mol/L 之磷酸鉀水溶液 0.8g(1.6mmol)。將反應溶液在油浴之溫度為 40℃之條件下，一邊攪拌一邊以 10 分鐘滴下將 63.6mg之化合物 18(0.150mmol)溶解於二氯甲烷 6mL 之溶液，攪拌 30 分鐘。隨後，在反應溶液中加入苯基硼酸 15.0mg(0.123mmol)，再攪拌 1 小時後將反應停止。並且，反應在氬氣環境下進行。隨後，在反應溶液中

加入二乙基二硫胺甲酸鈉 1g 及純水 10mL，一邊回流 3 小時一邊攪拌。除去反應液中之水層後，有機層用水 50mL 洗淨 2 次，用 3 重量(wt)%之乙酸水溶液 50mL 洗淨 2 次，再用水 50mL 洗淨 2 次，注入甲醇中，析出聚合物。將聚合物過濾後乾燥，將獲得之聚合物溶解於甲苯。甲苯溶液通過氧化鋁/矽膠管柱，將獲得之溶液注入甲醇中，析出聚合物。將聚合物過濾後乾燥，獲得高分子化合物 F 50mg。

以GPC測定之高分子化合物F之分子量(換算成聚苯乙烯)，重量平均分子量(Mw)為 25,000，數平均分子量(Mn)為 10,000。高分子化合物 F 之吸收端波長為 940nm。

實施例 19(高分子化合物 G 之合成)



18

26

高分子化合物G

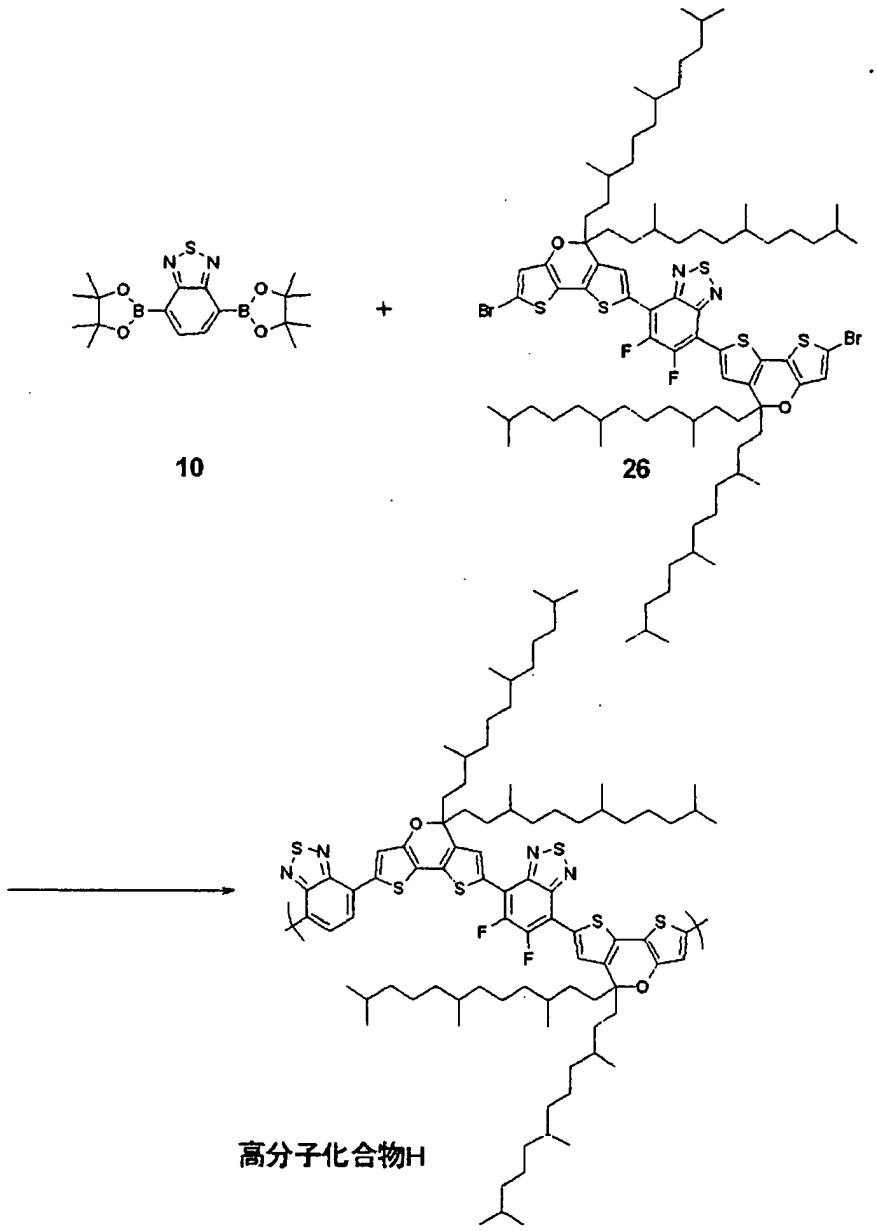
在四口燒瓶中加入 440.0mg(0.280mmol)之化合物 26 及二氯甲烷 50mL，於室溫(25℃)進行氬氣通氣 30 分鐘後，在反應溶液中加入參(二苯亞甲基丙酮)鈀 5.49mg (0.006mmol)、[三(第三丁基)鏻]四氟硼酸酯 6.96mg (0.024mmol)、2mol/L 之磷酸鉀水溶液 1.5g(3.0mmol)。將反應溶液在油浴之溫度為 40℃之條件下，一邊攪拌一邊以

10分鐘滴下將120.0mg之化合物18(0.280mmol)溶解於12mL二氯甲烷之溶液，攪拌30分鐘。隨後，在反應溶液中加入苯基硼酸150mg(1.23mmol)，再攪拌1小時後將反應停止。並且，反應在氬氣環境下進行。

之後，在反應溶液中加入二乙基二硫胺甲酸鈉10g及純水100mL，一邊回流3小時一邊攪拌。除去反應液中之水層後，將有機層用水500mL洗淨2次，用3重量(wt)%之乙酸水溶液200mL洗淨2次，再用水200mL洗淨2次，注入甲醇中，析出聚合物。將聚合物過濾後乾燥，將獲得之聚合物溶解於甲苯。甲苯溶液通過氧化鋁/矽膠管柱，將獲得之溶液注入甲醇中，析出聚合物。將聚合物過濾後乾燥，獲得高分子化合物G 150mg。

以GPC測定之高分子化合物G之分子量(換算成聚苯乙烯)，重量平均分子量(Mw)為8,500，數平均分子量(Mn)為4,000。高分子化合物G之吸收端波長為940nm。

實施例20(高分子化合物H之合成)



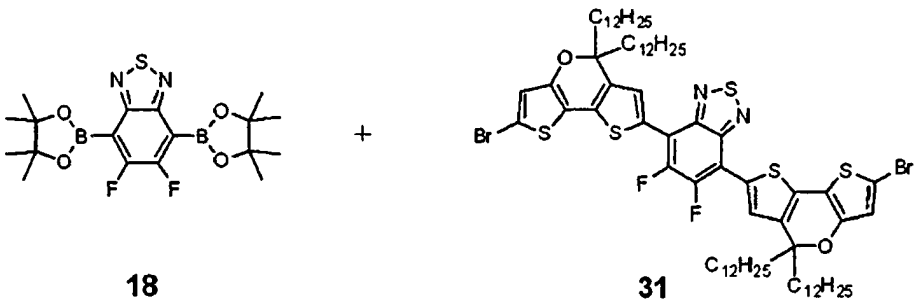
在四口燒瓶中加入50.5mg(0.032mmol)之化合物26及四氫呋喃10mL，於室溫(25℃)進行氬氣通氣30分鐘。隨後，在反應溶液中加入參(二苯亞甲基丙酮)鈀5.49mg(0.006mmol)、[三(第三丁基)鏻]四氟硼酸酯6.96mg(0.024mmol)、2mol/L之磷酸鉀水溶液1.5g(3.0mmol)。將反應溶液在油浴之溫度為40℃之條件下，一邊攪拌一邊以10分鐘滴下將12.4mg之化合物10(0.032mmol)溶解於5mL四氫呋喃之溶液，攪拌30分鐘。在反應溶液中加入苯基硼

酸 30.0mg(0.246mmol)，再攪拌 1 小時後將反應停止。並且，反應在氬氣環境下進行。

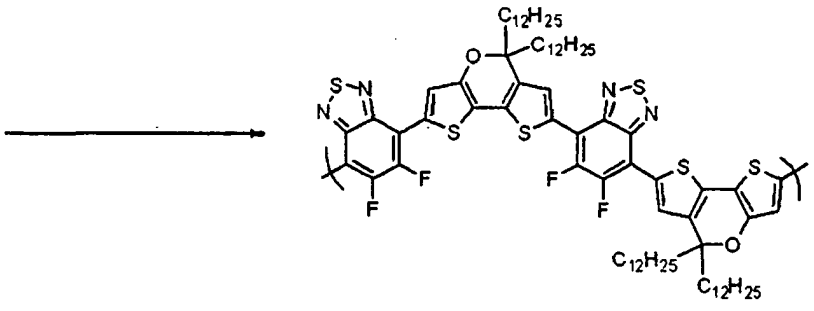
之後，在反應溶液中加入二乙基二硫胺甲酸鈉 1.5g 及純水 13.5mL，一邊回流 3 小時一邊攪拌。除去反應液中之水層後，將有機層用水 15mL 洗淨 2 次，用 3 重量(wt)%之乙酸水溶液 15mL 洗淨 2 次，再用水 15mL 洗淨 2 次，注入甲醇中，析出聚合物。將聚合物過濾後乾燥，將獲得之聚合物溶解於甲苯。甲苯溶液通過氧化鋁/矽膠管柱，將獲得之溶液注入甲醇中，析出聚合物。將聚合物過濾後乾燥，獲得高分子化合物 H 24mg。

以GPC測定之高分子化合物H之分子量(換算成聚苯乙烯)，重量平均分子量(Mw)為 25,000，數平均分子量(Mn)為 10,000。高分子化合物 H 之吸收端波長為 940nm。

實施例 21(高分子化合物 I 之合成)



18　　31



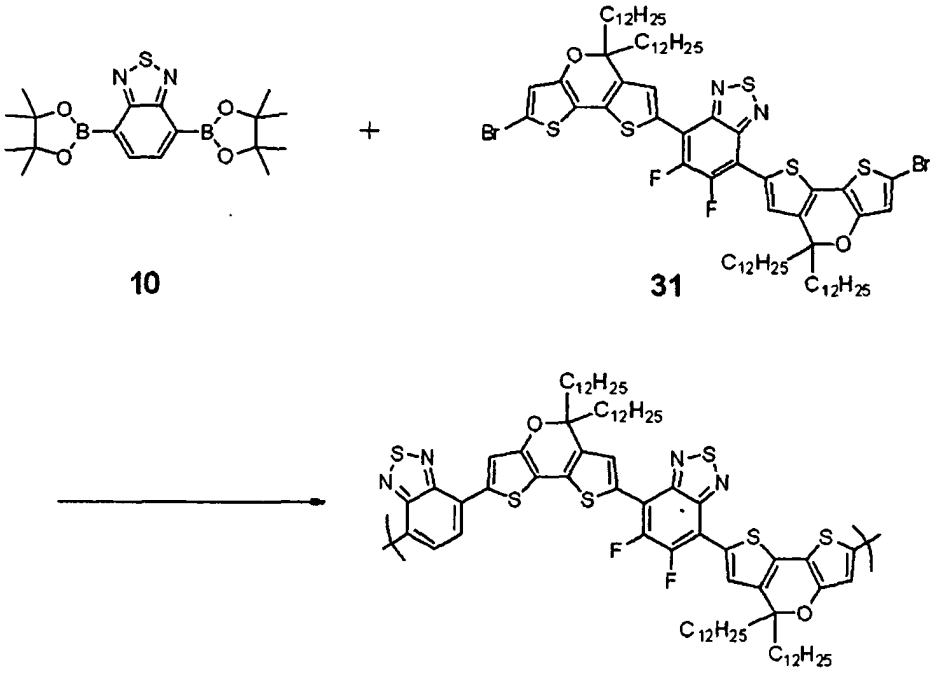
高分子化合物I

在四口燒瓶中加入 416.3mg(0.300mmol)之化合物 31 及二氯甲烷 10mL，於室溫(25℃)進行氬氣通氣 30 分鐘。隨後，在反應溶液中加入參(二苯亞甲基丙酮)鈀 10.99mg (0.012mmol)、[三(第三丁基)鏻]四氟硼酸酯 13.93mg (0.048mmol)、2mol/L 之磷酸鉀水溶液 1.5g(3.0mmol)。將反應溶液在油浴之溫度為 40℃之條件下，一邊攪拌一邊以 10 分鐘滴下將 127.2mg 之化合物 18(0.300mmol)溶解於 10mL 二氯甲烷之溶液，攪拌 30 分鐘。之後，在反應溶液中加入苯基硼酸 30.0mg(0.246mmol)，再攪拌 1 小時後將反應停止。並且，反應在氬氣環境下進行。

之後，在反應溶液中加入二乙基二硫胺甲酸鈉 2.5g 及純水 22.5mL，一邊回流 3 小時一邊攪拌。除去反應液中之水層後，將有機層用水 30mL 洗淨 2 次，用 3 重量(wt)%之乙酸水溶液 30mL 洗淨 2 次，再用水 30mL 洗淨 2 次，注入甲醇中，析出聚合物。將聚合物過濾後乾燥，將獲得之聚合物溶解於甲苯。甲苯溶液通過氧化鋁/矽膠管柱，將獲得之溶液注入甲醇中，析出聚合物。將聚合物過濾後乾燥，獲得 156mg 之高分子化合物 I。

以 GPC 測定之高分子化合物 I 之分子量(換算成聚苯乙烯)，重量平均分子量(Mw)為 76,000，數平均分子量(Mn)為 31,000。高分子化合物 I 之吸收端波長為 940nm。

實施例 22(高分子化合物 J 之合成)



10　　31

高分子化合物J

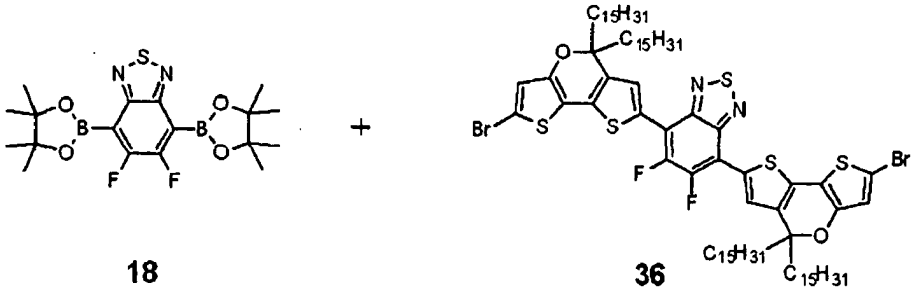
在四口燒瓶中加入 277.5mg(0.200mmol)之化合物 31 及四氫呋喃 40mL，於室溫(25℃)進行氬氣通氣 30 分鐘後，在反應溶液中加入參(二苯亞甲基丙酮)鈀 3.66mg (0.004mmol)、[三(第三丁基)鏻]四氟硼酸酯 4.64mg (0.016mmol)、2mol/L 之磷酸鉀水溶液 1.0g(2.0mmol)。將反應溶液在油浴之溫度為 40℃之條件下，一邊攪拌一邊以 10 分鐘滴下將 77.6mg 之化合物 10(0.200mmol)溶解於 10mL 四氫呋喃之溶液，攪拌 30 分鐘。之後，在反應溶液中加入苯基硼酸 20.0mg(0.164mmol)，再攪拌 1 小時後將反應停止。並且，反應在氬氣環境下進行。

之後，在反應溶液中加入二乙基二硫胺甲酸鈉 1.0g 及純水 9.0mL，一邊回流 3 小時一邊攪拌。除去反應液中之水層後，將有機層用水 10mL 洗淨 2 次，用 3 重量(wt)%之乙酸水溶液 10mL 洗淨 2 次，再用水 10mL 洗淨 2 次，

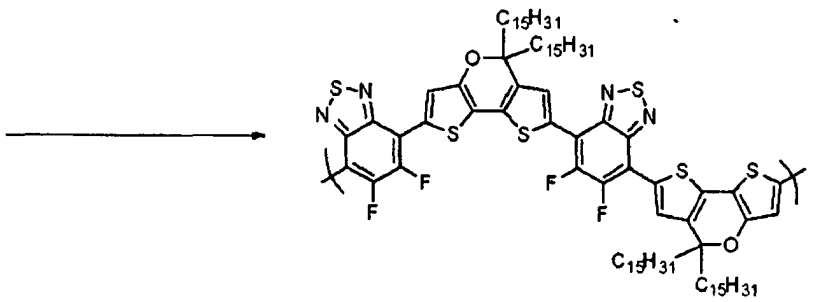
注入甲醇中，析出聚合物。將聚合物過濾後乾燥，將獲得之聚合物溶解於甲苯。甲苯溶液通過氧化鋁/矽膠管柱，將獲得之溶液注入甲醇中，析出聚合物。將聚合物過濾後乾燥，獲得高分子化合物 J 44mg。

以GPC測定之高分子化合物J之分子量(換算成聚苯乙烯)，重量平均分子量(Mw)為 35,000，數平均分子量(Mn)為 15,000。高分子化合物 J 之吸收端波長為 950nm。

實施例 23(高分子化合物 K 之合成)



18　　36



高分子化合物K

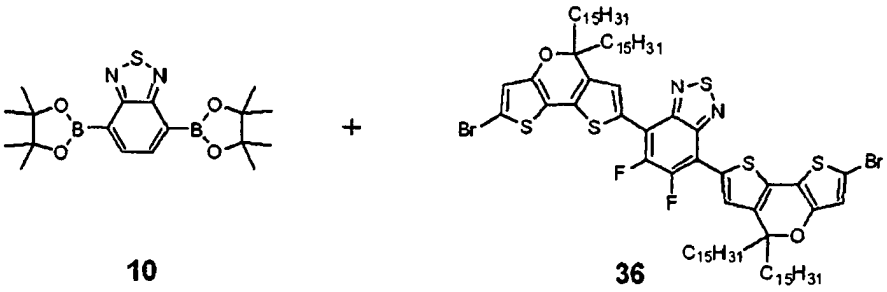
在四口燒瓶中加入 311.2mg(0.200mmol)之化合物 36 及二氯甲烷 10mL，於室溫(25℃)進行氬氣通氣 30 分鐘。之後，在反應溶液中加入參(二苯亞甲基丙酮)鈀 7.32mg (0.008mmol)、[三(第三丁基)鏻]四氟硼酸酯 9.28mg (0.032mmol)、2mol/L 之磷酸鉀水溶液 1.0g(2.0mmol)。將反應溶液在油浴之溫度為 40℃之條件下，一邊攪拌一邊以 10 分鐘滴下將 84.8mg 之化合物 18(0.200mmol)溶解於

10mL 二氯甲烷之溶液，攪拌 30 分鐘。之後，在反應溶液中加入苯基硼酸 20.0mg(0.164mmol)，再攪拌 1 小時後將反應停止。並且，反應在氬氣環境下進行。

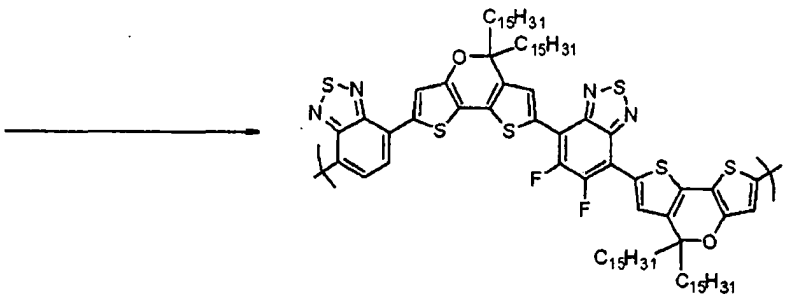
之後，在反應溶液中加入二乙基二硫胺甲酸鈉 1.7g 及純水 15.0mL，一邊回流 3 小時一邊攪拌。除去反應液中之水層後，將有機層用水 20mL 洗淨 2 次，用 3 重量(wt)%之乙酸水溶液 20mL 洗淨 2 次，再用水 20mL 洗淨 2 次，注入甲醇中，析出聚合物。將聚合物過濾後乾燥，將獲得之聚合物溶解於甲苯。甲苯溶液通過氧化鋁/矽膠管柱，將獲得之溶液注入甲醇中，析出聚合物。將聚合物過濾後乾燥，獲得高分子化合物 K 197mg。

以 GPC 測定之高分子化合物 K 之分子量(換算成聚苯乙烯)，重量平均分子量(Mw)為 240,000，數平均分子量(Mn)為 90,000。高分子化合物 K 之吸收端波長為 950nm。

實施例 24(高分子化合物 L 之合成)



10　　36



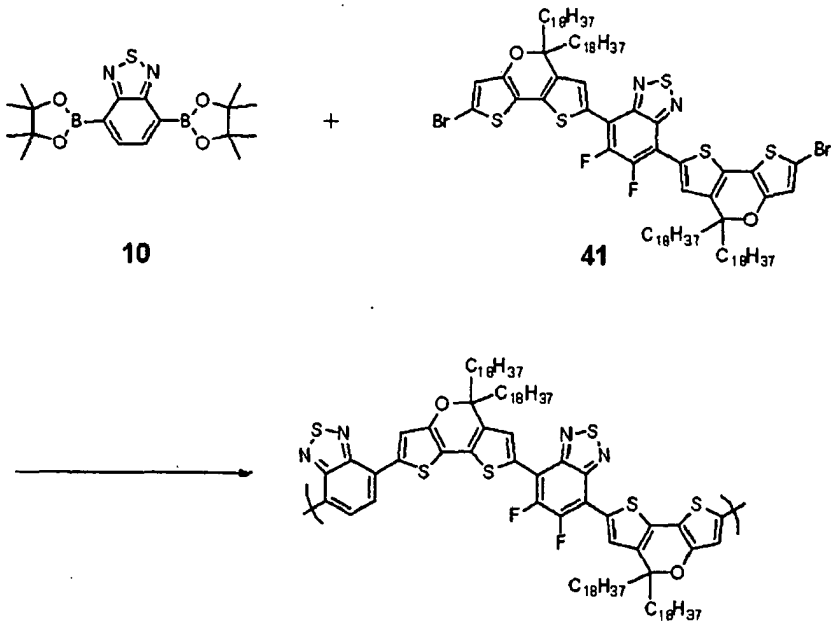
高分子化合物L

在四口燒瓶中加入252.2mg(0.162mmol)之化合物36及四氫呋喃20mL，於室溫(25℃)進行氬氣通氣30分鐘。之後，在反應溶液中加入參(二苯亞甲基丙酮)鈀3.66mg(0.004mmol)、[三(第三丁基)鏻]四氟硼酸酯4.64mg(0.016mmol)、2mol/L之磷酸鉀水溶液1.0g(2.0mmol)。將反應溶液在油浴之溫度為40℃之條件下，一邊攪拌一邊以10分鐘滴下將62.9mg之化合物10(0.162mmol)溶解於10mL四氫呋喃之溶液，攪拌30分鐘。之後，在反應溶液中加入苯基硼酸20.0mg(0.164mmol)，再攪拌1小時後將反應停止。並且，反應在氬氣環境下進行。

之後，在反應溶液中加入二乙基二硫胺甲酸鈉1.0g及純水9.0mL，一邊回流3小時一邊攪拌。除去反應液中之水層後，將有機層用水10mL洗淨2次，用3重量(wt)%之乙酸水溶液10mL洗淨2次，再用水10mL洗淨2次，注入甲醇中，析出聚合物。將聚合物過濾後乾燥，將獲得之聚合物溶解於甲苯。甲苯溶液通過氧化鋁/矽膠管柱，將獲得之溶液注入甲醇中，析出聚合物。將聚合物過濾後乾燥，獲得高分子化合物L 165mg。

以GPC測定之高分子化合物L之分子量(換算成聚苯乙烯)，重量平均分子量(Mw)為300,000，數平均分子量(Mn)為100,000。高分子化合物L之吸收端波長為950nm。

實施例25(高分子化合物M之合成)



10　　41

高分子化合物M

在四口燒瓶中加入 344.9mg(0.200mmol)之化合物 41 及四氫呋喃 12mL，於室溫(25℃)進行氬氣通氣 30 分鐘。之後，在反應溶液中加入參(二苯亞甲基丙酮)鈀 3.66mg (0.004mmol)、[三(第三丁基)鏻]四氟硼酸酯 4.64mg (0.016mmol)、2mol/L 之磷酸鉀水溶液 1.0g(2.0mmol)。將反應溶液在油浴之溫度為 40℃之條件下，一邊攪拌一邊以 10 分鐘滴下將 77.6mg 之化合物 10(0.200mmol)溶解於 10mL 四氫呋喃之溶液，攪拌 30 分鐘。之後，在反應溶液中加入苯基硼酸 20.0mg(0.164mmol)，再攪拌 1 小時後將反應停止。並且，反應在氬氣環境下進行。

之後，在反應溶液中加入二乙基二硫胺甲酸鈉 1.0g 及純水 9.0mL，一邊回流 3 小時一邊攪拌。除去反應液中之水層後，將有機層用水 10mL 洗淨 2 次，用 3 重量(wt)%之乙酸水溶液 10mL 洗淨 2 次，再用水 10mL 洗淨 2 次，注入甲醇中，析出聚合物。將聚合物過濾後乾燥，將獲得

之聚合物溶解於甲苯。甲苯溶液通過氧化鋁/矽膠管柱，將獲得之溶液注入甲醇中，析出聚合物。將聚合物過濾後乾燥，獲得高分子化合物 M 236mg。

以GPC測定之高分子化合物M之分子量(換算成聚苯乙烯)，重量平均分子量(Mw)為 101,000，數平均分子量(Mn)為 32,000。高分子化合物 M 之吸收端波長為 940nm。

實施例 26(有機電晶體之製造)

將具有厚度 300nm 之熱氧化膜，在高濃度摻雜之 n 型矽基板在丙酮中以超音波洗淨 10 分鐘後，照射臭氧 UV 20 分鐘。之後，將以在甲苯 10mL 以 5 滴(用量筒採取，滴下)之比率稀釋之β-苯基三氯矽烷藉由旋轉塗佈，將熱氧化膜表面進行矽烷處理。

接著，將高分子化合物 H 溶解於鄰二氯苯，調製高分子化合物 H 之濃度為 0.5 重量%之溶液，將該溶液用膜過濾器過濾，製作塗佈液。將該塗佈液在經上述表面處理之基板上藉由旋轉塗佈法塗佈，形成高分子化合物 H 之塗佈膜。該塗佈膜之厚度為約 30nm。又，將該塗佈膜在氮氣環境中，藉由於 170℃ 熱處理 30 分鐘，形成高分子化合物 H 之有機半導體薄膜。

再者，藉由使用金屬罩之真空蒸鍍法，在有機半導體薄膜上從有機半導體薄膜側藉由製作具有三氧化鉬及金之積層構造之源極電極及汲極電極，製造有機電晶體。

實施例 27(有機電晶體之評估)

將有機電晶體之電特性用半導體參變數 4200(KEITHLEY

公司製造)測定。其結果為相對於汲極電壓(Vd)之汲極電流(Id)之變化曲線良好，在閘極電極外加之負閘極電壓若增加時，則負汲極電流亦增加，因而可確認有機電晶體為 p 型之有機電晶體。於有機電晶體中，載子之場效應移動度 μ，以有機電晶體之電特性之飽和領域中，汲極電流 Id 表示，用下述式(a)算出。

$$Id=(W/2L)\mu Ci(Vg-Vt)^2\cdots(a)$$

(式中，L 表示有機電晶體通道之長度，W 表示有機電晶體通道之寬度，Ci 表示閘極絕緣膜每單位面積之容量，Vg 表示閘極電壓，Vt 表示閘極電壓之閥值電壓)

其結果為載子之場效應移動度(載子移動度)為 0.03cm^2/Vs，開/關電流比為 10^5。結果表示於表 2。

實施例 28

除了使用高分子化合物 I 以替代高分子化合物 H 之外，以與實施例 26 相同之方法製作有機電晶體元件，以與實施例 27 相同之方法評估電晶體特性。

載子移動度為 0.07cm^2/Vs，開/關電流比為 10^6。結果表示於表 2。

實施例 29

除了使用高分子化合物 J 以替代高分子化合物 H 之外，以與實施例 26 相同之方法製作有機電晶體元件，以與實施例 27 相同之方法評估電晶體特性。

載子移動度為 0.06cm^2/Vs，開/關電流比為 10^6。結果表示於表 2。

實施例 30

除了使用高分子化合物K以替代高分子化合物H之外，以與實施例 26 相同之方法製作有機電晶體元件，以與實施例 27 相同之方法評估電晶體特性。

載子移動度為 0.13cm^2/Vs，開/關電流比為 10^6。結果表示於表 2。

實施例 31

除了使用高分子化合物 L 以替代高分子化合物 H 之外，以與實施例 26 相同之方法製作有機電晶體元件，以與實施例 27 相同之方法評估電晶體特性。

載子移動度為 0.25cm^2/Vs，開/關電流比為 10^6。結果表示於表 2。

實施例 32

除了使用高分子化合物M以替代高分子化合物H之外，以與實施例 26 相同之方法製作有機電晶體元件，以與實施例 27 相同之方法評估電晶體特性。

載子移動度為 0.12cm^2/Vs，開/關電流比為 10^6。結果表示於表 2。

表 2　有機電晶體元件評估結果

		載子移動度(cm^2/Vs)	開/關比
實施例 27	高分子化合物 H	0.03	10^5
實施例 28	高分子化合物 I	0.07	10^6
實施例 29	高分子化合物 J	0.06	10^6
實施例 30	高分子化合物 K	0.13	10^6
實施例 31	高分子化合物 L	0.25	10^6
實施例 32	高分子化合物 M	0.12	10^6

實施例 33(油墨及有機薄膜太陽電池之製作、評估)

將藉由濺鍍法附著有厚度 150nmITO 膜之玻璃基板，以臭氧 UV 處理進行表面處理。接著，將高分子化合物 H 及富勒烯 C60PCBM(苯基 C61-丁酸甲酯)(Phenyl C61-butyric acid methyl ester，frontier carbon 公司製造)使相對於高分子化合物 H 之重量，C60PCBM 之重量比為 3 的方式溶解於鄰二氯苯，製造油墨 2。相對於油墨 2 之重量，高分子化合物 H 之重量與 C60PCBM 之重量之合計為 2.0 重量%。將該油墨 2 藉由旋轉塗佈在玻璃基板上塗佈，製作含有高分子化合物 H 之有機膜。膜厚為約 100nm。由此製作之有機膜之光吸收末端波長為 940nm。之後，在有機膜上藉由真空蒸鍍機將氟化鋰以厚度 2nm 蒸鍍，接著將 Al 以厚度 100nm 蒸鍍，製作有機薄膜太陽電池。獲得之有機薄膜太陽電池之形狀為 2mmx2mm 之正方形。在獲得之有機薄膜太陽電池使用太陽光源模擬器(Solar Simulator)(分光計器製造，商品名 OTENTO-SUNII：AM1.5G 過濾器、放射照度 100mW/cm^2)照射固定的光，測定產生之電流及電壓，求得光電轉換效率、短路電流密度、開放端電壓、填充因子。Jsc(短路電流密度)為 11.20mA/cm^2，Voc(開放端電壓)為 0.62V，ff(填充因子(曲線因子))為 0.67，光電轉換效率(η)為 4.63%。

結果表示於表 3。

實施例 34

除了使用高分子化合物 I 以替代高分子化合物 H 之

外，以與實施例 33 相同之方法製作油墨及有機薄膜太陽電池，進行評估。Jsc(短路電流密度)為 5.00mA/cm^2，Voc(開放端電壓)為 0.69V，ff(填充因子(曲線因子))為 0.56，光電轉換效率(η)為 1.96%。結果表示於表 3。

實施例 35

除了使用高分子化合物 K 以替代高分子化合物 H 之外，以與實施例 33 相同之方法製作油墨及有機薄膜太陽電池，進行評估。Jsc(短路電流密度)為 6.67mA/cm^2，Voc(開放端電壓)為 0.71V，ff(填充因子(曲線因子))為 0.66，光電轉換效率(η)為 3.11%。結果表示於表 3。

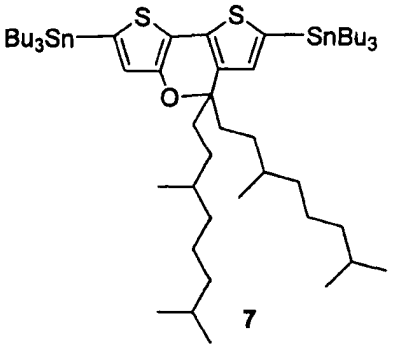
實施例 36

除了使用高分子化合物 L 以替代高分子化合物 H 之外，以與實施例 33 相同之方法製作油墨及有機薄膜太陽電池，進行評估。Jsc(短路電流密度)為 10.73mA/cm^2，Voc(開放端電壓)為 0.58V，ff(填充因子(曲線因子))為 0.65，光電轉換效率(η)為 4.02%。結果表示於表 3。

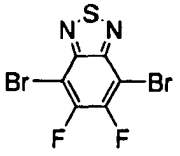
表 3　　光電轉換元件評估結果

		短路電流密度 (mA/cm^2)	開放端電壓 (V)	填充因子	光電轉換效率(%)
實施例 33	高分子化合物 H	11.20	0.62	0.67	4.63
實施例 34	高分子化合物 I	5.00	0.69	0.56	1.96
實施例 35	高分子化合物 K	6.67	0.71	0.66	3.11
實施例 36	高分子化合物 L	10.73	0.58	0.65	4.02

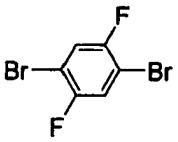
實施例 37(高分子化合物 N 之合成)



7



9



42

在將燒瓶內之氣體以氬氣取代之 100mL 燒瓶中放入 500mg(0.475mmol)之化合物 7、123mg(0.373mmol)之化合物 9、24mg(0.088mmol)之化合物 42、甲苯 32mL，作成均勻溶液。將獲得之甲苯溶液用氬氣通氣 30 分鐘。之後，在甲苯溶液中加入參(二苯亞甲基丙酮)二鈀 6.33mg(0.007mmol)、參(2-甲苯甲醯基)膦 12.6mg，於 100℃攪拌 6 小時。之後，在反應液中加入溴化苯 500mg，再攪拌 5 小時。之後，將燒瓶於 25℃冷卻，將反應液注入甲醇 300mL 中。將析出之聚合物過濾並取得，獲得之聚合物放入圓筒濾紙中，用索司勒萃取器，用甲醇、丙酮及己烷分別萃取 5 小時。將殘留於圓筒濾紙內之聚合物溶解於鄰-二氯苯 100mL，加入二乙基二硫胺甲酸鈉 2g 及水 40mL，回流 8 小時並攪拌。除去水層後，將有機層用水 50mL 洗淨 2 次，接著，用 3wt%之乙酸水溶液 50mL 洗淨 2 次，接著，用水 50mL 洗淨 2 次，接著，用水 50mL 洗淨 2 次，將獲得之溶液注入甲醇中，析出聚合物。將聚合物過濾後乾燥，獲得之聚合物再度溶解於鄰-二氯苯 30mL，通過氧化鋁/矽膠管柱。將獲得之溶液注入甲醇中，析出聚合物，將聚合物過濾後乾燥，獲得經精製之聚合物 40mg。以下，該聚合物稱為高分子化合物 N。

實施例 38(高分子化合物 P 之合成)

於實施例 37，除了使用 500mg(0.475mmol)之化合物 7、101mg(0.306mmol)之化合物 9、45mg(0.166mmol)之化合物 42 之外，進行相同之操作，獲得聚合物 62mg。該聚合物稱為高分子化合物 P。

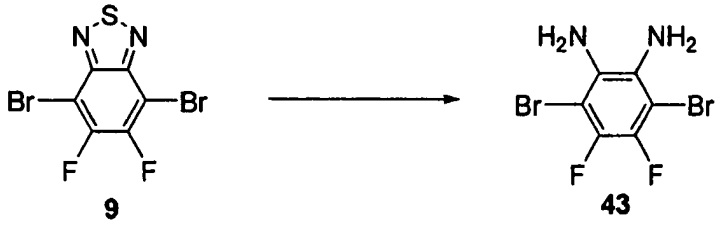
實施例 39(油墨及有機薄膜太陽電池之製作、評估)

除了使用高分子化合物 N 以替代高分子化合物 H 之外，以與實施例 33 相同之方法製作油墨及有機薄膜太陽電池，進行評估。Jsc(短路電流密度)為 12.64mA/cm^2，Voc(開放端電壓)為 0.75V，ff(填充因子(曲線因子))為 0.61，光電轉換效率(η)為 5.74%。

實施例 40(油墨及有機薄膜太陽電池之製作、評估)

除了使用高分子化合物 P 以替代高分子化合物 H 之外，以與實施例 33 相同之方法製作油墨及有機薄膜太陽電池，進行評估。Jsc(短路電流密度)為 11.30mA/cm^2，Voc(開放端電壓)為 0.76V，ff(填充因子(曲線因子))為 0.62，光電轉換效率(η)為 5.28%。

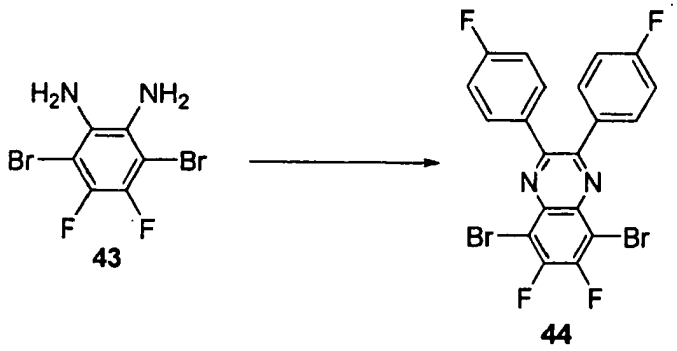
參考例 24(化合物 43 之合成)



在將燒瓶內之氣體以氬氣取代之 200mL 之 3 口燒瓶中放入 5.00g(15.2mmol)之化合物 9、粉末狀之鋅 991mg

(152mmol)、乙酸 60mL、水 30mL，於 80℃攪拌 2 小時。攪拌後將反應液冷卻至室溫，使用矽藻土作為過濾助劑以過濾。將濾液用碳酸氫鈉中和，過濾析出之固體並回收。將獲得之固體懸濁於氯仿，用孔徑為 0.45μm 之聚四氟乙烯製之過濾器將不溶物濾別，濾液之溶劑用蒸發器蒸餾除去，獲得 2.86g 淡褐色固體之化合物 43。

實施例 41(化合物 44 之合成)

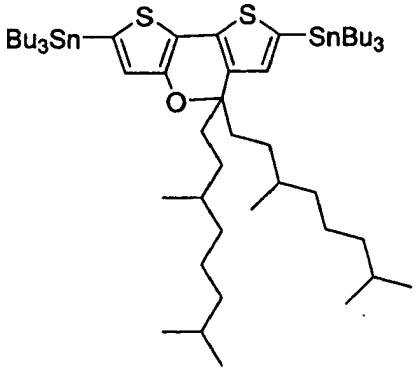


在將燒瓶內之氣體以氬氣取代之 100mL 之 3 口燒瓶中放入 4,4'-二氟聯苯醯(difluorobenzil)816mg、1000mg 之化合物 43、乙醇 25mL，乙醇在回流溫度攪拌 40 小時。將反應液冷卻至室溫，蒸餾除去溶劑。析出之固體使用以使己烷相對於乙酸乙酯容積之容積比為 5 的方式將己烷與乙酸乙酯混合之混合溶劑作為展開溶劑之矽膠管柱溶出。溶出液用蒸發器乾固，獲得粗生成物 2.32g。之後，用 2-丙醇 80mL 將粗生成物再結晶，獲得 816mg 之化合物 44。

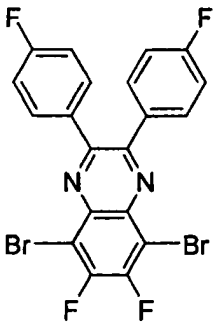
^{1}H NMR in $CDCl_3$ (ppm):7.64(t、4H)、7.09(t、4H)

^{19}F NMR in $CDCl_3$ (ppm):−110.5、−118.7

實施例 42(高分子化合物 Q 之合成)



7



44

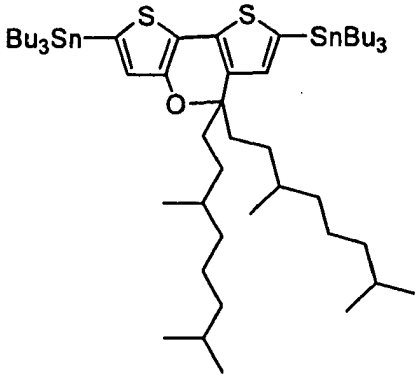
在將燒瓶內之氣體以氬氣取代之 100mL 燒瓶中放入 300mg(0.285mmol)之化合物 7、145mg(0.283mmol)之化合物 44、甲苯 23mL，作成均勻溶液。將獲得之甲苯溶液用氬氣通氣 30 分鐘。之後，在甲苯溶液中加入參(二苯亞甲基丙酮)二鈀 3.89mg(0.0042mmol)、參(2-甲苯甲醯基)膦 7.76mg(0.025mmol)，於 100℃攪拌 6 小時。之後，在反應液中加入溴化苯 100mg，再攪拌 5 小時。之後，將燒瓶於 25℃冷卻，將反應液注入甲醇 200mL 中。將析出之聚合物過濾並取得，獲得之聚合物放入圓筒濾紙中，用索司勒萃取器，用甲醇、丙酮及己烷分別萃取 5 小時。將殘留於圓筒濾紙內之聚合物溶解於鄰-二氯苯 12mL，加入二乙基二硫胺甲酸鈉 2g 及水 40mL，在回流下攪拌 8 小時。除去水層後，將有機層用水 50mL 洗淨 2 次，接著，用 3wt%之乙酸水溶液 50mL 洗淨 2 次，接著，用水 50mL 洗淨 2 次，接著，用水 50mL 洗淨 2 次，將獲得之溶液注入甲醇中，析出聚合物。將聚合物過濾後乾燥，獲得之聚合物再度溶解於鄰-二氯苯 12mL，通過氧化鋁/矽膠管柱。將獲得之溶液注入甲醇中，析出聚合物，將聚合物過濾後乾燥，獲得經精

製之聚合物 159mg。以下，該聚合物稱為高分子化合物 Q。

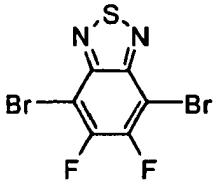
實施例 43(油墨及有機薄膜太陽電池之製作、評估)

除了使用高分子化合物 Q 以替代高分子化合物 H 之外，以與實施例 33 相同之方法製作油墨及有機薄膜太陽電池，進行評估。Jsc(短路電流密度)為 5.20mA/cm^2，Voc(開放端電壓)為 0.90V，ff(填充因子(曲線因子))為 0.40，光電轉換效率(η)為 1.84%。

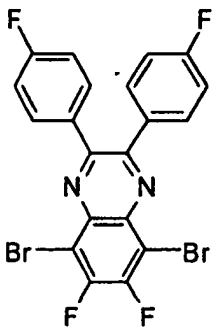
實施例 44(高分子化合物 R 之合成)



7



9



44

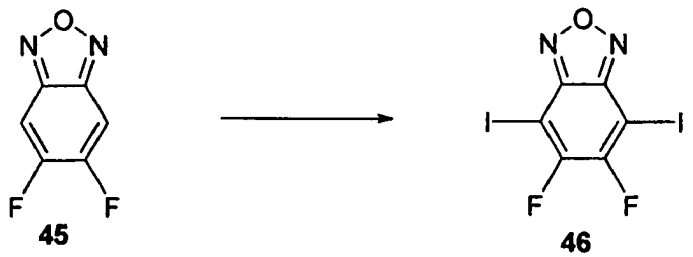
在將燒瓶內之氣體以氬氣取代之 100mL 燒瓶中放入 208.3mg(0.198mmol)之化合物 7、52.1mg(0.158mmol)之化合物 9、20mg(0.039mmol)之化合物 44、甲苯 14mL，作成均勻溶液。將獲得之甲苯溶液用氬氣通氣 30 分鐘。之後，在甲苯溶液中加入參(二苯亞甲基丙酮)二鈀 2.70mg (0.00295mmol)、參(2-甲苯甲醯基)膦 5.40mg(0.0177mmol)，於 100℃攪拌 6 小時。之後，在反應液中加入溴化苯 100mg，再攪拌 5 小時。之後，將燒瓶於 25℃冷卻，將反應液注入甲醇 200mL 中。將析出之聚合物過濾並取得，獲得之聚合物放入圓筒濾紙中，用索司勒萃取器，用甲醇、丙酮及己

烷分別萃取5小時。將殘留於圓筒濾紙內之聚合物溶解於鄰-二氯苯10mL，加入二乙基二硫胺甲酸鈉0.5g及水20mL，在回流下攪拌8小時。除去水層後，將有機層用水50mL洗淨2次，接著，用3wt%之乙酸水溶液50mL洗淨2次，接著，用水50mL洗淨2次，接著，用水50mL洗淨2次，將獲得之溶液注入甲醇中，析出聚合物。將聚合物過濾後乾燥，獲得之聚合物再度溶解於鄰-二氯苯10mL，通過氧化鋁/矽膠管柱。將獲得之溶液注入甲醇中，析出聚合物，將聚合物過濾後乾燥，獲得經精製之聚合物75mg。以下，該聚合物稱為高分子化合物R。

實施例45(油墨及有機薄膜太陽電池之製作、評估)

除了使用高分子化合物R以替代高分子化合物H之外，以與實施例33相同之方法製作油墨及有機薄膜太陽電池，進行評估。Jsc(短路電流密度)為8.84mA/cm^2，Voc(開放端電壓)為0.75V，ff(填充因子(曲線因子))為0.48，光電轉換效率(η)為3.15%。

實施例46(化合物46之合成)



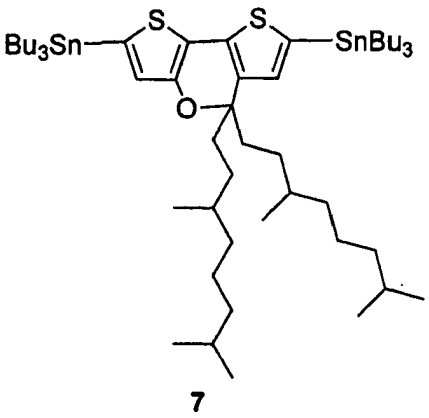
45　　46

在200mL之燒瓶中放入2.00g之化合物45(CHEMSTEP公司製造)、碘5.00g、含有三氧化硫30重量%之發煙硫酸20mL，作成均勻溶液。獲得之溶劑浸在60℃之油浴中，

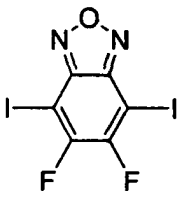
加熱下攪拌 12 小時。之後，將反應液冷卻至 25℃，慢慢注入 1kg 碎冰中。在獲得之懸濁液中加入氯仿 100mL，用分液漏斗將氯仿層分離、回收。將獲得之氯仿層用硫酸鈉乾燥、過濾，獲得之濾液用蒸發器濃縮，獲得之粗生成物用具備展開溶劑為己烷與乙酸乙酯以相對於己烷之容積，乙酸乙酯之容積比為 4 的方式混合之混合溶劑之矽膠管柱之層析法精製，獲得 1.23g 之化合物 46。

^{19}F NMR in $CDCl_3$ (ppm): −112.0

實施例 47(高分子化合物 S 之合成)



7



46

在將燒瓶內之氣體以氬氣取代之 100mL 燒瓶中放入 500mg(0.475mmol)之化合物 7、190mg(0.466mmol)之化合物 46、甲苯 36mL，作成均勻溶液。將獲得之甲苯溶液用氬氣通氣 30 分鐘。之後，在甲苯溶液中加入參(二苯亞甲基丙酮)二鈀 6.40mg(0.00700mmol)、參(2-甲苯甲醯基)膦 12.8mg(0.042mmol)，於 100℃攪拌 18 小時。之後，在反應液中加入溴化苯 68mg，再攪拌 5 小時後將燒瓶於 25℃冷卻，將反應液注入甲醇 500mL 中。將析出之聚合物過濾並回收，獲得之聚合物放入圓筒濾紙中，用索司勒萃取器，

用甲醇、丙酮及己烷分別萃取5小時。將殘留於圓筒濾紙內之聚合物溶解於鄰-二氯苯34mL，加入二乙基二硫胺甲酸鈉0.4g及水50mL，在回流下攪拌8小時。除去水層後，將有機層用水100mL洗淨2次，接著，用3wt%之乙酸水溶液100mL洗淨2次，接著，用水100mL洗淨2次，接著，用水100mL洗淨2次，將獲得之溶液注入甲醇中，析出聚合物。將聚合物過濾後乾燥，獲得之聚合物再度溶解於鄰-二氯苯34mL，通過氧化鋁/矽膠管柱。將獲得之溶液注入甲醇中，析出聚合物，將聚合物過濾後乾燥，獲得經精製之聚合物52mg。以下，該聚合物稱為高分子化合物S。

實施例48(油墨及有機薄膜太陽電池之製作、評估)

除了使用高分子化合物S以替代高分子化合物H之外，以與實施例33相同之方法製作油墨及有機薄膜太陽電池，進行評估。Jsc(短路電流密度)為3.20mA/cm^2，Voc(開放端電壓)為0.87V，ff(填充因子(曲線因子))為0.45，光電轉換效率(η)為1.25%。

參考例25(化合物48之合成)



47　　48

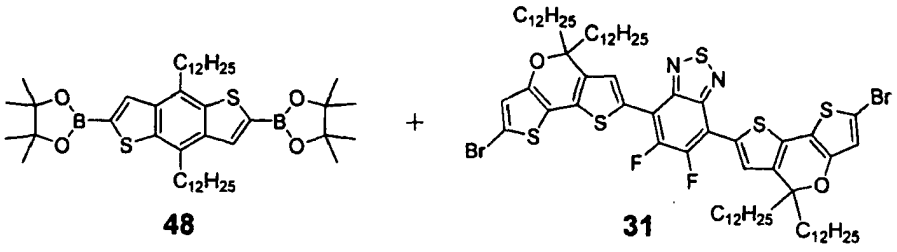
在四口燒瓶中加入6.847g(10.00mmol)之化合物47、聯硼酸頻哪醇酯10.16g(40.00mmol)及二噁烷150mL，於室溫(25℃)進行氬氣通氣30分鐘。之後，在反應溶液中加入二苯基膦基二茂鐵二氯化鈀408.3mg、二苯基膦基二茂鐵

277.2mg 及乙酸鉀 3.926g(40.00mmol)後，進行加熱回流 10 小時。反應後將反應液用高速液體層析法(HPLC)分析，確認原料消失。

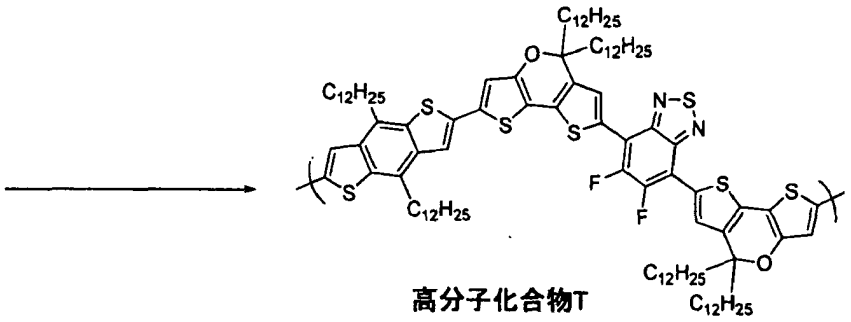
之後，使用過濾器將反應液中難溶之鹼分離。接著將溶液用蒸發器乾燥約 30 分鐘，除去二噁烷。之後，以展開溶劑為己烷之管柱進行反應生成物之分離，將分離獲得之成分之甲醇洗淨 3 小時，獲得淡褐色粉末。將該粉末溶解於 100mL 之己烷後，加入 100mL 之乙醇，放置，進行再結晶，獲得 1.386g 之化合物 48。

^{1}H-NMR($CDCl_3$, δ(ppm)) : 0.880 (t, 6H), 1.261 (m, 36H) , 1.409 (m, 24H) , 1.793 (m, 4H) , 3.208 (t, 4H) , 8.022 (s, 2H)

實施例 49(高分子化合物 T 之合成)



48　　31



高分子化合物T

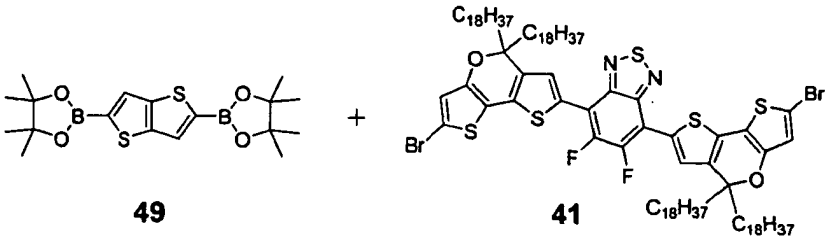
在四口之燒瓶內中放入 138.8mg(0.100mmol)之化合物 31 及四氫呋喃 7mL，於室溫(25℃)進行氬氣通氣 30 分鐘。之後，在反應溶液中加入參(二苯亞甲基丙酮)鈀

1.83mg(0.002mmol)、[三(第三丁基)鏻]四氟硼酸酯2.32mg(0.008mmol)、2mol/L之磷酸鉀水溶液0.5g(1.0mmol)。將反應溶液在油浴溫度為40℃之條件下，一邊攪拌一邊以10分鐘滴下將77.9mg之化合物48(0.100mmol)溶解於3mL四氫呋喃之溶液，攪拌30分鐘。之後，在反應溶液中加入苯基硼酸10.0mg(0.082mmol)，再攪拌1小時後將反應停止。並且，反應在氬氣環境下進行。

之後，在反應溶液中加入二乙基二硫胺甲酸鈉0.8g及純水7.5mL，一邊回流3小時一邊攪拌。除去反應液中之水層後，將有機層用水10mL洗淨2次，用3重量(wt)%之乙酸水溶液10mL洗淨2次，再過濾後乾燥，將獲得之聚合物溶解於甲苯。甲苯溶液通過氧化鋁/矽膠管柱，將獲得之溶液注入甲醇中，析出聚合物。將聚合物過濾後乾燥，獲得高分子化合物T 160mg。

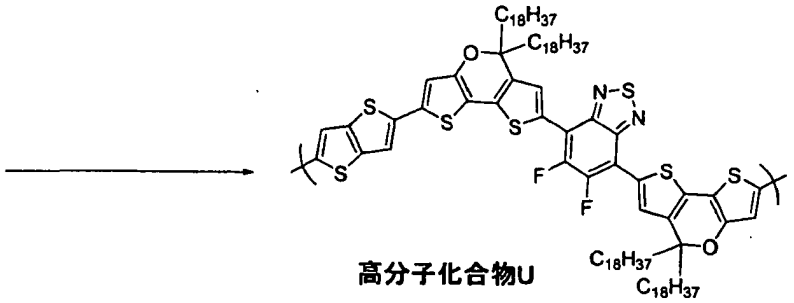
以GPC測定之高分子化合物T之分子量(換算成聚苯乙烯)，重量平均分子量(Mw)為125,000，數平均分子量(Mn)為41,000。高分子化合物T之吸收端波長為800nm。

實施例50(高分子化合物U之合成)



49

41



高分子化合物U

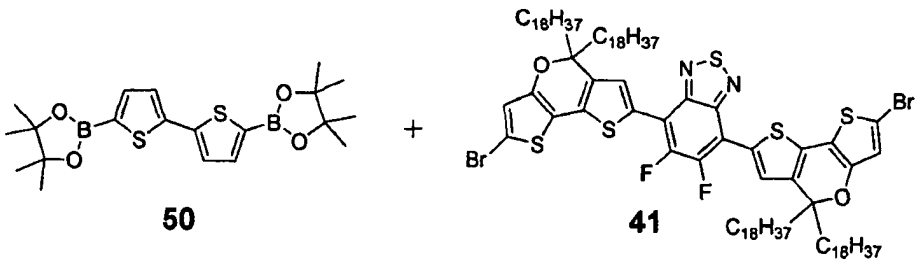
在四口之燒瓶內中放入 172.4mg(0.100mmol)之化合物 41 及四氫呋喃 7mL，於室溫(25℃)進行氬氣通氣 30 分鐘。之後，在反應溶液中加入參(二苯亞甲基丙酮)鈀 1.83mg(0.002mmol)、[三(第三丁基)鏻]四氟硼酸酯 2.32mg(0.008mmol)、2mol/L 之磷酸鉀水溶液 0.5g (1.0mmol)。將反應溶液在油浴溫度為 40℃之條件下，一邊攪拌一邊以 10 分鐘滴下將 39.2mg 之化合物 49 (0.100mmol)溶解於 3mL 四氫呋喃之溶液，攪拌 30 分鐘。之後，化合物 49 以 Tetrahedron、2005 年、第 61 卷、1699 頁記載之方法合成。之後，在反應溶液中加入苯基硼酸 10.0mg(0.082mmol)，再攪拌 1 小時後將反應停止。並且，反應在氬氣環境下進行。

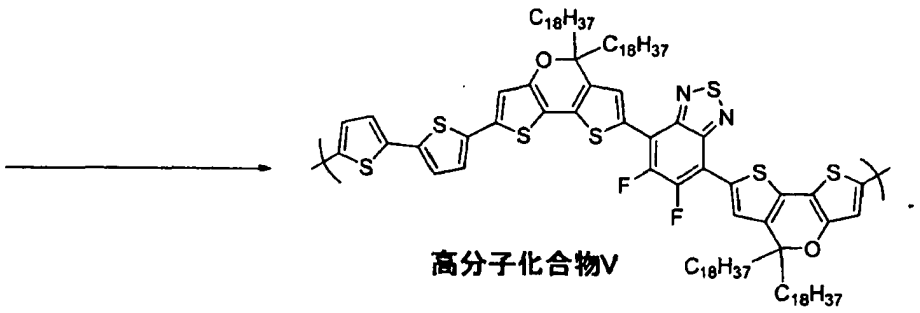
之後，在反應溶液中加入二乙基二硫胺甲酸鈉 0.8g 及純水 7.5mL，一邊回流 3 小時一邊攪拌。除去反應液中之水層後，將有機層用水 10mL 洗淨 2 次，用 3 重量(wt)

%之乙酸水溶液 10mL 洗淨 2 次，再用水 10mL 洗淨 2 次，注入甲醇中，析出聚合物，將聚合物過濾後乾燥，將獲得之聚合物溶解於甲苯。甲苯溶液通過氧化鋁/矽膠管柱，將獲得之溶液注入甲醇中，析出聚合物。將聚合物過濾後乾燥，獲得高分子化合物 U 150mg。

以GPC測定之高分子化合物U之分子量(換算成聚苯乙烯)，重量平均分子量(Mw)為 226,000，數平均分子量(Mn)為 52,000。高分子化合物 U 之吸收端波長為 840nm。

實施例 51(高分子化合物 V 之合成)





在四口之燒瓶內中放入 172.4mg(0.100mmol)之化合物 41 及四氫呋喃 7mL，於室溫(25℃)進行氬氣通氣 30 分鐘。之後，在反應溶液中加入參(二苯亞甲基丙酮)鈀 1.83mg(0.002mmol)、[三(第三丁基)鏻]四氟硼酸酯 2.32mg(0.008mmol)、2mol/L 之磷酸鉀水溶液 0.5g (1.0mmol)。將反應溶液在油浴溫度為 40℃之條件下，一

邊攪拌一邊以 10 分鐘滴下將 41.8mg 之化合物 50 (0.100mmol)溶解於 3mL 四氫呋喃之溶液，攪拌 30 分鐘。之後，在反應溶液中加入苯基硼酸 10.0mg(0.082mmol)，再攪拌 1 小時後將反應停止。並且，反應在氬氣環境下進行。

之後，在反應溶液中加入二乙基二硫胺甲酸鈉 0.8g 及純水 7.5mL，一邊回流 3 小時一邊攪拌。除去反應液中之水層後，將有機層用水 10mL 洗淨 2 次，用 3 重量(wt)%之乙酸水溶液 10mL 洗淨 2 次，再用水 10mL 洗淨 2 次，注入甲醇中，析出聚合物，將聚合物過濾後乾燥，將獲得之聚合物溶解於甲苯。甲苯溶液通過氧化鋁/矽膠管柱，將獲得之溶液注入甲醇中，析出聚合物。將聚合物過濾後乾燥，獲得高分子化合物 V 130mg。

以 GPC 測定之高分子化合物 V 之分子量(換算成聚苯乙烯)，重量平均分子量(Mw)為 42,000，數平均分子量(Mn)為 18,000。高分子化合物 V 之吸收端波長為 830nm。

實施例 52(有機電晶體之製作及評估)

除了使用高分子化合物 T 以替代高分子化合物 H 之外，以與實施例 26 相同之方法製作有機電晶體元件，以與實施例 27 相同之方法評估電晶體之特性。

載子移動度為 $1.2\times10^{-2}cm^2/Vs$，開/關電流比為 10^5。結果表示於表 4。

實施例 53(有機電晶體之製作及評估)

除了使用高分子化合物 U 以替代高分子化合物 H 之

外，以與實施例 26 相同之方法製作有機電晶體元件，以與實施例 27 相同之方法評估電晶體之特性。載子移動度為 0.35cm^2/Vs，開/關電流比為 10^7。結果表示於表 4。

實施例 54(有機電晶體之製作及評估)

除了使用高分子化合物 V 以替代高分子化合物 H 之外，以與實施例 26 相同之方法製作有機電晶體元件，以與實施例 27 相同之方法評估電晶體之特性。載子移動度為 0.20cm^2/Vs，開/關電流比為 10^7。結果表示於表 4。

表 4　有機電晶體元件之評估結果

		載子移動度(cm^2/Vs)	開/關比
實施例 52	高分子化合物 T	1.2×10^{-2}	10^5
實施例 53	高分子化合物 U	0.35	10^7
實施例 54	高分子化合物 V	0.20	10^7

實施例 55(油墨及有機薄膜太陽電池之製作、評估)

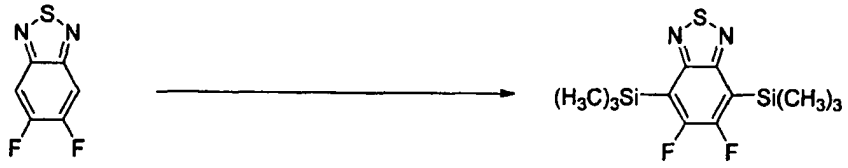
將藉由濺鍍法附著有 ITO 膜厚度 150nm 之玻璃基板以臭氧 UV 處理進行表面處理。接著，將高分子化合物 U 及富勒烯 C60PCBM(苯基 C61-丁酸甲酯)(Phenyl C61-butyric acid methyl ester，frontier carbon 公司製造)使相對於高分子化合物 U 之重量，C60PCBM 之重量比為 3 的方式溶解於鄰二氯苯，製造油墨。相對於油墨之重量，高分子化合物 U 之重量與 C60PCBM 之重量合計為 2.0 重量%。將該油墨藉由旋轉塗佈在玻璃基板上塗佈，製作含有高分子化合物 U 之有機膜。膜厚為約 100nm。由此操作製作之有機膜之光吸收端波長為 840nm。之後，在有機膜上藉由真

空蒸鍍機將氟化鋰以厚度 2nm 蒸鍍，接著將 Al 以厚度 100nm 蒸鍍，製作有機薄膜太陽電池。獲得之有機薄膜太陽電池之形狀為 2mmx2mm 之正方形。在獲得之有機薄膜太陽電池用太陽光源模擬器(分光計器製造，商品名 OTENTO-SUNII：AM1.5G 過濾器、放射照度 100mW/cm^2)照射固定的光，測定產生之電流及電壓，求得光電轉換效率、短路電流密度、開放端電壓、填充因子。Jsc(短路電流密度)為 4.72mA/cm^2，Voc(開放端電壓)為 0.56V，ff(填充因子(曲線因子))為 0.61，光電轉換效率(η)為 1.63%。結果表示於表 5。

表 5　　光電轉換元件評估結果

		短路電流密度(mA/cm^2)	開放端電壓(V)	填充因子	光電轉換效率(%)
實施例 55	高分子化合物 U	4.72	0.56	0.61	1.63

實施例 56(化合物 51 之合成)



8　　51

在四口之燒瓶內中放入二異丙胺 149.8mg(1.480mmol)及四氫呋喃 10mL，於室溫(25℃)進行氬氣通氣 30 分鐘。之後，將反應系中之溫度冷卻至-78℃後，加入含有 1.62mol/L 正丁基鋰之己烷溶液 0.82mL，繼續攪拌 20 分鐘。在反應溶液中加入 102mg(0.592mmol)之化合物 8，繼續於-78℃攪拌 10 分鐘。之後，在反應溶液中加入氯化三

甲基矽 176.9mg(1.628mmol)，於-78℃攪拌 30 分鐘。攪拌後藉由液體層析法確認原料消失。在反應溶液中加入水及氯仿，萃取有機層，藉由展開溶劑使用氯仿之管柱層析法進行有機層之精製。將經精製之有機層乾燥，除去溶劑，獲得 106mg 之化合物 51。

^{1}H-NMR($CDCl_3$, δ(ppm)) : 1.45(s, 24H)
^{19}F-NMR($CDCl_3$, δ(ppm)) : -117(s, 2F)

[產業上利用之可能性]

具有含有本發明高分子化合物之有機層之光電轉換元件由於光電轉換效率大，非常有用。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

201206983

發明專利說明書

（本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※ 申請案號：100114350

※ 申請日：100.4.25

※IPC 分類：H01L 51/30 (2006.01)
C08G 61/10 (2006.01)
61/12 (2006.01)
H01L 51/42 (2006.01)
51/50 (2006.01)

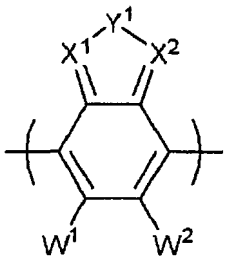
一、發明名稱：（中文/英文）

高分子化合物

MACROMOLECULAR COMPOUND

二、中文發明摘要：

本發明為一種光電轉換元件，係含有具有式(1)表示之構造單元之高分子化合物，其光電轉換效率高。

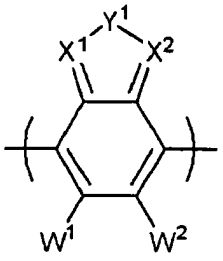


(1)

[式中，X^1及X^2為相同或不同，表示氮原子或=CH-。Y^1表示硫原子、氧原子、硒原子、-N(R^1)-或-CR^2=CR^3-。R^1、R^2及R^3為相同或不同，表示氫原子或取代基。W^1表示氰基、具有氟原子之1價有機基或鹵素原子。W^2表示氰基、具有氟原子之1價有機基、鹵素原子或氫原子。]

三、英文發明摘要：

Provided is a photoelectric conversion component containing a macromolecular compound having a structural unit represented by formula (1) with an excellent photoelectric conversion efficiency.

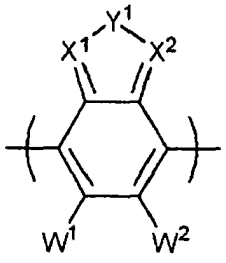


(1)

[Wherein, X^1 and X^2 are same or different, represent nitrogen atoms or =CH-. Y^1 represents a sulfur atom, an oxygen atom, a selenium atom, -N(R^1)-or -CR^2=CR^3-. R^1, R^2 and R^3 are same or different, represent hydrogen atom(s) or substituent(s). W^1 represents a cyano group, a monovalent organic group containing fluorine atoms or a halogen atom. W^2 represents a cyano group, a monovalent organic group containing fluorine atoms, a halogen atom or a hydrogen atom.]

七、申請專利範圍：

1. 一種高分子化合物，係具有式(1)表示之構造單元，



(1)

式中，X^1及X^2為相同或不同，表示氮原子或=CH-，Y^1表示硫原子、氧原子、硒原子、-N(R^1)-或-CR^2=CR^3-，R^1、R^2及R^3為相同或不同，表示氫原子或取代基，W^1表示氰基、具有氟原子之1價有機基或鹵素原子，W^2表示氰基、具有氟原子之1價有機基、鹵素原子或氫原子。

2. 如申請專利範圍第1項所述之高分子化合物，係為π共軛高分子化合物。

3. 如申請專利範圍第1項或第2項所述之高分子化合物，其中，W^1為氟原子者。

4. 如申請專利範圍第1項至第3項中任一項所述之高分子化合物，其中，W^2為氟原子者。

5. 如申請專利範圍第1項至第4項中任一項所述之高分子化合物，其中，X^1及X^2至少有一方為氮原子者。

6. 如申請專利範圍第5項所述之高分子化合物，其中，X^1及X^2為氮原子者。

7. 如申請專利範圍第1項至第6項中任一項所述之高分子化合物，其中，Y^1為硫原子或氧原子者。

8. 如申請專利範圍第1項至第7項中任一項所述之高分子化合物，其中，復含有式(2)表示之構造單元，



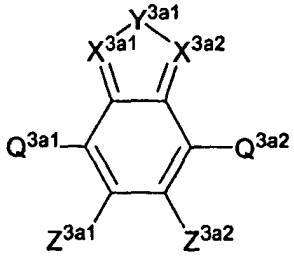
(2)

式中，Ar^1表示2價芳基。

9. 如申請專利範圍第8項所述之高分子化合物，其中，Ar^1為2價芳雜環基者。

10. 如申請專利範圍第9項所述之高分子化合物，其中，2價芳雜環基為含有噻吩環之基者。

11. 一種式(3a)表示之化合物，



(3a)

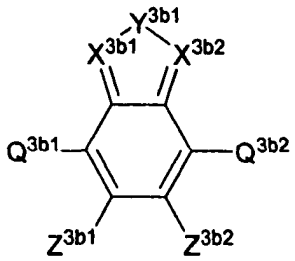
式中，X^{3a1}及X^{3a2}為相同或不同，表示氮原子或=CH-，Y^{3a1}表示硫原子，Z^{3a1}及Z^{3a2}為相同或不同，表示具有氟原子之1價有機基或氟原子，Q^{3a1}及Q^{3a2}為相同或不同，表示氫原子、二羥基硼基(dihydroxyboryl)或1價之有機基。

12. 如申請專利範圍第11項所述之化合物，其中，Q^{3a1}及Q^{3a2}為氫原子者。

13. 如申請專利範圍第11項所述之化合物，其中，Q^{3a1}及Q^{3a2}為二羥基硼基、硼酸酯殘基或取代錫烷基(stannyl)

者。

14. 一種式(3b)表示之化合物，



(3b)

式中，X^{3b1}及X^{3b2}為相同或不同，表示氮原子或=CH-，Y^{3b1}表示氧原子、硒原子、-N(R^1)-或-CR^2=CR^3-，R^1、R^2及R^3為相同或不同，表示氫原子或取代基，Z^{3b1}及Z^{3b2}為相同或不同，表示具有氟原子之1價有機基或氟原子，Q^{3b1}表示氯原子、溴原子、碘原子、二羥基硼基或1價之有機基，Q^{3b2}表示鹵素原子、二羥基硼基或1價之有機基。

15. 如申請專利範圍第14項所述之化合物，其中，Q^{3b1}及Q^{3b2}為溴原子、碘原子、二羥基硼基、硼酸酯殘基或取代錫烷基者。

16. 一種光電轉換元件，係具有第1電極及第2電極，在該第1電極與第2電極之間具有活性層，於該活性層含有如申請專利範圍第1項至第10項中任一項所述之高分子化合物或如申請專利範圍第11項至第15項中任一項所述之化合物。

17. 一種有機薄膜電晶體，係具有閘極電極、源極電極、汲極電極及活性層，在該活性層含有如申請專利範圍第1

項至第 10 項中任一項所述之高分子化合物或如申請專利範圍第 11 項至第 15 項中任一項所述之化合物。

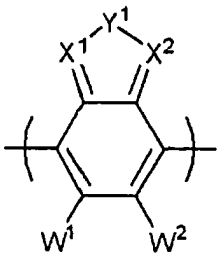
18. 一種有機電致發光元件，係具有第 1 電極及第 2 電極，在該第 1 電極與第 2 電極之間具有發光層，在該發光層含有如申請專利範圍第 1 項至第 10 項中任一項所述之高分子化合物或如申請專利範圍第 11 項至第 15 項中任一項所述之化合物。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（　）圖。(本案無圖式)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：(無)

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



(1)