



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I500652 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 09 月 21 日

(21)申請案號：099117255

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 05 月 28 日

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

C08G61/00 (2006.01)

H01L51/00 (2006.01)

(30)優先權：2009/05/29

歐洲專利局

09007179.6

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

德國

(72)發明人：史拜洛威 大衛 SPARROWE, DAVID (GB)；史雀帝 倪爾斯 SCHULTE, NIELS

(DE)；梅耶 法蘭克 MEYER, FRANK (DE)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 200736293A

US 2006/0046092A1

US 2007/0205714A1

WO 2007/131582A1

審查人員：林婉婷

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：0 共 54 頁

(54)名稱

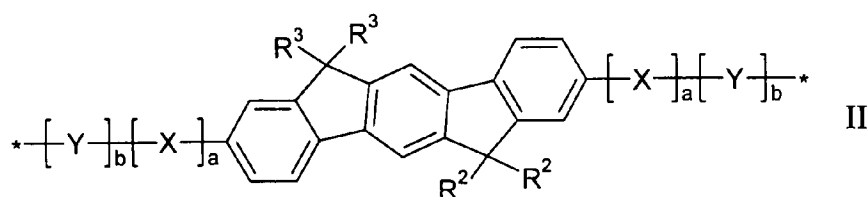
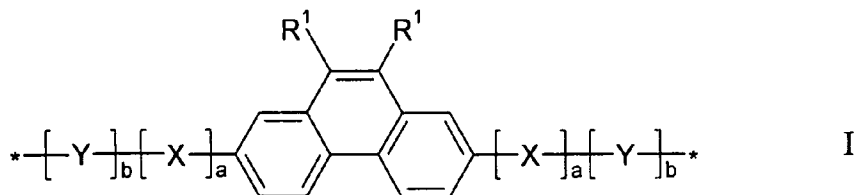
共軛聚合物及其作為有機半導體之用途

CONJUGATED POLYMERS AND THEIR USE AS ORGANIC SEMICONDUCTORS

(57)摘要

本發明係關於包括菲及/或茛并茛單元而不含含胺單元之共軛聚合物，關於彼者之製備方法，關於該等聚合物在有機電子(OE)裝置中之用途，及關於包括該等聚合物之 OE 裝置。

The invention relates to conjugated polymers that comprise phenanthrene and/or indenofluorene units and are free of amine-containing units, to methods of their preparation, to the use of the polymers in organic electronic (OE) devices, and to OE devices comprising the polymers.



發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 99117255

※ 申請日： 99.5.28

※IPC 分類：

C80 6/2 (2006.01)

C8G 6/0 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

共軛聚合物及其作為有機半導體之用途

H01L 5/0 (2006.01)

CONJUGATED POLYMERS AND THEIR USE AS ORGANIC SEMICONDUCTORS

二、中文發明摘要：

本發明係關於包括菲及/或茛并茛單元而不含胺單元之共軛聚合物，關於彼者之製備方法，關於該等聚合物在有機電子(OE)裝置中之用途，及關於包括該等聚合物之OE裝置。

三、英文發明摘要：

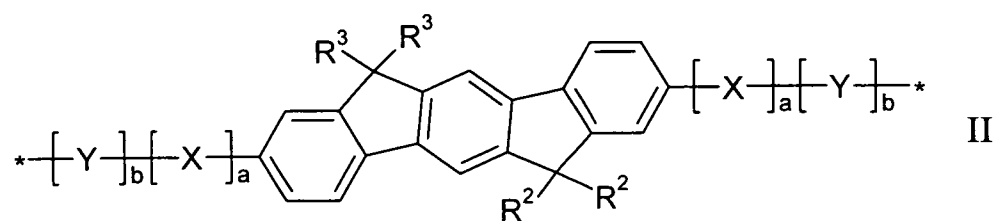
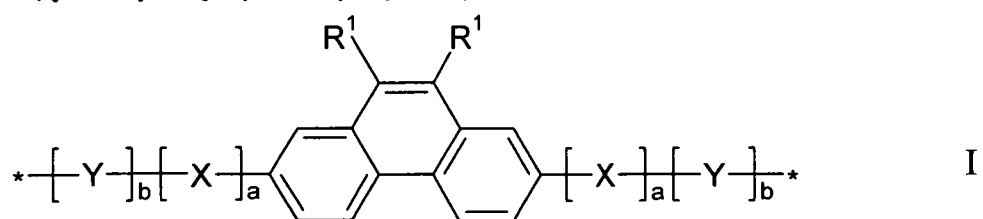
The invention relates to conjugated polymers that comprise phenanthrene and/or indenofluorene units and are free of amine-containing units, to methods of their preparation, to the use of the polymers in organic electronic (OE) devices, and to OE devices comprising the polymers.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於包含菲及/或茛苳并茛單元而不含含胺單元之共軛聚合物，關於彼者之製備方法，關於該等聚合物在有機電子(OE)裝置中之用途，及關於包括該等聚合物之OE裝置。

【先前技術】

近些年來，爲了製造具較多樣、較低成本之電子裝置，已發展了有機半導體(OSC)材料。該等材料適用於多種裝置或設備，僅舉幾例言之，包括有機場效電晶體(OFET)、有機發光二極體(OLED)、光偵測器、有機光伏打(OPV)電池、感測器、記憶體元件及邏輯電路。該等有機半導體材料一般係呈例如小於1微米厚之薄層之形式存於電子裝置中。

OFET裝置之性能理論上係以半導體材料之電荷載子遷移率及開/關電流比為基礎，因此，理想的半導體在關狀態下應具有結合有高電荷載子遷移率($>1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)之低電導率。此外，重要的是，該半導體材料相對安定於氧化，亦即其具有高離子化電位，因為氧化會導致經減少之裝置性能。該半導體材料之進一步要求為良好之可加工性，尤其針對薄層及所需圖型之大規模生產而言，及該有機半導體層之高安定性、膜均勻性及完整性。

在先前技術中已提出，包括小分子類(例如稠五苯)及聚合物類(例如聚己基噻吩)之多種材料可作為OSC用於OFET

中。然而，迄今為止所研究之該等材料及裝置的確尚具有多種缺陷，且彼者之性質(具體言之可加工性、電荷-載子遷移率、開/關電流比及安定性)的確仍有可進一步改良之空間。

例如，當前可獲得之大多數有機非晶形半導體受限於 10^{-2} cm²/Vs範圍之遷移率。例如，非晶形聚合物經採用溶液可加工技術可用於大規模製造適用於主動式矩陣驅動顯示器之背板中之有機電晶體(TFT或OFET)。

尤其強烈需要可得到經改良之裝置性能之適用於OE裝置(例如OFET及OPV)中之經改良之p型有機半導體。當前可獲得之p型OSC材料顯示光吸收、氧化安定性及電荷-載子遷移率之缺陷。

具體言之，需要經改良之p型OSC，其具有高電荷載子遷移率、在有機溶劑中之高溶解度、針對裝置製造製程而言之良好可加工性、高氧化安定性、在電子裝置中之長壽命，且其可極易合成。

本發明之一個目的係提供尤其可用於OFET及OPV裝置中之新穎p型OSC材料以滿足以上所提及之要求。另一個目的為擴展可令本技藝者接受之OSC材料庫。本發明之其他目的本技藝者可藉由以下細節描述立即瞭解。

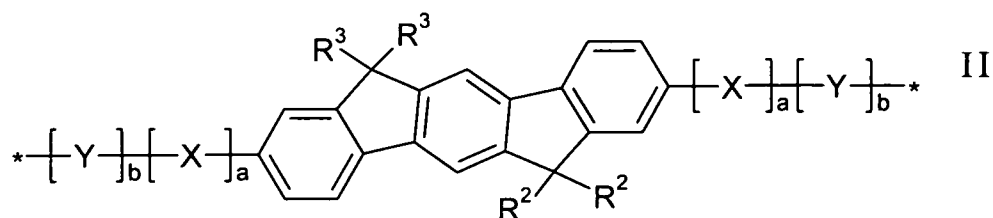
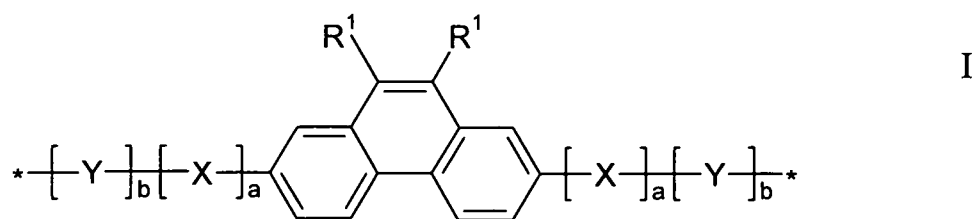
本發明之發明人已發現，該等目的可藉由提供包含一種或多種菲及/或茛苳單元而不含任何含胺單元之共軛聚合物實現。亦發現，該等共軛聚合物當作為OFET中之p型半導體時，令人驚訝地顯示較包含胺基團之類似聚合物更

佳之性能(具體言之高電荷載子遷移率)。

例如，WO 2005/104264 A1或WO 2004/041901 A1中已揭示包含菲或茚并茚單元之共軛聚合物在OLED裝置中作為電致發光材料之用途。然而，其中所揭示之較佳之聚合物為進一步包括具有一個或多個胺基團之結構單元(具體言之三芳基胺單元)之共聚物。該文獻未揭示亦未提出不包含含胺單元之聚合物可尤其合適地作為OFET或OPV裝置之p型半導體。

【發明內容】

本發明係關於包含選自以下式子之一種或多種相同或不同重複單元之共軛聚合物：



其中

各次出現上之 R^1 為相同或不同地表示H、未經取代或經一個或多個基團R取代之具有1至40個C之直鏈、支鏈或環狀烷基，及其中一個或多個C原子可視情況由O、S、CO、CO-O、O-CO、O-CO-O、CR=CR或C≡C置換以致O-及/或S-原子並未彼此直接鏈接，且較佳雜原

子並非直接鍵結至式I之菲單元，且其中一個或多個H原子可視情況經F、Cl、Br、I或CN置換，或 R^1 表示未經取代或經一個或多個基團R取代之具有2至40個C原子之芳基或雜芳基，或複數個該等基團之組合；且其中，兩個基團 R^1 亦可彼此形成其他單環或多環脂肪族基團，

$R^{2,3}$ 各自獨立地具有針對 R^1 所給含義之一種含義，

各次出現之X、Y可相同或不同且各自獨立地表示 $CR=CR$ 、 $C\equiv C$ 、或未經取代或經一個或多個基團 R^1 取代之具有2至40個C原子之二價芳基或雜芳基，

各次出現之R係相同或不同之H、具有1至22個C原子之直鏈、支鏈或環狀烷基或烷氧基，其中一個或多個C原子可視情況由O、S、CO、CO-O、O-CO、O-CO-O、 $CR^0=CR^0$ 、 $C\equiv C$ 置換以致O-及/或S原子並未彼此直接鏈接，且其中一個或多個H原子可視情況由F、Cl、Br、I或CN置換或R為未經取代或經一個或多個非芳香族基團 R^0 取代之具有5至40個C原子之芳基、雜芳基、芳基氧基或雜芳基氧基；兩個或多個基團R亦可彼此及/或與 R^0 形成環系統；或R為F、Cl、Br、I、CN、 $Sn(R^0)_3$ 、 $Si(R^0)_3$ 或 $B(R^0)_2$ ，

各次出現之 R^0 係相同或不同之H、或具有1至20個C原子之脂肪族或芳香族烴基；兩個基團 R^0 亦可與其等所連接之雜原子(Sn、Si或B)一起形成環，

各次出現之a、b係相同或不同且各自獨立地表示0、1或

2,

其特徵在於該聚合物不包含二芳基胺或三芳基胺基團。

本發明進一步係有關於一種聚合物摻合物，其包括一種或多種根據本發明之聚合物及一種或多種較佳選自具有半導體性質、電荷輸送性質、電洞/電子傳送性質、電洞/電子阻礙性質、導電性、光導或發光性質之聚合物之聚合物。

本發明進一步係有關於一種調配物，其包括一種或多種根據本發明之聚合物或聚合物摻合物及一種或多種較佳選自有機溶劑之溶劑。

本發明進一步係有關於本發明之聚合物、聚合物摻合物及調配物之用途，係於光學元件或裝置、電光元件或裝置、電子元件或裝置、電致發光或光致發光元件或裝置用作為電荷傳送材料、半導體材料、導電材料、光導或發光材料之用途。

本發明進一步係有關於電荷傳送、半導體、導電、光導或發光材料或組分，其包括一種或多種根據本發明之聚合物、聚合物摻合物或調配物。

本發明進一步係有關於光學裝置、電光或電子元件或裝置，其包括一種或多種根據本發明之聚合物、聚合物摻合物、調配物、組分或材料。

光學元件或裝置、電光元件或裝置、電子元件或裝置、電致發光及光致發光元件或裝置包括(但不限於)：有機場效電晶體(OFET)、薄膜電晶體(TFT)、積體電路(IC)、選

輯電路、電容器、射頻識別(RFID)標籤、裝置或元件；有機發光二極體(OLED)、有機發光電晶體(OLET)、平板顯示器、背光顯示器、有機光伏打(OPV)裝置、太陽能電池、雷射二極體、光導體、光偵測器、電子照相裝置、電子照相記錄裝置、有機記憶體裝置、感測器裝置、聚合物發光二極體(PLED)中之電荷注入層、電荷傳送層或中間層；蕭特基(Schottky)二極體、平面層、抗靜電膜、聚合物電解質薄膜(PEM)、傳導基材、傳導圖型、電池中之電極材料、配向層、生物感知器、生物晶片、保全標識、保全裝置及用於偵測且鑑別DNA序列之元件或裝置。

尤其佳之元件及裝置為TFT、OFET及OPV裝置。


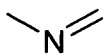
【實施方式】

根據本發明之聚合物可極易合成且顯示數種優異之性質，例如高電荷載子遷移率、在有機溶劑中之高溶解度、針對裝置製造製程而言之良好可加工性、高氧化安定性及在電子裝置中之長壽命。

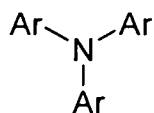
具體言之，根據本發明之聚合物顯示明顯高於包含具有胺基團之單元之類似聚合物(類似例如包含二芳基胺或三芳基胺基團之聚合物)之電荷載子遷移率。

根據本發明之聚合物之特徵在於彼者不包含包含二芳基胺或三芳基胺基團之重複單元。

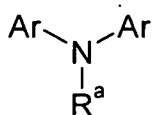
較佳之根據本發明之聚合物不包含可選擇為式I或II之重複單元或不包含可含有胺或亞胺基團之任何其他重複單元。

用語「胺或亞胺基團」意指包含基團  或  之基團，例如選自包括(但不僅限於)三烷基胺、二烷基胺、芳基-二烷基胺、烷基二芳基胺、二芳基胺及三芳基胺基團之化學式 NR^x_3 、 $\text{N}(\text{R}^x)=\text{R}^x$ 或 $\text{R}^x-\text{N}=\text{N}-\text{R}^x$ 之基團，其中 R^x 為H、碳基或烴基其餘部分或雜原子，或例如選自具有或不具有一或多個其他雜原子(不同於N)例如氧、硫或硒之N雜環或N雜芳族基團之基團。

較佳之本發明之聚合物不包含包含選自下式之單元之重複單元：

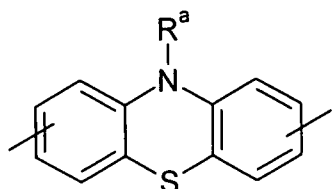


其中Ar為芳基或雜芳基，較佳為未經取代或經一個或多個如以上定義之基團R取代之具有2至40個C原子之芳基，較好為視情況經R取代之苯基，及其中兩個或三個Ar基團亦可彼此形成其他單或多環狀環系統，且其中該單元通過該等Ar基團中之兩者鏈接至聚合物中之相鄰單元；及



其中Ar係如以上所定義及 R^a 為H或未經取代或經一個或多個如以上所定義之基團R取代之非芳香族碳基或烴基，較佳為具有1至40個C原子之直鏈、支鏈或環狀烷基，及其中一個或多個不相鄰C原子可視情況藉由O、S、CO、O-CO、CO-O、O-CO-O、CR=CR或C≡C置換，其中兩個Ar基

團亦可彼此形成其他單或多環狀環系統，且其中該單元通過 Ar 及 / 或 R^a 基團、較佳通過此兩個 Ar 基團鏈接至聚合物中之相鄰基團，例如以下單元：



其中 R^a 係如以上所定義且兩個鍵表示至聚合物中之相鄰重複單元之鏈接。

用語「聚合物」大體上意指其結構基本上包括實際上或概念性地衍生自相對低分子質量分子之多個重複單元之相對高分子質量分子 (PAC, 1996, 68, 2291)。用語「寡聚物」大體上意指其結構基本上包括實際上或概念性地衍生自相對低分子質量分子之小複數個單元之中間相對分子質量分子 (PAC, 1996, 68, 2291)。在根據本發明之一較佳意義上，聚合物意指具有 >1 個、較佳 >10 個重複單元之化合物，及寡聚物意指具有 >1 且 < 20 個、較佳 ≤ 10 個重複單元之化合物。

用語「單元」、「重複單元」及「單體單元」意指結構重複單元 (CRU)，其為最小的結構單元，該最小結構單元之重複可構成規則大分子、規則寡聚物分子、規則嵌段或規則鏈 (PAC, 1996, 68, 2291)。

用語「離去基團」意指可從認為參加指定反應之分子的基團或主要部分脫離之原子或基團 (帶電或不帶電) (亦可參見 PAC, 1994, 66, 1134)。

「共軛」意指包含亦可藉由雜原子置換之主要具有 sp^2 混成化(或亦視情況之 sp 混成化)之 C 原子之化合物。在最簡單之情況下，此等舉例為具有交替 C-C 單鍵及雙(或三)鍵之化合物，然而，的確尚包括具有類似 1,3-伸苯基單元之化合物。「主要地」就此而言意指具有可導致共軛中斷之自然(自發)產生之缺陷之化合物仍可視為共軛化合物。

除非另外陳述，否則，該分子量表示數量平均分子量 M_n 或重量平均分子量 M_w ，其可藉由凝膠滲透層析(GPC)相對於聚苯乙烯標準測得。聚合度(n)意指數平均聚合度，表示為 $n=M_n/M_U$ ，其中 M_U 為單個重複單元之分子量。

式 I 及 II 之結構單元可對稱地經取代，亦即：其中基團 R^1 、 R^2 或 R^3 分別相同及/或式 I 或 II 中之中心基團兩側之 X、Y、a 及 b 為相同，或不對稱地經取代，亦即：其中不同的取代基 R 或 R^{1-3} 可存於單元上及/或取代基 X 及 Y 僅出現於一側及/或若存於兩側，則彼此不同。

芳基可為單核(亦即：僅具有一個芳香環(例如苯基或伸苯基))，或多核(亦即：具有兩個或多個可經稠合(例如萘基或伸萘基)、個別地經共價鏈接(類似例如聯苯基)之芳香環)，及/或經稠合及個別地經鏈接之芳香環兩者之組合。較佳之該芳基為在整個基團上呈共軛之芳香族基團。

芳基及雜芳基較佳表示亦可包含縮合環且視情況經取代之具有至多 25 個 C 原子之單、二或三環狀芳香族或雜芳族基團。

較佳之芳基 Ar 包括(但不限於)苯基、伸聯苯基、三伸苯

基、[1,1':3',1'']聯三苯-2'-亞基、萘基、蒽基、伸聯萘基、菲基、芘基、二氫芘基、蒞基、芘基、稠四苯基、稠五苯基、苯并芘基、蒾基、節基、順或反節并蒾基、螺二蒾基等等。

較佳之雜芳基 Ar 包括(但不限於)5員環，例如吡咯、吡唑、咪唑、1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、四唑、呋喃、噻吩、硒吩、噁唑、異噁唑、1,2-噻唑、1,3-噻唑、1,2,3-噁二唑、1,2,4-噁二唑、1,2,5-噁二唑、1,3,4-噁二唑、1,2,3-噻二唑、1,2,4-噻二唑、1,2,5-噻二唑、1,3,4-噻二唑；6員環，如吡啶、噻嗪、嘧啶、吡嗪、1,3,5-三嗪、1,2,4-三嗪、1,2,3-三嗪、1,2,4,5-四嗪、1,2,3,4-四嗪、1,2,3,5-四嗪；及稠合系統，如嘓唑、吡啶、異吡啶、吡嗪、吡唑、苯并咪唑、苯并三唑、嘌呤、萘咪唑、菲咪唑、吡啶咪唑、吡嗪咪唑、喹噁啉咪唑、苯并噁唑、萘并噁唑、蒽并噁唑、菲并噁唑、異噁唑、苯并噻唑、苯并呋喃、異苯并呋喃、二苯并呋喃、喹啉、異喹啉、喋啶、苯并-5,6-喹啉、苯并-6,7-喹啉、苯并-7,8-喹啉、苯并異喹啉、吡啶、吩噻嗪、吩噁嗪、苯并噻嗪、苯并嘧啶、喹噁啉、吩嗪、萘啶、氮雜嘓唑、苯并嘓啉、菲啶、菲咯啉、噻吩并[2,3b]噻吩、噻吩并[3,2b]噻吩、二噻吩并噻吩、二噻吩并吡啶、異苯并噻吩、二苯并噻吩、苯并噻二唑噻吩、或其組合。

在 R 、 R^0 、 R^1 、 R^2 、 R^3 之定義中之較佳芳基或雜芳基選自上述對 Ar 定義之較佳芳基及雜芳基，最佳排除具有一個

或多個N雜原子之該等雜芳基。

該等芳基及雜芳基可經烷基、烷氧基、硫烷基、氟基、氟代烷基或其他芳基或雜芳基取代基取代。

鹵素為F、Cl、Br或I。

較佳之烷基包括(但不限於)甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、2-甲基丁基、正戊基、第二戊基、環戊基、正己基、環己基、2-乙基己基、正庚基、環庚基、正辛基、環辛基、十二烷基、十四烷基、十六烷基、三氟甲基、全氟正丁基、2,2,2-三氟乙基、全氟辛基、全氟己基等等。

較佳之烯基包括(但不限於)乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、環戊烯基、己烯基、環己烯基、庚烯基、環庚烯基、辛烯基、環辛烯基等等。

較佳之炔基包括(但不限於)乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基、辛炔基等等。

較佳之烷氧基包括(但不限於)甲氧基、乙氧基、2-甲氧基乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基、2-甲基丁氧基、正戊氧基、正己氧基、正庚氧基、正辛氧基等等。

較佳之芳基烷基包括(但不限於)2-甲苯基、3-甲苯基、4-甲苯基、2,6-二甲基苯基、2,6-二乙基苯基、2,6-二異丙基苯基、2,6-二第三丁基苯基、鄰-第三丁基苯基、間-第三丁基苯基、對-第三丁基苯基、4-苯氧基苯基、4-氟苯基、3-碳甲氧基苯基、4-碳甲氧基苯基等等。

較佳之烷基芳基包括(但不限於)苄基、乙基苯基、2-苯氧基乙基、丙基苯基、二苯基甲基、三苯基甲基或萘基甲基。

較佳之芳氧基包括(但不限於)苯氧基、萘氧基、4-苯基苯氧基、4-甲基苯氧基、聯苯基氧基、蒽基氧基、菲基氧基等等。

若 R 、 R^0 及 R^{1-3} 中之一者為烷基或烷氧基(亦即 CH_2 端基經 $-\text{O}-$ 置換之情況)，則其可為直鏈或支鏈。其較佳為直鏈，具有 2 至 8 個碳原子，且因此較佳為乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基、或辛氧基，此外，例如為甲基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、壬氧基、癸氧基、十一烷氧基、十二烷氧基、十三烷氧基或十四烷氧基。尤其佳為正己基及正十二烷基。

若 R 、 R^0 及 R^{1-3} 中之一者為其中一個或多個 CH_2 基團經 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 置換之烷基，則其為直鏈或支鏈。其較佳為直鏈，具有 2 至 12 個 C 原子，且因此較佳為乙烯基、丙-1-，或丙-2-烯基、丁-1-，2-或丁-3-烯基、戊-1-，2-，3-或戊-4-烯基、己-1-，2-，3-，4-或己-5-烯基、庚-1-，2-，3-，4-，5-或庚-6-烯基、辛-1-，2-，3-，4-，5-，6-或辛-7-烯基、壬-1-，2-，3-，4-，5-，6-，7-或壬-8-烯基、癸-1-，2-，3-，4-，5-，6-，7-，8-或癸-9-烯基、十一碳-1-，2-，3-，4-，5-，6-，7-，8-，-9 或十一碳-10-烯基、十

二碳-1-，2-，3-，4-，5-，6-，7-，8-，-9、-10或十二碳-11-烯基。該烯基可包括具有E-或Z-組態之C=C-鍵或其混合物。

若R、R⁰及R¹⁻³中之一者為氧雜烷基(亦即CH₂基團經-O-置換之情況)，則較佳為例如直鏈2-氧雜丙基(=甲氧基甲基)、2-(=乙氧基甲基)或3-氧雜丁基(=2-甲氧基乙基)、2-，3-或4-氧雜戊基、2-，3-，4-或5-氧雜己基、2-，3-，4-，5-或6-氧雜庚基、2-，3-，4-，5-，6-或7-氧雜辛基、2-，3-4-，5-，6-，7-或8-氧雜壬基或2-，3-，4-，5-，6-，7-，8-或9-氧雜癸基。

若R、R⁰及R¹⁻³中之一者為硫烷基(亦即CH₂基團經-S-置換之情況)，則較佳為直鏈硫甲基(-SCH₃)、1-硫乙基(-SCH₂CH₃)、1-硫丙基(=-SCH₂CH₂CH₃)、1-(硫丁基)、1-(硫戊基)、1-(硫己基)、1-(硫庚基)、1-(硫辛基)、1-(硫壬基)、1-(硫癸基)、1-(硫十一烷基)或1-(硫十二烷基)，其中，較好相鄰經sp²混成化之乙烯基碳原子之CH₂基團係經置換。

若R、R⁰及R¹⁻³中之一者為氟代烷基或氟代烷氧基，則較佳為直鏈基團(O)C_iF_{2i+1}，其中i為1至15之整數，具體言之為CF₃、C₂F₅、C₃F₇、C₄F₉、C₅F₁₁、C₆F₁₃、C₇F₁₅或C₈F₁₇，極佳為C₆F₁₃、或對應之氟代烷氧基。

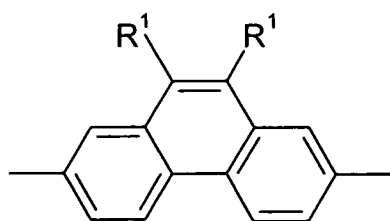
X較佳為CH=CH或C≡C。

Y較佳為具有4至25個、最佳6至16個C原子之二價芳香或雜芳環，其可視情況藉由一個或多個基團R取代。

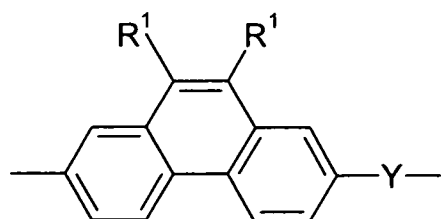
最佳為選自以下較佳實施例或其任何組合之式I及II之單元：

- a為0或1，
- b為0、1或2，
- X為CR=CR或C≡C，且R具有式I之含義或以上及以下所示較佳含義中之一種含義，
- Y為未經取代或經由一個或多個基團R¹取代之具有2至40個C原子之二價芳基或雜芳基，且R¹具有式I之含義或以上及以下所示較佳含義中之一種含義，
- b為0且a為0，
- b為0且a為1，
- b為1且a為0，
- b為1且a為1，
- 兩種基團[Y]_b-[X]_a及[X]_a-[Y]_b之一者中，a為0且b為1，且兩種基團[Y]_b-[X]_a及[X]_a-[Y]_b之另一者中，a為1且b為1。

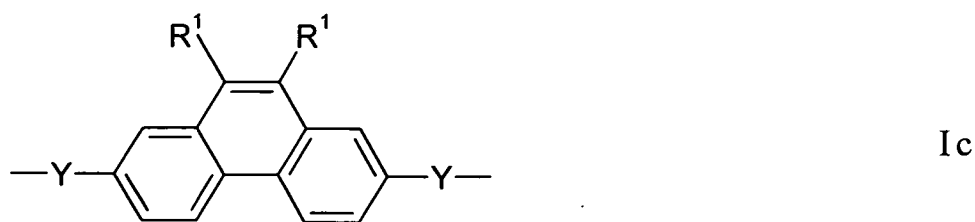
極佳之式I之單元係選自由以下子式組成之群：



Ia



Ib



其中 R^1 及 Y 係如式 I 中所定義。

較佳之式 I 之單元包含一個或多個不同於 H 之取代基 R^1 ，以提高聚合物之溶解性。若其他單元存在，則其等亦較佳經由一個或多個基團 R^1 取代以助於溶解性。

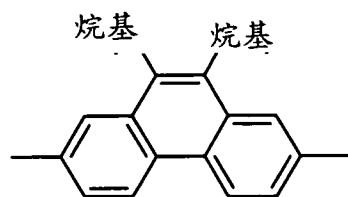
較佳之取代基 R^1 包含至少 2 個、極佳至少 4 個、最佳至少 6 個非芳香族 C 原子，以提高聚合物之溶解性。然而，亦可能為特定比例之重複單元並未攜載任何其他非芳香族取代基。又較佳者為取代基 R^1 於直鏈中包含不超過 12 個、極佳不超過 8 個、最佳不超過 6 個 C 原子，以改良經塗佈之聚合物膜之膜形態。例如，非芳香族 C 原子存於對應之直鏈、支鏈或環狀烷基或烷氧基鏈中。

最佳 R^1 為具有 2 至 15 個、極佳 4 至 8 個 C 原子之直鏈、支鏈或環狀烷基，其中一個或多個不相鄰 C 原子可視情況藉由 O、S、CO、O-CO、CO-O、O-CO-O、CH=CH 或 C≡C 置換，最佳藉由 O、CH=CH 或 C≡C 置換，其中，較佳之雜原子並未直接鍵結至菲單元，且其中，一個或多個 H 原子可視情況經 F 或 CN、或具有 4 至 20 個、最佳 5 至 10 個 C 原子之可視情況經由一個或多個非芳香族基團 R 取代之芳基或雜芳基、或複數個該等系統之組合置換。

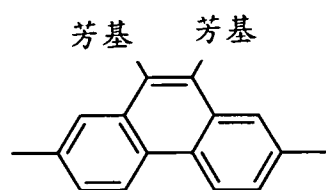
兩個基團 R^1 亦可一起形成其他單或多環狀脂肪環系統。

經對稱性地在菲單元之9,10位置發生取代之式I之單元尤佳。

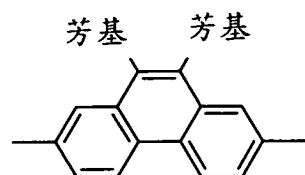
式Ia之尤佳單元為選自以下子式之彼等者：



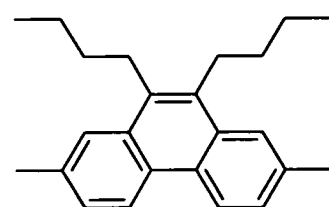
Ia1



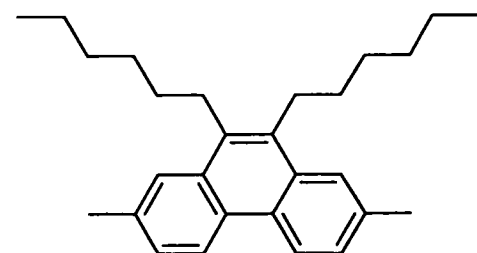
Ia2



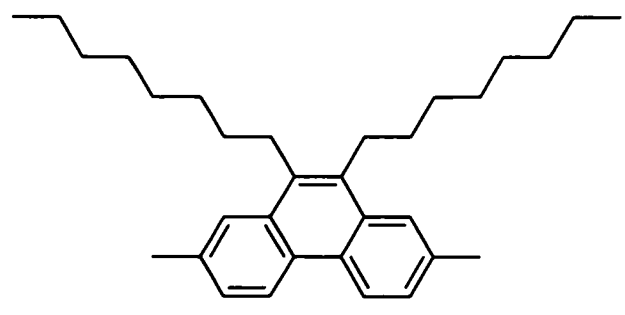
Ia3



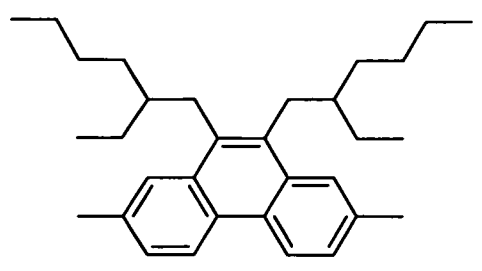
Ia4



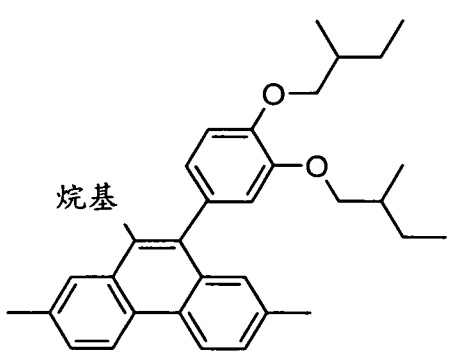
Ia5



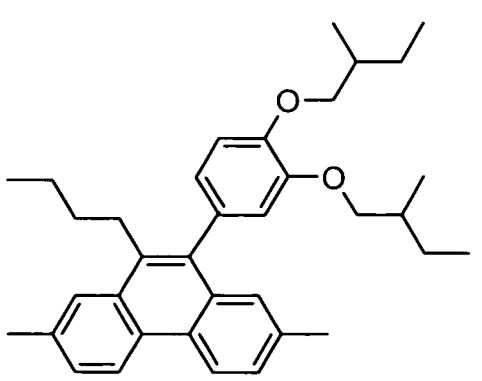
Ia6



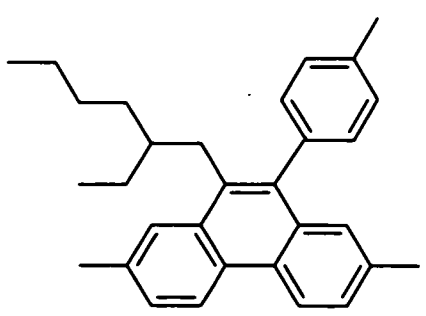
Ia7



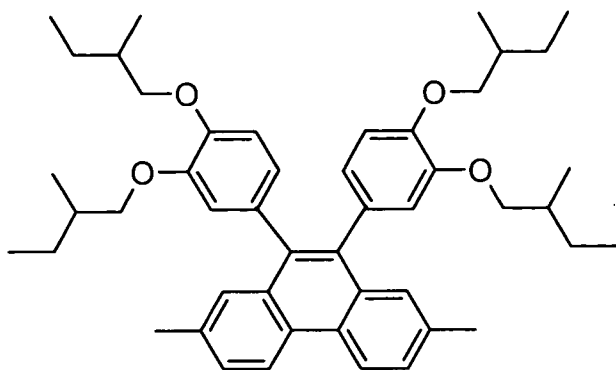
Ia9



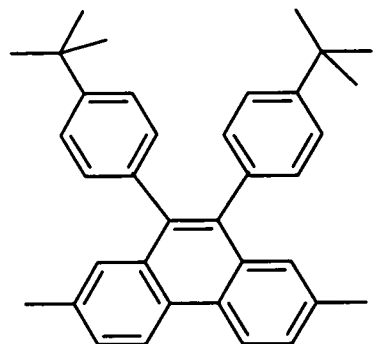
Ia10



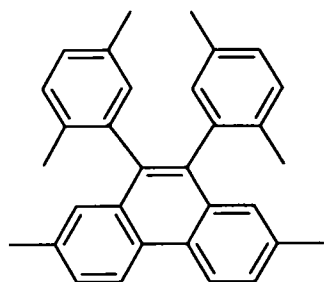
Ia11



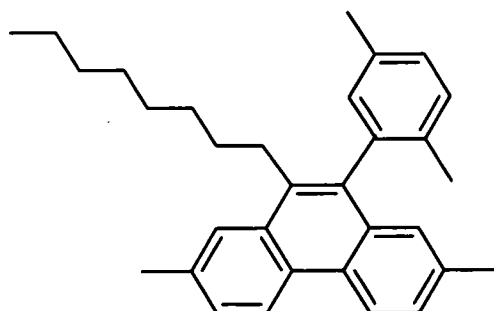
Ia12



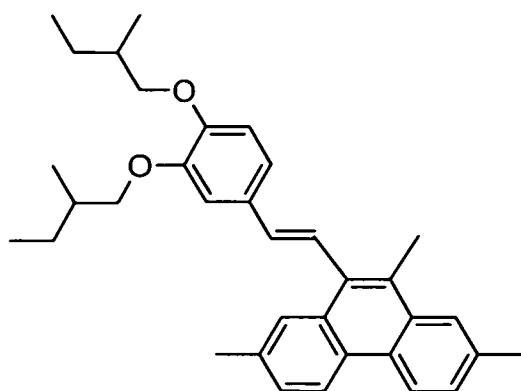
Ia13



Ia14



Ia15



Ia16

其中該等單元係經由如可藉由末端鍵指明之菲單元2,7-位置鏈接至聚合物中之相鄰單元，就更清楚而言並未顯示 R^1 基團上之可能取代基，「烷基」意指脂肪族烷基，及「芳基」意指如針對 R^1 所述之芳基或雜芳基。

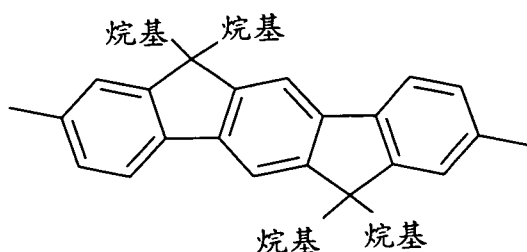
較好式II之該等單元包含一個或多個不同於H之取代基 R^2 及/或 R^3 ，以提高聚合物之溶解性。若存在其他單元，則其等亦可較佳地經一個或多個基團 R^1 取代以助於溶解性。

較好取代基 R^2 及/或 R^3 包含至少2個、極佳至少4個、最佳至少6個非芳香族C原子，以提高聚合物之溶解性。然而，亦可能特定比例之重複單元並未攜載任何其他非芳香族取代基。又較佳之取代基 R^2 及 R^3 於直鏈中包含不超過12個、極佳不超過8個、最佳不超過6個C原子，以改良經塗佈之聚合物膜之膜形態。例如，非芳香族C原子存於對應之直鏈、支鏈或環狀烷基或烷氧基鏈中。又較佳之取代基 R^2 及 R^3 代表未經取代或經由一個或多個非芳香族基團R取代之具有較佳5至8個環原子之芳香族或雜芳族基團(例如苯基)。非芳香族基團為例如直鏈、支鏈或環狀烷基或烷氧基鏈。

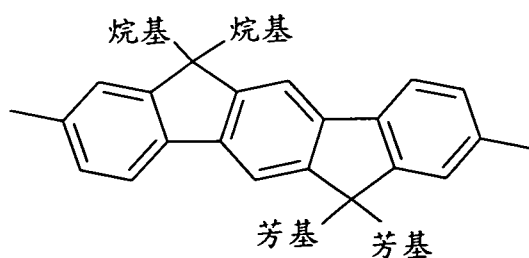
最好 R^2 及 / 或 R^3 表示具有 2 至 15 個、極佳 4 至 8 個 C 原子之直鏈、支鏈或環狀烷基，其中一個或多個不相鄰 C 原子可視情況由 O、S、CO、O-CO、CO-O、O-CO-O、CH=CH 或 $C\equiv C$ 置換、最佳由 O、CH=CH 或 $C\equiv C$ 置換，其中較好雜原子未直接鍵結至茚并萘單元，及其中一個或多個 H 原子可視情況由 F 或 CN、或可視情況由一個或多個非芳香族基團 R 取代之具有 4 至 20 個、最佳 5 至 10 個 C 原子之芳基或雜芳基、或複數個該等系統之組合置換。

兩個基團 R^2 或 R^3 亦可一起形成其他單或多環狀脂肪族環系統。

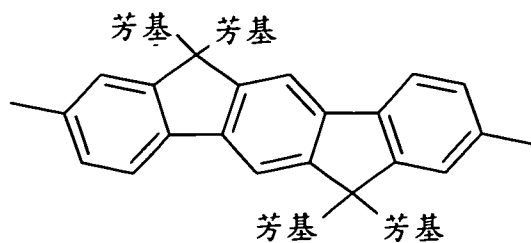
式 II 之特佳單元為選自以下子式之彼等者：



IIa



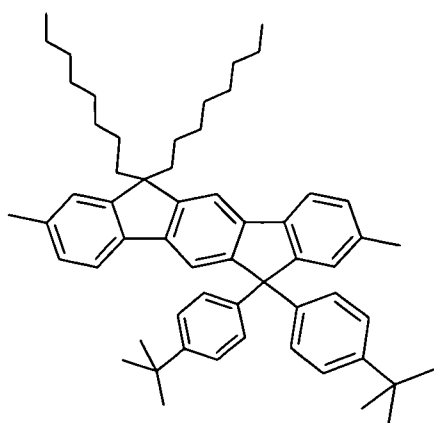
IIb



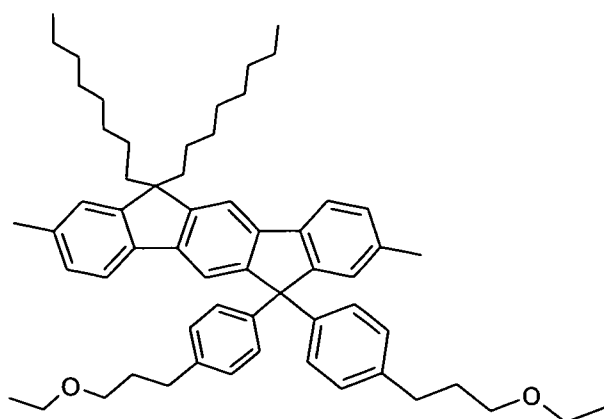
IIc

其中，該等單元係經由由末端鍵指明之節并第單元2,8-位置鏈接至聚合物中之相鄰單元，就更清楚而言並未顯示 $R^{2,3}$ 基團上之可能取代基，「烷基」意指脂肪族烷基，及「芳基」意指針對 R^2 而言描述之芳基或雜芳基。

式IIb之特別佳之單元為選自以下子式之彼等者：



IIb1

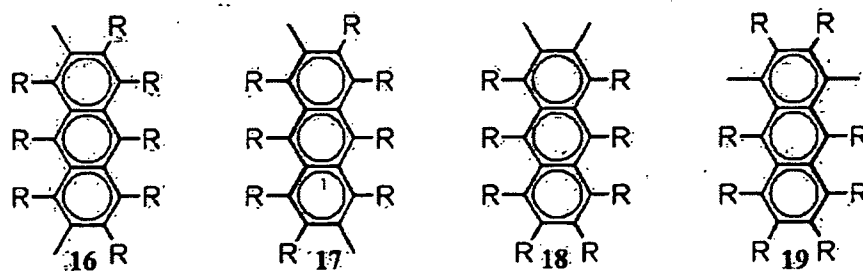
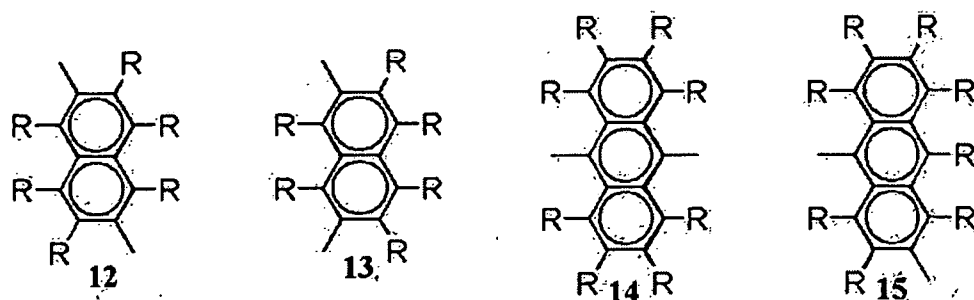
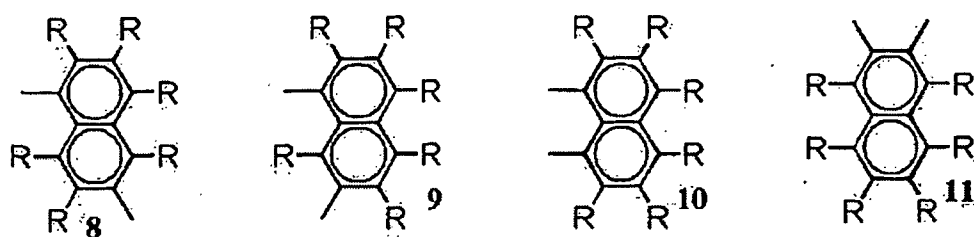
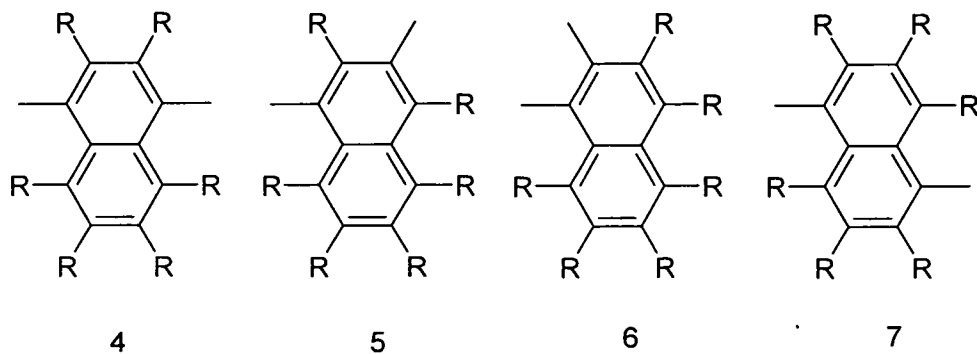


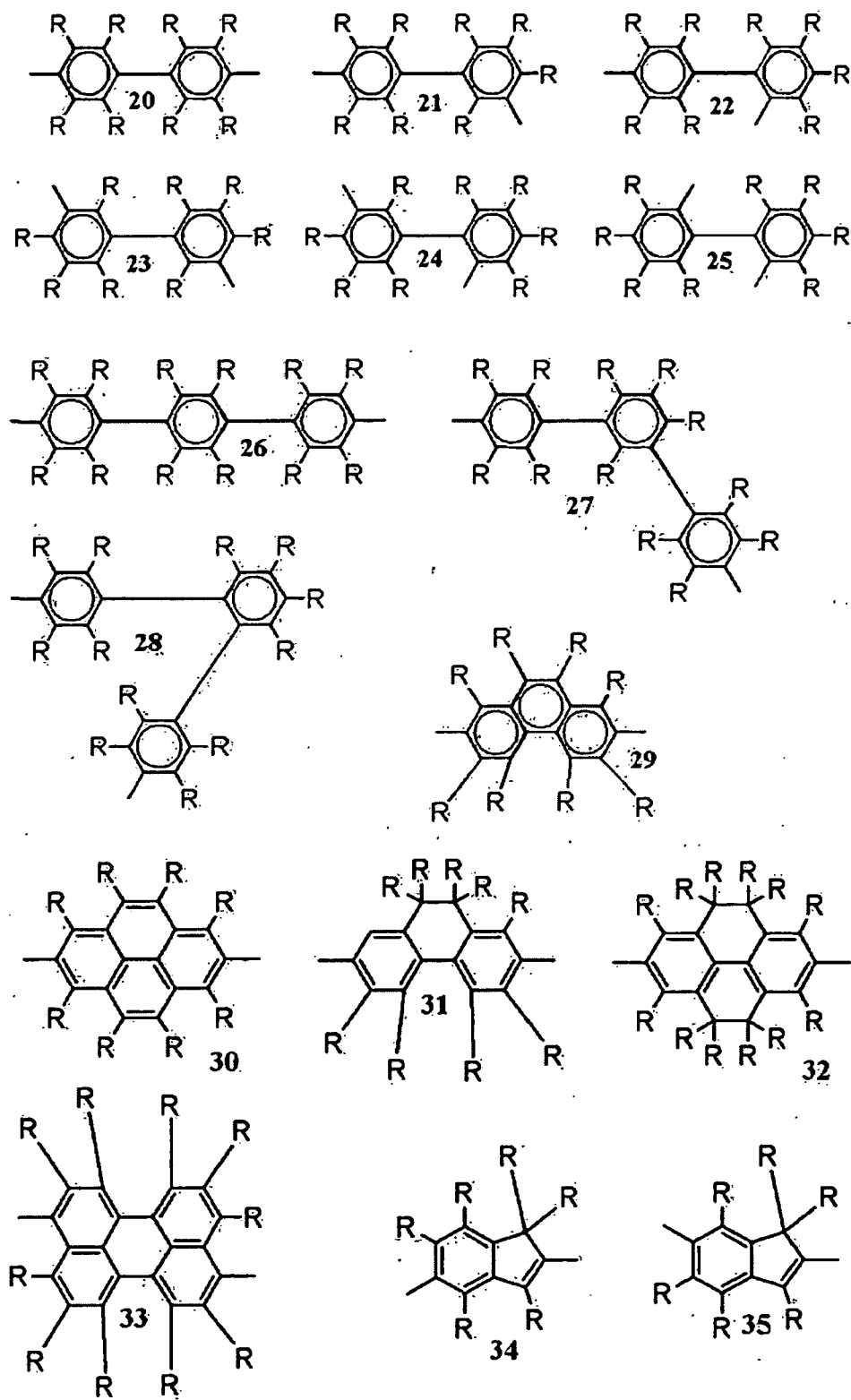
IIb2

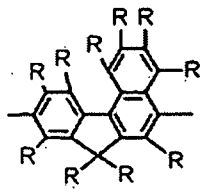
其中，該等單元係經由由末端鍵指明之節并第單元2,8-位置鏈接至聚合物中之相鄰單元，及就更清楚而言並未顯

示 $R^{2,3}$ 基團上之可能取代基。

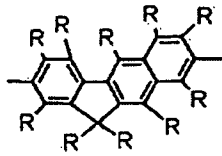
又更佳之共聚物為除了式 I 及 / 或 II 之單元之外，尚包含一種或多種較佳選自由以下式子組成之群之其他單元之共聚物：



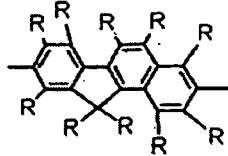




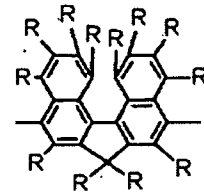
36



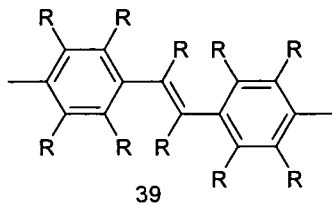
37



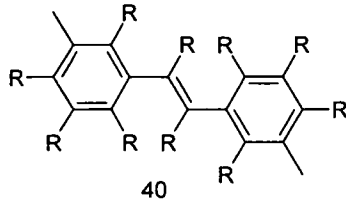
38



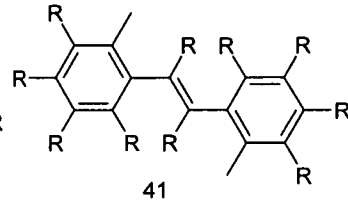
Z



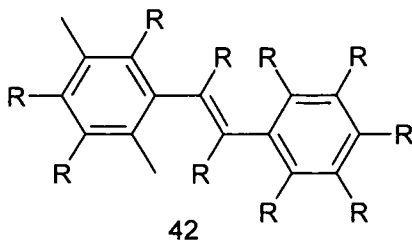
39



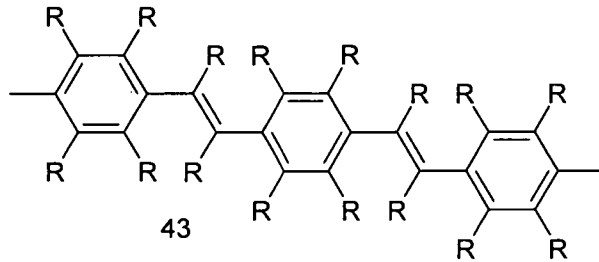
40



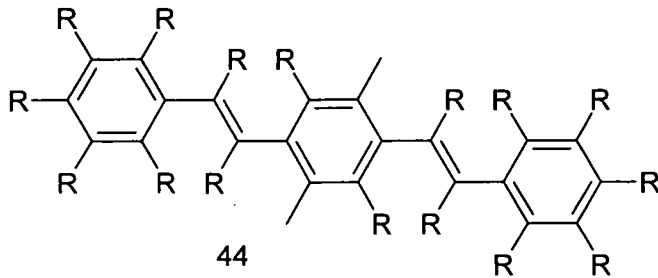
41



42



43



44

其中，該等末端鍵表示與聚合物中相鄰單元之鏈接，及其中各次出現之R為相同或不同而具有式I中所示含義之一種含義。

該共軛聚合物較佳選擇為下式III：



其中，A為式I或II之單元，B為式I或II、或其較佳子式之單元，B不同於A，且x及y分別表示聚合物中單元A及B之莫耳比，具有 $0 < x < 1$ 及 $0 < y < 1$ 且 $x + y = 1$ 。

最佳為下式 IIIa 之聚合物：



其中 A 及 B 係如式 III 中所定義且 n 為 >1 之整數。

又較佳為下式 IIIb 之聚合物：



其中，n、A 及 B 係如式 IIIa 中所定義且 R⁵ 及 R⁶ 各自獨立地具有式 I 中所示含義之一種含義。

在根據本發明之聚合物中，重複單元之總數(或 n)較佳為 ≥10，極佳為 ≥50，且較佳為 ≤2,000，極佳為 ≤1,000。

本發明之聚合物包括均聚物及共聚物，如統計或無規共聚物、交替共聚物及嵌段共聚物，以及其組合。

本發明之聚合物可根據或可類似於為習此項相關技術之人士熟悉且描述於文獻中之方法進行合成。可舉其他製備方法為例。例如，彼者可合適地經由芳基-芳基偶合反應(諸如山本偶合(Yamamoto coupling)、鈴木偶合(Suzuki coupling)、斯蒂爾偶合(Stille coupling)、茵頭健吉偶合(Sonogashira coupling)、Heck 偶合或 Buchwald 偶合)製得，其全部皆為習此相關技術之人士熟悉且描述於文獻中。鈴木偶合及山本偶合為特佳。

經聚合形成聚合物重複單元之該等單體可根據習此相關技術之人士熟悉之方法製得。

本發明之另一個態樣為藉著使基於式 I 之單元之一種或多種相同或不同單體在聚合反應中彼此發生偶合製得聚合物之方法。

本發明之另一個態樣為藉由使基於式I之單元上之一種或多種相同或不同單體在聚合反應中彼此且與基於式II之單元之一種或多種相同或不同單體發生偶合製得共聚物之方法。

較佳之聚合方法為其等導致C-C偶合或C-N偶合之彼等者，如鈴木偶合(例如，描述於WO 00/53656 A1)、山本偶合(例如，描述於T. Yamamoto等人聚合物科學的進展(Progress in Polymer Science) 1993, 17, 1153-1205或WO 2004/022626 A1)、及斯蒂爾偶合。

基於式I單元之單體例如選擇為下式IV：



其中，A為式I或以上所示之其較佳子式之單元，及 R^7 及 R^8 各自獨立地表示鹵素、 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{SiR}'\text{R}''\text{R}'''$ 、 $-\text{SnR}'\text{R}''\text{R}'''$ 、 $-\text{BR}'\text{R}''$ 、 $-\text{B}(\text{OR}')(\text{OR}'')$ 、 $-\text{B}(\text{OH})_2$ 、或離去基團，其中 R' 、 R'' 及 R''' 各自獨立地具有以上所給 R^0 含義之一種含義或表示鹵素，且 R' 及 R'' 亦可與其各連接之雜原子一起形成環。

基於式II之單元之單體例如選擇為上式IV或選擇為下式V：



其中，B為式II或以上所示之其較佳子式之單元，且 $R^{7,8}$ 係如式IV中所定義。

式IV及V中合適且較佳之離去基團為式 $-\text{O}-\text{SO}_2\text{Z}$ 之彼等者，其中，Z為視情況經取代之烷基或芳基或其組合，較

佳為具有1至12個C原子之氟化烷基，或具有6至12個C原子之芳基或烷基芳基。該等離去基團之尤佳實例為O-甲苯磺酸基、O-甲磺酸基、O-三氟甲磺酸基及O-九氟丁磺酸基。

例如，當藉由山本聚合合成線性聚合物時，較佳採用以上所述之具有兩個反應活性鹵基 $R^{7,8}$ 之單體。當藉由鈴木聚合合成線性聚合物時，較佳採用以上所述之其中至少一個反應活性基團 $R^{7,8}$ 為酮酸或酮酸衍生物基團之單體。

亦可採用鈴木聚合以製得均聚物以及統計、交替及嵌段無規共聚物。例如，統計或嵌段共聚物可藉由以上式IV及/或V之單體製得，其中，反應活性基團 R^7 及 R^8 之一者為鹵素，而另一個反應活性基團則為酮酸或酮酸衍生物基團。

例如，交替共聚物可藉由其中 R^7 及 R^8 表示酮酸或酮酸衍生物基團之式IV之單體，及其中 R^7 及 R^8 表示鹵基之式V之單體製得。

例如，統計、交替及嵌段共聚物之合成具體描述於WO 03/048225 A2或WO 2005/014688 A2中。

鈴木聚合利用Pd(0)錯合物或Pd(II)鹽。較佳之Pd(0)錯合物為其等帶有至少一個膦配位體(諸如 $Pd(Ph_3P)_4$)之彼等者。另一種較佳之膦配位體為三(鄰-甲苯基)膦(亦即 $Pd(o-Tol)_4$)。較佳之Pd(II)鹽包括乙酸鈮(亦即 $Pd(OAc)_2$)。鈴木聚合係在存在鹼(例如碳酸鈉、磷酸鉀)或有機鹼(諸如碳酸四乙基銨)下進行。山本聚合採用Ni(0)錯合物，例如雙

(1,5-環辛二烯基)鎳(0)。

單體或式IV及其合成描述於例如WO 2005/104264 A1或其中所引用之參考文獻中。單體或式V及其合成描述於例如WO 2004/041901 A1或其中所引用之參考文獻中。

製備以上及以下所描述之單體及聚合物之新穎方法為本發明之另一個態樣。

根據本發明之聚合物可作為光學元件或裝置、電光元件或裝置、電子元件或裝置、電致發光或光致發光元件或裝置中之電荷傳送材料、半導體材料、導電材料、光導或發光材料。

特別佳之裝置為OFET、TFT、IC、邏輯電路、電容器、RFID標籤、OLED、OLET、OPV、太陽能電池、雷射二極體、光導體、光偵測器、電子照相裝置、電子照相記錄裝置、有機記憶體裝置、感測器裝置、電荷注入層、蕭特基(Schottky)二極體、平面層、抗靜電膜、傳導基材及傳导图型。在該等裝置中，本發明之聚合物一般作為薄層或薄膜塗佈。

其中有機半導體(OSC)材料作為薄膜配置於閘極介電質及汲極及源極電極之間之OFET大體上為吾人熟悉且例如描述於US 5,892,244、WO 00/79617、US 5,998,804、及在先前技術部分所引用之參考文獻中。由於此等優點，如利用根據本發明之聚合物之溶解度及因此之大面積表面之可加工性而有低製造成本，該等TFT可較佳地應用於例如積體電路、TFT顯示器及保全設備。

根據本發明之聚合物亦可與例如具有電荷輸送性質、半導體性質、導電性、光導及/或發光半導體性質之其他聚合物，或與例如具有電洞阻擋或電子阻擋性質之聚合物之摻合物使用，作為OLED裝置之中間層或電荷阻擋層。因此，本發明之另一個態樣係有關於包括一種或多種根據本發明之聚合物及一種或多種具有一種或多種以上所提及之性質之其他聚合物之聚合物摻合物。該等摻合物可藉由描述於先前技術中且為習此相關技術之人士熟悉之習知方法製得。一般，該等聚合物彼此混合或溶於適宜溶劑中及組合該等溶劑。

本發明之另一個態樣係有關於包括一種或多種以上及以下所述之聚合物或聚合物摻合物及一種或多種有機溶劑之調配物。

合適且較佳之有機溶劑之實例包括(但不限於)二氯甲烷、三氯甲烷、單氯苯、鄰二氯苯、四氫呋喃、苯甲醚、嗎啉、甲苯、鄰二甲苯、間二甲苯、對二甲苯、1,4-二氧雜環己烷、丙酮、甲基乙基酮、1,2-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、乙酸乙酯、乙酸正丁基酯、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、二甲亞碲、四氫化萘、萘烷、茚滿、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、三甲苯及/或其混合物。

溶液中聚合物之濃度較佳為0.1至10重量%，更佳為0.5至5重量%。此溶液亦可視需要包括一種或多種黏合劑以調節流變性(例如，描述於WO 2005/055248 A1中)。

在適當混合並熟化後，對溶液評估為以下類別中之一種類別：完全性溶液、邊緣性溶液或不溶性。描繪等高線以概述區分可溶性及不溶性之溶解度參數-氫鍵極限。落於溶解區域內之「完全性」溶劑可選自諸如公開於「Crowley, J. D., Teague, G. S. Jr及Lowe, J. W. Jr., 塗料技術期刊 (Journal of Paint Technology), 38, 編號 496, 296(1966)」中之文獻值。溶劑摻合物亦可如「Solvents, W. H. Ellis, 塗層技術會聯盟 (Federation of Societies for Coatings Technology), 第9-10頁, 1986」中所描述般加以採用並進行識別。此程序得到可溶解本發明之聚合物兩者中之「非」溶劑，但摻合物中亦需要具有至少一種真溶劑。

根據本發明之聚合物亦可用於以上及以下所述裝置中之圖案化OSC層中。就現代化微電子中之應用而言，一般需要得到小型結構或圖型以降低成本(更多裝置/單位面積)、及電力消耗量。例如，包含根據本發明之聚合物之薄層之圖案化可藉由光微影術、電子束微影技術或雷射圖案化進行。

就於電子或電光裝置中作為薄層之用途而言，本發明之該等聚合物、聚合物摻合物或調配物可藉由任一合適之方法沈積。裝置之液體塗佈比真空沈積技術更合適。溶液沈積法為特別佳。本發明之調配物可使用多種液體塗佈技術。較佳之沈積技術包括(但不限於)浸塗、旋塗、噴墨印刷、凸版印刷、網印、刮刀塗覆、滾筒印刷、反向滾筒印

刷、平版印刷、柔版印刷、鋪網印刷、噴塗、刷塗或移印。噴墨印刷為尤其佳，因為其可製造高解析度層及裝置。

所選擇之本發明之調配物可藉由噴墨印刷或微量分配塗佈至預先製造之裝置基材。較佳之工業壓電印刷頭(諸如(但不僅限於)其等藉由 Aprion、Hitachi-Koki、InkJet Technology、On Target Technology、Picojet、Spectra、Trident、Xaar提供之彼者)可用以將有機半導體層塗佈至基材。亦可採用其他半工業印刷頭(諸如藉由 Brother、Epson、Konica、Seiko Instruments Toshiba TEC製造之彼者)或單式噴嘴微量分配器(諸如其等藉由 Microdrop及 Microfab製造之彼者)。

為了藉由噴墨印刷或微分配進行塗佈，首先，應使該等聚合物溶於合適之溶劑中。溶劑必需滿足以上所述之要求，必須對選擇之印刷頭無任何不利影響。此外，溶劑需要具有 $>100^{\circ}\text{C}$ 、較佳 $>140^{\circ}\text{C}$ 且更佳 $>150^{\circ}\text{C}$ 之沸點，以避免因該溶液在印刷頭內部乾燥引起操作性問題。除了以上提及之溶劑之外，合適之溶劑尚包括經取代及未經取代之二甲苯衍生物、二- C_{1-2} -烷基甲醯胺、經取代及未經取代之苯甲醚及其他苯酚醚衍生物、經取代之雜環類(諸如經取代之吡啶、吡嗪、嘧啶、吡咯烷酮)、經取代及未經取代之N,N-二- C_{1-2} -烷基苯胺及其他氟化或氯化芳族化合物。

適用於藉由噴墨印刷沈積根據本發明之聚合物之較佳之溶劑包括具有經由一個或多個取代基取代之苯環之苯衍生

物，其中，一個或多個取代基中之碳原子總數為至少3個。例如，該苯衍生物可藉由丙基或三個甲基取代，無論在何種情況下，均總計有至少3個碳原子。此種溶劑可使欲形成之噴墨流體包括具有該聚合物之溶劑，具有該聚合物之溶劑在噴塗期間可減少或避免噴頭堵塞及組分之分離。該(等)溶劑可包括其等選自以下實例清單之彼者：十二烷基苯、1-甲基-4-第三丁基苯、萘品醇檸烯、異杜烯(isodurene)、萘品油烯、異丙苯(cymene)、二乙基苯。該溶劑可為溶劑混合物，其為兩種或多種溶劑之組合，且各溶劑較佳具有 $>100^{\circ}\text{C}$ 、更佳 $>140^{\circ}\text{C}$ 之沸點。該(等)溶劑亦可促進所沈積層中之皮膜形成並減少該層之缺陷。

噴塗流體(溶劑、黏合劑及半導體化合物之混合物)在 20°C 下較佳具有1至100 mPa·s、更佳1至50 mPa·s及最佳1至30 mPa·s之黏度。

根據本發明之聚合物或調配物可額外地包括一種或多種其他組分，類似例如表面活性化合物、潤滑劑、潤濕劑、分散劑、疏水劑、黏合劑、流動改良劑、消泡劑、脫氣劑、反應活性或非反應活性稀釋劑、助劑、著色劑、染料或顏料、增感劑、安定劑、奈米微粒或抑制劑。該等表面活性化合物可視需要作為自組裝單層(SAM)式層發揮作用以促進注入電極(經SAM塗佈之源極及極電極)中或加強位於半導體/介電質介面處之半導體微結構或/且遮蔽該半導體免於干擾表面偶極子(高K表面)之電荷傳送。

根據本發明之OFET裝置較佳包括：

- 源極電極，
- 汲極電極，
- 閘極電極，
- 有機半導體(OSC)層，
- 一層或多層閘極絕緣層，
- 視需要之基材，

其中，該OSC層包括包括一種或多種根據本發明之聚合物。

OFET裝置中之該等閘極、源極及汲極電極及此絕緣及半導體層可以任何順序配置，但限制條件為，該源極及汲極電極係由該絕緣層與該閘極電極分離，該閘極電極與半導體層均與該絕緣層接觸，且該源極電極及汲極電極均與該半導體層接觸。該OFET裝置可為頂閘極型裝置或底閘極型裝置。OFET裝置之適宜結構及製造方法為習此相關技術之人士熟悉且描述於文獻例如WO 03/052841中。

根據本發明之OPV裝置較佳包括：

- 低功函數電極(例如鋁)，
- 高功函數電極(例如ITO)，其中之一者為透明，
- 由電洞傳送及電子傳送材料組成之雙層；該雙層可呈兩層分離層、或為摻合混合物之層存在，即所謂之塊體異質界面(BHJ)(參見，例如Coakley, K. M.及McGehee, M. D. Chem. Mater. 2004, 16, 4533)，
- 視需要之導電聚合物層(諸如，例如PEDOT:PSS)以調節高功函數電極之功函數而提供電洞之歐姆接觸，

- 視需要之在高功函數電極(諸如LiF)上之塗層以提供電子之歐姆接觸。

摻合物中之電洞傳送聚合物係由本發明之聚合物中之一種構成。電子傳送材料可為無機材料(諸如氧化鋅或硒化鎘)、或有機材料(諸如富勒烯(fullerene)衍生物, 例如PCBM、[(6,6)-苯基C61-丁酸甲酯]或聚合物), 參見例如Coakley, K. M.及McGehee, M. D. Chem. Mater. 2004, 16, 4533。就摻合混合物而言, 可能需要視情況之退火步驟以使摻合形態及因此OPV裝置之性能最優化。

在保全設備中, 具有根據本發明之半導體材料的OFET及其他裝置(如電晶體或二極體)可適用於RFID標籤或保全標識以認證及防止仿冒有價證件, 如鈔票、信用卡或ID卡、國民ID證件、執照或任一具有具幣值之產品(如圖章、票據、股票、支票等等)。

或者, 根據本發明之材料可用於例如在顯示器應用方面之有機發光裝置或二極體(OLED)或作為例如液晶顯示器之背光源。可理解一般OLED採用多層結構。發光層一般係夾於一層或多層電子傳送及/或電洞傳送層之間。藉施加電壓電子及電洞因電荷載子移向該發光層, 於該處彼者再結合導致激發及因此使包含於該發光層中之發光團單元發光。本發明化合物、材料及膜可使用於一種或多種電荷傳送層及/或發光層中, 對應於其電學及/或光學性質。此外, 若根據本發明之化合物、材料及膜本身可顯示電致發光性質或包括電致發光基團或化合物, 則彼等可有利地用

於發光層中。用於OLED中之適宜單體、寡聚及聚合化合物或材料之選擇、特徵以及處理一般為習此相關技術之人士知曉，參見，例如 Meerholz 合成材料 (Synthetic Materials), 111-112, 2000, 31-34, Alcalá, J. Appl. Phys., 88, 2000, 7124-7128及其中所引用之文獻中。

根據另一種用途，根據本發明之材料(尤其可顯示光致發光性質者)可用作例如諸如描述於EP 0 889 350 A1或C. Weder等人著，(科學)Science, 279, 1998, 835-837中之顯示器裝置的光源材料。

本發明之另一個態樣係有關於氧化及還原形式兩種之根據本發明之聚合物。電子的失去或獲得之一者會導致具高電導率之高度離域離子形式之形成。此等可在暴露於習知摻雜劑時產生。習此相關技術之人士可自例如EP 0 528 662、US 5,198,153或WO 96/21659知曉合適之摻雜劑及摻雜方法。

摻雜製程一般暗示利用氧化或還原劑以氧化還原反應之形式處理半導體材料以在該材料中形成具有衍生自所施用摻雜劑之抗衡離子之離域離子中心。合適之摻雜方法包括例如，暴露於大氣壓或減壓摻雜蒸氣，於含摻雜劑溶液中之電化學摻雜，使摻雜劑接觸待經熱擴散之半導體材料，及令摻雜劑離子植入半導體材料中。

當電子使用作為載子時，適宜摻雜劑為例如鹵素(例如 I_2 、 Cl_2 、 Br_2 、 ICl 、 ICl_3 、 IBr 及 IF)、路易士酸(Lewis acid)(例如 PF_5 、 AsF_5 、 SbF_5 、 BF_3 、 BCl_3 、 $SbCl_5$ 、 BBr_3 及

SO₃)、質子酸、有機酸、或胺基酸(例如 HF、HCl、HNO₃、H₂SO₄、HClO₄、FSO₃H及 ClSO₃H)、過渡金屬化合物(例如 FeCl₃、FeOCl、Fe(ClO₄)₃、Fe(4-CH₃C₆H₄SO₃)₃、TiCl₄、ZrCl₄、HfCl₄、NbF₅、NbCl₅、TaCl₅、MoF₅、MoCl₅、WF₅、WCl₆、UF₆及 LnCl₃(其中 Ln 鑷系元素))、陰離子(例如 Cl⁻、Br⁻、I⁻、I₃⁻、HSO₄⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻、ClO₄⁻、BF₄⁻、PF₆⁻、AsF₆⁻、SbF₆⁻、FeCl₄⁻、Fe(CN)₆³⁻、及各種磺酸之陰離子(諸如芳基-SO₃⁻)。當電洞使用作為載子時，摻雜劑之實例為陽離子(例如 H⁺、Li⁺、Na⁺、K⁺、Rb⁺及 Cs⁺)、鹼金屬(例如 Li、Na、K、Rb、及 Cs)、鹼土金屬(例如 Ca、Sr、及 Ba)、O₂、XeOF₄、(NO₂⁺) (SbF₆⁻)、(NO₂⁺) (SbCl₆⁻)、(NO₂⁺) (BF₄⁻)、AgClO₄、H₂IrCl₆、La(NO₃)₃·6H₂O、FSO₂OOSO₂F、Eu、乙醯膽鹼、R₄N⁺(R為烷基)、R₄P⁺(R為烷基)、R₆As⁺(R為烷基)、及 R₃S⁺(R為烷基)。

導電形式之本發明聚合物可作為有機「金屬」用於包括(但不僅限於)OLED設備中之電荷注入層及ITO平面層、用於平面顯示器及觸控式螢幕之膜、抗靜電膜、印刷導電物質、電子設備中之圖型或通道(諸如印刷電路板及電容器)。

根據另一種用途，根據本發明之材料可單獨地或與其他材料一起用於(或作為)描述於例如 US 2003/0021913 中之 LCD 或 OLED 裝置中之配向層。使用根據本發明之電荷傳送化合物可增加該配向層之電導率。當用於 LCD 中時，此

增加的導電率可減小可切換LCD電池中之不利剩餘dc效應並抑制影像殘留，或例如在鐵電LCD中，可減少因切換該鐵電LCD自發極化電荷產生之剩餘電荷。當用於包括設於該配向層上之發光材料之OLED裝置中時，該增加的導電率可促進發光材料的電致發光。具有液晶原基或液晶性質之根據本發明之化合物或材料可形成上述定向各向異性膜，其特別可作為配向層用以誘發或促進在設於該各向異性膜上之液晶介質中之配向。根據本發明之材料亦可與可光異構化之化合物及/或發色團組合用於(或作為)描述於US 2003/0021913中之光配向層。

根據另一種用途，根據本發明之材料，尤其是其水溶性衍生物(例如具有極性或離子側鏈基團)或經離子摻雜之形式可作為化學感測器或用於偵測且鑑別DNA序列之材料加以採用。該等用途例如描述於L. Chen、D. W. McBranch、H. Wang, R. Helgeson、F. Wudl及D. G. Whitten, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 1999, 96, 12287; D. Wang、X. Gong、P. S. Heeger、F. Rininsland、G. C. Bazan及A. J. Heeger, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2002, 99, 49; N. DiCesare、M. R. Pinot、K. S. Schanze及J. R. Lakowicz, Langmuir 2002, 18, 7785; D. T. McQuade、A. E. Pullen、T. M. Swager, Chem. Rev. 2000, 100, 2537中。

除非本內容明確指明，否則，文中所採用之其等用語之複數形式在文中可瞭解為包括單數形式且反之亦然。

整個說明書之描述及申請專利範圍中，用語「包括」及

「包含」及該等用語之變化(例如「包括了」)意指「包括(但不僅限於)」，且不打算(且並不)排除其他組分。

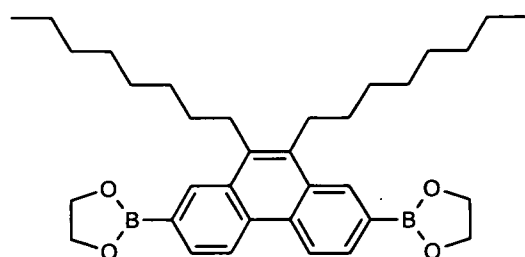
吾人可瞭解，在仍然屬於本發明之申請專利範圍內，可針對本發明之前述實施例作變化。除非另外陳述，否則，揭示於該說明書中之各特徵可藉由交替特徵代替以達到相同、等效或類似之目的。因此，除非另外指明，否則，所揭示之各特徵僅僅為一般系列之等效或類似特徵之一個實例。

揭示於該說明書中之所有特徵可以任一組合形式組合，除了其中至少一些該等特徵及/或步驟相互抵觸之組合之外。具體言之，本發明之較佳特徵可應用於本發明之所有態樣且可以任一組合形式使用。同樣地，描述於非必需組合中之特徵可單獨加以採用(並非以組合形式)。

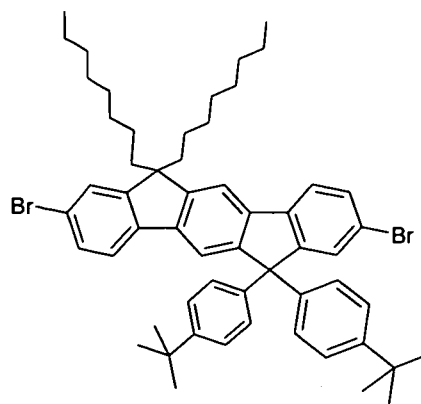
本發明將參考以下實例更詳細加以描述，該等實例僅具例示性而並無限制本發明之申請專利範圍。

實例 1

共軛交替共聚物 P1 係藉由下述程序自下述所示單體 (1) 及 (2) 製得，該程序亦揭示於 WO 03/048225 中。



(1)



(2)

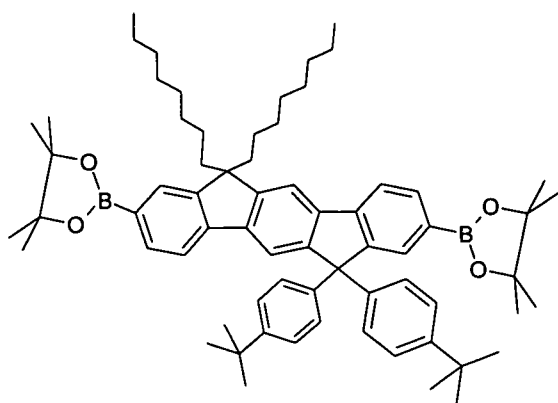
單體(1)之合成描述於WO 2005/104264 A1中。單體(2)之合成描述於WO 2004/041901 A1中。

使二氧雜環己烷/甲苯溶液與0.1莫耳% Pd混合。以50莫耳%之雙硼酸酯(單體1)及50莫耳%之雙溴化物(單體2)進行如下共聚作用。

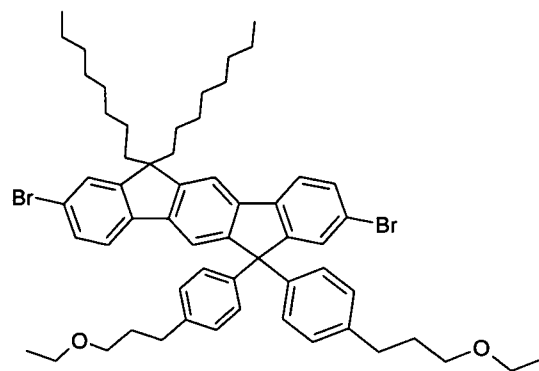
使4.003 g(5 mmol)單體(1)、4.094 g(5 mmol)單體(2)及5.066 g(22 mmol)K₃PO₄·H₂O溶於50 ml二氧雜環己烷、50 ml甲苯及50 ml H₂O中。所得溶液採用Ar或N₂脫氣。使該溶液在惰性氛圍下加熱至87°C且反應係藉由添加溶於1 ml二氧雜環己烷/甲苯中之2.2 mg(10 μmol)乙酸鈣及9.1 mg(60 μmol)三鄰甲苯基磷而起始。使反應混合物回流約1小時至達成標的黏度為止。為停止該反應，添加0.3 ml溴苯並使該反應混合物維持於回流溫度下又1小時。使溶液冷卻至65°C，然後利用200 ml甲苯及100 ml之10%的硫代碳醯亞胺溶液稀釋且於65°C下攪拌3小時。使該反應混合物冷卻至室溫然後利用水萃取3次，且接著於兩倍量多的甲醇中沉澱然後過濾。使聚合物溶於甲苯中接著在雙倍量之甲醇中沉澱而純化。然後重複此程序。

實例2

共軛交替共聚物P2係以類似描述於實例1中之方法自下述所示單體(3)及(4)(各自為50莫耳%)製得。



(3)

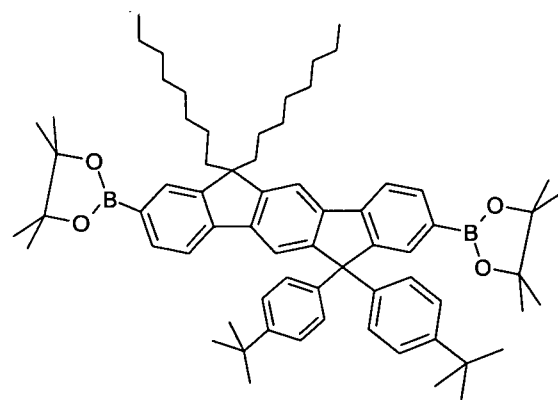


(4)

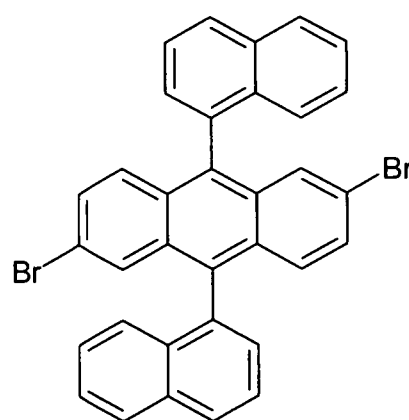
單體(3)及(4)可如 WO 2005/104264 A1所描述般或其類似方法製得。

實例 3

共軛交替共聚物 P3 係以類似描述於實例 1 中之方法自實例 2 之單體 (3) 及下述所示單體 (5) (各自為 50 莫耳%) 製得。



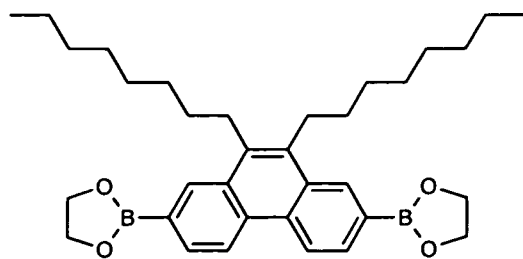
(3)



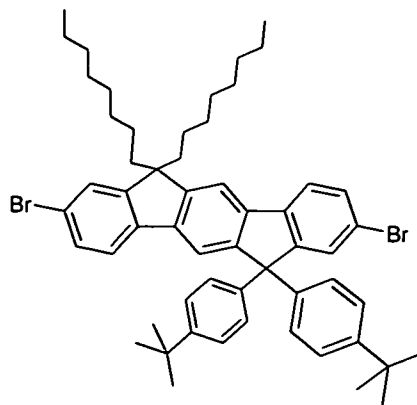
(5)

比較實例 1

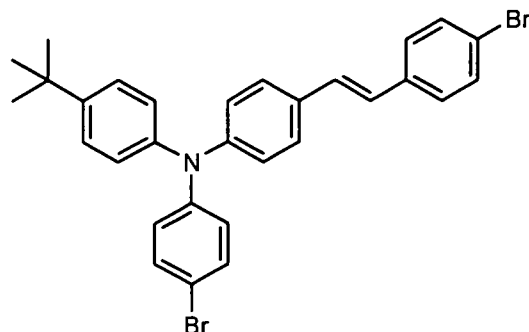
共軛聚合物 C1 係藉由描述於以下之程序自實例 1 之單體 (1) 及 (2) 及下述所示單體 (6) 製得。



(1)



(2)



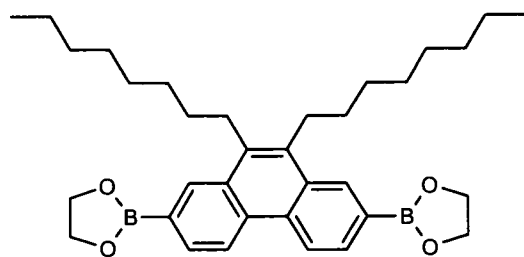
(6)

使 1.627 g (3 mmol) 單體 (1)、1.892 g (2.1 mmol) 單體 (2)、0.505 g (0.9 mmol) 單體 (6) 及 3.044 g (13.2 mmol) $K_3PO_4 \cdot H_2O$ 溶於 30 ml 二氧雜環己烷、30 ml 甲苯及 30 ml H_2O 中。所得溶液採用 Ar 脫氣。使溶液在惰性氛圍下加熱至 $87^\circ C$ 且反應係藉由添加溶於 1 ml 二氧雜環己烷/甲苯中之 1.35 mg (6 μmol) 乙酸鈣及 11 mg (36 μmol) 三鄰甲苯基磷而起始。使反應混合物回流約 1 小時至達成標的黏度為止。為停止該反應，添加 0.3 ml 溴苯並使該反應混合物維持於回流溫度下又 1 小時。使溶液冷卻至 $65^\circ C$ ，然後利用 100 ml 甲苯及 100 ml 之 10% 的硫代碳醯亞胺溶液稀釋且於 $65^\circ C$ 下攪拌 3 小時。使該反應混合物冷卻至室溫然後利用水萃取 3 次，於兩倍量多的甲醇中沉澱然後過濾。使聚合物溶於甲苯中接著在

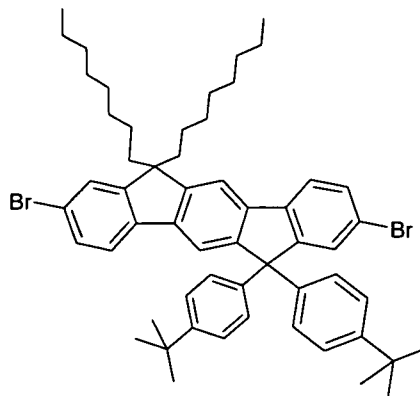
雙倍量甲醇中沉澱而純化。然後重複此程序。

比較實例2

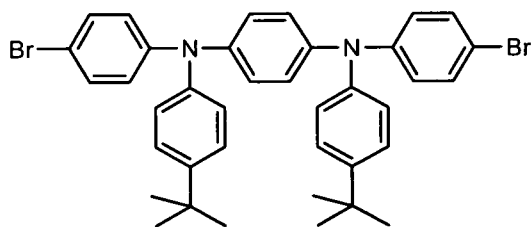
共軛聚合物C2係藉由描述於以下之程序自實例1之單體(1)及(2)及下述所示單體(7)製得。



(1)



(2)



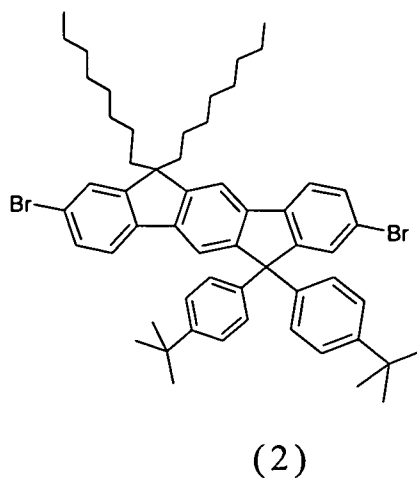
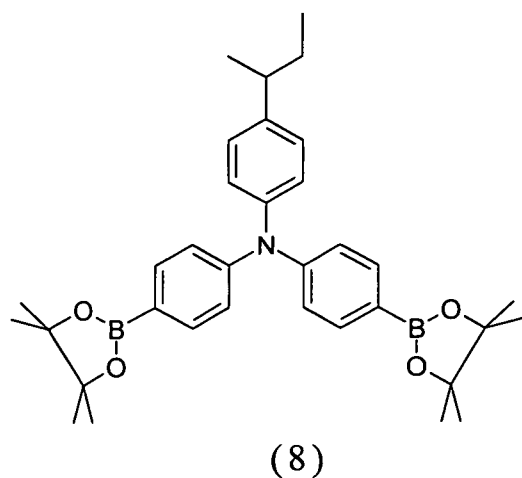
(7)

使 1.087 g(2 mmol)單體(1)、1.784 g(1.98 mmol)單體(2)、0.013 g(0.02 mmol)單體(7)及 2.027 g(8.8 mmol) $K_3PO_4 \cdot H_2O$ 溶於 20 ml 二氧雜環己烷、20 ml 甲苯及 20 ml H_2O 中。所得溶液採用 Ar 脫氣。使該溶液在惰性氛圍下加熱至 $87^\circ C$ 且反應係藉由添加溶於 1 ml 二氧雜環己烷/甲苯中之 0.898 mg(4 μmol) 乙酸鈣及 7.3 mg(24 μmol) 三鄰甲苯基磷而起始。使該反應混合物回流約 1 小時至達成標的黏度為止。為停止該反應，添加 0.3 ml 溴苯並使該反應混合物維持於回流溫度下又 1 小時。使溶液冷卻至 $65^\circ C$ ，然後利

用 80 ml 甲苯及 80 ml 之 10% 的硫代碳醯亞胺溶液稀釋且於 65°C 下攪拌 3 小時。使該反應混合物冷卻至室溫然後利用水萃取 3 次，且然後於兩倍量多的甲醇中沉澱然後過濾。使聚合物溶於甲苯中接著在雙倍量之甲醇中沉澱而純化。然後重複此程序。

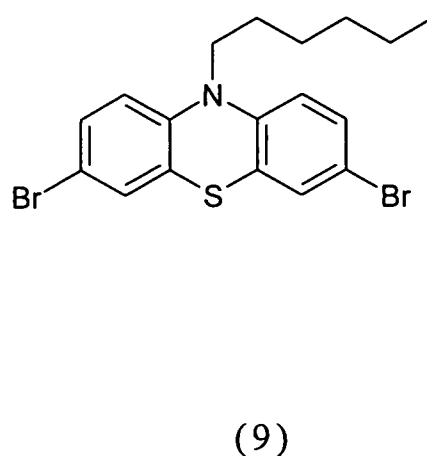
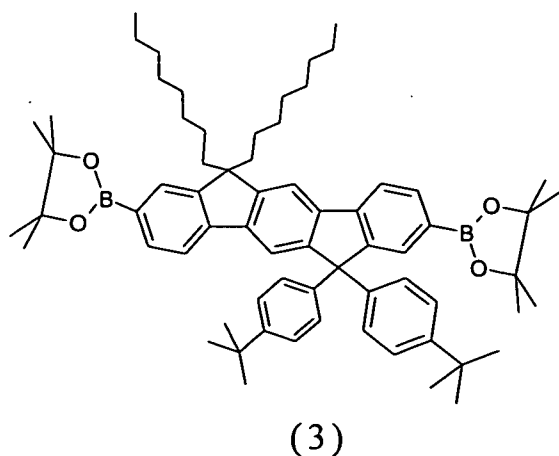
比較實例 3

共軛聚合物 C3 係藉由描述於比較實例 1 中之程序自實例 1 之單體 (2) 及下述所示單體 (8) (各為 50 莫耳%) 製得。



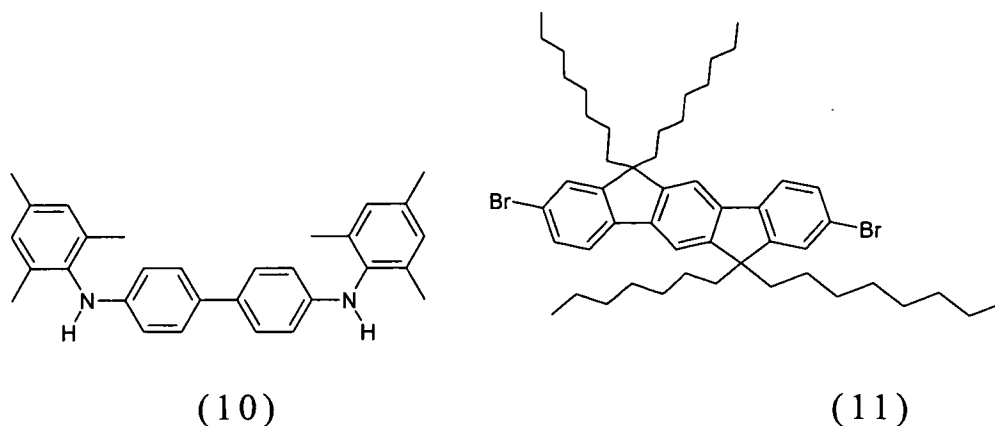
比較實例 4

共軛聚合物 C4 係藉由描述於比較實例 1 中之程序自實例 2 之單體 (3) 及下述所示單體 (9) (各為 50 莫耳%) 製得。



對照實例 5

共軛聚合物 C5 係藉由描述於以下之 Buchwald 偶合反應自下述所示單體 (10) 及單體 (11) (各為 50 莫耳%) 製得。



使 0.841 g (2 mmol) 單體 (10)、1.721 g (2 mmol) 單體 (11)、及 0.577 g (6 mmol) 第三丁基鈉溶於 20 ml 甲苯中。所得溶液採用 Ar 脫氣。使該溶液在惰性氛圍下加熱至 87°C 且反應係藉由添加溶於 1 ml 甲苯中之 3.6 mg (16 μmol) 乙酸鈣及 69 mg (96 μmol) 三-第三丁基基磷而起始。使該反應混合物回流約 1 小時至達成標的黏度為止。為停止該反應，添加 0.3 ml 溴苯並使該反應混合物維持於回流溫度下又 1 小時。使溶液冷卻至 65°C，然後利用 80 ml 甲苯及 80 ml 之 10% 的硫代碳醯亞胺溶液稀釋且於 65°C 下攪拌 3 小時。使該反應混合物冷卻至室溫然後利用水萃取 3 次且然後於兩倍量多的甲醇中沉澱然後過濾。使聚合物溶於甲苯中接著在雙倍量之甲醇中沉澱而純化。然後重複此程序。

使用實例 1 至 8

頂閘極型電晶體裝置係按如下進行製造：

使高品質電晶體級玻璃在 70°C 下之 3% 的去污劑中清洗 30

min。電晶體級係專門設計為離子雜質少且具有盡可能光滑之表面。該玻璃接著至少換5次水在水中進行清洗以確保沒有洗潔劑殘留於表面上。接著基材利用空氣槍乾燥。於此該清潔表面上，透過具有對應於通道長度裝置之10、20、30 μm 間隙之陰影遮罩，蒸鍍約30 nm之銀源極汲極電極。在銀沈積後直接採用自組裝單層(SAM)處理以順利地改變電極功函數而使與該聚合物之接觸為歐姆式。將基材浸沒於為在IPA中之五氟苯硫醇(5 mM)之SAM處理中30秒，然後以IPA清洗。該SAM處理應盡可能快地在蒸發後進行以避免不需要之來自空氣之污染物之累積。接著該有機半導體(OSC)於500 rpm下以甲苯(5 mg/ml)旋塗3秒，然後在2000 rpm下旋塗30秒然後於100 $^{\circ}\text{C}$ 下在熱板上退火1分鐘。該基板冷卻後，將低K介電質(目標為1 μm)旋塗至該基材上，在100 $^{\circ}\text{C}$ 下退火1分鐘且最終熱沉積閘電極達約30 nm之厚度。

電晶體裝置可藉著分別採用聚合物P1至P3或C1至C5之一者作為半導體而製造。電晶體性質特徵如下：

電晶體性能之特徵為可自轉移曲綫計算遷移率及裝置特徵。針對所有測定而言，採用50微米之FET通道長度(L)及1,000微米之通道寬度(W)。FET特徵化係採用Agilent 4155C半導體參數分析儀進行。

場效遷移率在線性狀態下可獲自該線性狀態($I_{\text{lin}}\text{sd}$)下之源極汲極電流對閘電壓(V_g)之斜率($I_{\text{lin}}\text{sd}$ 對 V_g 繪圖)，及在飽和狀態下，可藉由 $I_{\text{sat}}\text{sd}$ 對 V_g 之線性組合($I_{\text{sat}}\text{sd}$ 為飽和狀

態下之源汲電流)計算。

結果總結於下述表1。

表1

編號	物質	飽和遷移率[cm ² /Vs]	線性遷移率[cm ² /Vs]
1	P1	0.25	0.15
2	P2	0.16	
3	P3	0.07	
4	C1	5×10 ⁻⁴	5×10 ⁻⁴
5	C2	1×10 ⁻⁶	1×10 ⁻⁶
6	C3	4×10 ⁻⁵	
7	C4	4×10 ⁻⁵	
8	C5	4×10 ⁻³	

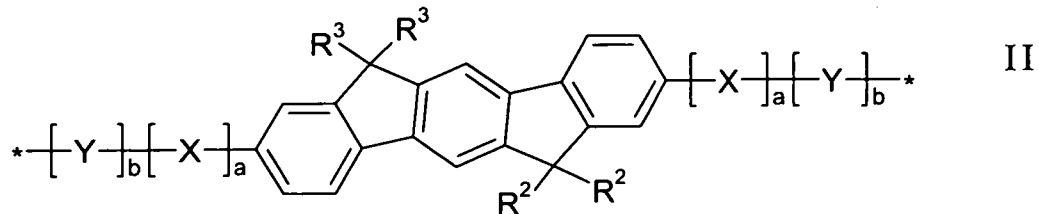
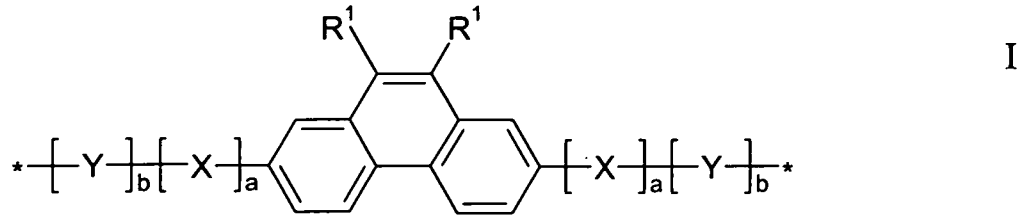
自表1可見，相較於包含含胺單元之聚合物C1至C5，使用不包含含胺單元之根據本發明之聚合物P1至P3在飽和狀態及線性狀態兩者皆可得到明顯的高遷移率。

七、申請專利範圍：

1. 一種選自式 IIIa 之聚合物，



其中 A 為式 I 或 II 之單元，B 為不同的式 II 單元，且 n 為 >1 之整數，



其中

各次出現之 R^1 係相同或不同地表示 H、未經取代或經一個或多個基團 R 取代之具有 1 至 40 個 C 之直鏈、支鏈或環狀烷基，及其中一個或多個 C 原子可視情況由 O、S、CO、CO-O、O-CO、O-CO-O、CR=CR 或 $C\equiv C$ 置換以致 O-及 / 或 S-原子未彼此直接鏈接，且雜原子並非直接鏈結至式 I 之菲單元，且其中一個或多個 H 原子可視情況由 F、Cl、Br、I 或 CN 置換，或 R^1 表示未經取代或經由一個或多個基團 R 取代之具有 2 至 40 個 C 原子之芳基或雜芳基，或複數個該等基團之組合；且其中，兩個基團 R^1 亦可彼此形成其他單環或多環脂肪族基團，

$R^{2,3}$ 各自獨立地具有 R^1 所給定義之一種定義，

各次出現之 X 、 Y 為相同或不同且各自獨立地表示

$CR=CR$ 、 $C\equiv C$ 、或未經取代或經由一個或多個基團

R^1 取代之具有2至40個C原子之二價芳基或雜芳基，

於各次出現之 R 係相同或不同且為H、具有1至22個C原

子之直鏈、支鏈或環狀烷基或烷氧基，其中一個或

多個C原子可視情況由O、S、CO、CO-O、O-CO、

O-CO-O、 $CR^0=CR^0$ 、 $C\equiv C$ 置換以致O-及/或S原子未

彼此直接鏈接，且其中一個或多個H原子可視情況

由F、Cl、Br、I或CN置換或 R 為未經取代或經一個

或多個非芳香族基團 R^0 取代之具有5至40個C原子之

芳基、雜芳基、芳基氧基或雜芳基氧基；兩個或多

個基團 R 亦可彼此及/或與 R^0 形成環系統；或 R 為F、

Cl、Br、I、 CN 、 $Sn(R^0)_3$ 、 $Si(R^0)_3$ 或 $B(R^0)_2$ ，

於各次出現之 R^0 係相同或不同且為H、或具有1至20個C

原子之脂肪族或芳香族烴基；兩個基團 R^0 亦可與其

所連接之雜原子一起形成環，

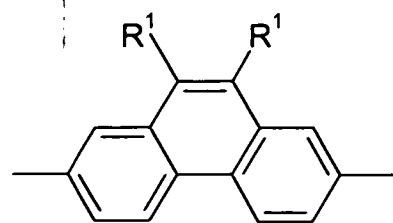
各次出現上之 a 、 b 為相同或不同且各自獨立地表示0、1

或2，

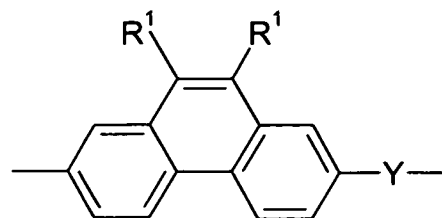
其特徵在於該聚合物不包含含有胺或亞胺基團之重複單

元。

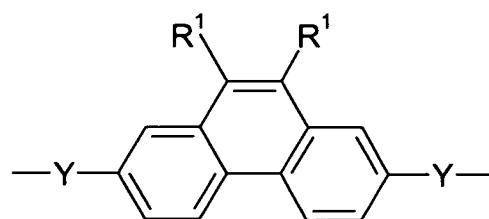
2. 如請求項1之聚合物，其特徵在於式I之該重複單元係選擇以下子式：



Ia



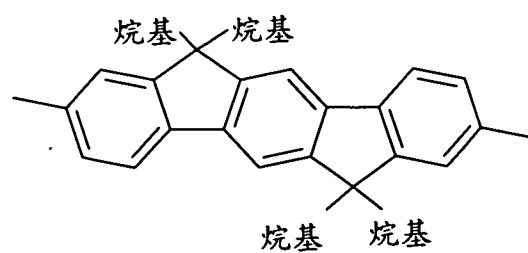
Ib



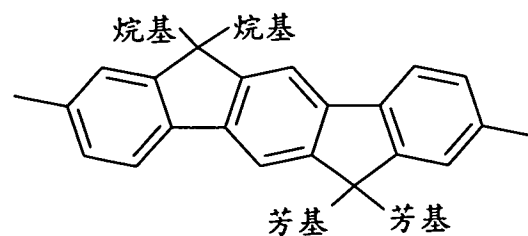
Ic

其中 R^1 及 Y 係如請求項 1 所定義。

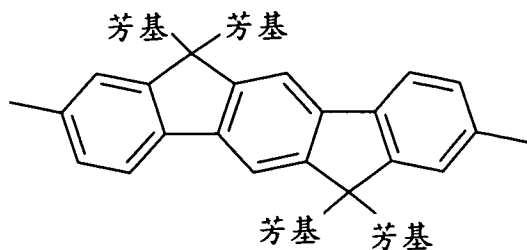
3. 如請求項 1 或 2 之聚合物，其特徵在於式 II 之該等重複單元係選自以下子式：



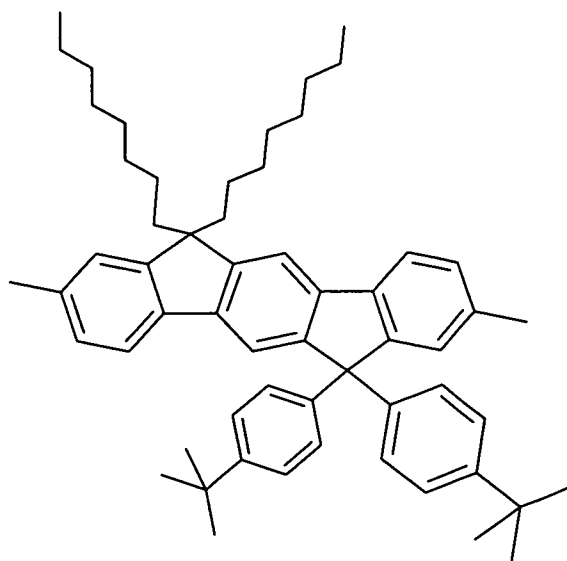
II1



II2



II3



II4

其中該等單元係經由茛并茛單元2,8-位置鏈接至聚合物中相鄰之單元，如經由末端鍵所示，就更清楚而言並未顯示 $R^{2,3}$ 基團上之可能取代基，「烷基」意指脂肪族烷基，及「芳基」意指如在請求項1中針對 R^1 所述之芳基或雜芳基。

4. 一種聚合物摻合物，其包括一種或多種如請求項1至3中任一項之聚合物及一種或多種額外之聚合物。
5. 一種調配物，其包括一種或多種如請求項1至4中任一項之單體、聚合物或聚合物摻合物及一種或多種溶劑。
6. 一種如請求項1至5中任一項之單體、聚合物、聚合物摻合物或調配物之用途，係於光學、電光、電子、電致發

光或光致發光元件或裝置中作為電荷傳送、半導體、導電或光導材料。

7. 一種物件，其包括如請求項1至5中任一項之單體、聚合物、聚合物摻合物或調配物，其中該物件為光學、電光或電子元件或裝置。
8. 如請求項7之物件，其選自由以下組成之群：有機場效電晶體(OFET)、薄膜電晶體(TFT)、積體電路(IC)、邏輯電路、電容器、射頻識別(RFID)標籤、裝置或元件：有機發光二極體(OLED)、有機發光電晶體(OLET)、平板顯示器、背光顯示器、有機光伏打(OPV)裝置、太陽能電池、雷射二極體、光導體、光偵測器、電子照相裝置、電子照相記錄裝置、有機記憶體裝置、感測器裝置、聚合物發光二極體(PLED)中之電荷注入層、電荷傳送層或中間層、蕭特基(Schottky)二極體、平面層、抗靜電膜、聚合物電解質薄膜(PEM)、傳導基材、傳導圖型、電池中之電極材料、配向層、生物感知器、生物晶片、保全標識、保全裝置及用於偵測且鑑別DNA序列之元件或裝置。
9. 一種製造請求項1至3中任一項之聚合物之方法，其係使一種或多種根據式IV之單體：



其中A為如請求項1、2或3中所定義之式I或II或其子式之單元，及 R^7 及 R^8 各自獨立地表示鹵素、 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{SiR}'\text{R}''\text{R}'''$ 、 $-\text{SnR}'\text{R}''\text{R}'''$ 、 $-\text{BR}'\text{R}''$ 、 $-\text{B}(\text{OR}')(\text{OR}'')$ 、

-B(OH)₂、或離去基團，且其中R'、R"及R'"各自獨立地具有在請求項1中針對R²所給定義之一種定義，或表示鹵素，且R'及R"亦可與其所連接之雜原子一起形成環，

及視需要之一種或多種式IV之單體：



其中B為如請求項1或3中所定義之式II或其子式之單元及R^{7,8}係如式IV所定義，

進行芳基-芳基偶合反應。