

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：97/125906

※ 申請日期：97.7.9

※IPC 分類：G89 61/12, (2006.01)

H01 B1/12, (2006.01)

H01 L 51/00

一、發明名稱：(中文/英文)

含硒導電性聚合物及製造導電性聚合物的方法

Selenium Containing Electrically Conductive Polymers and Method of Making Electrically Conductive Polymers

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

氣體產品及化學品股份公司/AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC.

代表人：(中文/英文) 馬克·L·羅傑斯 / RODGERS, MARK L.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國賓州艾倫鎮漢彌爾頓大道 7201 號

7201 Hamilton Boulevard, Allentown, PA 18195-1501, US

國 籍：(中文/英文) 美國/U.S.A.

三、發明人：(共 1 人)

姓 名：(中文/英文)

史提夫·查恩 / ZAHN, STEFFEN

國 籍：(中文/英文) 德國 / Germany

四、聲明事項：

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

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

美國；2007/07/13；11/777,386

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

相關申請的交叉引用

本申請的主題涉及 2007 年 7 月 13 日提交的 U.S. 專利申請 No. 11/777362，其名稱為“HETEROCYCLIC FUSED SELENOPHENE MONOMERS（雜環稠合硒吩單體）”；其揭示內容在此引入作為參考。

發明所屬之技術領域

本發明涉及材料組合物，包括但是不限於，包含聚合雜環稠環單體的導電性聚合物，製備所述材料組合物的方法，以及所述材料組合物的應用。

先前技術

由噻吩以及取代的噻吩單體形成的聚合物，其具有相對低的能帶隙（ E_g ），顯示了可測量的導電能力。這類聚合物常常稱為本質導電聚合物。術語能帶隙（ E_g ），指的是被稱為導帶和價帶的電子能量級之間的能量差異。由給定的聚合物顯示出的能帶隙，其依賴各種因素，其包括組成該聚合物的單體結構。例如，聚噻吩顯示了 2.1eV 的能帶隙，聚(2-癸噻吩并[3,4-b]噻吩)顯示了 0.92eV 的能帶隙以及聚(2-苯基噻吩并[3,4-b]噻吩)顯示了 0.85eV 的能帶隙。

在聚合物主鏈上僅僅具有芳族重複單元的導電聚合物一般不溶於水。因此，這類聚合物一般使用有機溶劑進行處理。使用了一些方法來增加本質導電聚合物在各種有機

溶劑中的溶解度。上述方法包括(1)形成單體的衍生物來增加該單體側鏈在給定的有機溶劑中的溶解度；(2)使用寡聚共軛體系和柔性間隔基改性聚合物主鏈；以及(3)使用電荷補償摻雜劑 (charge compensation dopant)。

美國專利 US 5,300,575 ('575 專利)，在這裏被全部引入供參考，其揭示了適合於用作塑膠模塑製品的抗靜電塗層的聚噻吩分散液。這些聚噻吩由相應單體在氧化劑存在下聚合而製備，所述氧化劑一般地用於在多陰離子存在下的吡咯和/或與氧或空氣的氧化聚合。相對於具有 2.1eV 的 E_g 值的聚(噻吩)而言，該'575 專利的聚噻吩具有相對低的 1.7eV 的 E_g 。

'575 專利的聚噻吩由 3,4-亞乙基二氧噻吩在聚(苯乙烯磺酸)存在下聚合而製備。得到的線性聚合物使用陰離子和陽離子交換樹脂進行純化，其中聚(苯乙烯磺酸鹽)作為電荷補償摻雜劑。得到的聚合物形成了在水中的膠態分散液，因為聚(苯乙烯磺酸鹽)可溶於水並且顯示了與陽離子聚合物主鏈強的離子相互作用。

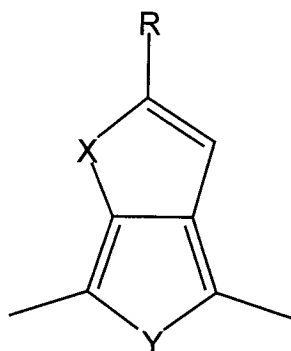
需要這樣的本質導電聚合物，其能顯示出用於工業應用的能帶隙，能夠容易地分散在水中並在溶液中保持穩定，從而能夠獲得有用的貯藏有效期。

發明內容

本發明涉及新的包含稠合雜環基團的單體-，寡聚-和聚合的化合物。本發明進一步涉及它們作為在光學，電光

學或電子裝置中的半導體或電荷轉移材料的用途。本發明進一步涉及包含該新化合物的光學，電光學或電子裝置。

本發明包括由雜環稠環單體單元聚合形成的物質 (matter) 的組合物。在本發明的一個實施方案中，本發明提供了具有如下式 P1 的重複單元的單體的，寡聚的和聚合的組合物：

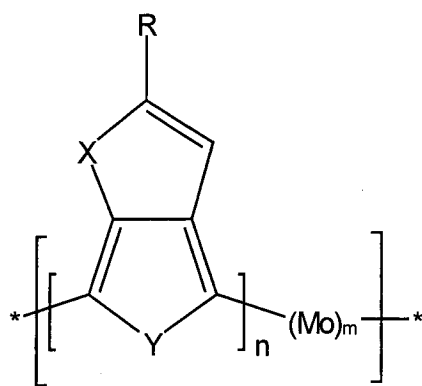


P1

其中 X 是 S 或 Se，Y 是 S 或 Se，其中 X 和 Y 中的一個或者兩個是 Se，R 是取代基團。R 可以是能夠鍵合到 P1 的環結構上的任何取代基團。R 可以包括氫或其同位素，羥基，烷基，包括 C₁ 到 C₂₀ 的第一、第二或第三烷基，芳基烷基，鏈烯基，全氟烷基，全氟芳基，芳基，烷氧基，環烷基，環烯基，烷醯基，烷硫基，芳氧基，烷硫基烷基，炔基，烷基芳基，芳基烷基，醯胺基，烷基亞磺醯基，烷氧基烷基，烷基磺醯基，芳基，芳基胺基，二芳基胺基，烷基胺基，二烷基胺基，芳基芳胺基，芳硫基，雜芳基，芳基亞磺醯基，烷氧基羰基，芳基磺醯基，羧基，鹵素，硝基，氰基，磺酸，或者一種或多種磺酸 (或其衍生物)，磷酸 (或

其衍生物)，羧酸（或其衍生物），鹵代，胺基，硝基，羰基，氰基或環氧部分取代的烷基或苯基。在某些實施方案中，R 可以包括 α 反應活性位點，其中可以形成含硫環結構的支化寡聚，聚合或共聚結構。在一些實施方案中，R 可包括氫；烷基芳基；芳基烷基；芳基；雜芳基； C_1 - C_{12} 的第一，第二或第三烷基（其可為由 F，Cl，Br，或 CN 進行單取代或者多取代，以及其中或多個非相鄰 CH_2 基團可以獨立地被如下基團以 O 和/或 S 原子彼此不直接連接的方式所替換：-O-，-S-，-NH-，-NR'-，-SiR'R"-，-CO-，-COO-，-OCO-，-OCO-O-，-S-CO-，-CO-S-，-CH=CH- 或 -C $\equiv$ C-）；苯基以及取代的苯基；環己基；萘酰；羰基；烷基醚；全氟烷基；全氟芳基；羧酸類；酯以及磺酸基；全氟代； SF_5 ；或 F。R'和 R''彼此獨立地是 H，1 到 12 個 C 原子的芳基或烷基。聚合物可包括獨立地選自官能或非官能端基的端基。根據本發明，該重複結構可以是基本上相同的，形成均聚物，或通過選擇適合於共聚合的單體可以是共聚性的。該重複單元可以是以本領域已知的任何適合方式進行封端以及可以包括官能或非官能端基。另外，分散液以及溶液含有 P1 和聚合酸摻雜 P1 的組合物。在一個實施方案中，組合物包括根據 P1 的聚合酸摻雜的聚合物的水分散液。

本發明的共聚物可以包括具有如式 C1 所示的重複單元的單體的，寡聚的和共聚的化合物，C1 式如下所示：



C1

其中 X, Y 和 R 如上面在式 P1 中所定義, n 和 m 獨立地為所選擇的整數, 其 $n+m$ 的和的大於或等於 2, 且在一些情況下大於 4。端基獨立地選自官能或非官能端基。在一個實施方案中, n 可以等於 1。R 同對式 P1 所定義的基團相同。共聚物的 n-單元亞結構和 m-單元亞結構可以是以任何構成該共聚物的方式進行排列, 包括但不限於無規共聚物, 接枝共聚物, 團聯共聚物, 和樹枝狀結構。式 C1 結構中的 Mo 可以是任何電活性或非-電活性的單體, 該單體其可與式 C1 中的 n-單元亞結構進行共聚合, 其包括但不限於噻吩并[3,4-b]噻吩, 和取代的噻吩。

一種由聚(噻吩并[2,3-c]噻吩)

(poly(selenolo[2,3-c]thiophene)) 組成的聚合物。本發明的聚合物可包括共聚物, 其進一步地包含電活性單體的聚合單元。電活性單體可以選自: 噻吩并[3,4-b]噻吩, 噻吩并[3,2-b]噻吩, 取代的噻吩, 取代的噻吩并[3,4-b]噻吩, 取代的噻吩并[3,2-b]噻吩, 二噻吩并[3,4-b:3',4'-d]噻吩, 噻吩, 取代的噻吩, 吡咯, 聯噻吩, 取代的吡咯, 亞苯基,

取代的亞苯基，萘，取代的萘，聯苯基和三聯苯，取代的三聯苯，亞苯基亞乙烯基，取代的亞苯基亞乙烯基，芴，取代的芴。除了電活性單體，本發明的共聚物可以包括非-電活性單體的聚合單元。

本發明的聚合物可包括噻吩并[2,3-c]噻吩的聚合單元，並可進一步地包括含有被端基官能化的噻吩并[2,3-C]噻吩的寡聚物，3,4-亞乙基二氧噻吩的聚合單元和吡咯的聚合單元。

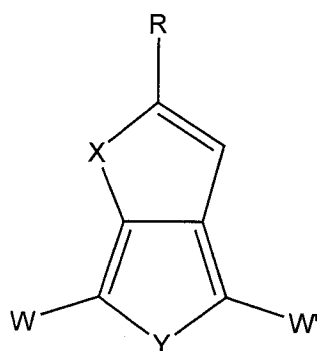
本發明的聚合物可以用傳統 p-摻雜劑或 n-摻雜劑進行摻雜，以便改變所述聚合物的電學性質。

本發明的導電性聚合物及由其所形成的組合物可用於導電聚合物能夠使用的任何目的。例如：本發明的物質組合物可用於各種工業應用，包括電致變色 (electrochromic) 和電致發光顯示器，電解質電容器，光學透明或不透明電極，用於如微處理器的敏感電子裝置的 EMI 遮罩 (EMI Shielding) 的導電聚合物外殼，紅外，射頻和微波吸收防護屏，柔性導電連接器，導電性支撐物 (bearing)，電刷 (brushes) 和半導體的光電導體結，電極，用於如鋼的可腐蝕材料的光學透明或不透明的防腐蝕塗層，抗靜電材料和用於包裝或保護電子元件的光學透明或不透明的塗層，地毯纖維，用於電腦機房地板的蠟，用於顯示器的抗靜電塗飾劑，用於汽車，飛行器，和建築物太陽能控制的窗戶的，和電學的容器抗靜電包裝和處理的塗層等等。

本發明的另一個實施方案涉及由單體的或者寡聚的結

構單元式 M1 形成的聚噻吩和聚硒吩 (polyselenophenes) ,

M1 式如下 :



M1

其中 X 是 S 或 Se , Y 是 S 或 Se , 其中 X 和 Y 中的一個或者兩個是 Se , R 是取代基團。R 可以是能夠鍵合到 P1 的環結構的任何取代基團。R 可以包括氫或其同位素, 羥基, 烷基, 包括 C₁-C₂₀ 的第一, 第二或第三烷基, 芳基烷基, 鏈烯基, 全氟烷基, 全氟芳基, 芳基, 烷氧基, 環烷基, 環烯基, 烷醯基, 烷硫基, 芳氧基, 烷硫基烷基, 炔基, 烷基芳基, 芳基烷基, 醯胺基, 烷基亞磺醯基, 烷氧基烷基, 烷基磺醯基, 芳基, 芳基胺基, 二芳基胺基, 烷基胺基, 二烷基胺基, 芳基芳胺基, 芳硫基, 雜芳基, 芳基亞磺醯基, 烷氧基羰基, 芳基磺醯基, 羧基, 鹵素, 硝基, 氰基, 磺酸, 或者是由一種或多種磺酸 (或其衍生物), 磷酸 (或其衍生物), 羧酸 (或其衍生物), 鹵代, 胺基, 硝基, 羥基, 氰基或環氧部分進行取代的烷基或苯基。在一些實施方案中, R 可以包括 α 反應活性位點, 其中可以形成含硒環結構的支化寡聚, 聚合或共聚結構。在一些實施方案中, R 可包括氫; 烷基芳基; 芳基烷基; 芳基; 雜芳

基； C_1-C_{12} 的第一，第二或第三烷基(其可為由 F，Cl，Br，或 CN 進行單取代或者多取代，以及其中一個或多個非相鄰 CH_2 基團可以獨立地被以下基團以 O 和/或 S 原子彼此不直接連接的方式所替換： $O-$ ， $-S-$ ， $-NH-$ ， $-NR'-$ ， $-SiR'R''-$ ， $-CO-$ ， $-COO-$ ， $-OCO-$ ， $-OCO-O-$ ， $-S-CO-$ ， $-CO-S-$ ， $-CH=CH-$ 或 $-C\equiv C-$)；苯基以及取代的苯基；環己基；萘酐；羥基；烷基醚；全氟烷基；全氟芳基；羧酸類；酯以及磺酸基；全氟代； SF_5 ；或 F。R'和 R''彼此獨立地是 H，1 到 12 個 C 原子的芳基或烷基。W 和 W'是 H；鹵素原子，例如，F，Cl，Br，和 I；金屬有機物，例如， $MgCl$ ， $MgBr$ ， MgI ， $Sn(R_2)_3$ ，其中 R_2 是 C_{1-6} 烷基或 C_{1-6} 烷基醚，硼酸，硼酸酯，乙烯基單元，例如， $-CH=CHR_3$ ，其中 R_3 是 H 或 C_{1-6} 烷基；醚，即， $-OC_{1-6}$ 烷基；酯，即， $-COOC_{1-6}$ 烷基， $-S-COR_4$ 和 $-COR_4$ ，其中 R_4 是 H 或 C_{1-6} 烷基， $-C\equiv CH$ ，和可聚合的芳族環如苯基，萘，吡咯，和噻吩。

本發明的另一實施方案包括製備導電性聚合物和共聚物的方法。如上所述的單體的聚合反應可通過幾種反應機制中之一進行。適合於本發明使用的反應包括 1)水相/氧化劑聚合，2)有機溶劑相/氧化劑聚合，3)水相/有機相/氧化劑聚合，4)金屬催化劑聚合，5)電化學聚合和 6)固相聚合。

本發明的一實施方案包含噻吩并[2,3-c]噻吩聚合單元，其包括以下步驟：使噻吩并[2,3-c]噻吩在水、多陰離子和氧化劑的存在下、以及在足夠形成含有噻吩并[2,3-c]噻吩的聚合單元的聚合物的反應條件下進行反應。在水相

反應中使用的多陰離子可以選自由聚丙烯酸，聚甲基丙烯酸，多膦酸，多磷酸，氟化磺酸聚合物，如 NAFION[®]，聚馬來酸，聚苯乙烯磺酸和聚乙烯基磺酸組成的組。使用的酸可在分子量方面有差異，從而獲得不同的物理和電學性能。此外，磺酸的磺化水準也可同時在很大程度上變化，從而在另一方面設計分散液的物理以及電學性能。在水相和有機相反應中使用的氧化劑可以是選自諸如 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ， FeCl_3 ， $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ ， H_2O_2 ， $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ，過硫酸鈉，過硫酸鉀，過硫酸銨，高錳酸鉀，四氟硼酸銅，碘，空氣和氧氣組成的組。

本發明聚合物組合物的一優點是，在本發明的一個實施方案中，組合物可以容易地製備，容易地儲存並減少或消除與所使用的有機溶劑形成的分散液有關的環境問題。例如，本發明的物質的組合物的水基分散液能夠通過傳統方法進行鑄塑，從而提供在包括電致變色顯示器，光學透明電極和抗靜電塗層的多種應用中具有實用性的均勻的薄膜。

本發明的另一個優點是，在聚合反應進行時，聚合反應在單體組份按所希望的排列順序進行，保證了本質導電聚合物具有所需要的電學性質，包括有用的能帶隙。

本發明還有一個優點是，本發明的聚合物可以形成各種產品，包括但不限於，電洞注入材料，電荷轉移材料，半導體，和/或導體，在光學，電光學或者電子裝置中，聚合物發光二極體（即，PLED），電致發光器件，有機場效

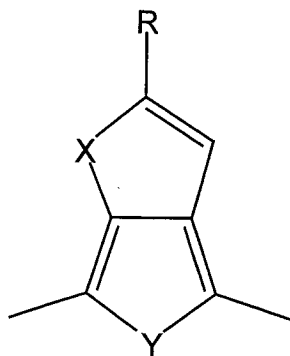
電晶體(即，FET 或 OFET)，平板顯示器應用(例如，LCD)，射頻識別(即，RFID)標籤，印刷電子裝置，超大容量電容，有機光伏電池(即 OPV)，感測器，鐳射，小分子或聚合物基記憶體，電解質電容器或氫儲存材料類。

本發明的其他特性和優點將通過下文結合附圖對一些實施方案更加詳細的描述將變得更明顯，這些實施方案通過舉例方式來說明本發明的原理。

實施方式

本發明包括含有包括稠合雜環結構單體的聚合單元的本質導電聚合物的物質的組合物。聚合物，如在本文中所定義，將表示具有雜環稠合單體結構重複單元的聚合單元的組合物。根據本發明的實施方案，聚合物可以是線性的，支化的或者交聯的聚合結構。這些物質的組合物可被製備以具有多種最終用途應用所需要的性質。

更特別地，上述物質組合物包括單體的，寡聚的，聚合的和共聚的化合物，其具有如式 P1 的重複單元：

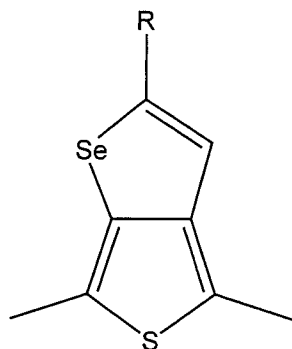


P1

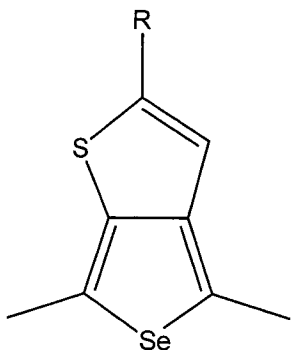
其中 X 是 S 或 Se，Y 是 S 或 Se，其中 X 和 Y 中的一個或者兩個是 Se，R 是取代基團。R 可以是能夠鍵合到 P1 的環結構上的任何取代基團。R 可以包括氫或其同位素，羥基，烷基，包括 C₁-C₂₀ 的第一，第二或第三烷基，芳基烷基，鏈烯基，全氟烷基，全氟芳基，芳基，烷氧基，環烷基，環烯基，烷醯基，烷硫基，芳氧基，烷硫基烷基，炔基，烷基芳基，芳基烷基，醯胺基，烷基亞磺醯基，烷氧基烷基，烷基磺醯基，芳基，芳基胺基，二芳基胺基，烷基胺基，二烷基胺基，芳基芳胺基，芳硫基，雜芳基，芳基亞磺醯基，烷氧基羰基，芳基磺醯基，羧基，鹵素，硝基，氰基，磺酸，或者一種或多種磺酸（或其衍生物），磷酸（或其衍生物），羧酸（或其衍生物），鹵代，胺基，硝基，羥基，氰基或環氧部分取代的烷基或苯基。在一些實施方案中，R 可以包括 α 反應活性位點，其中可以形成含硒環結構的支化寡聚，聚合或共聚結構。在一些實施方案中，R 可包括氫，烷基芳基，芳基烷基，芳基，雜芳基，C₁-C₁₂ 的第一，第二或第三烷基，（其可為由 F，Cl，Br，I，或 CN 進行單取代或者多取代，以及其中一個或多個非相鄰 CH₂ 基團可以獨立地被以下基團以 O 和/或 S 原子彼此不直接連接的方式所替換：-O-，-S-，-NH-，-NR'-，-SiR'R"-，-CO-，-COO-，-OCO-，-OCO-O-，-S-CO-，-CO-S-，-CH=CH- 或 -C $\equiv$ C-），苯基以及取代的苯基，環己基，萘酐，羥基，烷基醚，全氟烷基，全氟芳基，羧酸類，酯以及磺酸基，全氟代，SF₅ 或 F。R'和 R''彼此獨立地是 H，芳基或 1 到

12 個 C 原子的烷基。另外，分散液以及溶液含有 P1 和 P1 的聚合酸摻雜的組合物。在一個實施方案中，組合物包括根據 P1 的聚合酸摻雜的聚合物的水分散液。

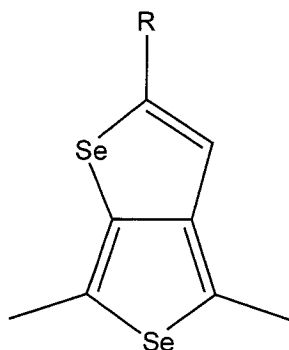
硒吩并[2,3-c]噻吩-2,5-二基和硒吩并[2,3-c]噻吩，如在本文中使用，將表示如下結構：



噻吩并[3,4-b]噻吩-2,5-二基和噻吩并[3,4-b]噻吩，如在本文中使用，將表示如下結構：



噻吩并[2,3-b]噻吩-2,5-二基和噻吩并[2,3-b]噻吩，如在本文中使用，將表示如下結構：



共聚物，如在本文所定義，將表示具有雜環稠合單體結構重複單元的聚合單元和不同於該雜環稠合單體結構的聚合單體的物質組合物。本發明的組合物不侷限於上述均聚結構，並且可包括雜聚合結構或者共聚結構。該共聚結構可以是交替共聚物（例如，A 和 B 交替單元），團聯共聚物（例如，

$(A-B-A-B-B-A-A-A-A-B-B-B)_n$ ），無規共聚物（例如，單體 A 和 B 的無規排列），統計共聚物（例如，遵從統計規則的聚合物序列）和/或團聯共聚物（例如，通過共價鍵合連接的兩個或多個均聚亞單元）。該共聚物可以是支化或連接的，只要所形成的共聚物保持其導電性。

術語，基材，如在本文中所定義，表示一種適合於沉積本發明的物質組合物的固體材料（其可以是柔性的或剛性的）。基材可以由下述材料形成，包括但不限於玻璃，有機聚合物，塑膠，矽，礦物，半導體性的材料，陶瓷，金屬，氧化物，合金等等。該基材可以是導電的或絕緣的。

術語，電活性單體，如在本文中所定義，表示其能夠通過聚合或共聚合得到具有如導電性，半導體性，電

致發光，電致變色或光伏性質的電傳導性質的聚合物的單體。

術語，非-電活性單體，如在本文中所定義，表示能夠進行聚合或共聚但沒有顯示出在電活性單體定義中提出的性質的單體。

術語，能帶隙，如在本文中所定義，表示被稱為導帶和價帶的電子能量級之間的能量差異。

術語，取代的，如在本文中所定義，如與物質組合物相關地使用，其表示連接在所述物質組合物上的富電子或缺電子基團。有用的取代基包括，但不限於，H，羥基，芳基，苯基，環烷基，烷基，鹵素，烷氧基，烷硫基，全氟烷基，全氟芳基，吡啶基，氰基，氰硫基，硝基，胺基，烷基胺基，鹽基，亞磺基 (sulfoxyl)，磺鹽基，鹽胺基，和羧基。

術語，雜芳基，如在本文中所定義，表示具有環結構特性的環化合物，例如，但不限於，吡啶，吡咯，噻吩，咪唑，或其他類似環結構。雜芳基，作為一種取代基，同時其自身能夠具有其他取代基（例如在這種定義下所揭示的取代基）。

術語，芳基，如在本文中所定義，表示具有苯，萘，菲，蒽等等（例如，苯的 6-碳環或其他芳族衍生物的縮合的 6-碳環）的特徵環結構的化合物。例如，芳基可以是苯基（例如， C_6H_5 ）或萘基（例如， $C_{10}H_7$ ）。芳基，作為一種取代基，同時其自身也可具有附加取代基（例

如在這種定義下所揭示的取代基)。

術語，烷基，如在本文中所定義，表示鏈烷烴基團，其可以源自從式中去除氫的鏈烷烴。例子是甲基 (CH_3-)，乙基 (C_2H_5-)，丙基 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$)，異丙基 ($(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$) 和第三丁基 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}-$)。

術語，鹵素，如在本文中所定義，表示元素週期表 VIIA 族的電負性元素 (氟，氯，溴和碘) 之一。

術語，全氟烷基，如在本文中所定義，表示其中每一氫原子都被氟原子替代的烷基。

術語，全氟芳基，如在本文中所定義，表示其中每一氫原子都被氟原子替代芳基。

術語，亞砷基，如在本文中所定義，表示組成為 $\text{RS(O)}-$ 的基團，其中 R 是烷基，芳基，環烷基，全氟烷基或全氟芳基基團。例子包括，但不限於，甲基亞砷基，苯基亞砷基，等等。

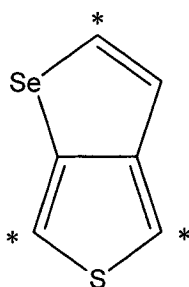
術語，磺醯基，如在本文中所定義，表示組成為 RS(O)_2- 的基團，其中 R 是烷基，芳基，環烷基，全氟烷基，或全氟芳基基團。例子包括，但不限於，甲基磺醯基，苯磺醯基，對-甲苯磺醯基，等等。

術語，醯基，如在本文中所定義，表示有機酸基團，其中羧基基團的羥基被其他取代基替代，從而形成結構 $\text{R(C=O)}-$ 。例子包括，但不限於，乙醯基，苯甲醯基等等。

術語， α -位，如在本文中所定義，表示連接，環位置，取代基團或者其他聚合物增長點 (polymer

propagating location)，其允許以任何已知的聚合方法進行聚合。

在本發明的實施方案中有用的單體包括硒吩并[2,3-c]噻吩，其包括三個用於形成線性增長和/或支化的聚合物的 α -位。根據該本發明的實施方案的聚合物可以從該硒吩并[2,3-c]噻吩通過在用式 M2 表示的單體的 α -位（由星號表示）進行反應以形成聚合單元而進行增長，M2 式如下：



M2

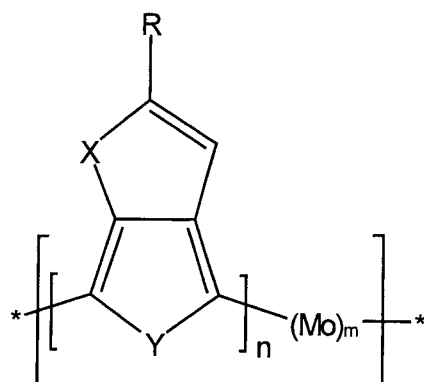
M2 單體的 α -反應活性位點能夠與其他 M1 單體起化學反應，從而形成聚合單元的均聚物，或能夠與一種或多種其他電活性單體或非-電活性單體起化學反應，從而形成共聚物，其包括無規共聚物，接枝共聚物，團聯共聚物，和樹枝狀結構。

上面關於硒吩并[2,3-c]噻吩單體所顯示和描述的三個 α -位元結構同樣地適用於硒吩并[3,4-b]噻吩和硒吩并[3,4-b]噻吩。另外，以上結構可包括取代基團和/或共聚結構。

電活性單體可選自由噻吩，噻吩并[3,4-b]噻吩，噻

吩并[3,2-b]噻吩，取代的噻吩，取代的噻吩并[3,4-b]噻吩，取代的噻吩并[3,2-b]噻吩，二噻吩并[3,4-b:3',4'-d]噻吩，硒吩，取代的硒吩，吡咯，聯噻吩，取代的吡咯，亞苯基，取代的亞苯基，萘，取代的萘，聯苯基和三聯苯，取代的三聯苯，亞苯基亞乙烯基，取代的亞苯基亞乙烯基，芴，取代的芴組成的組。除電活性單體之外，本發明的共聚物可包括一種非-電活性單體的聚合單元。

本發明的一個實施方案包括含有具有式 C1 的重複單元的共聚物，C1 式如下：

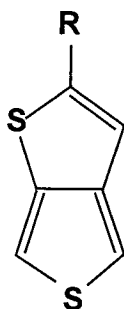


C1

其中 X, Y 和 R 如上面在式 P1 中所定義，n 和 m 為獨立選擇的整數，其 n+m 的和的大於或等於 2、並在一些情況下大於 4。端基獨立地選自官能或非官能的端基。在一個實施方案中，n 可等於 1。R 是與關於式 P1 所定義的基團相同的基團。該共聚物的 n-單元亞結構和 m-單元亞結構可以是以任何組成該共聚物的方式進行排列，包括但不限於無規共聚物，接枝共聚物，團聯共聚物，和樹枝狀的結構。式 C1 中的 Mo 可以是任何能與式 C1 中的 n-單元亞結構進行共聚的電活性或非-電活性的單體，包

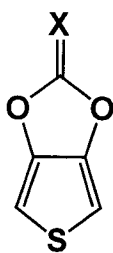
括但不限於噻吩并[3,4-b]噻吩，噻吩并[2,3-c]噻吩和噻吩并[3,4-b]噻吩以及任何其他雜芳基或芳基。

可在上面式 C1 的 Mo 中使用的和可被結合進本發明的聚合物從而形成一種共聚物的取代噻吩并[3,4-b]噻吩通過下式進行表示：



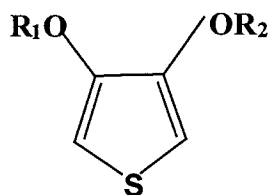
其中 $R = C_1-C_{12}$ 的第一，第二或第三烷基，苯基，取代的苯基，環己基，萘基，羧基，烷基醚，羧酸，羧酸酯，全氟烷基，全氟芳基，和磺酸。

可用在上面式 C1 中的 Mo 中以被結合進本發明的聚合物從而形成共聚物的其他取代噻吩通過下式進行表示：



其中 X 表示 S，O，Se 或 NH。

另外，在上面式 C1 中的 Mo 中使用以被結合進本發明的聚合物從而形成共聚物的其他取代噻吩通過以下式進行表示：



其中 R_1 和 R_2 獨立地選自由 H, C1-C4 烷基, 1,2 亞環己基, 苯基取代的苯基等等組成的組。

本發明的物質組合物還考慮含有雜環稠環單體的寡聚物, 該單體是被官能化並且被結合進團聯共聚物或者與本領域已知的雙官能反應物 (例如羥基端基能夠與二異氰酸酯或者醯氯結合) 耦合的端基。這種寡聚物提供控制本發明的物質組合物結合長度的便利方法。在寡聚結構中的結合長度能夠進行變化從而獲得各種應用的所需性能。

本發明的物質組合物還可包括非-電活性單體的重複單元, 其能夠與噻吩并[2,3-c]噻吩聚合, 條件是所述非-電活性單體的存在不會對得到的物質組合物的電活性性能產生不利影響。

本發明的物質組合物能夠通過使所需要的聚合物 (包括共聚物和寡聚物) 在水中, 可與水混溶的有機溶劑的混合物或有機溶劑中形成或溶解作為分散液進行使用。含有本發明的物質組合物的分散液能夠通過傳統方法進行施用, 上述傳統方法包括噴墨列印, 絲網印刷, 捲筒 (roll to roll) 印刷方法, 旋塗, 彎月面塗敷和浸漬塗敷, 噴塗, 刷塗, 刮塗, 幕澆鑄 (curtain casting) 等等。加入到溶液或分散液的聚合物用量 (包括共聚物和

寡聚物)可以根據各種因素變化,包括物質組合物的分子量和最終用途應用。加入分散液的物質組合物的實際用量不用過多的實驗即可容易地測定。

分散膜可以通過傳統方法進行乾燥,包括蒸發以除去溶劑,從而提供所需要的膜。乾燥可以是在室溫下或任何不會對得到的膜的性能產生不利影響的溫度下進行。然而,為了獲得較高的加工速率,膜能夠在高溫下進行乾燥,條件是所述溫度不會對得到的膜的性能產生不利影響。然而,取決於加工條件和特定的聚合物或寡聚物,較高的溫度是所希望的。

本發明的物質組合物能夠用於各種傳統應用,包括抗靜電塗層,導電性塗層,電致變色器件,光伏器件,發光二極體,平板顯示器,光致成像的電路,可印刷電路,薄膜電晶體器件,電池,電子開關,電容器塗層,防腐蝕層,電磁遮罩,感測器,LED光源和其他光電子學。(光電子學是結合光與電的物理學的技術領域,。光電子學包括那些將電信號轉化為光信號以及相反轉化的硬體器件的研究,設計和製造。任何用作為電到光或光到電的轉換器的器件都被認為是光電子裝置。)本發明的物質組合物的導電性,如有必要,能夠通過傳統的本領域已知的酸性摻雜劑(p-摻雜劑)和鹼性摻雜劑(n-摻雜劑)摻雜這些物質組合物從而容易地進行改變,以符合任何前述應用的要求。

合適的 p-摻雜劑包括,無機酸如 HCl, HNO₃,

H_2SO_4 ， H_3PO_4 ， HBr ， HI ；有機磺酸如十二烷基苯磺酸，月桂基磺酸，樟腦磺酸，有機酸染料，甲烷磺酸，甲苯磺酸，聚合磺酸如聚(苯乙烯磺酸)及其共聚物；羧酸類如乙酸，丙酸，丁酸，己酸，己二酸，壬二酸，草酸，和聚合多元羧酸如聚(丙烯酸)聚(馬來酸)，聚(甲基丙烯酸)，膦酸，磷酸，氟化離子交換聚合物(例如，Nafion[®])及含有這些酸的共聚物。傳統混合摻雜劑如無機酸/有機酸還可以用來為本發明的物質組合物提供所需要的電活性特性。

雖然能夠使用 p-摻雜，本發明的物質組合物還可以用傳統鹼性摻雜劑進行 n-摻雜，包括但不限於， Na ， K ， Li 和 Ca 。其他合適的摻雜劑包括 I_2 ， $(\text{PF}_6)^-$ ， $(\text{SbF}_6)^-$ ，和 FeCl_3 。

本發明的物質組合物很好地適合用於製造發光二極體(LED)的某些組件。LED一般地具有多層，包括基材，和銦錫氧化物(ITO)陽極，電洞注入層，電洞傳輸層，發光層，電子傳輸層，電子注入層和陰極。本發明的 p-摻雜的物質組合物特別地適合於替換 LED 的銦錫氧化物陽極。本發明的 p-摻雜的物質組合物還特別地適合用作 LED 的電洞注入層。本發明的未摻雜的物質組合物能夠用於 LED 的電洞傳輸層，發光層和/或電子傳輸層。本發明的 p-摻雜的物質組合物特別地適合於替換在有機光伏電池中的銦錫氧化物電極。本發明的 p-摻雜的物質組合物還特別地適合用作有機光伏電池中的電洞引出層

(hole extraction layer)。本發明的未摻雜的物質組合物能夠用於有機光伏電池中的電洞傳輸層，光吸收層和/或電子傳遞層。本發明的 p-摻雜的物質組合物特別地適合替換電解質電容器中的氧化錳電極。

本發明的物質組合物與如鐳射染料的其他電活性材料、其他電活性聚合物、包括電活性有機金屬化合物的電洞輸送或電子傳輸材料的摻混物，也被包括在本發明的範圍內。

本發明的物質組合物還可以用於製備光學透明傳導性塗料，其可用在光學透明電極，透明導電粘合劑，隱身塗層，透明 EMF 遮罩，觸摸屏，平面螢幕顯示器，移動應用的平板天線，透明電容器極板，等等。本發明聚合物的其他應用還可包括，但不限於，在光學，電光學或者電子裝置中的電洞注入材料、電荷轉移材料、半導體和/或導體，聚合物發光二極體（即，PLED），電致發光器件，有機場效電晶體（即，FET 或 OFET），平板顯示器應用（例如，LCD 的），射頻識別（即，RFID）標籤，印刷電子裝置，超大容量電容，有機光伏電池（即 OPV），感測器，鐳射，小分子或聚合物基記憶體，電解質電容器或氫儲存材料類。

光電器件與 LED 具有特定的相似性，並且同樣能夠使用本發明的組合物進行製造。不是 LED 中通過使電壓穿過器件而產生光，而是通過光的輸入（例如太陽光）能夠在器件中產生電壓差從而產生電流。LED 和光伏器

件的層是相似的然而並非等效的。光俘獲有機物或者聚合物包括具有電洞傳輸/電子傳輸層的中間層，其任選地放置在陽極陰極之間。本發明的物質組合物能夠用作陽極和電洞注入層（摻雜的）或用於光俘獲層（未摻雜的）。

光伏電池包括將電磁輻射轉化為電能的電化學器件。雖然不希望受理論限制，該轉化可以通過吸收光子後發生的電荷分離而完成，這導致激發態的形成，其可以被稱為激發子。一般地半導體區域，如與 n-型半導體緊密接觸的 p-型半導體，被夾在兩個電極之間的一個或多個層中，其中至少一個電極是足夠透明以允許光子的通過。

該光伏電池可包括至少四個組件，其中兩個是電極。一個元件是透明的第一電極如在塑膠或玻璃基材上的銦錫氧化物層。該層用作電荷載流子，一般地是陽極。另外，該陽極允許環境光進入到該器件中。另一個元件包括第二電極，一般地由金屬，如鈣或鋁製成。該金屬可以塗敷在如塑膠或玻璃片的載體表面上。第二電極也負載電流。在這些電極之間是第三和第四個元件，包括離散層（discrete layers）或 p-和 n-型半導體的混合物。該 p-型材料可稱為光俘獲組件或層。該 p-型材料吸收特定能量的光子並且形成一種電子被激發到激發態的狀態。電子的激發在基態能階中產生了正電荷或的“電洞”。在本領域中已知，這就是激發子的形成。激發子遷移到 p-型和 n-型材料的結，形成激發子的電荷分離或

離解。電子和"電洞"電荷被分別傳導通過 n-型和 p-型材料到達電極，從而導致流出電池的電流。該 p-型半導體可包括根據本發明的實施方案的寡聚、共聚物或聚合材料，其包括但不限於，含有寡聚物、共聚物和聚合物的噻吩并[3,4-b]噻吩，噻吩并[2,3-c]噻吩和噻吩并[3,4-b]噻吩。該 n-型元件可以包括帶強電子親合性的材料，包括，例如，富勒烯碳，二氧化鈦，鎘硒，和特別設計以顯示出 n-型行為的聚合物和小分子。

所述水分散液能被用作有機發光二極體 (LED) 中的電洞注入層。這些器件最通常地最佳地表示成如圖 1 中所示的夾層圖形 (sandwich graphic)。有機發光器件能夠含有大量不同的材料的層，來獲得所需要的結果。最常見地，器件由基材(1)，陽極(2)，電洞注入層(4)，發光聚合物(6)，和陰極(8)組成。中間層可以是放置在圖 1 所示的各層之間。另外，電洞注入層(3)也可同時用作陽極(2)以及電洞注入層(3)，從而得到一種更加簡化的器件結構。

所述的水分散液也能用作在光伏器件中的電洞注入層。這些器件最通常地最佳地表示成如圖 2 中所示的夾層圖形。光伏器件可含有大量的不同材料的層以獲得所需要的結果。最通常地，器件由基材(1)，任選的陽極(2)，任選的中間層(3)，電洞注入(電洞引出)層(4)，任選的中間層(5)，活化層(電子供體和受體材料的混合物)(6)，任選的中間層(7)和陰極(8)。中間層可放置在如圖 2 所示

的各層之間。

本發明的物質組合物可用於製造電致變色器件，其通過跨過本領域已知的傳統基材兩端施加電壓，從而允許或防止光透過透明基材。本發明的物質組合物的其他應用包括電磁遮罩和可調光反光鏡(dimmable mirrors)。

本發明的摻雜物質組合物可用作抗靜電塗層，其通過水性的或有機溶劑的溶液或分散液被施塗到在定義部分所列舉的基材上。所述抗靜電塗層可包括與其他的包括乳液的聚合物的摻混物，從而得到導電性和如粘附到適當的基材上的膜性能的平衡。本發明的物質組合物還可以用作不同商業製品的塗層或添加劑，從而使該製品具備導電性，其包括上面提及的用於抗靜電塗層和電鍍製程，可印刷電路，光可成像電路，半導體器件等等的不同基材，。

本發明進一步涉及光伏器件，其含有，由式 P1 的結構單元構成的聚合物。這種類型的光伏器件可包括下列結構：

第一層：

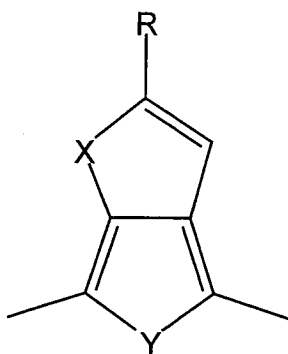
含有氧化物的電極，如在塑膠或玻璃基材上的銻錫氧化物層。

第二層：

導電薄膜，其由含有摻雜的導電聚合物和多陰離子（即 PEDOT/PSS）的水分散液形成；

第三和/或第四層：

離散層或 p-和 n-型半導體的混合物，其中 p-型材料包括具有下列重複結構 P1 的單體的，寡聚的，共聚的或聚合物材料：



P1

其中 X 是 S 或 Se，Y 是 S 或 Se，其中 X 和 Y 中的一個或者兩個是 Se，R 是取代基團。R 可以是能夠鍵合到 P1 的環結構上的任何取代基團。R 可以包括氫或其同位素，羥基，烷基，包括 C₁-C₂₀ 的第一，第二或第三烷基，芳基烷基，鏈烯基，全氟烷基，全氟芳基，芳基，烷氧基，環烷基，環烯基，烷醯基，烷硫基，芳氧基，烷硫基烷基，炔基，烷基芳基，芳基烷基，醯胺基，烷基亞磺醯基，烷氧基烷基，烷基磺醯基，芳基，芳基胺基，二芳基胺基，烷基胺基，二烷基胺基，芳基芳胺基，芳硫基，雜芳基，芳基亞磺醯基，烷氧基羰基，芳基磺醯基，羧基，鹵素，硝基，氰基，磺酸，或者用一種或多種磺酸（或其衍生物），磷酸（或其衍生物），羧酸（或其衍生物），鹵代，胺基，硝基，羥基，氰基或環氧部分取代的烷基或苯基。在某些實施方案中，R 可以包括 α

反應活性位點，其中可以形成含硒環結構的支化寡聚，聚合或共聚結構。在一些實施方案中，R可包括氫，烷基芳基，芳基烷基，芳基，雜芳基， C_1-C_{12} 的第一，第二或第三烷基(其可為由F，Cl，Br，I或CN進行單取代或者多取代，以及其中或多個非相鄰 CH_2 基團可以獨立地被如下基團以O和/或S原子彼此不直接連接的方式所替換： $-O-$ ， $-S-$ ， $-NH-$ ， $-NR'-$ ， $-SiR'R''-$ ， $-CO-$ ， $-COO-$ ， $-OCO-$ ， $-OCO-O-$ ， $-S-CO-$ ， $-CO-S-$ ， $-CH=CH-$ 或 $-C\equiv C-$)，苯基以及取代的苯基，環己基，萘酐，羥基，烷基醚，全氟烷基，全氟芳基，羧酸類，酯以及磺酸基；全氟代； SF_5 ；或F。R'和R''彼此獨立地是H，芳基或具有1-12個C原子的烷基；和，

第四層：

第二電極，其通常由金屬製成，如鈣或者鋁。

本發明進一步涉及光伏器件，其含有，由式P1的結構單元構成的聚合物。這種類型的光伏器件可包括下列結構：

第一層：

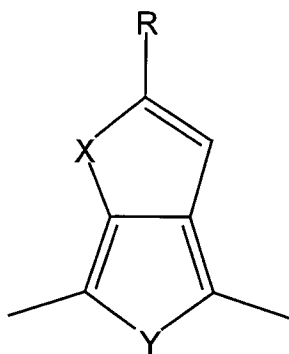
含有氧化物的電極，如在塑膠或玻璃基材上的銦錫氧化物層。

第二層：

導電薄膜，其由含有噻吩并[2,3-c]噻吩的摻雜聚合單元和氟化磺酸聚合物的水分散液形成。

第三和/或第四層：

離散層或 p-和 n-型半導體的混合物，其中 p-型材料包括具有下列重複結構 P1 的單體的，寡聚的，共聚的或聚合物材料：



P1

其中 X 是 S 或 Se，Y 是 S 或 Se，其中 X 和 Y 中的一個或者兩個是 Se，R 是取代基團。R 可以是能夠鍵合到 P1 的環結構上的任何取代基團。R 可以包括氫或其同位素，羥基，烷基，其包括 C₁-C₂₀ 的第一，第二或第三烷基，芳基烷基，鏈烯基，全氟烷基，全氟芳基，芳基，烷氧基，環烷基，環烯基，烷醯基，烷硫基，芳氧基，烷硫基烷基，炔基，烷基芳基，芳基烷基，醯胺基，烷基亞磺醯基，烷氧基烷基，烷基磺醯基，芳基，芳基胺基，二芳基胺基，烷基胺基，二烷基胺基，芳基芳胺基，芳硫基，雜芳基，芳基亞磺醯基，烷氧基羰基，芳基磺醯基，羧基，鹵素，硝基，氰基，磺酸，或者用一種或多種磺酸（或其衍生物），磷酸（或其衍生物），羧酸（或其衍生物），鹵代，胺基，硝基，羥基，氰基或環氧部分取代的烷基或苯基。在某些實施方案中，R 可以包括 α

反應活性位點，其中可以形成含硒環結構的支化寡聚，聚合或共聚結構。在一些實施方案中，R可包括氫，烷基芳基，芳基烷基，芳基，雜芳基， C_1-C_{12} 的第一，第二或第三烷基(其可為由F，Cl，Br，I或CN進行單取代或者多取代，以及其中一個或多個非相鄰 CH_2 基團可以獨立地被如下基團以O和/或S原子彼此不直接連接的方式所替換： $-O-$ ， $-S-$ ， $-NH-$ ， $-NR'-$ ， $-SiR'R''-$ ， $-CO-$ ， $-COO-$ ， $-OCO-$ ， $-OCO-O-$ ， $-S-CO-$ ， $-CO-S-$ ， $-CH=CH-$ 或 $-C\equiv C-$)，苯基以及取代的苯基，環己基，萘基，羰基，烷基醚，全氟烷基，全氟芳基，羧酸類，酯以及磺酸基，全氟代， SF_5 或F。R'和R''彼此獨立地是H，芳基或具有1-12個C原子的烷基；和，

第四層：

第二電極，其通常由金屬製成，如鈣或者鋁。

本發明進一步涉及光伏器件，其含有，由式P1的結構單元構成的聚合物。這種類型的光伏器件可包括下列結構：

第一層：

含有氧化物的電極，如在塑膠或玻璃基材上的銦錫氧化物層。

第二層：

導電薄膜，其由含有噻吩并[2,3-c]噻吩的摻雜的聚合單元和氟化磺酸聚合物的水分散液形成。

第三和/或第四層：

p-和 n-型半導體的離散混合物，其中 p-型材料為聚噻吩和/或聚硒吩，n-型半導體為富勒烯和/或小分子和/或寡聚/聚合的 n-型半導體。

第四層：

第二電極，其通常由金屬製成，如鈣或者鋁。

雖然本發明的一些實施方案包括使用物質組合物作為透明/導電性材料，基於本發明的物質組合物的不透明導電性塗層可用於透明度不重要而導電性是重要的特定應用。一些應用如抗靜電塗層可能需要著色（將導致透明度損失的），以及各種導電漆應用。使用這些材料的印刷電路也將通常不需要透明度。

本發明涉及一些的聚噻吩和聚硒吩（例如，式 P1）作為在電解質電容器中的固體電解質的用途，並且涉及電解質電容器，其含有這些聚噻吩和聚硒吩作為固體電解質。特別地，本發明的一些實施方案包括寡聚物、共聚物和聚合物的水分散液，其包括但不限於，包含具有式 P1 的物質的硒吩并[3,4-b]噻吩，硒吩并[2,3-c]噻吩和硒吩并[2,3-c]硒吩。

本發明進一步涉及電解質電容器，其含有，由式 P1 的結構單元構成的聚合物作為的固體電解質。這種類型的固體電解質電容器具有下列結構：

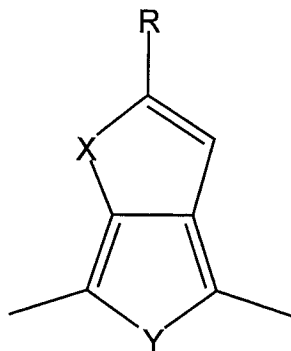
第一層：

可氧化金屬的箔，例如鋁，鈦或鉭；

第二層：

金屬的氧化物層；

第三層：具有下列重複結構 P1 的導電性的單體的，寡聚的，共聚的或聚合物材料：



P1

其中 X 是 S 或 Se，Y 是 S 或 Se，其中 X 和 Y 中的一個或者兩個是 Se，R 是取代基團。R 可以是能夠鍵合到 P1 的環結構上的任何取代基團。R 可以包括氫或其同位素，羥基，烷基，其包括 C₁-C₂₀ 的第一，第二或第三烷基，芳基烷基，鏈烯基，全氟烷基，全氟芳基，芳基，烷氧基，環烷基，環烯基，烷醯基，烷硫基，芳氧基，烷硫基烷基，炔基，烷基芳基，芳基烷基，醯胺基，烷基亞磺醯基，烷氧基烷基，烷基磺醯基，芳基，芳基胺基，二芳基胺基，烷基胺基，二烷基胺基，芳基芳胺基，芳硫基，雜芳基，芳基亞磺醯基，烷氧基羰基，芳基磺醯基，羰基，鹵素，硝基，氰基，磺酸，或者用一種或多種磺酸（或其衍生物），磷酸（或其衍生物），羧酸（或其衍生物），鹵代，胺基，硝基，羥基，氰基或環氧部分

取代的烷基或苯基。在某些實施方案中，R 可以包括 α 反應活性位點，其中可以形成含硒環結構的支化寡聚，聚合或共聚結構。在一些實施方案中，R 可包括氫，烷基芳基，芳基烷基，芳基，雜芳基， C_1 - C_{12} 的第一，第二或第三烷基(其可為由 F, Cl, Br, I 或 CN 進行單取代或者多取代，以及其中一個或多個非相鄰 CH_2 基團可以獨立地被如下基團以 O 和/或 S 原子彼此不直接連接的方式所替換： $-O-$ ， $-S-$ ， $-NH-$ ， $-NR'-$ ， $-SiR'R''-$ ， $-CO-$ ， $-COO-$ ， $-OCO-$ ， $-OCO-O-$ ， $-S-CO-$ ， $-CO-S-$ ， $-CH=CH-$ 或 $-C \equiv C-$)，苯基以及取代的苯基，環己基，萘酰，羥基，烷基醚，全氟烷基，全氟芳基，羧酸類，酯以及磺酸基，全氟代， SF_5 或 F。R' 和 R'' 彼此獨立地是 H，芳基或具有 1-12 個 C 原子的烷基；並且，如果需要的話，

第四層：

接觸層，例如為電流優良導體的物質的薄層，如導電性銀，銅或填有碳黑的塗料。

雖然以上已描述了關於式 P1 的聚合物的電容器，共聚物也可使用。本發明包括通過特定的噻吩的氧化聚合可獲得的聚噻吩，該特定的噻吩特別適合用作電解質電容器的固體電解質。這些特定的聚噻吩能以特別簡單的方式粘附地施塗到用作電解質電容器的陽極的金屬箔上，而不影響其導電性，並且得到電容器，該電容器特徵為具有良好的電學性質，例如高的，基本上頻率-獨立的電容量 (frequency independent capacity)，並且具有

低介電損耗和低洩漏電流。

根據本發明將被使用的聚噻吩和聚硒吩可以在塗有一種氧化物塗層並被用作陽極金屬箔的一側直接進行製備。在一些情況下，這些箔由鋁，鈦或鉭製成。聚噻吩和聚硒吩通過本發明的單體的氧化聚合進行製備，通過將單體，如含有噻吩并[2,3-c]噻吩-2,5-二基，噻吩并[3,4-b]噻吩-2,5-二基，或噻吩并[3,4-b]-噻吩-2,5-二基的化合物以及氧化劑，如果需要的話，以溶液的形式，接分別順序地，或者如果合適的話，一起施塗到塗有氧化物塗層的金屬箔的一側，然後完成氧化聚合，如果合適的話，根據所用的氧化劑的活性，對塗層加熱。或者，含有本發明聚合物的分散液可直接被塗敷在金屬氧化物表面上，從而形成導電層。

添加劑如二甲亞碲，乙二醇，二甘醇，甘露糖醇，丙烯 1,3-二醇，丁烷 1,4-二醇，N-甲基吡咯烷酮，山梨糖醇，甘油，碳酸亞丙基酯和其他適當的高沸點有機物，可被加到本發明的物質組合物的分散液中，以改進導電性。

另外的添加劑包括導電性填料，如顆粒狀銅，銀，鎳，鋁，碳黑，碳奈米管等等。非-導電性填料如滑石，雲母，矽灰石，矽石，粘土，TiO₂，染料，顏料等等也可以被加入分散液中，以提升特定性能，如增加的模數，表面硬度，表面顏色等等。

根據該材料的最終應用，能夠被加入的另外的水溶

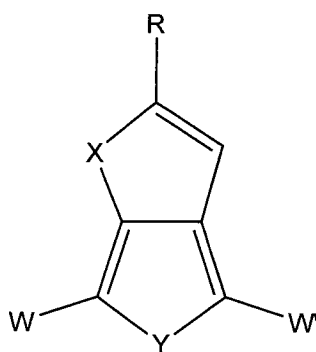
性或可分散材料的例子包括，但不限於，聚合物，染料，塗布助劑 (coating aid)，碳奈米管，奈米絲，界面活性劑 (例如，氟界面活性劑如 Zonyl® FSO 系列非離子氟界面活性劑 (例如，從 DuPont 公司購得)，其結構為 $R_fCH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_xH$ ，其中 $R_f=F(CF_2CF_2)_y$ ， $x=0$ -約 15，並且 $y=1$ -約 7，基於炔基二醇的界面活性劑如 Dynol™ 和 Surfynol® 系列 (例如，從 Air Products 和 Chemicals, Inc 購得)，有機和無機導電性墨水和糊狀物，電荷轉移材料，交聯劑，及其組合。該材料可以是簡單的分子或聚合物。合適的其他水溶性或可分散聚合物的例子包括至少一種導電性聚合物如聚噻吩，聚苯胺，聚胺，聚吡咯，聚乙炔，及其組合。

當特定的應用需要時，本發明的物質組合物的分散液還可以包含抗氧化劑，UV 穩定劑和界面活性劑。界面活性劑一般地被加到分散液來控制穩定性，表面張力，和表面潤濕性。界面活性劑可以包括炔基二醇。粘度調節劑 (如聯合增稠劑) 也可以被加入到上述分散液以調節粘度用於特定的最終用途。

本發明的物質組合物可通過各種方法進行製備。本發明的物質組合物可應用水相聚合方法進行製備，其中含有噻吩并 [2,3-c] 噻吩-2,5-二基，噻吩并 [3,4-b] 噻吩-2,5-二基，或噻吩并 [3,4-b]-噻吩-2,5-二基的化合物、多陰離子和氧化劑在水存在下，在足夠形成聚(噻吩并 [3,4-b] 噻吩)的反應條件下進行反應。在另一個實施方案

中，硒吩并[2,3-c]噻吩，多陰離子和氧化劑在水存在下，在足夠形成聚(硒吩并[2,3-c]噻吩)的反應條件下進行反應。進行該聚合的溫度並不是特別重要的，但可能影響聚合速率。

本發明的另一個實施方案涉及由結構單元式 M1 中形成的聚噻吩和聚硒吩的用途，M1 式如下：

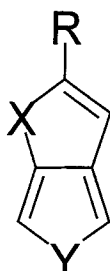


M1

其中 X 是 S 或 Se，Y 是 S 或 Se，其中 X 和 Y 中的一個或者兩個是 Se，R 是取代基團。R 可以是能夠鍵合到 P1 的環結構的任何取代基團。R 可以包括氫或其同位素，羥基，烷基，其包括 C₁-C₂₀ 的第一，第二或第三烷基，芳基烷基，鏈烯基，全氟烷基，全氟芳基，芳基，烷氧基，環烷基，環烯基，烷醯基，烷硫基，芳氧基，烷硫基烷基，炔基，烷基芳基，芳基烷基，醯胺基，烷基亞磺醯基，烷氧基烷基，烷基磺醯基，芳基，芳基胺基，二芳基胺基，烷基胺基，二烷基胺基，芳基芳胺基，芳硫基，雜芳基，芳基亞磺醯基，烷氧基羰基，芳基磺醯基，羧基，鹵素，硝基，氰基，磺酸，或者是由一種或多種磺酸（或其衍生物），磷酸（或其衍生物），羧酸（或其衍生物），鹵代，胺基，硝

基，羥基，氟基或環氧部分進行取代的烷基或苯基。在一些實施方案中，R 可以包括 α 反應活性位點，其中可以形成含硫環結構的支化寡聚，聚合或共聚結構。在一些實施方案中，R 可包括氫；烷基芳基；芳基烷基；芳基；雜芳基； C_1 - C_{12} 的第一，第二或第三烷基(其可為由 F, Cl, Br, I 或 CN 進行單取代或者多取代，以及其中一個或多個非相鄰 CH_2 基團可以獨立地被如下基團以 O 和/或 S 原子彼此不直接連接的方式所替換： $-O-$ ， $-S-$ ， $-NH-$ ， $-NR'-$ ， $-SiR'R''-$ ， $-CO-$ ， $-COO-$ ， $-OCO-$ ， $-OCO-O-$ ， $-S-CO-$ ， $-CO-S-$ ， $-CH=CH-$ 或 $-C\equiv C-$)，苯基以及取代的苯基，環己基，萘基，羥基，烷基醚，全氟烷基，全氟芳基，羧酸類，酯以及磺酸基，全氟代， SF_5 或 F。R' 和 R'' 彼此獨立地是 H，芳基或具有 1-12 個 C 原子的烷基。W 和 W' 是 H，鹵素原子，例如，F, Cl, Br, 和 I；金屬有機物，例如， $MgCl$ ， $MgBr$ ， MgI ， $Sn(R_2)_3$ ，其中 R_2 是 C_{1-6} 的烷基或 C_{1-6} 的烷基醚，硼酸，硼酸酯，乙烯基單元，例如， $-CH=CHR_3$ ，其中 R_3 是 H 或 C_{1-6} 的烷基，醚，即， $-OC_{1-6}$ 的烷基，酯，即， $-COOC_{1-6}$ 的烷基， $-S-COR_4$ 和 $-COR_4$ ，其中 R_4 是 H 或 C_{1-6} 的烷基， $-C\equiv CH$ ，和可聚合的芳族環如苯基，萘，吡咯和噻吩。所要求保護的取代的組合物的衍生物可在第二或者第三官能團 (functionality) 加入之前或者之後形成。

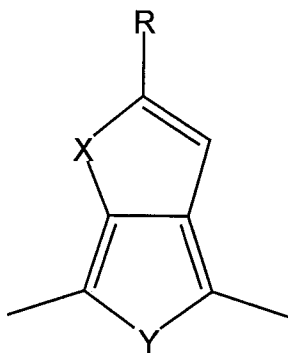
適合於製備均聚物和共聚物的單體是 W 和 W' 為 H、和由式 M3 所示的那些：



M3

其中 X 是 S 或 Se，Y 是 S 或 Se，R 為上面關於式 M1 所描述的基團。

本發明的聚合物，包括具有下列 P1 重複結構的均聚物：



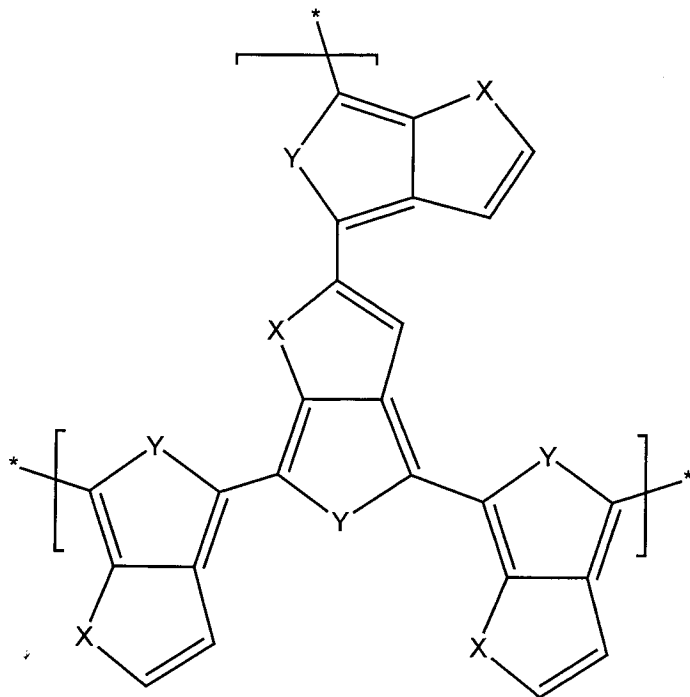
P1

其中 X 是 S 或 Se，Y 是 S 或 Se，其中 X 和 Y 中的一個或者兩個是 Se，R 是取代基團。R 可以是能夠鍵合到 P1 的環結構上的任何取代基團。R 可以包括氫或其同位素，羥基，烷基，包括 C₁ 到 C₂₀ 的第一，第二或第三烷基，芳基烷基，鏈烯基，全氟烷基，全氟芳基，芳基，烷氧基，環烷基，環烯基，烷醯基，烷硫基，芳氧基，烷硫基烷基，炔基，烷基芳基，芳基烷基，醯胺基，烷

基亞磺醯基，烷氧基烷基，烷基磺醯基，芳基，芳基胺基，二芳基胺基，烷基胺基，二烷基胺基，芳基芳胺基，芳硫基，雜芳基，芳基亞磺醯基，烷氧基羰基，芳基磺醯基，羧基，鹵素，硝基，氰基，磺酸，或者用一種或多種磺酸（或其衍生物），磷酸（或其衍生物），羧酸（或其衍生物），鹵代，胺基，硝基，羥基，氰基或環氧部分取代的烷基或苯基。在某些實施方案中，R可以包括 α 反應活性位點，其中可以形成含硫環結構的支化寡聚，聚合或共聚結構。在一些實施方案中，R可包括氫；烷基芳基；芳基烷基；芳基；雜芳基； C_1-C_{12} 的第一，第二或第三烷基（其可為由F，Cl，Br，I或CN進行單取代或者多取代，以及其中一個或多個非相鄰 CH_2 基團可以獨立地用如下基團以O和/或S原子彼此不直接連接的方式所替換： $-O-$ ， $-S-$ ， $-NH-$ ， $-NR'-$ ， $-SiR'R''-$ ， $-CO-$ ， $-COO-$ ， $-OCO-$ ， $-OCO-O-$ ， $-S-CO-$ ， $-CO-S-$ ， $-CH=CH-$ 或 $-C\equiv C-$ ），苯基以及取代的苯基，環己基，萘酰，羥基，烷基醚，全氟烷基，全氟芳基，羧酸類，酯以及磺酸基，全氟代， SF_5 或F。 R' 和 R'' 彼此獨立地是H，芳基或1-12個C原子的烷基。本發明的重複結構可為基本上相同的，形成一種均聚物，或者其R可對於各個單元獨立地進行選擇，得到一種共聚物。重複單元可以本領域已知的任何適合的方式進行封端，並且可包括官能或者非官能端基。

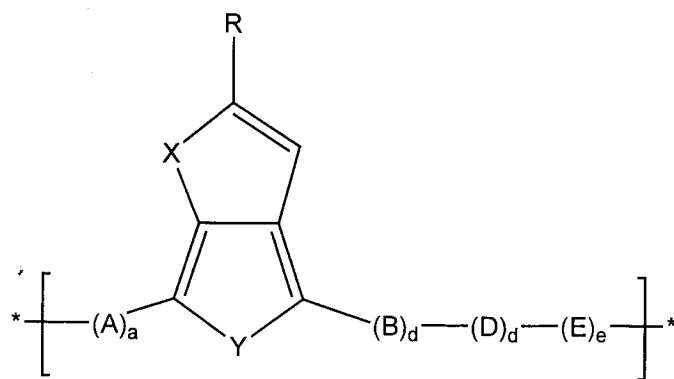
另外，本發明包括支化或交聯的寡聚物，聚合物和

共聚物。例如，如 P1 和 M1 中所定義的，R 可包括 α 位，其中可進行支化或者交聯。下列結構顯示了根據本發明的一個實施方案的支化聚合材料：



其中，X，Y 和 R 如以上式 P1 中所定義。本發明並不限於上面顯示的結構，還可包括包含取代基團的寡聚和共聚結構。

包括單體的共聚單元的導電性寡聚物和聚合物是本發明的另一方面，其可以由如下式 P2 進行表示：



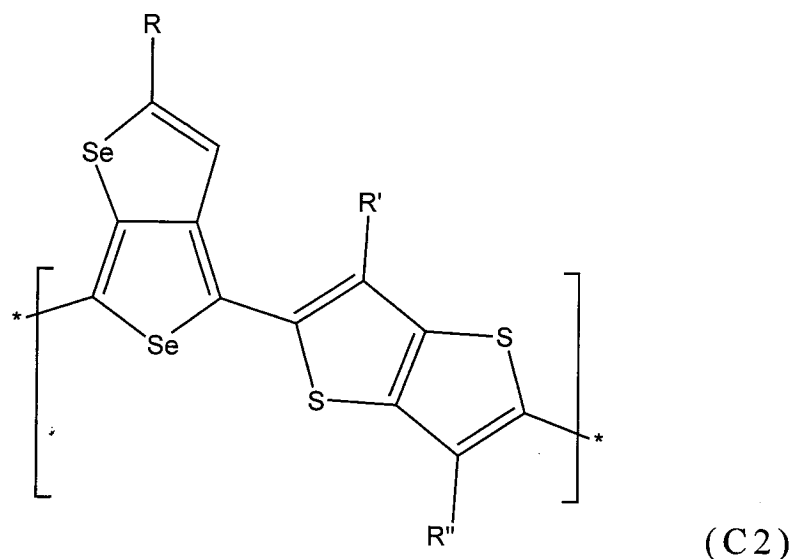
P2

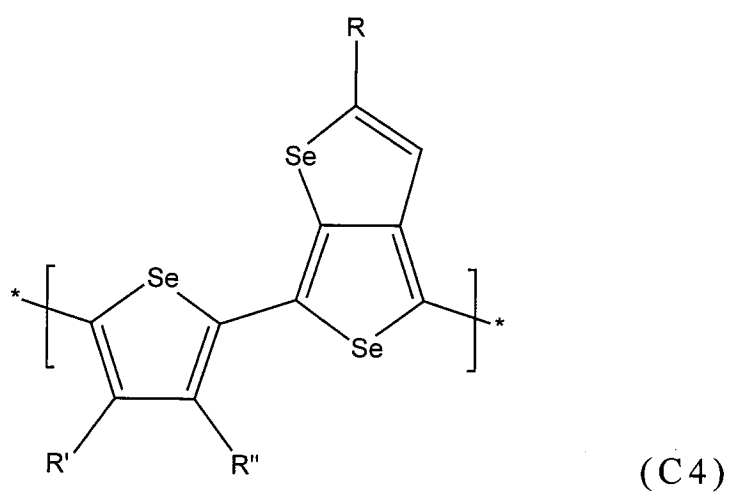
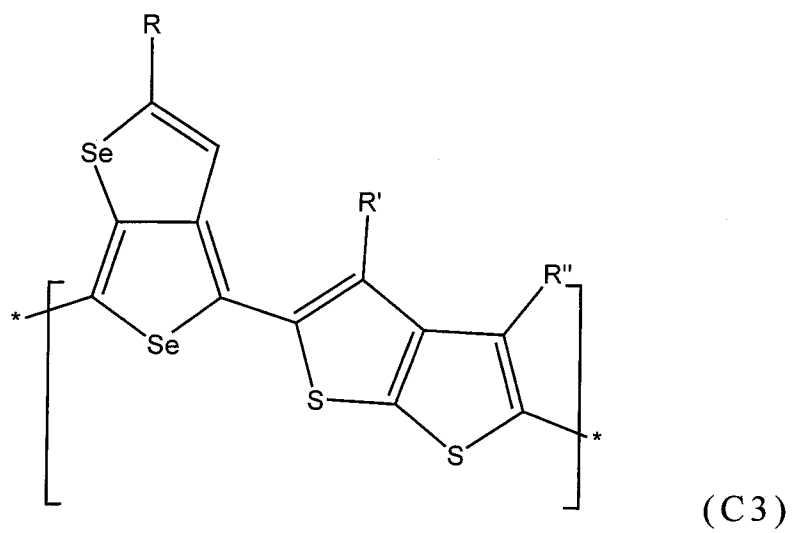
其中，X，Y 和 R 如上面式 P1 中所定義，n 為整數。A，

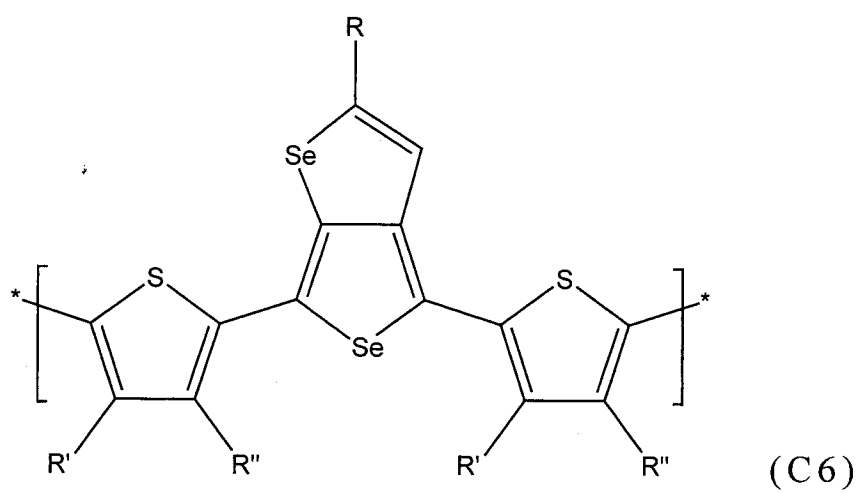
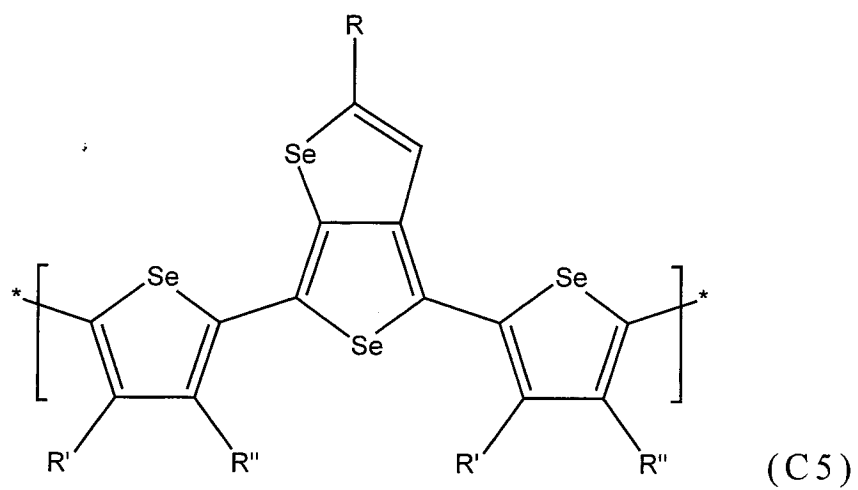
B 和 D 彼此獨立地，和在彼此獨立多次出現的情況下，是 $-CZ^1=CZ^2-$ ， $-C\equiv C-$ 或任選被一個或多個取代基 R 取代的亞芳基或雜亞芳基基團。 Z^1 和 Z^2 彼此獨立地是 H，F，Cl 或 CN。 a ， b ， d ， e 是整數，包括整數，彼此獨立地是 0，1，2 或 3。

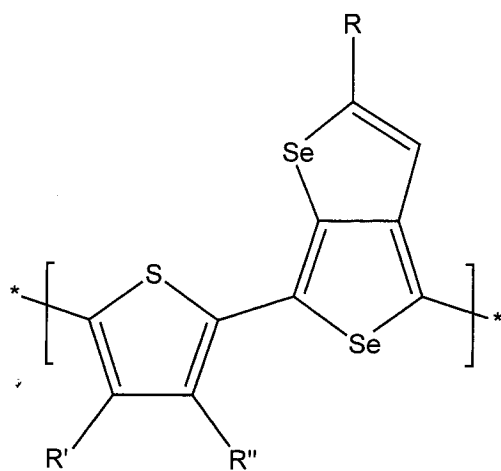
式 P2 的共聚物可以任何本領域已知的任何方式進行封端，並且可包括任何已知的聚合端基。

根據本發明的其他實施方案，共聚結構包括下列結構：

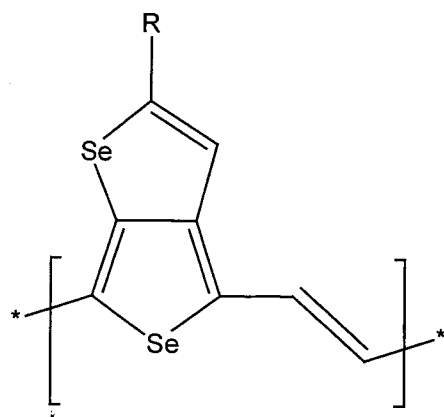




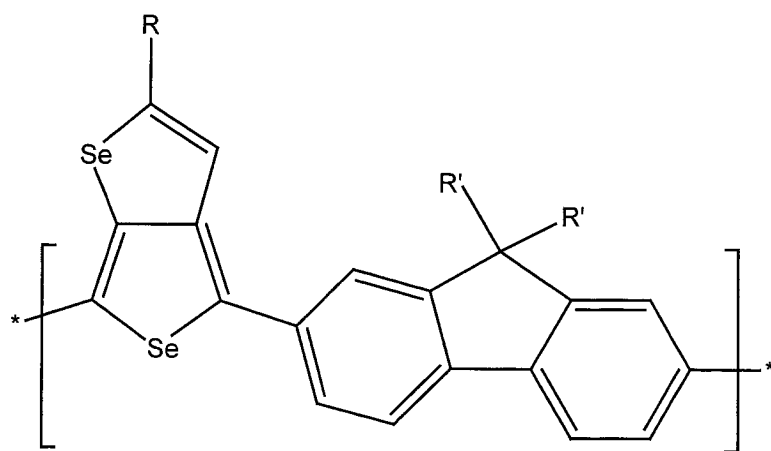




(C7)



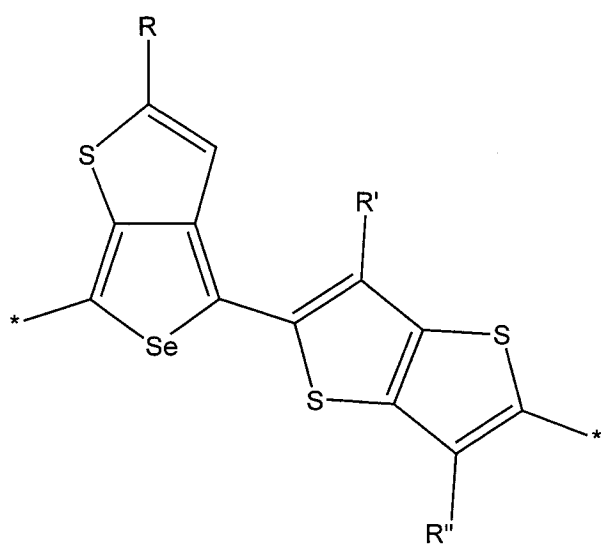
(C8)



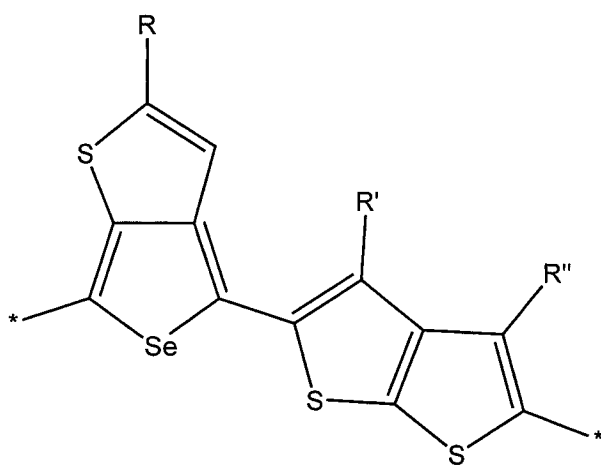
(C9)

根據本發明的其他實施方案，其他的共聚結構包括

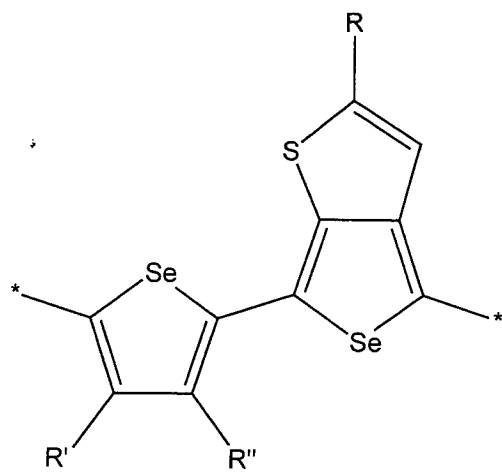
下列結構：



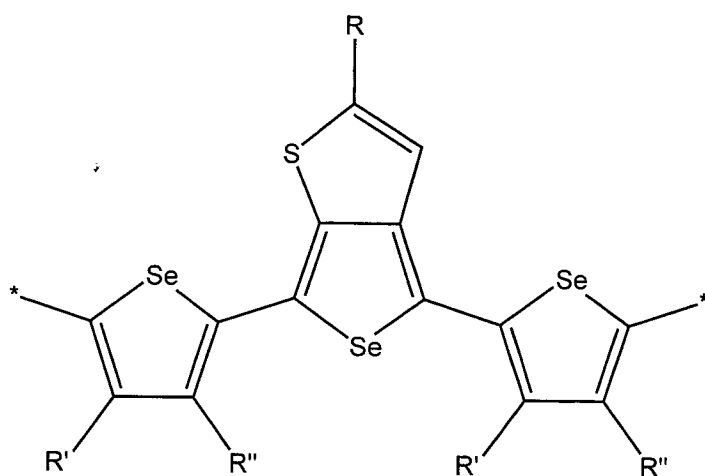
(C10)



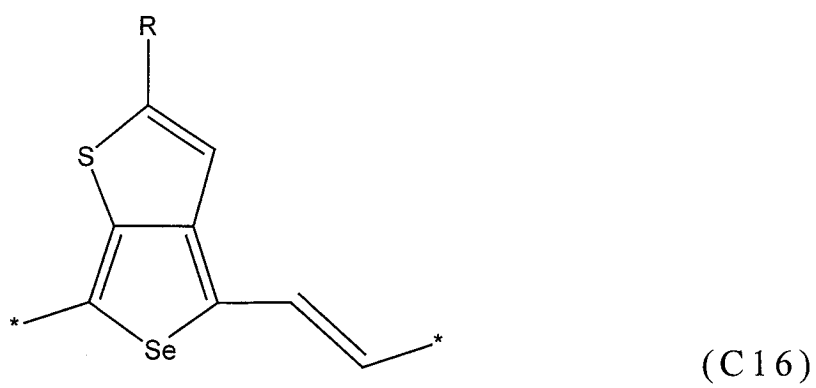
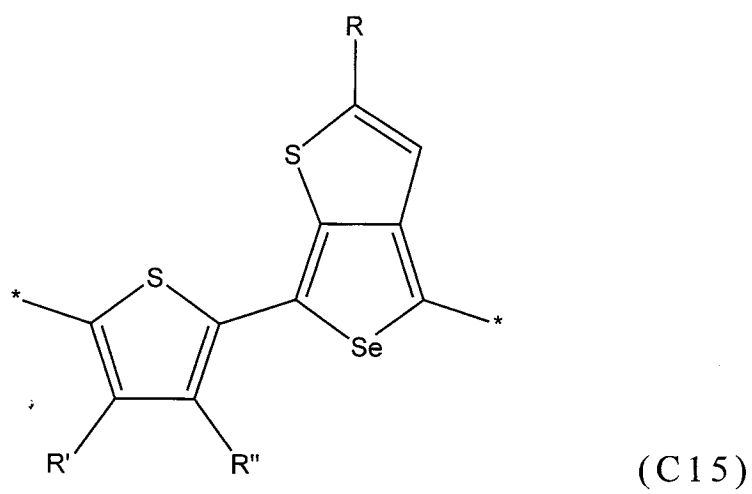
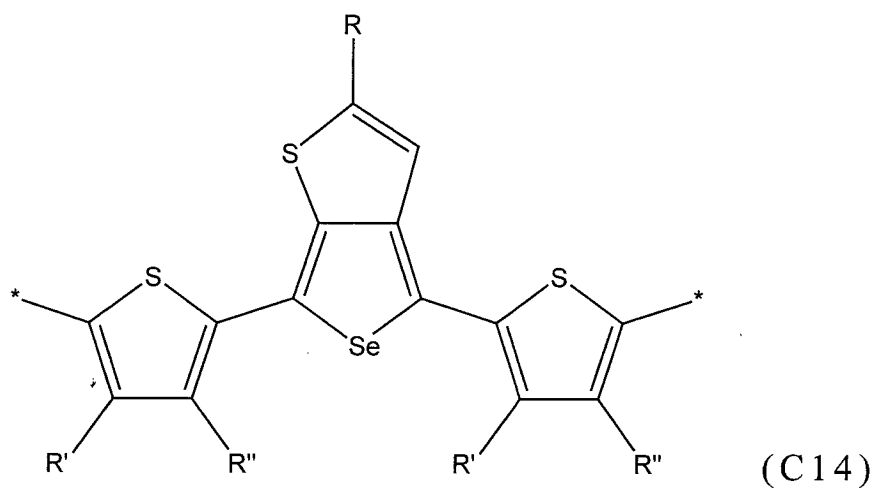
(C11)

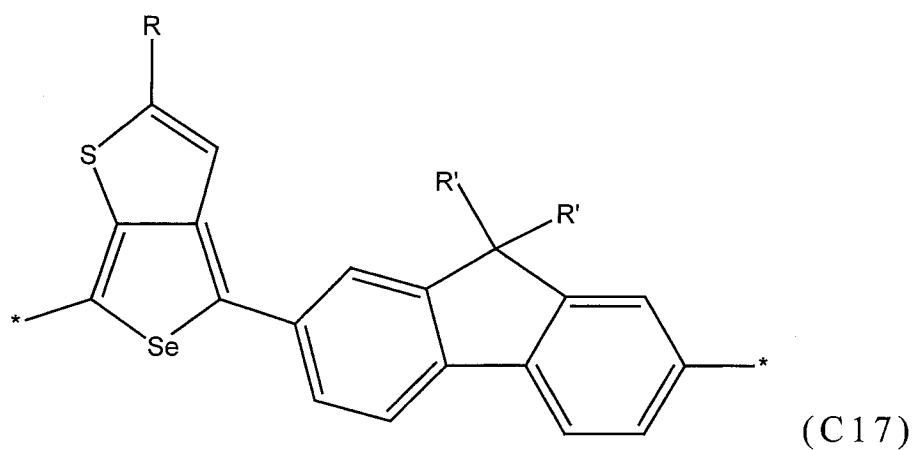


(C12)

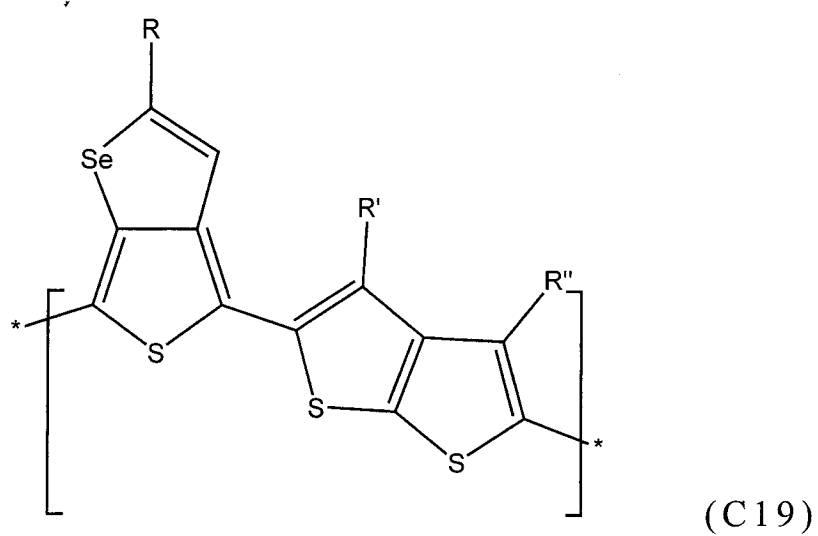
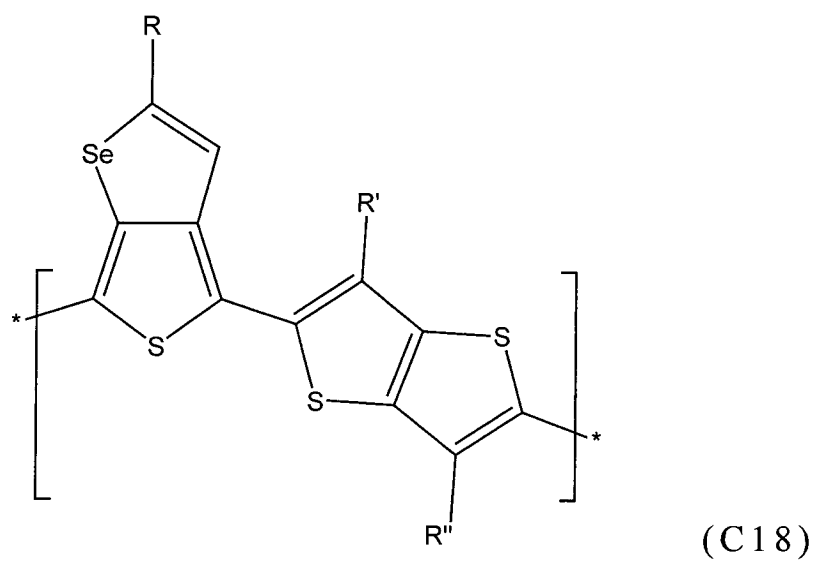


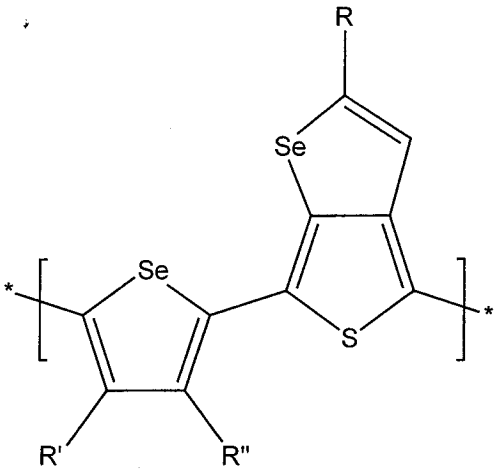
(C13)



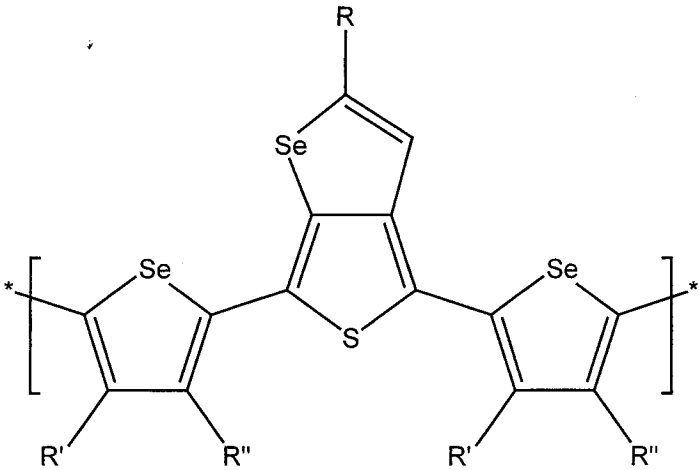


根據本發明的其他實施方案，其他的共聚結構還包括下列結構：

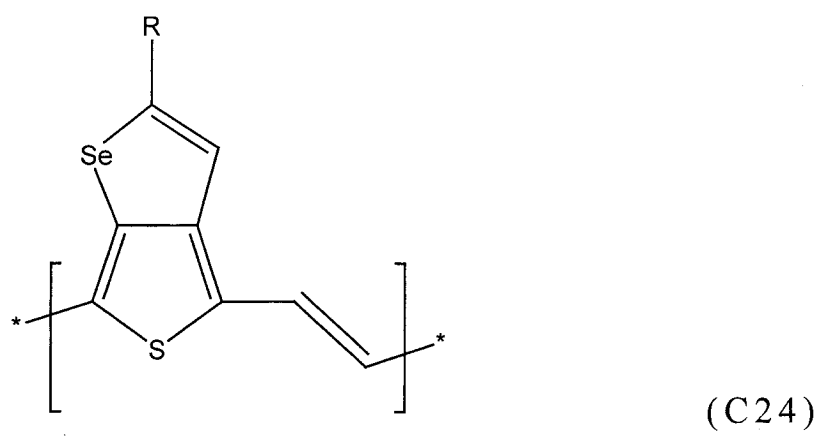
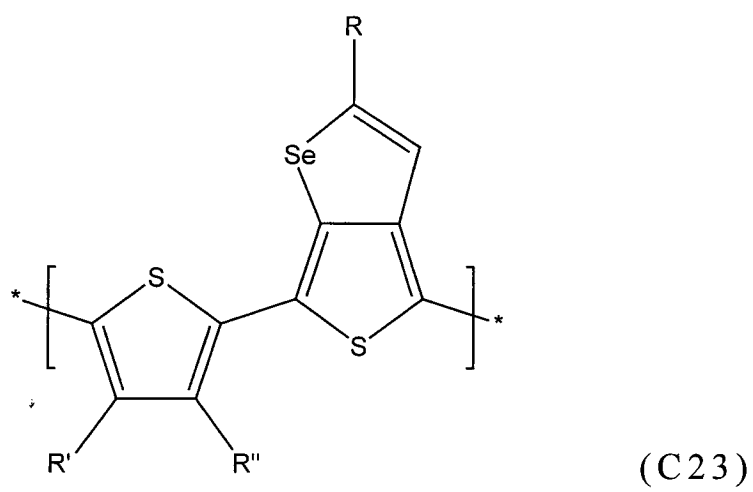
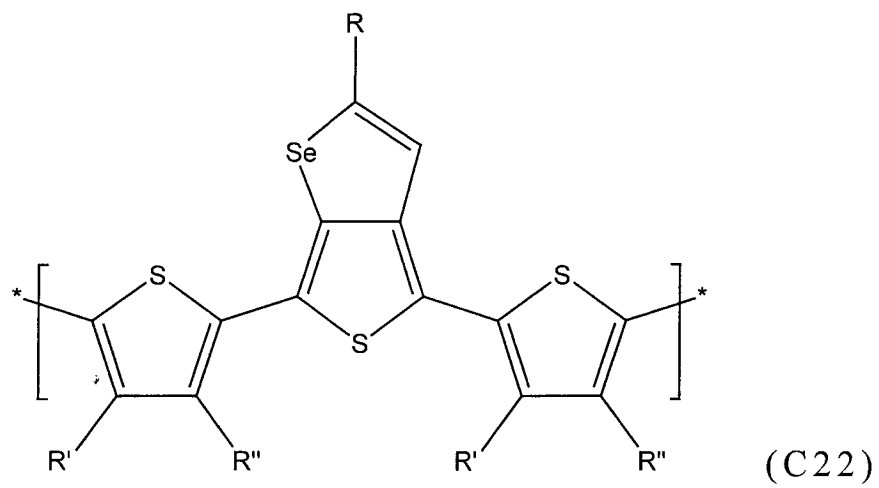


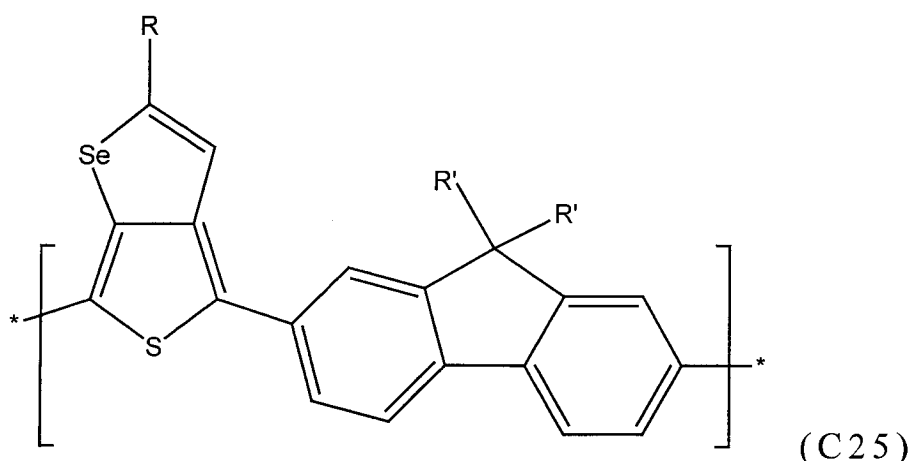


(C20)



(C21)





上述的單體的或寡聚化合物的聚合反應可通過若干反應機制之一進行。可能的反應機制包括 1)水相/氧化劑聚合，2)有機溶劑相/氧化劑聚合，3)水相/有機相/氧化劑聚合，4)金屬催化劑聚合，5)電化學聚合和 6)固相聚合。

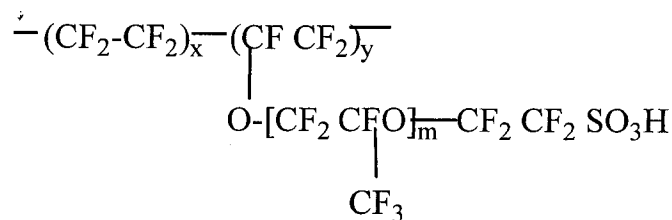
水相聚合反應的典型反應條件包括從 0°C 到約 100 °C 的溫度範圍。聚合反應持續一段時間直到反應完全，達到所需要的聚合度。聚合度不是本發明的關鍵性因素，但是應根據最終用途應用而變化。所需要的聚合度應取決於最終應用，其可通過本領域傳統方法容易地進行測定，而不需要預期外的實驗。聚合時間可介於幾分鐘直到約 48 小時，並且取決於許多因素，包括聚合反應使用的反應器尺寸，聚合溫度和在聚合方法中使用的氧化劑。

在水相聚合中使用多陰離子和氧化劑的量可大幅變化，並可以由任何給定的聚合反應進行決定，且不需

要預期外的實驗。例如噻吩并[3,4-b]噻吩單體相對於所需要的多陰離子的重量比範圍一般地為 0.001 到 50，並且在一些情況下 0.05 到 1.0。噻吩并[3,4-b]噻吩單體相對於所需要的氧化劑的摩爾比率範圍一般地為從 0.01 到 12，並且在一些情況下為 0.1 到 8.0。在另一個例子中，噻吩并[2,3-c]噻吩單體相對於所需要的多陰離子的重量比範圍一般地為 0.001 到 50，並且在一些情況下 0.05 到 1.0。噻吩并[2,3-c]噻吩單體相對於所需要的氧化劑的摩爾比率範圍一般地為從 0.01 到 12，並且在一些情況下可以為 0.1 到 8.0。

多陰離子可包括具有足夠酸強度的聚合酸以形成膠體，包括但不限於其酸強度 pK_a 為 6 或更小。合適的多陰離子包括如下物質的陰離子：多膦酸和多磷酸，聚羧酸，如聚丙烯酸，聚甲基丙烯酸，聚馬來酸，和聚磺酸，如聚苯乙烯磺酸和聚乙烯基磺酸，混合聚酸，如聚苯乙烯磺酸-共-馬來酸，和形成膠體的聚合酸，如氟化磺酸聚合物和 NAFION[®]。聚羧酸和聚磺酸也可以是乙烯基羧酸和乙烯基磺酸與其他單體（如丙烯酸酯和苯乙烯）的共聚物。提供多陰離子的酸的分子量的範圍可以為 1,000 到 500,000，在一些情況下從 2000 到 500,000 並且如果需要的话，約 70,000。從其衍生得到多陰離子的酸可以在市場上購買，或者通過已知方法進行製備。此外，酸含量通常以當量（EW）表示，其可進行顯著變化以獲得所需要的電學性能。

適合於使用在本發明中的多陰離子包括氟化磺酸聚合物的水分散液，如可以以 Nafion[®] 分散液從 E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, Del.) 商業獲得的氟化磺酸聚合物。合適的 FSA 聚合物的例子包括具有如下結構的共聚物：



該共聚物含有四氟乙烯和全氟代(4-甲基-3,6-二氧雜-7-辛烯-1-磺酸)，其中 $m=1$ 。

本發明的另一個實施方案包括水性和非水性溶劑的分散液和溶液，其含有根據結構 P1 的組合物和 P1 的聚合酸摻雜的組合物。聚合酸摻雜的組合物是那些包括重複單元 P1 和具有由單體或寡聚物在聚合酸存在下反應產生的聚合反應產物的組合物，例如但不限於，氟化磺酸聚合物或聚(苯乙烯磺酸)。聚合物酸摻雜的組合物可包括磺酸基聚合或寡聚基團，反應產物或化合物，它們以共價鍵方式，離子方式或者其他方式鍵合到根據 P1 的單體的，寡聚的，聚合或共聚結構上。在一個實施方案中，組合物包括根據 P1 式的聚合酸摻雜的聚合物的水分散液。

適合於用在本發明的氧化劑包括已知的適合用於吡咯的氧化聚合反應的氧化劑。這些氧化劑在例如 J. Am.Chem. Soc. 85, 484 (1963) 中進行了描述。廉價且容

易處理的氧化劑，如鐵(III)鹽，包括但不限於， $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ， FeCl_3 ， $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ 和有機酸和含有有機殘基的無機酸的鐵(III)鹽， H_2O_2 ， $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ，鹼金屬過硫酸鹽或過硫酸銨，鹼金屬過硼酸鹽，高錳酸鉀和銅鹽如四氟硼酸銅。另外，碘，空氣和氧也可有利地用作氧化劑。可使用過硫酸鹽和有機酸以及含有有機殘基的無機酸的鐵(III)鹽，因為它們沒有腐蝕性。

有機酸的鐵(III)鹽的可被提及的例子為 C_{1-30} 烷基磺酸的 $\text{Fe}(\text{III})$ 鹽，如甲烷或十二烷基磺酸；脂肪族 C_{1-20} 羧酸類，如 2-乙基己基羧酸，脂肪族全氟羧酸，如三氟乙酸和全氟辛酸；脂肪族二羧酸，如草酸和，芳族的，任選 C_{1-20} -烷基-取代的磺酸，如苯磺酸，對-甲苯磺酸和十二烷基苯磺酸以及上述有機酸 $\text{Fe}(\text{III})$ 鹽的混合物。含有有機殘基的無機酸的鐵(III)鹽的例子為 C_{1-20} 鏈烷醇的硫酸半酯的鐵(III)鹽，例如 $\text{Fe}(\text{III})$ 的月桂基硫酸鹽。也可以使用上述的那些有機酸 $\text{Fe}(\text{III})$ 鹽的混合物。

對於根據本發明的一實施方案的單體的氧化聚合反應，在理論上每 mol 的單體需要 2 到 2.5 當量的氧化劑（參見例如 J. Polym. Sc. Part A Polymer Chemistry Vol. 26, S, 1287 (1988)）。然而，在實踐中，氧化劑以一定過量的量進行應用，例如每 mol 單體過量 0.1 到 2 當量。

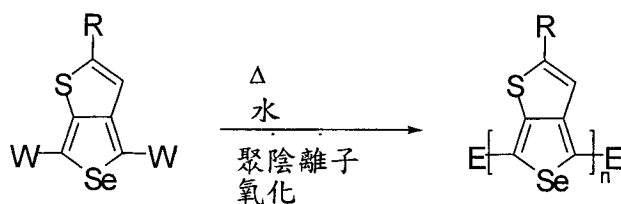
使用硫酸鹽和有機酸的和含有有機基的無機酸的鐵(III)鹽具有大的應用優點，即它們沒有腐蝕作用並且，特別地，式 M1 的單體在使用時的氧化進行十分緩慢，

單體和氧化劑能夠一起以溶液或者印刷糊料的方式施塗到金屬箔上。在這實施方案中，溶液或糊料施塗後，可通過升溫塗敷金屬箔，加速其氧化。

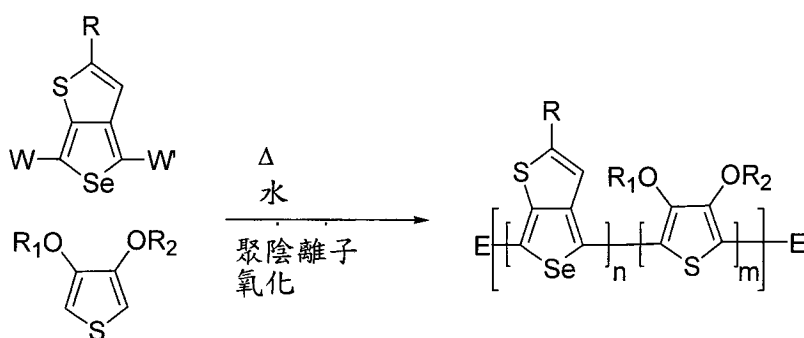
當使用其他上述的氧化劑如 FeCl_3 ， H_2O_2 或過硼酸鹽時，氧化聚合進行非常迅速以致使得需要使氧化劑和單體分別塗敷到基材上，但是，相反的是，升溫就不再是必需的。

可以提及的含有有機基的無機酸的鐵(III)鹽的例子為硫酸與 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -鏈烷醇的單酯的鐵(III)鹽，例如月桂基硫酸的 Fe(III) 鹽。

聚合物，包括均聚物，可由下列水相反應而形成：



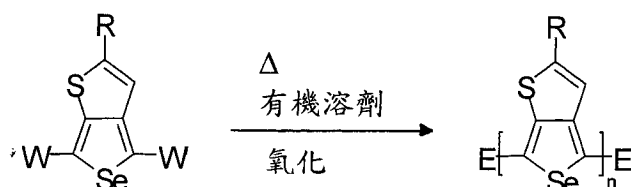
本發明的共聚物可由下列反應形成：



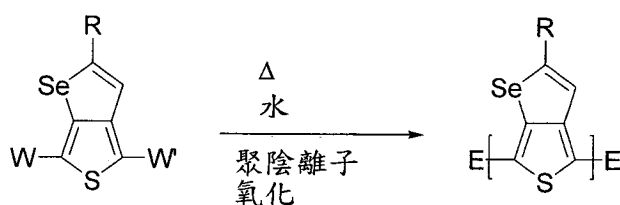
雖然以上共聚合反應顯示了將取代的噻吩作為共聚合劑，許多化合物（即任何芳基，雜芳基）在本發明的反應中都可用來進行聚合。

如上所述的單體在有機溶劑相中的氧化聚合通常在

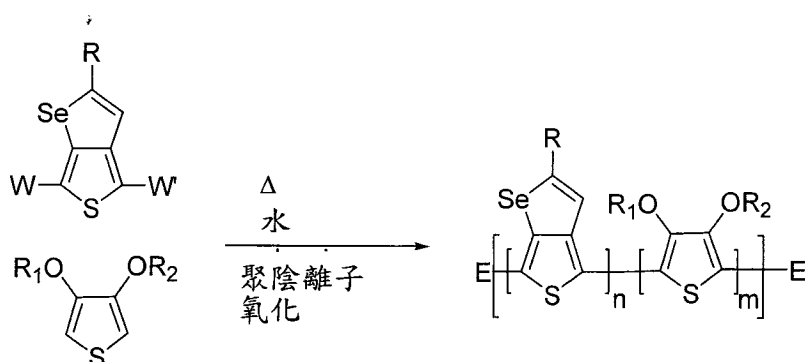
從約 20°C 到約 250°C，在一些情況下在從 20°C 到 200°C 的溫度下進行，取決於所用的氧化劑和所需要的反應時間。聚合物，包括均聚物，可由下列有機相反應形成：



在另一個實施方案中，聚合物（包括均聚物）可由下列水相反應而形成：



本發明的共聚物可由下列反應形成：

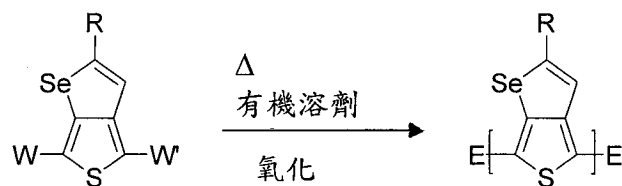


雖然以上共聚合反應顯示了取代的噻吩作為共聚合劑，許多化合物（即任何芳基，雜芳基）在本發明的反應中都可用來進行聚合。

上述的單體在有機溶劑相中的氧化聚合通常在從約 20°C 到約 250°C，在一些情況下為從 20°C 到 200°C 的溫

度下進行，取決於所用的氧化劑和所需要的反應時間。

聚合物（包括均聚物）可由下列有機相反應形成：



和在水相中一樣，共聚物也可通過提供其他的單體結構形成。適合與式 M1 的單體和/或氧化劑一起使用的溶劑為，特別地，下列在反應條件下為惰性的有機溶劑：脂肪族醇如甲醇，乙醇和異丙醇；脂肪族酮如丙酮和甲基乙基酮；脂肪族羧酸酯如乙酸乙酯和乙酸丁酯；芳族烴如甲苯和二甲苯；脂肪族烴如己烷，庚烷和環己烷；氯化烴類如二氯甲烷和二氯乙烷；脂肪族腈如乙腈；脂肪族亞碲和碲如二甲基亞碲和環丁碲；脂肪族甲醯胺如甲基乙醯胺和二甲基甲醯胺；脂肪族和芳脂肪族醚類如二乙醚和茴香醚。另外，水或水與上述的有機溶劑的混合物也可以用作溶劑。

適合於在有機相氧化反應中使用的氧化劑包括那些上面討論到的適合用於水相氧化反應的相同氧化劑。

當分別地施塗單體或寡聚物和氧化劑時，基材可先用氧化劑的溶液進行塗布，隨後用單體的溶液進行塗布。如合適的話，當單體和氧化劑一起施塗到基材上時，基材僅僅用一種溶液進行塗布，即含有單體和氧化劑的溶液。由於在這種聯合施用中一部分單體會蒸發，因此在這種流程方法中，氧化劑以一定量地被加入到溶液

中，該量按照單體的預計損失量進行減少。

另外，上述溶液可含有可溶於有機溶劑的有機黏合劑，如聚(乙酸乙烯酯)，聚碳酸酯，聚(丁酸乙基酯)，聚丙烯酸酯，聚甲基丙烯酸酯，聚苯乙烯，聚丙烯腈，聚(氯乙烯)，聚丁二烯，聚異戊二烯，聚醚，聚酯，聚矽酮，和吡咯/丙烯酸酯，乙酸乙烯酯/丙烯酸酯和乙烯/乙酸乙烯酯共聚物，它們中每種都可溶於有機溶劑。也可使用水溶性黏合劑如聚乙烯醇作為增稠劑。

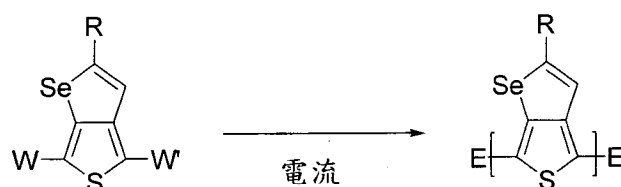
聚合反應和所需要的聚合物的性質可以根據存在的 W 和 W' 基團來控制。碳-碳鍵形成反應可以根據已知的方法來完成。適合於本發明單體的已知方法包括，但不限於 Suzuki 反應，Yamamoto 反應，Heck 反應，Stille 反應，Sonogashira-Hagihara 反應，Kumada-Corriu 反應，Riecke 反應，和 McCulloch 反應。

式 M1 的單體使它們用於如揭示資料所述的金屬-催化聚合反應。例如參見，Heck, *Chem. Rev.* 2000, 100, 3009-3066; Stille, *Chem. Rev.* 2003, 103, 169-196; Suzuki, *Chem. Rev.* 1995, 95, 2457-2483; Sonogashira - Hagihara, *Chem. Rev.* 2003, 103, 1979-2017; 和 Kumada-Corriu, *Chem. Rev.* 2002, 102, 1359-1469，它們被引用在本文中作為參考。條件根據 W 和 W' 取代基的性質可以進行大幅度改變。

製備如聚(噻吩并[2,3-c]噻吩)的寡聚物和聚合物的替代方法，包括一種電化學方法，其中噻吩并[2,3-c]噻

吩在電化學電池中使用三電極結構進行聚合。合適的三電極結構含有鈕扣狀工作電極 (button working electrode)，其選自鉑、金和玻璃碳鈕扣狀工作電極，鉑標計輔助電極 (flag counter electrode) 和 Ag/Ag^+ 無水的參考電極。合適的電解質選自由高氯酸四丁銨/乙腈，三氟甲基磺酸鹽鋰/乙腈和六氟磷酸四丁銨/乙腈組成的組。

聚合物 (包括均聚物)，可由下列電化學反應而形成：



硒吩并[2,3-c]噻吩可以在高於 1.1V 的峰值進行電化學氧化反應以在工作電極表面上提供聚合物，聚(硒吩并[2,3-c]噻吩)。

傳統電解池可以用來實施製備本發明物質組合物的電化學方法。製備本發明的物質組合物的工作電極包括鉑電極和一種含有六氟磷酸鹽的有效電解質。

聚合反應通過對較低的氧化還原過程的電流回應的增大進行明白顯示，該氧化還原過程對應於已經被電沉積在電極表面上的導電性聚合物的還原和氧化。

硒吩并[2,3-c]噻吩的氧化聚合可在水溶液中使用聚(苯乙烯磺酸)或 NAFION[®] 作為多陰離子，和過硫酸銨和/或硫酸鐵(III)作為化學氧化劑而進行。

上述聚合反應屬於均聚反應範疇，但是也可進行硒吩并[2,3-c]噻吩與另一種單體，如 3,4-亞乙基二氧噻吩或吡咯的共聚合反應。

實施例

下列說明性實施例用於進一步地描述如何製備和使用物質組合物，且並不旨在限制本發明要求保護的範圍。除非另有說明，否則實施例中的份數和百分數都是按照重量計。

實施例 1

聚(硒吩并[2,3-c]噻吩)的水性合成

將 50mg 的硒吩并[2,3-c]噻吩和 830mg 的在 10ml 去離子水中的 18% 聚(苯乙烯磺酸)水溶液加入到 25ml 單口燒瓶中。混合物以 600rpm 進行攪拌。113.0mg (0.48mmol) 的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 2mg 的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 被加入到反應燒瓶中。該氧化聚合反應進行超過一小時。聚合後，水溶液用離子交換柱 (Amberlite IR-120 和 MP62) 進行純化，得到一種深黑色水性聚(硒吩并[2,3-c]噻吩)/聚(苯乙烯磺酸)分散液。透明膜通過將聚(硒吩并[2,3-c]噻吩)/聚(苯乙烯磺酸)混合物以 1,000rpm 旋塗到玻璃基材上產生導電性表面而進行製備。

實施例 2

聚(硒吩并[2,3-c]噻吩)的水性合成

將 50mg 的硒吩并[2,3-c]噻吩和 5.55g 的在 45ml 去離

子水中的 18% 聚(苯乙烯磺酸)水溶液加入到 100ml 單口燒瓶中。混合物以 1200rpm 進行攪拌。將溶解在 7ml 去離子水中的 300mg (1.98mmol) 的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 加入到反應燒瓶中。氧化聚合反應進行超過一小時。聚合後，水溶液用離子交換柱進行純化，得到一種深黑色水性聚(1H-噻吩并[3,4-d]咪唑-2(3H)-酮)/聚(苯乙烯磺酸)分散液。透明膜通過將聚(噻吩并[2,3-c]噻吩)/聚(苯乙烯磺酸)混合物以 1,000rpm 來旋塗到玻璃基材上產生導電性表面而進行製備。

實施例 3

聚(噻吩并[2,3-c]噻吩)的水性合成

將 50mg 的 1 噻吩并[2,3-c]噻吩和 8.4g 的在 42ml 的去離子水中的 12% NAFION[®] 全氟化離子交換樹脂的水分散液加入到 100ml 單口燒瓶中。混合物以 1200rpm 進行攪拌。將溶於 7ml 去離子水的 300mg (1.98mmol) 的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 加入到反應燒瓶中。氧化聚合反應進行超過一小時。聚合後，水溶液用離子交換柱純化，得到一種深黑色水性聚(噻吩并[2,3-c]噻吩)/NAFION[®] 分散液，其 pH 約為 2.0。透明膜通過將聚(噻吩并[2,3-c]噻吩)/NAFION[®] 以 1,000rpm 旋塗到玻璃基材上產生導電性表面進行製備。

實施例 4

聚(噻吩并[2,3-c]噻吩)的水性合成

將 50mg 的噻吩并[2,3-c]噻吩和 8.4g 的在 42ml 去離子

水中的 12%NAFION[®]全氟化離子交換樹脂的水分散液加入到 100ml 單口燒瓶中。混合物以 1200rpm 進行攪拌。113.0mg (0.48mmol) 的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 2mg 的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 被加入到反應燒瓶中。氧化聚合反應進行超過一小時。聚合後，水溶液用離子交換柱 (Amberlite IR-120 和 MP62) 純化，得到一種深黑色水性聚(硒吩并[2,3-c]噻吩)/NAFION[®]分散液。透明膜通過將聚(硒吩并[2,3-c]噻吩)/NAFION[®]以 1,000rpm 旋塗到玻璃基材上生成導電性表面而進行製備。

實施例 5

聚(硒吩并[2,3-c]噻吩)的溶劑(原位)合成

將 280mg 的硒吩并[2,3-c]噻吩溶於 15ml 無水正丁醇中。將溶於 5ml 無水正丁醇中的 2.25g (3.3mmol) 的對-甲苯磺酸鐵(III)鹽六水合物加入到該單體溶液中，得到一種深紅溶液。混合物通過滴落澆鑄 (drop cast) 在玻璃基材上，並使其乾燥。乾燥的膜在高達 120°C 溫度下硬化達到 15 分鐘。得到的膜通過四點探針測量測定為導電性。形成的聚合物膜對於肉眼呈現灰色，在整個可見光譜上的吸收微弱並且均勻。

實施例 6

聚(硒吩并[2,3-c]噻吩)的電化學合成和證明

將硒吩并[2,3-c]噻吩溶於六氟磷酸四丁銨/乙腈溶液以使得單體濃度為 5mM 和電解質濃度為 100mM，並且使用

一種 3-電極結構進行電化學聚合，所述 3-電極結構使用鉑鈕扣狀工作電極（2mm 直徑），鉑標計輔助電極（ 1cm^2 ），和 Ag/Ag^+ 無水參考電極（4.82V 對真空度，如通過二茂鐵溶液進行校正測定）。該單體在初始 5.6eV 下顯示出低氧化電勢。一旦重複掃描，該聚合反應從在較低的氧化還原電勢的以規則間隔的電流回應變得明顯。

該聚合物的電學性能在 100mM 六氟磷酸四丁銨的乙腈溶液中進行評估。掃描速率相關性測試在 25，50，100，200 和 400mV/s 的掃描速率下進行。聚合物的還原過程的峰值電流被發現其與掃描速率呈線性比例關係，表明聚(噻吩并[2,3-c]噻吩)粘附在電極表面。形成的聚合物通過循環伏安法進行評估，並且顯示了 -4.1eV 的 HOMO。光學能帶隙被發現是 0.9eV。微分脈衝伏安法（Differential Pulse Voltammetry）得到 -4.15eV 的 HOMO。

實施例 7

PLED 器件

3 個圖案化的 ITO 基材，其表面電阻為 10-15ohm/square（歐姆/平方），通過順序地在含有洗滌劑的去離子水中，去離子水，甲醇，異丙醇，和丙酮中超音波作用進行清潔，各自持續 5 到 10 分鐘。ITO 基材在使用不同的清潔溶劑之間使其乾燥。（在本實施例中使用的基材指在圖 1 中的層 1 和 2。層 1 是玻璃，層 2 是 ITO）然後該 ITO 基材在一台 SPI Prep II 電漿蝕刻機中用氧電漿進行處理約 10min。然

後，該 ITO 基材用得自實施例 3 的分散液，在 Laurell Model WS-400-N6PP 旋轉器上以 1500rpm 旋塗 1 分鐘。(分散液指圖 1 中的層 4，如果需要的話，為了改進性能，在圖 1 中標注為層 3 的一個或多個中間層材料可在層 4 沉積之前先進行沉積。)然後 ITO 基材在 180°C 下退火 15 分鐘。退火後，從甲苯溶液旋塗約 80nm 厚度的 LUMATION Green 1304 (SumitomoChemical Company 提供) 的層 (LUMATION Green 1304 層對應於圖 1 中的層 6。該層在本實施例中已經直接沉積在層 4 上。然而，如果需要的話，一個或多個中間層可沉積在層 4 和 6 之間以獲得所希望的性能)。然後樣品在 N₂ 保護下，在烤盤上，在 130°C 下烘烤 20 分鐘。然後將樣品轉移到真空蒸發器的室中，其位於氬氣氛的手套式操作箱中。5nm 厚度的 Ba 層在低於 1×10^{-7} Torr 通過遮罩以 $\sim 1.5 \text{ \AA/s}$ 的速率進行真空沉積，並且另一 120nm 厚的 Ag 層 (該層對應於圖 1 中的層 8) 以 $\sim 3.0\text{-}4.0 \text{ \AA/s}$ 沉積速率真空沉積到 Ba 層上。然後將該器件用玻璃蓋板 (glass cover lid) 和 UV 可硬化環氧樹脂一起在氬氣手套操作箱中進行封裝。然後從手套操作箱取出該器件，進行 IV 曲線和亮度測量。該器件在 5000 cd/m^2 時顯示出 12.5 cd/A 的效能 (efficiency)，在 2500 cd/m^2 時顯示 12.6 cd/A 的效能，在 1000 cd/m^2 時顯示 12.3 cd/A 的效能。在證明後，將器件置於 CDT Eclipse PLED Lifetime Tester (壽命測試器) 中在初始亮度為 5000 cd/m^2 下進行 DC 壽命試驗。該器件半衰期 (half life) 被定義為器件亮度達到初值 5000 cd/m^2 的

50%，即 2500cd/m^2 時所需要花費的時間。該器件半衰期是 660hr。

雖然通過參考某些實施方案對本發明進行了描述，對於本領域技術人員應當理解的是，本發明可以進行各種變動以及等同物可以替換其元件而不脫離本發明的範圍。另外，可以進行很多修改以使特定的情況或材料適應與本發明的教導而不脫離本發明的基本範圍。因此，意圖不是在於將本發明限於所揭示的作為實施本發明的最佳方式的特定實施方案，而是本發明包括落入其權利要求保護範圍的所有實施方案。

圖式簡單說明

圖 1 是發光器件的示意圖，其包括含有一個或者多個本發明的聚合物的層。

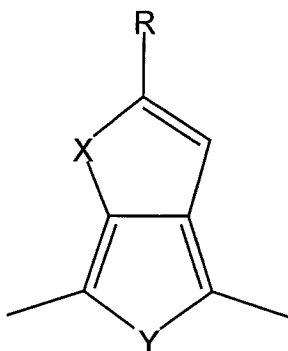
圖 2 是光伏器件的示意圖，其包括含有一個或者多個本發明聚合物的層。

主要元件符號說明

1	基材	2	陽極
3	中間層	4	層
5	中間層	6	活化層
7	中間層	8	陰極

五、中文發明摘要：

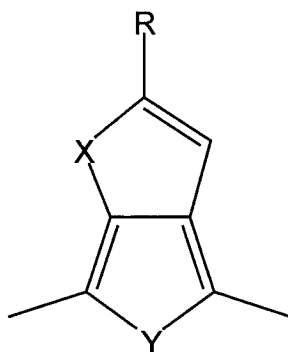
單體的，寡聚的和聚合的導電性化合物和製備含有如下具有式 P1 的重複單元的化合物的方法：



其中 X 是 S 或 Se，Y 是 S 或 Se，其中 X 和 Y 中的或者兩個是 Se，R 是能夠鍵合到 P1 的環結構上的取代基。R 可以包括氫或其同位素，羥基，烷基，包括 C₁ 到 C₂₀ 的第一，第二或第三烷基，芳基烷基，鏈烯基，全氟烷基，全氟芳基，芳基，烷氧基，環烷基，環烯基，烷醯基，烷硫基，芳氧基，烷硫基烷基，炔基，烷基芳基，芳基烷基，醯胺基，烷基亞磺醯基，烷氧基烷基，烷基磺醯基，芳基，芳基胺基，二芳基胺基，烷基胺基，二烷基胺基，芳基芳胺基，芳硫基，雜芳基，芳基亞磺醯基，烷氧基羰基，芳基磺醯基，羧基，鹵素，硝基，氰基，磺酸，或者一種或多種磺酸，磷酸，羧酸，鹵代，胺基，硝基，羥基，氰基或環氧部分取代的烷基或苯基。同時還揭示了應用了該導電性聚合物的電子裝置。

六、英文發明摘要：

Monomeric, oligomeric and polymeric electrically conductive compounds and methods of making the compounds having a repeating unit having formula P1, as follows:

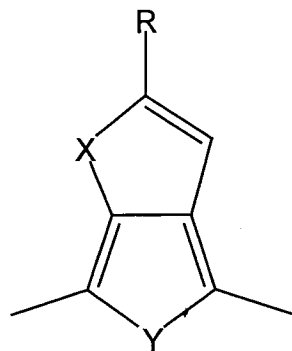


where X is S or Se, Y is S or Se, wherein one or both of X and Y is Se, R is a substituent group capable of bonding to the ring structure. R may include hydrogen or isotopes thereof, hydroxyl, alkyl, including C₁ to C₂₀ primary, secondary or tertiary alkyl groups, arylalkyl, alkenyl, perfluoroalkyl, perfluororaryl, aryl, alkoxy, cycloalkyl, cycloalkenyl, alkanoyl, alkylthio, aryloxy, alkylthioalkyl, alkynyl, alkylaryl, arylalkyl, amido, alkylsulfinyl, alkoxyalkyl, alkylsulfonyl, aryl, arylamino, diarylamino, alkylamino, dialkylamino, arylaryl amino, arylthio, heteroaryl, arylsulfinyl, alkoxycarbonyl, arylsulfonyl, carboxyl, halogen, nitro, cyano, sulfonic acid, or alkyl or phenyl substituted with one or more sulfonic acid, phosphoric acid, carboxylic acid, halo, amino, nitro, hydroxyl, cyano or epoxy moieties. Electrical devices utilizing the electrically conductive polymers is also disclosed.

十、申請專利範圍：

1. 一種物質組合物，包含：

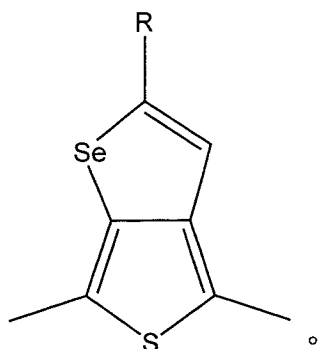
單體的，寡聚的，聚合的或者共聚的化合物，其含有具有下式的重複單元：



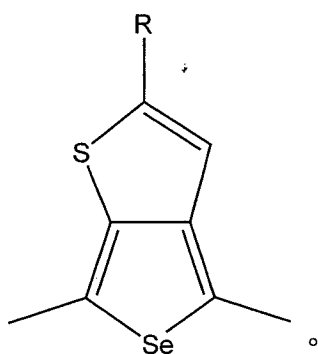
X 是 S 或 Se，Y 是 S 或 Se，其中 X 和 Y 中的一個或者兩個是 Se，R 是取代基團或者 α 位。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述的組合物，其中 R 選自氫，氫的同位素，羥基，烷基，芳基烷基，鏈烯基，全氟烷基，全氟芳基，芳基，烷氧基，環烷基，環烯基，烷醯基，烷硫基，芳氧基，烷硫基烷基，炔基，烷基芳基，芳基烷基，醯胺基，烷基亞磺醯基，烷氧基烷基，烷基磺醯基，芳基，芳基胺基，二芳基胺基，烷基胺基，二烷基胺基，芳基芳胺基，芳硫基，雜芳基，芳基亞磺醯基，烷氧基羰基，芳基磺醯基，羧基，鹵素，硝基，氰基，磺酸，和由一種或多種磺酸，磺酸衍生物，磷酸，磷酸衍生物，羧酸，羧酸衍生物，鹵代，胺基，硝基，羥基，氰基、環氧部分取代的烷基和苯基及其組合。

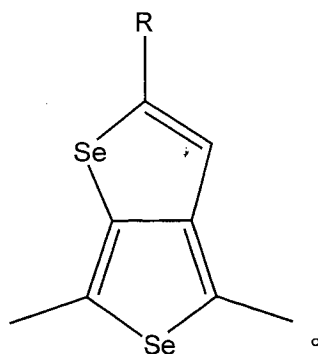
3. 如申請專利範圍第 1 項所述的組合物，其中化合物包含如下重複單元：



4. 如申請專利範圍第 1 項所述的組合物，其中化合物包含如下重複單元：

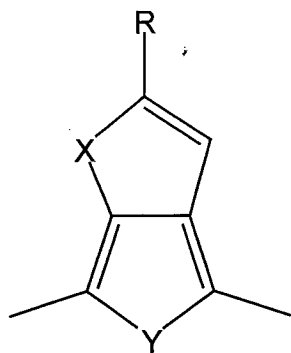


5. 如申請專利範圍第 1 項所述的組合物，其中化合物包含如下重複單元：



6. 一種物質組合物，包含：

一種單體的，寡聚的，聚合的或者共聚的化合物，所述化合物用具有足夠強度的聚合酸進行摻雜以形成半導體膠體，所述化合物含有如下式的重複單元：



X 是 S 或 Se，Y 是 S 或 Se，其中 X 和 Y 中的一個或者兩個是 Se，R 是取代基團或者 α 位；和

溶劑或者水。

7. 如申請專利範圍第 6 項所述的組合物，其中組合物是水分散液。

8. 如申請專利範圍第 6 項所述的組合物，其中組合物是溶液。

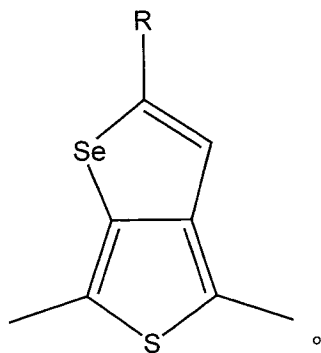
9. 如申請專利範圍第 6 項所述的組合物，其中組合物含有有機溶劑和水。

10. 如申請專利範圍第 6 項所述的組合物，其中聚合酸是聚(苯乙烯磺酸)。

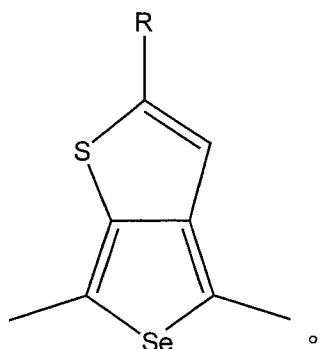
11. 如申請專利範圍第 6 項所述的組合物，其中聚合酸是氟化磺酸聚合物。

12. 如申請專利範圍第 6 項所述的組合物，其中 R 選自氫，氫的同位素，羥基，烷基，芳基烷基，鏈烯基，全氟烷基，全氟芳基，芳基，烷氧基，環烷基，環烯基，烷醯基，烷硫基，芳氧基，烷硫基烷基，炔基，烷基芳基，芳基烷基，醯胺基，烷基亞磺醯基，烷氧基烷基，烷基磺醯基，芳基，芳基胺基，二芳基胺基，烷基胺基，二烷基胺基，芳基芳胺基，芳硫基，雜芳基，芳基亞磺醯基，烷氧基羰基，芳基磺醯基，羧基，鹵素，硝基，氰基，磺酸，和由一種或多種磺酸，磺酸衍生物，磷酸，磷酸衍生物，羧酸，羧酸衍生物，鹵代，胺基，硝基，羥基，氰基、環氧部分取代的烷基和苯基及其組合。

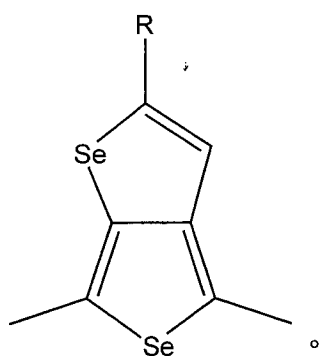
13. 如申請專利範圍第 6 項所述的組合物，其中化合物包括如下重複單元：



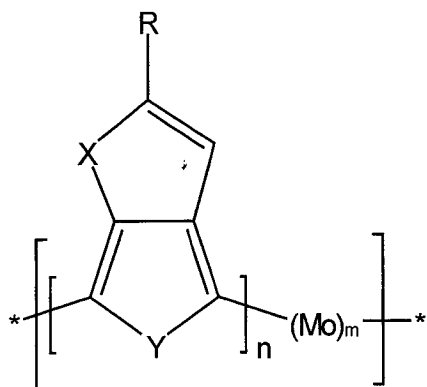
14. 如申請專利範圍第 6 項所述的組合物，其中化合物包含如下重複單元：



15. 如申請專利範圍第 6 項所述的組合物，其中化合物包含如下重複單元：



16. 如申請專利範圍第 6 項所述的組合物，其中化合物包含如下重複單元：



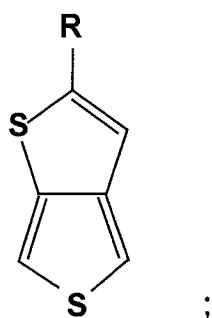
其中， n 和 m 是獨立選擇的整數，其中 $n+m$ 的大於或等

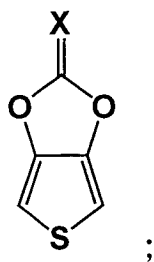
於 2，Mo 包括電活性或非-電活性的單體。

17. 如申請專利範圍第 16 項所述的組合物，其中 Mo 選自硒吩并[3,4-b]噻吩，硒吩并[2,3-c]噻吩和硒吩并[2,3-c]噻吩。

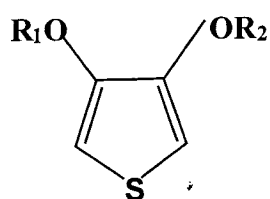
18. 如申請專利範圍第 16 項所述的組合物，其中 Mo 選自噻吩，噻吩并[3,4-b]噻吩，噻吩并[3,2-b]噻吩，取代的噻吩，取代的噻吩并[3,4-b]噻吩，取代的噻吩并[3,2-b]噻吩，二噻吩并[3,4-b:3',4'-d]噻吩，吡咯，聯噻吩，取代的吡咯，亞苯基，取代的亞苯基，萘，取代的萘，聯苯基，三聯苯，取代的三聯苯，亞苯基亞乙烯基，取代的亞苯基亞乙烯基，芴，取代的芴。

19. 如申請專利範圍第 16 項所述的組合物，其中 Mo 選自以下式的化合物：



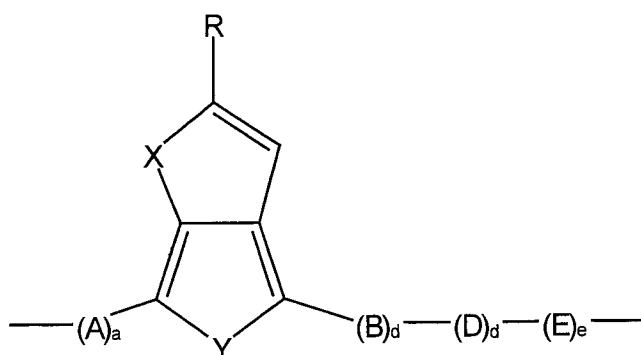


其中 X 表示 S, O, Se, 或者 NH; 和



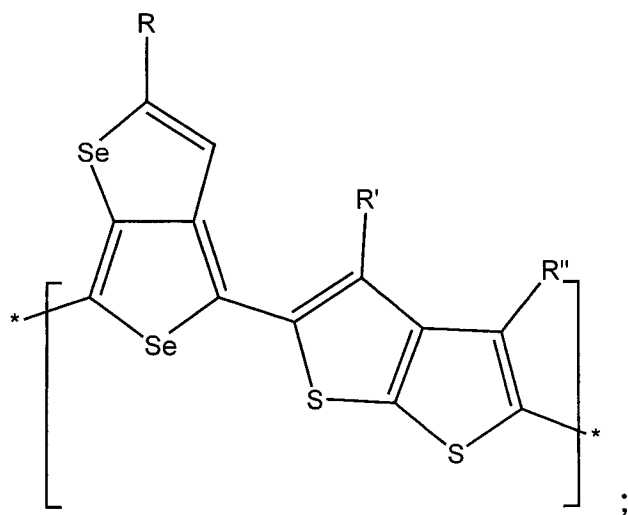
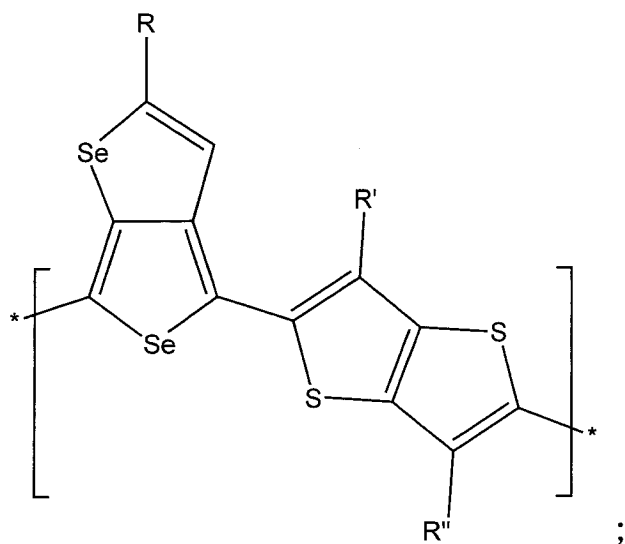
其中 R_1 和 R_2 獨立地選自 H, C1-C4 烷基, 1,2 亞環己基, 苯基取代的苯基及其組合。

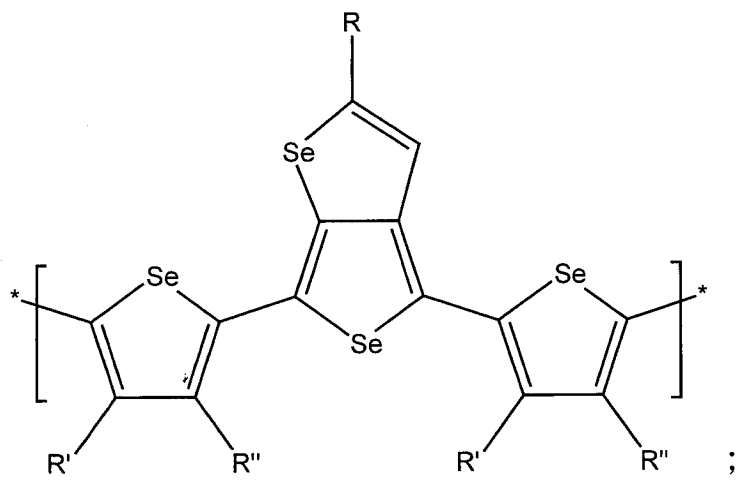
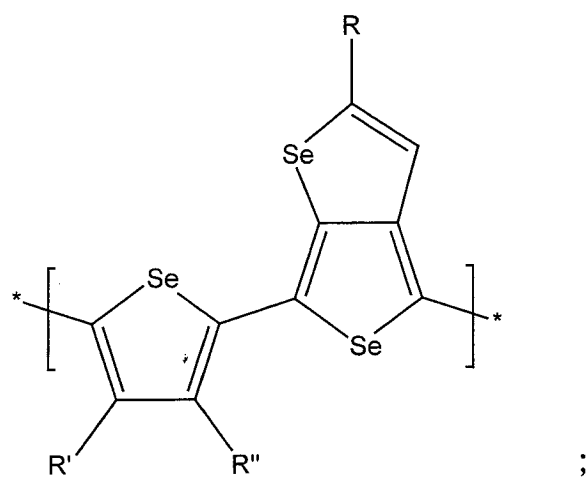
20. 如申請專利範圍第 6 項所述的組合物, 其中化合物包括如下重複單元:

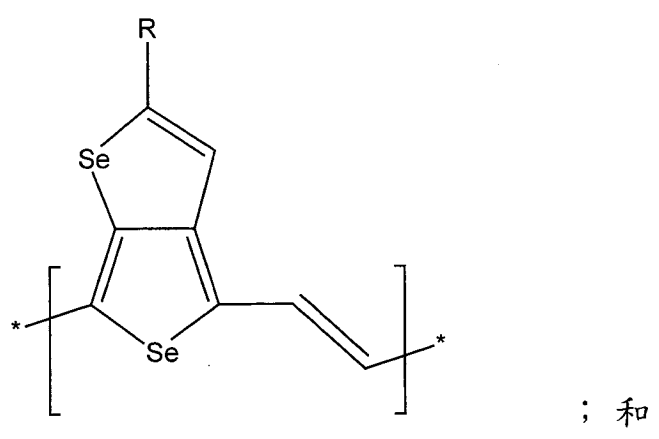
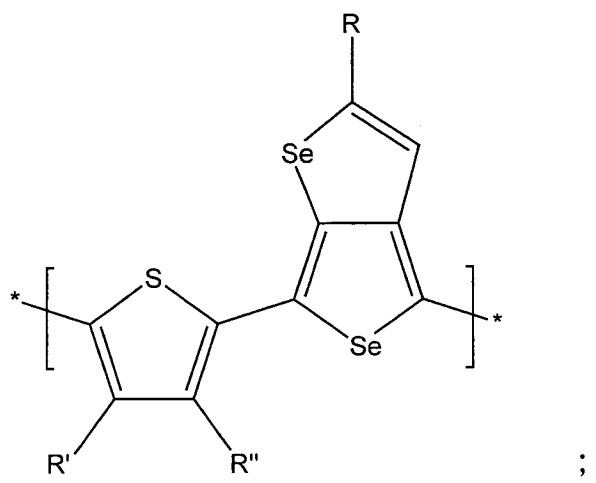
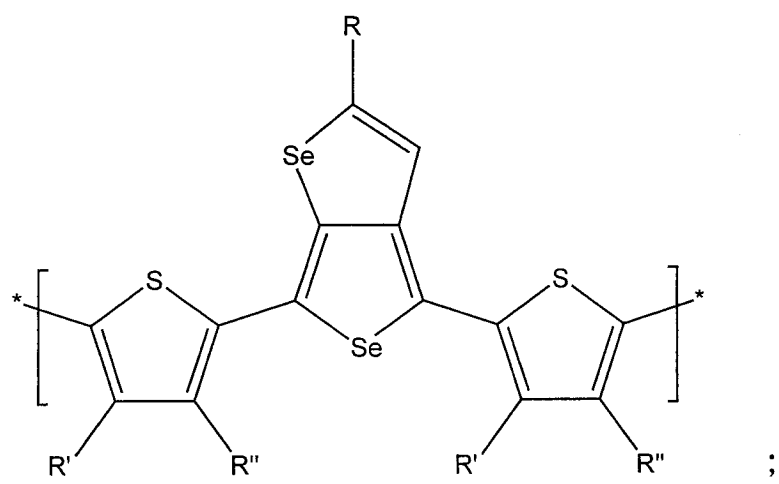


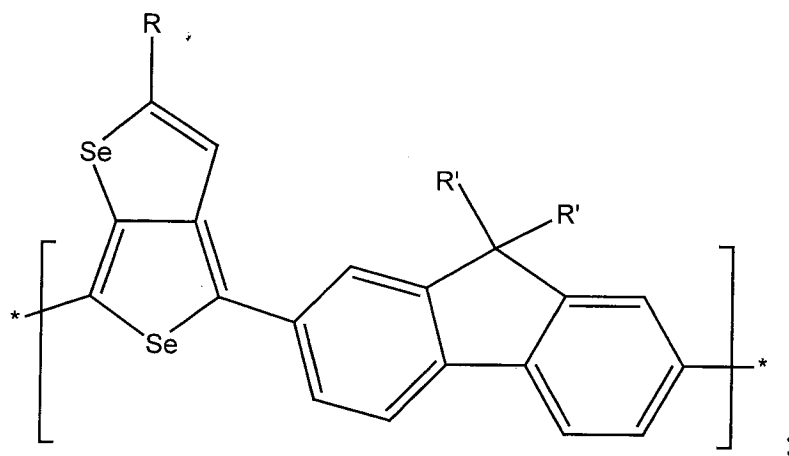
其中, n, l, b, d, e 為整數, A, B 和 D 彼此獨立地選自 $-CZ^1=CZ^2-$, $-C\equiv C-$, 亞芳基, 雜亞芳基, 取代的 $-CZ^1=CZ^2-$, 取代的 $-C\equiv C-$, 取代的亞芳基和取代的雜亞芳基, 其獨立地被 R 取代, 和 Z^1 和 Z^2 獨立地選自 H, F, Cl 和 CN。

21. 如申請專利範圍第 6 項所述的組合物，其中化合物包含重複單元，該重複單元選自：



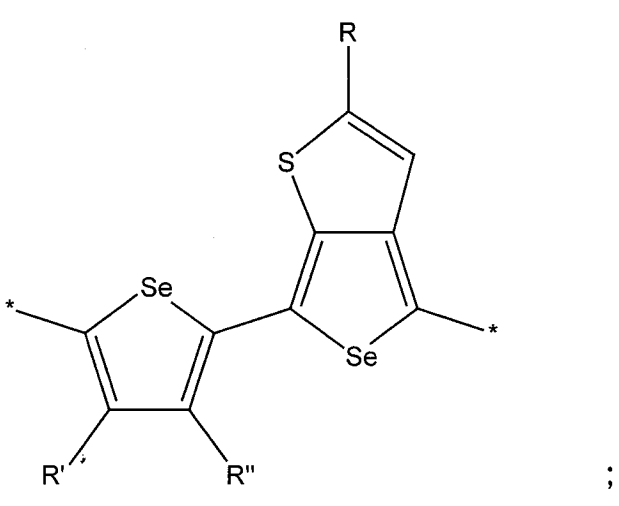
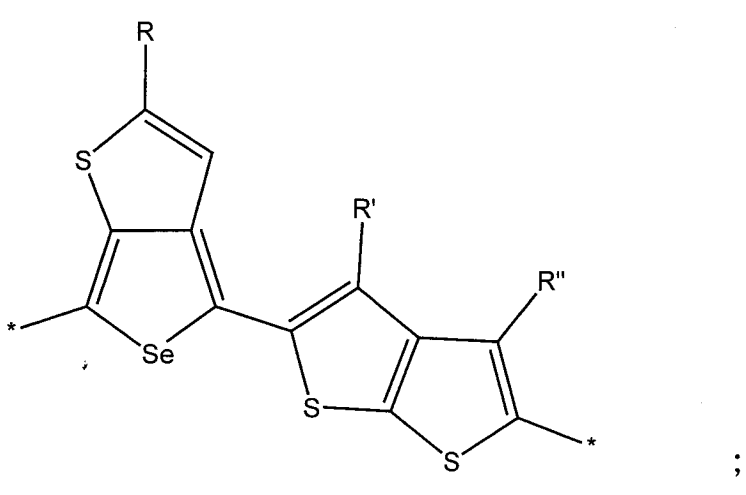
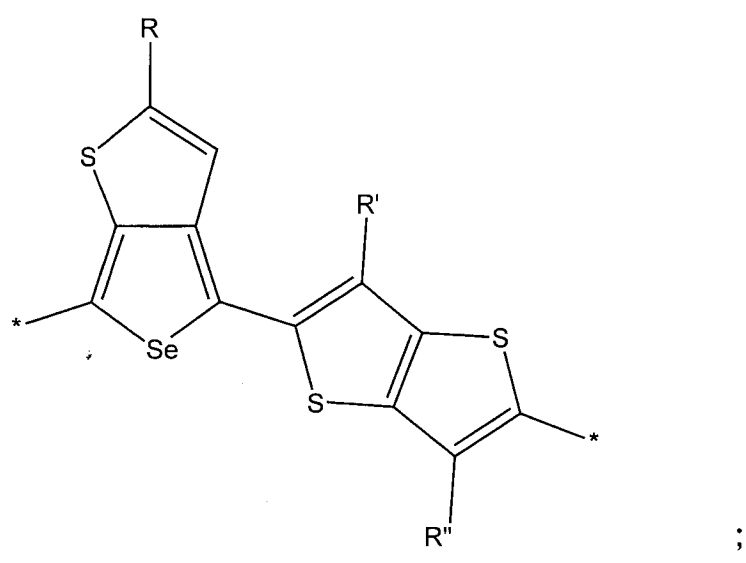


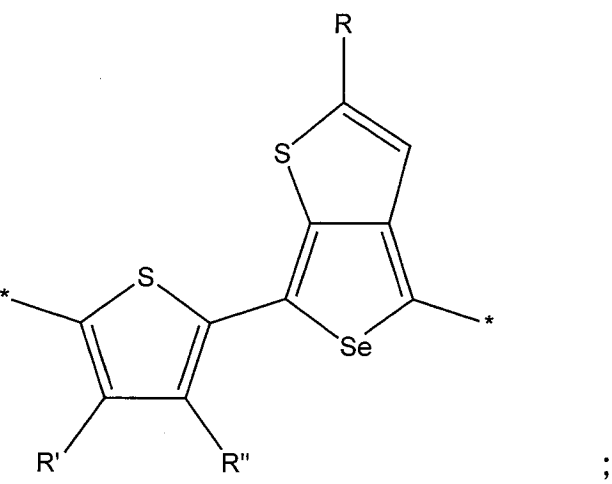
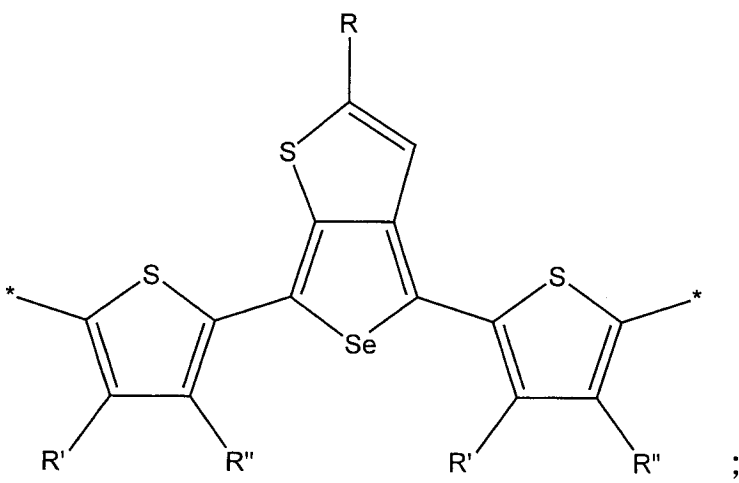
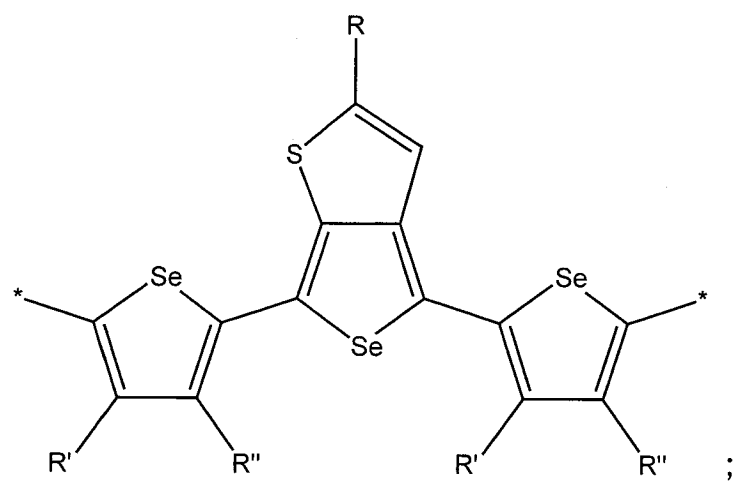


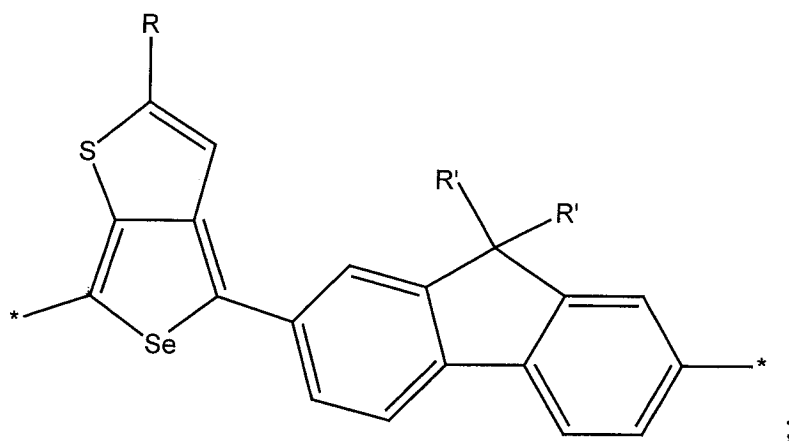
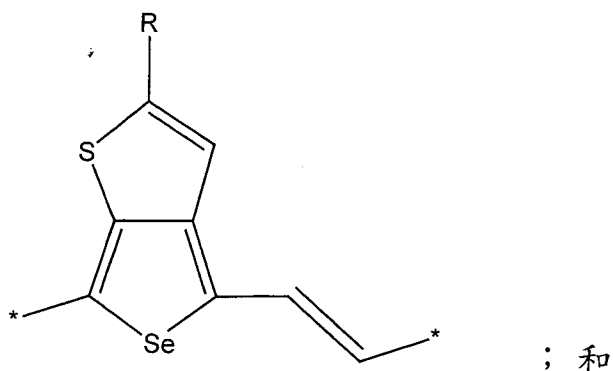


其中 R 選自氫，氫的同位素，羥基，烷基，芳基烷基，鏈烯基，全氟烷基，全氟芳基，芳基，烷氧基，環烷基，環烯基，烷醯基，烷硫基，芳氧基，烷硫基烷基，炔基，烷基芳基，芳基烷基，醯胺基，烷基亞磺醯基，烷氧基烷基，烷基磺醯基，芳基，芳基胺基，二芳基胺基，烷基胺基，二烷基胺基，芳基芳胺基，芳硫基，雜芳基，芳基亞磺醯基，烷氧基羰基，芳基磺醯基，羧基，鹵素，硝基，氰基，磺酸，和由一種或多種磺酸，磺酸衍生物，磷酸，磷酸衍生物，羧酸，羧酸衍生物，鹵代，胺基，硝基，羥基，氰基，環氧部分取代的烷基和苯基及其組合，其中 R'和 R''彼此獨立地是 H，芳基或 1 到 12 個 C 原子的烷基。

22. 如申請專利範圍第 6 項所述的組合物，其中化合物包含重複單元，該重複單元選自如下式組成的組：

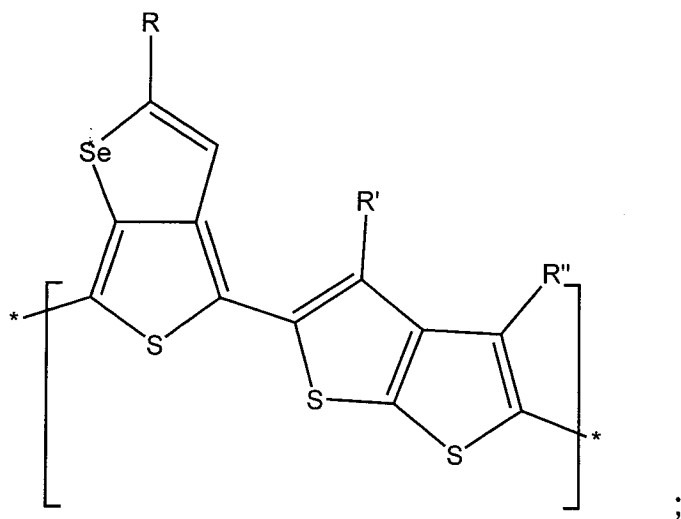
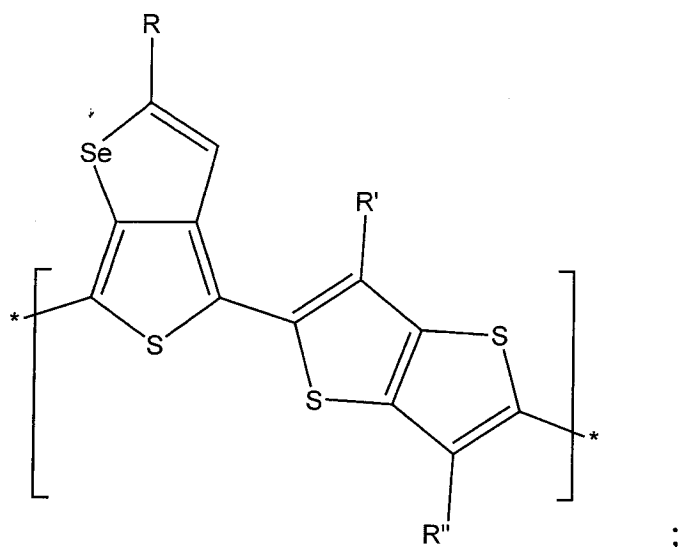


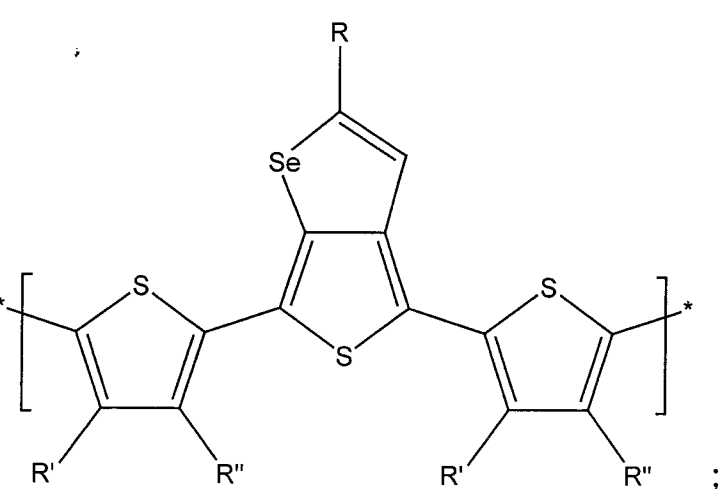
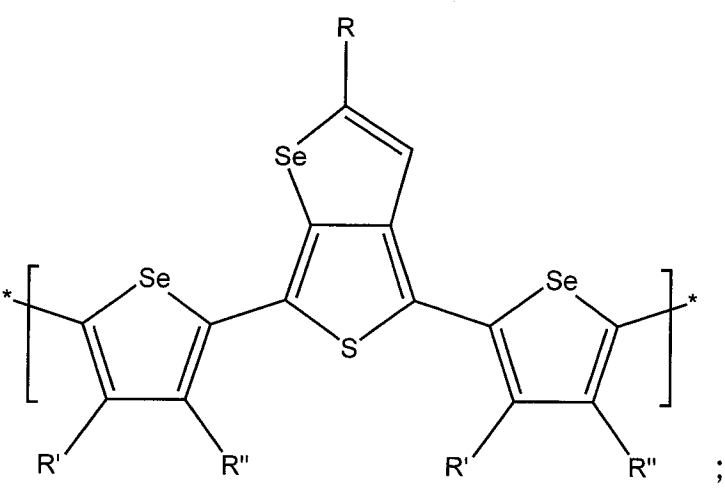
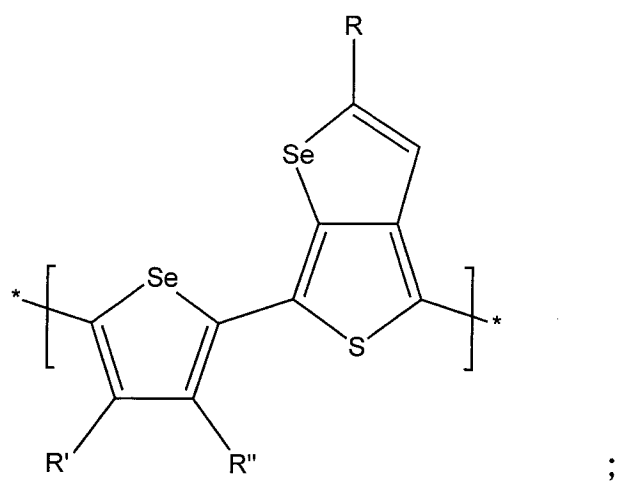


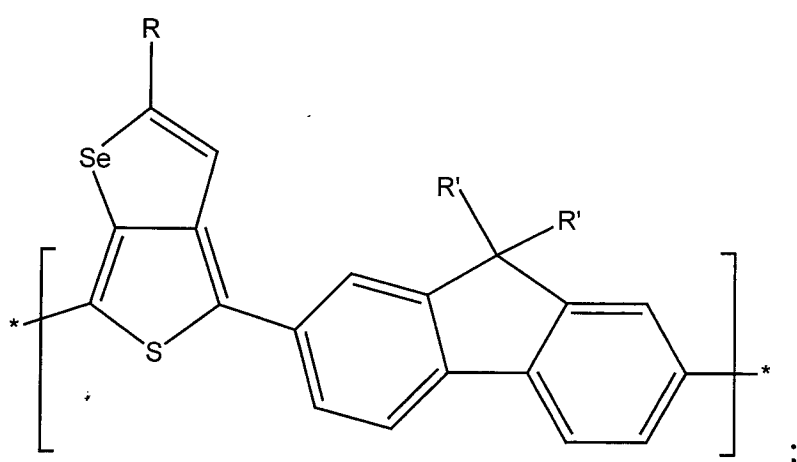
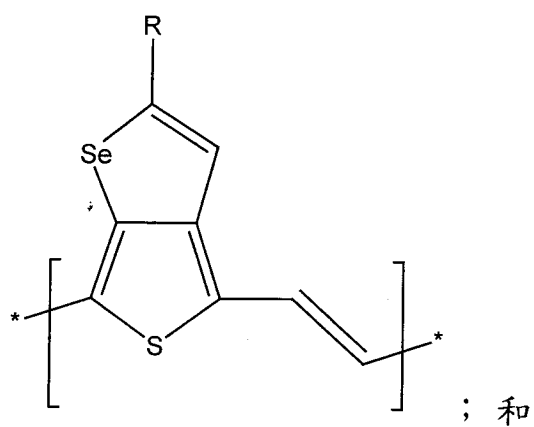
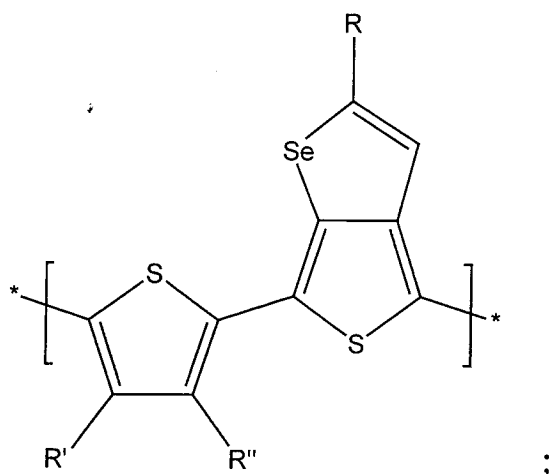


其中 R 選自氫，氫的同位素，羥基，烷基，芳基烷基，鏈烯基，全氟烷基，全氟芳基，芳基，烷氧基，環烷基，環烯基，烷醯基，烷硫基，芳氧基，烷硫基烷基，炔基，烷基芳基，芳基烷基，醯胺基，烷基亞磺醯基，烷氧基烷基，烷基磺醯基，芳基，芳基胺基，二芳基胺基，烷基胺基，二烷基胺基，芳基芳胺基，芳硫基，雜芳基，芳基亞磺醯基，烷氧基羰基，芳基磺醯基，羧基，鹵素，硝基，氰基，磺酸，和由一種或多種磺酸，磺酸衍生物，磷酸，磷酸衍生物，羧酸，羧酸衍生物，鹵代，胺基，硝基，羥基，氰基或環氧部分取代的烷基和苯基及其組合，其中 R'和 R''彼此獨立地是 H，芳基或具有 1-12 個 C 原子的烷基。

23. 如申請專利範圍第 6 項所述的組合物，其中化合物包含重複單元，該重複單元選自：



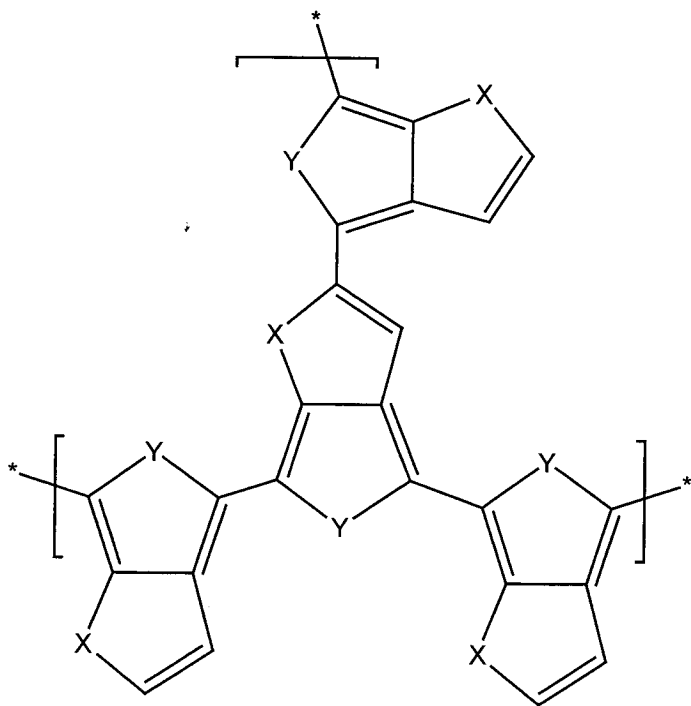




其中 R 選自氫，氫的同位素，羥基，烷基，芳基烷基，鏈烯基，全氟烷基，全氟芳基，芳基，烷氧基，環烷基，環烯基，烷醯基，烷硫基，芳氧基，烷硫基烷基，炔基，烷

基芳基，芳基烷基，鹽胺基，烷基亞磺醯基，烷氧基烷基，
 烷基磺醯基，芳基，芳基胺基，二芳基胺基，烷基胺基，
 二烷基胺基，芳基芳胺基，芳硫基，雜芳基，芳基亞磺醯
 基，烷氧基羰基，芳基磺醯基，羧基，鹵素，硝基，氰基，
 磺酸，和由一種或多種磺酸，磺酸衍生物，磷酸，磷酸衍
 生物，羧酸，羧酸衍生物，鹵代，胺基，硝基，羥基，氰
 基或環氧部分取代的烷基和苯基及其組合，其中 R'和 R''
 彼此獨立地是 H，芳基或具有 1-12 個 C 原子的烷基。

24. 如申請專利範圍第 6 項所述的組合物，其中化合物包含下式的重複單元：



25. 如申請專利範圍第 6 項所述的組合物，其中組合物
 包括添加劑，該添加劑選自顆粒狀銅，銀，鎳，鋁，碳
 黑，滑石，雲母，矽灰石，矽石，粘土，TiO₂，染料，

200906897

顏料及其組合。

8
7
6
5
4
3
2
1

圖 1

8
7
6
5
4
3
2
1

圖 2

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- | | | | |
|---|-----|---|-----|
| 1 | 基材 | 2 | 陽極 |
| 3 | 中間層 | 4 | 層 |
| 5 | 中間層 | 6 | 活化層 |
| 7 | 中間層 | 8 | 陰極 |

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：