



(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 I522429 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 02 月 21 日

(21)申請案號：101106564

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 02 月 29 日

(51)Int. Cl. : C09D11/00 (2006.01) C08G61/12 (2006.01)

(30)優先權：2011/02/28 美國 61/447,524

(71)申請人：康寧公司 (美國) CORNING INCORPORATED (US)
美國

(72)發明人：希明開 HE, MINGQIAN (US)；馬修詹姆士羅伯特 MATTHEWS, JAMES ROBERT (US)；藍森米其耳雷斯里 SORENSEN, MICHAEL LESLEY (US)

(74)代理人：蔡坤財；李世章

(56)參考文獻：

CN 1440992A

審查人員：陳文正

申請專利範圍項數：20 項 圖式數：0 共 40 頁

(54)名稱

用於分子量控制之溶劑混合物

SOLVENT MIXTURE FOR MOLECULAR WEIGHT CONTROL

(57)摘要

如本文定義，一種製造聚合物的方法包括：加熱達足夠時間與溫度，使包括至少一可聚合單體的均質混合物與包含至少第一液體和第二液體的溶劑混合物聚合，對產物聚合物而言，該第一液體係較強溶劑，該第二液體係較弱溶劑，加熱時，產物聚合物自該均質混合物析出。如本文定義，亦揭示以所得窄聚合度分佈性聚合物製備的半導體物件和可印刷油墨。

A method of making a polymer, including: heating, for a sufficient time and temperature, to polymerize a homogenous mixture including of at least one polymerizable monomer, and a solvent mixture comprised of at least a first liquid and a second liquid, the first liquid being a stronger solvent for the product polymer than the weaker second liquid, and the polymer product precipitates from the homogenous mixture during the heating, as defined herein. Also disclosed are semiconducting articles and printable inks prepared with the resulting narrow polydispersity polymers, as defined herein.

發明專利說明書

公告本

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫；惟已有申請案號者請填寫)

※申請案號：101106564

※申請日期：2012/02/29

※IPC 分類：

C09D 11/00 (2006.01)

C08G 61/12 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

用於分子量控制之溶劑混合物

SOLVENT MIXTURE FOR MOLECULAR WEIGHT CONTROL

二、中文發明摘要：

如本文定義，一種製造聚合物的方法包括：加熱達足夠時間與溫度，使包括至少一可聚合單體的均質混合物與包含至少第一液體和第二液體的溶劑混合物聚合，對產物聚合物而言，該第一液體係較強溶劑，該第二液體係較弱溶劑，加熱時，產物聚合物自該均質混合物析出。如本文定義，亦揭示以所得窄聚合度分佈性聚合物製備的半導體物件和可印刷油墨。

三、英文發明摘要：

A method of making a polymer, including: heating, for a sufficient time and temperature, to polymerize a homogenous mixture including of at least one polymerizable monomer, and a solvent mixture comprised of at least a first liquid and a second liquid, the first liquid being a stronger solvent for the product polymer than the weaker second liquid, and the polymer product precipitates from the homogenous mixture during the heating, as defined herein. Also disclosed are semiconducting articles and printable

inks prepared with the resulting narrow polydispersity polymers, as defined herein.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為： 無圖。

(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：

無

六、發明說明：

修正
對線
頁
104年11月11日

本申請案根據專利法主張 2011 年 2 月 28 日申請的美國專利臨時申請案第 61/447,524 號的優先權權益，本申請案依賴該申請案之內容，且該申請案全文內容以引用方式併入本文中。

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於用於分子量控制的溶劑混合物。

【先前技術】

本發明大體係關於製造聚合物的方法，該等聚合物包括半導體聚合物。附加先前技術可參見共同擁有及讓渡、頒予 He, M. 等人之題為「稠合噻吩、製造稠合噻吩的方法及其用途 (FUSED THIOPHENES, METHODS FOR MAKING FUSED THIOPHENES, AND USES THEREOF)」的美國專利案第 7,705,108 號；頒予 He, M. 等人之於 2010 年 5 月 17 日申請、題為「製造有機半導體裝置的方法 (METHOD OF MAKING AN ORGANIC SEMICONDUCTOR DEVICE)」的美國專利申請案第 12/781,291 號；和頒予 He, M. 等人之於 2010 年 5 月 27 日申請、題為「聚合稠合噻吩半導體調配物 (POLYMERIC FUSED THIOPHENE SEMICONDUCTOR FORMULATION)」的美國專利臨時申請案第 61/649,079

號。

【發明內容】

本發明提供製造具窄聚合度分佈性 (polydispersity) 的聚合物的溶劑媒介方法，該等聚合物包括半導體聚合物。

【實施方式】

定義

在此之「析出聚合」或類似用語係指聚合反應，其中形成的聚合物變得越來越不溶於自身單體或特定單體-溶劑組合而於形成後不久的某瞬間（例如取決於時間、溫度和溶解度）自溶液析出。析出聚合係異質聚合過程，最初始於連續相的均質系統，其中單體和共反應物（例如共單體）、化學試劑或類似組分（例如催化劑或起始劑）為完全溶解，但一旦開始，隨著聚合物鏈不斷成長及自溶液析出，形成的聚合物即變得越來越不溶。在習知析出聚合中，析出後，聚合可藉由單體和起始劑吸附於聚合物微粒而繼續進行（例如，參見 G. Odian 所著「Principles of Polymerization，第 3 版，John Wiley and Sons，1991，第 302 頁」和 Van Aert 等人所著「Controlled molecular weight by the precipitation polymerization of 2,6-dimethylphenol, *J. Macromolecular Sci. Pure and*

Applied Chemistry, (1995), A32(3), 515-23」。在本發明析出聚合方法中，溶液中的剩餘單體可繼續聚合。然已自溶液析出的聚合物則有效延緩或完全終止聚合。故本發明析出聚合物的分子量性質較無變化，且可達到並保持相當恆定又一致的窄聚合度分佈性。雖不欲侷限於理論，但隨著分子量增大，產物聚合物在溶劑混合物中的溶解度越低。就特定溶劑系統而言，聚合物將具有聚合物溶解度太差以致實質完全析出的分子量範圍。然呈固態時，相較於完全溶劑化物種成長速率，鏈持續成長速率將停止或大幅減慢。如此可使較小（仍溶劑化）鏈分子量趕上已析出的較大配對物，進而造成整體聚合物批次的窄聚合度分佈性。窄聚合度分佈性的附加優點為可在薄膜裝置中產生較佳堆積結果。更有序堆積將造成較少缺陷位置，從而降低電子與電洞的陷阱密度。因此，此類薄膜裝置可更有效率地運作。

「液體」、「液體組分」、「溶劑」、「溶劑混合物」和類似用語係指一或更多所述有機流體和流體混合物，流體或混合物可用於所述方法且例如包括任何特定強溶劑、中等強度溶劑、弱溶劑、非溶劑、和上述溶劑之混合物或上述溶劑之均等物。

「強溶劑」、「第一溶劑」和類似用語係指對產物聚合物而言較佳至極佳的溶劑，其中溶解力限度的特徵在於產物聚合物在強溶劑中的溶解度。

「弱溶劑」、「第二溶劑」和類似用語係指對產物聚合

物而言較差的溶劑或非溶劑，其中溶解力限度或溶解力不足的特徵在於產物聚合物在溶劑中的溶解度較低或不溶解。

「FTx」或類似縮寫可係指稠合噻吩化合物、稠合噻吩化合物的可聚合單體和稠合噻吩化合物的聚合物，其中x係表示稠合噻吩環或融入單一核心單元的環單元數量的整數，例如FT2的核心單元具有兩個稠合環，FT3的核心單元具有三個稠合環，FT4的核心單元具有四個稠合環，FT5的核心單元具有五個稠合環，及更大的核心單元命名等。

「烴」、「烴基」、「亞烴基」、「烴氧基」和類似用語通常係指單價（例如-R）或二價（-R-）基元，例如包括烷烴、芳香或芳烴、烷基取代之芳烴、烷氧基取代之芳烴、雜烷烴、雜芳香或雜芳烴、烷基取代之雜芳烴、烷氧基取代之雜芳烴和類似烴基元，且如本文所述。

「烷基」包括直鏈烷基、支鏈烷基和環烷基。「經取代烷基」或「視情況經取代烷基」係指烷基取代基，例如包括具1至4個選擇性取代基的直鏈烷基、支鏈烷基和環烷基，選擇性取代基例如選自羥基（-OH）、鹵素、胺基（-NH₂或-NR₂）、硝基（-NO₂）、醯基（-C(=O)R）、烷砜基（-S(=O)₂R）、烷氧基（-OR）、(C₃₋₁₀)環烷基和類似取代基，其中R為烴基、芳基、Het或類似基元，例如具1至約10個碳原子的單價烷基或二價伸烷基。例如，羥基取代之烷基可為依化學式-CH₂-CH(OH)-CH₂-的2-羥

基取代之伸丙基，烷氧基取代之烷基可為依化學式 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$ 的 2-甲氧基取代之乙基，胺基取代之烷基可為依化學式 $-\text{CH}(\text{NR}_2)-\text{CH}_3$ 的 1-二烷基胺基取代之乙基，寡聚(氧伸烷)、聚(氧伸烷)或聚(伸烷基氧化物)取代之烷基例如具部分化學式 $-(\text{R}-\text{O})_x-$ ，其中 x 例如為 1 至約 50 及 1 至約 20，類似經取代之氧伸烷取代基例如具化學式 $(\text{CR}_5-\text{CHR}_5-\text{O})_x-$ ，其中 R_5 為氫或經取代或未經取代之 (C_{1-8}) 烴基，例如烷基，且 x 係 1 至約 50 的整數。

「芳基」包括單價或二價苯基或具約 9 至 20 個環原子的正稠合雙環碳環基，其中至少一環係芳香族。芳基 (Ar) 可包括經取代芳基，例如具 1 至 5 個取代基 (例如烷基、烷氧基、鹵基和類似取代基) 的苯基。

「Het」包括四-(4)、五-(5)、六-(6)或七-(7)員飽和或不飽和雜環，雜環具有選自由氧基、硫基、亞磺醯基、砜基、硒、碲和氮所組成群組的 1、2、3 或 4 個雜原子，其中環視情況稠合至苯環。Het 亦包括「雜芳基」，其包含經由單環芳香環的環碳附接的基團，芳香環含有 5 或 6 個由碳和 1、2、3 或 4 個雜原子組成的環原子，雜原子各自選自由非過氧化氧基、硫基和 $\text{N}(\text{X})$ 所組成的群組，其中 X 不存在或為 H 、 O 、 (C_{1-4}) 烷基、苯基或苄基、和由此衍生具約 8 至 10 個環原子的正稠合雙環雜環基團，特別係苯并衍生物或與伸丙基、三亞甲基或四亞甲基雙基稠合的衍生物。

在實施例中，鹵素或鹵基包括氟、氯、溴或碘。烷基、

烷氧基等包括直鏈與支鏈官能基；但諸如「丙基」的個別基團只包括直鏈基團，諸如「異丙基」則特別指稱支鏈異構物。

各種含烴（即烴基）基元的碳原子含量或可以前綴標明基元的上下碳原子數量來表示，即前綴 C_{i-j} 代表包括整數「i」至整數「j」個碳原子在內的基元。故例如， (C_1-C_8) 烷基或 C_{1-8} 烷基係指包括 1 至 8 個碳原子在內的烷基，諸如 (C_1-C_8) 烷氧基或 C_{1-8} 烷氧基的烴氧基係指包括具 1 至 8 個碳原子之烷基在內的烷氧基（-OR）。

具體而言， C_{1-8} 烷基可例如為甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、二級丁基、叔丁基、戊基、3-戊基、己基、庚基或辛基； (C_3-12) 環烷基可為環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚烷、環辛基，包括雙環、三環或多環取代基和類似取代基。同樣地，諸如 C_{9-40} 烷基的較高級烷基亦包括在特定烷基官能基的範圍內。

特定「烴基」可例如為包括所有中間鏈長與數值的 (C_{1-10}) 烴基和包括所有中間數值與環大小的 (C_{1-10}) 環烴基。

C_{1-8} 烷氧基可例如為甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、丁氧基、異丁氧基、二級丁氧基、戊氧基、3-戊氧基、己氧基、1-甲基己氧基、庚氧基、辛氧基和類似取代基。

$-C(=O)(C_{3-7})$ 烷基或 $-(C_{3-7})$ 烷醯基可例如為乙醯基、丙醯基、丁醯基、戊醯基、4-甲基戊醯基、己醯基或庚醯

基。芳基 (Ar) 可例如為苯基、萘基、蒽基、菲基、蒾基、四氫萘基或二氫茚基。Het 可例如為吡咯啉基、哌啉基、嗎啉基、硫代嗎啉基或雜芳基。雜芳基可例如為呋喃基、咪唑基、三唑基、三嗪基、噁唑基、異噁唑基、噻唑基、異噻唑基、吡唑基、吡咯基、吡嗪基、四唑基、吡啉基 (或其 N-氧化物)、噻吩基、嘧啉基 (或其 N-氧化物)、吡啶基、異喹啉基 (或其 N-氧化物) 或喹啉基 (或其 N-氧化物)。

可採用其他適合由本文所揭示及說明之各種起始材料或中間物形成及改質化合物、寡聚物、聚合物、複合物或類似本發明產物的條件。例如，參見 Feiser 與 Feiser 所著「Reagents for Organic Synthesis, 第 1 卷起, 1967」、March, J. 所著「Advanced Organic Chemistry, John Wiley & Sons, 第 4 版, 1992」、House, H. O. 所著「Modern Synthetic Reactions, 第 2 版, W. A. Benjamin, 紐約, 1972」和 Larock, R. C. 所著「Comprehensive Organic Transformations, 第 2 版, 1999, Wiley-VCH 出版社, 紐約」。用於本文所述製備方法的起始材料例如為市售、科學文獻已報導、或可利用此領域已知程序由現成起始材料製備者。在上述或替代製備程序的整個或部分期間，可能需要視情況使用保護官能基。保護官能基和保護官能基的引用及移除方法為此技術領域所熟知。參見 Greene, T. W.、Wutz, P. G. M. 所著「Protecting Groups In Organic Synthesis, 第 2 版, 1991, 紐約, John Wiley &

Sons 公司」。

「單體」、「單元 (mer)」、「聚合物源」或類似用語係指可 (或已) 與其他類似或不同結構的一或更多單體共價組合或連結而形成目標聚合物的均質 (均聚物) 或不均質 (例如共聚物、三元聚合物和類似雜聚物) 鏈的化合物。本文所揭示及說明或引述的適合單體可例如包括低分子量可聚合化合物 (例如, 約 50 至約 200 道耳頓) 和高分子量化合物 (例如, 約 200 至約 10000 道耳頓)。可聚合化合物可例如包括二鹵化芳基化合物、二鹵化雜芳基化合物、二金屬化芳基化合物、二金屬化雜芳基化合物、不飽和寡聚化合物、不飽和聚合化合物與類似單元、和上述物質的鹽類或上述物質的組合。

「包括」或類似用語係指包含 (但不限於), 即包括在內且不排除。

在實施例中, 「實質由...組成」可係指例如本發明的起始組成物、中間組成物或最後組成物、和物件、裝置或任何設備可包括申請專利範圍所列部件或步驟, 加上不會實質影響本發明組成物、物件、設備或製造及使用方法的基礎與新穎性的其他部件或步驟, 例如特定反應物、特定添加劑或成分、特定試劑、特定表面改質劑或條件、或類似結構、材料或選用製程。實質影響本發明部件或步驟的基本性質或賦予本發明不當特性的項目例如包括一或更多起始材料不溶於溶劑混合物或溶解度很低、產物聚合物在加熱溶劑混合物中的溶解度為中等至

高度、起始化合物、聚合物或所得塗覆半導體物件或裝置不必要地接觸過高溫度和類似對立步驟。

除非另行指明，否則在此所用詞「一」和其對應詞「該」意指至少一、或一或更多。

可使用一般技術人士熟知的縮寫，例如代表小時的「h」或「hr」、代表克的「g」或「gm」、代表毫升的「mL」、代表室溫的「rt」、代表奈米的「nm」、代表沸點的「bp」和類似縮寫。

用於所述組分、成分、添加劑和類似態樣的特定與較佳數值和數值範圍僅為說明之用，該等數值和範圍並不排除其他定義數值或定義範圍內的其他數值。本發明的調配物、組成物、裝置、設備和方法包括任何數值、或該等數值、特定數值、更明確數值與較佳數值的任何組合，包括所述中間數值和範圍。

高度共軛有機材料（例如本發明的單體或聚合物組合）可開發用於各種應用，例如包括場效電晶體（FET）、薄膜電晶體（TFT）、有機發光二極體（OLED）、光電（EO）應用，作為導電材料、雙光子混合材料、有機半導體和非線性光學（NLO）材料。高度共軛有機材料例如可用於諸如無線射頻標籤的裝置、電激發光裝置，例如用於平板顯示器、光電裝置、感測器和類似裝置、或上述裝置的組合。

合成時，需要控制生長聚合物的分子量，其中最終聚合物的重要性質取決於分子量。後合成（post-synthesis）

控制十分具挑戰性、不經濟、耗時又昂貴。藉由自聚合溶液析出來控制生長聚合物的分子量係有利於產生窄分子量分佈的技術。

在實施例中，本發明提供製造聚合物的方法，包含使用供作聚合反應媒介的溶劑混合物，其中至少一溶劑對目標聚合物產物而言係佳或強溶劑，至少一溶劑對目標聚合物產物而言係差或弱溶劑。強與弱溶劑的混合物亦可藉由改變溶劑混合物組分和組分比例來控制聚合物分子量。

在實施例中，本發明亦提供使用該方法來製備包含至少一稠合噻吩（FT）單體的聚合物。

在實施例中，本發明亦提供使用在進行聚合反應的溫度下或在溶劑系統共沸的一些情況下具類似蒸汽壓的溶劑，以在反應溫度下獲得液相中恆定或幾乎恆定的溶劑比。此外，溶劑比可類似或相同於室溫溶劑比。

在實施例中，本發明提供利用混合溶劑系統來製備聚合物的方法，該等聚合物包括稠合噻吩單體。在實施例中，本發明的方法例如提供：按在可達界限內到至多達以單一最佳純溶劑可達成者提供具任何預定分子量的聚合物產物所需的任何比例，組合溶劑。把聚合物分子量限制在較小值，可提高產物聚合物在工作溶劑中的溶解度。提高溶解度的結果將伴隨帶來以下優點：

可得到較高聚合物溶液濃度範圍。

聚合物溶液有較長擱置壽命（例如較不會在儲存時析

出)。

聚合物溶液較易加工。

減少或消除絮聚和過度絮聚造成的相關缺陷。

現可實行較先前可得需要較高溶解度和可加工性的應用。

在實施例中，本發明提供製造具窄聚合度分佈性的高度共軛聚合物的方法，例如康寧 (Corning) 的 FT4 和類似聚合物，該等聚合物適合製備諸如薄膜電晶體 (TFT) 和 OFET 的電子裝置。

在實施例中，本發明亦關於使用上述聚合物化合物來調製半導體油墨或作為半導體油墨調配物的一部分。該等油墨例如可用於重力鑄造、旋轉鑄造、旋塗、縫模和類似沉積方法來處理半導體調配物，以於製造半導體裝置時形成半導體層。該等油墨亦可利用包括噴墨印刷、凹版印刷或類似印刷法等各種方法，於製造半導體裝置 (例如薄膜電晶體 (TFT) 裝置) 時印刷半導體層。

茲已描述製造具受控性質的聚合物的溶劑基或溶劑媒介方法，例如參見美國專利案第 4,076,921 號「乙二醇丙烯酸酯聚合物和共聚物 (glycol acrylate polymers and copolymers)」、第 7,060,781 號「2,6-二甲基酚組成物 (2,6-dimethyphenol composition)」、第 6,001,466 號「包含交聯樹脂陽離子細粒的塗佈組成 (coating composition comprising cationic fine particles of a crosslinked resin)」、第 6,881,803 號「製造烷基乙烯基醚與順丁烯二

酐共聚物的方法 (method for producing copolymer of alkylvinyl ether and maleic anhydride)」和第 7,282,554 號「低分子量聚苯醚(low molecular weight polyphenylene ether)」。然上述文件無一提及利用金屬連結聚合製備聚合物的方法，例如具窄聚合度分佈性的半導體聚合物，例如稠合噻吩系聚合物。

在實施例中，本發明提供以所述聚合方法和所得半導體聚合物製備的半導體物件。

在實施例中，本發明提供油墨調配物，該調配物包括以所述製程製備的聚合物。

在特定實例中，根據本發明製造具窄聚合度分佈性的有機半導體材料的方法包括稠合噻吩聚合物或共聚物，例如具有 FT2 至 FT5 核心和視情況包括一或更多非稠合芳基或雜芳基共單體和上物物質的混合物。

在實施例中，本發明提供製造聚合物的方法，包含：

加熱達足夠時間與溫度，使包含至少一可聚合單體的均質混合物與包含至少第一液體和第二液體的溶劑混合物聚合，對產物聚合物而言，第一液體係較強溶劑，第二液體係較弱溶劑，加熱時，產物聚合物自均質混合物析出。

在實施例中，均質混合物包括至少兩種液體，在周溫或室溫下，第一液體對產物聚合物而言為至少一強溶劑，第二液體對產物聚合物而言為至少一弱溶劑或非溶劑。至少一可溶可聚合單體和所得不溶聚合物在溶劑混

合物中均具熱穩定性。

在實施例中，加熱例如為至少一單體之逐步均質金屬催化劑促成之連結聚合。

在實施例中，至少一單體可例如為有機金屬化合物與有機鹵化物化合物的混合物。

在實施例中，至少一可聚合單體可例如具有二鹵素取代之稠合噻吩核心化合物與含二錫取代之非稠合噻吩之化合物的混合物。在實施例中，至少一單體例如選自二鹵化芳基化合物、二鹵化雜芳基化合物、二金屬化芳基化合物、二金屬化雜芳基化合物、上述物質的鹽類或上述物質的組合。

在實施例中，產物聚合物在約 25°C 下於第一溶劑中的溶解度可例如為約 0.001 重量%至約 1 重量%，產物聚合物在約 25°C 下於第二溶劑中的溶解度小於約 0.001 重量%。

在實施例中，第一溶劑與第二溶劑例如有近乎相配的蒸汽壓。

在實施例中，加熱可例如以約 80°C 至約 120°C、約 90°C 至約 115°C、約 95°C 至約 110°C 和包括中間數值和範圍的類似溫度完成。

在實施例中，單體可為二鹵素取代之核心化合物，例如包括至少一經取代或未經取代之 FT2、FT3、FT4、FT5、FT6 或上述物質的混合物，二錫取代之化合物例如為至少一經取代或未經取代之噻吩、二噻吩、三噻吩、四噻

吩或上述物質的混合物。在實施例中，可在存有適當催化劑（例如 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ）、起始劑或上述物質的組合的環境中完成加熱。

在實施例中，在約 20°C 下，產物聚合物的溶解度例如為在每毫升第一溶劑中溶解大於約 1 毫克至約 10 毫克的產物聚合物，產物聚合物的溶解度例如為在每毫升第二溶劑中溶解約 0 毫克至小於約 1 毫克的產物聚合物。

在實施例中，第一溶劑可例如為沸點約 100°C 至約 250°C 的化合物，且第二溶劑可例如為沸點約 100°C 至約 250°C 的化合物，兩溶劑均係在大氣壓下。第一強溶劑和第二弱溶劑的沸點差異例如在 1 大氣壓下小於約 0°C 至約 20°C 、在 1 大氣壓下小於約 0°C 至約 10°C 和包括中間數值和範圍的類似差異。

在實施例中，第一溶劑可例如為具 5 至 12 個碳原子的芳香族或雜芳香族化合物，且第二溶劑可例如為具 5 至 12 個碳原子的烷基酯。第一溶劑可例如為苯、甲苯、二甲苯、混合二甲苯、二氯苯、氯苯、四氫萘、十氫萘和類似溶劑或上述物質混合物中的至少一者，且第二溶劑可例如為 (C_{1-10}) 乙酸烷基酯、 (C_{1-10}) 丙酸烷基酯、 (C_{1-10}) 丁酸烷基酯、具 4 至 10 個環碳原子的環酯（例如內酯，如戊內酯）和上述物質混合物中的至少一者。在實施例中，第一強溶劑為甲苯，且第二弱溶劑為乙酸丁酯。

在實施例中，第一強溶劑可例如為甲苯，且第二弱溶劑可例如為乙酸丁酯，第一溶劑與第二溶劑係以約 1:2

至約 2 : 1、約 1 : 4 至約 9 : 1、約 1 : 1 至約 8 : 1 和類似比率的體積比存在，包括中間數值和範圍。

在實施例中，至少一可聚合單體可例如為經取代或未經取代之核心，核心包含具 2 至約 7 個稠合環的稠合噻吩、噻吩、寡聚噻吩或上述物質的組合。至少一可聚合單體可例如為具 4 個稠合環的稠合噻吩。

在實施例中，至少一可聚合單體包含至少兩種不同單體，例如二、三、四或更多種不同單體。

在實施例中，兩種不同單體可例如為具 4 個稠合環的經取代或未經取代之稠合噻吩和具 2 至約 4 個鄰接經取代或未經取代之噻吩基元的寡聚噻吩。在實施例中，單體例如不為苯酚、伸苯基醚、氯乙烯、烷基乙烯基醚或順丁烯二酐。

在實施例中，加熱至少一單體的均質混合物可例如包括：

恆定的單體與溶劑混合物體積比；

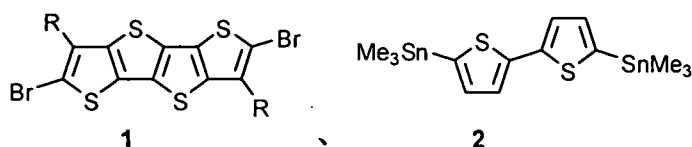
第一溶劑和第二溶劑具有相同或相似的蒸汽壓；

第一溶劑和第二溶劑形成共沸物；

或者上述要項的組合。

在實施例中，至少一單體可例如為：

具化學式 1、2 的化合物：



或上述物質的鹽類和上述物質的混合物。

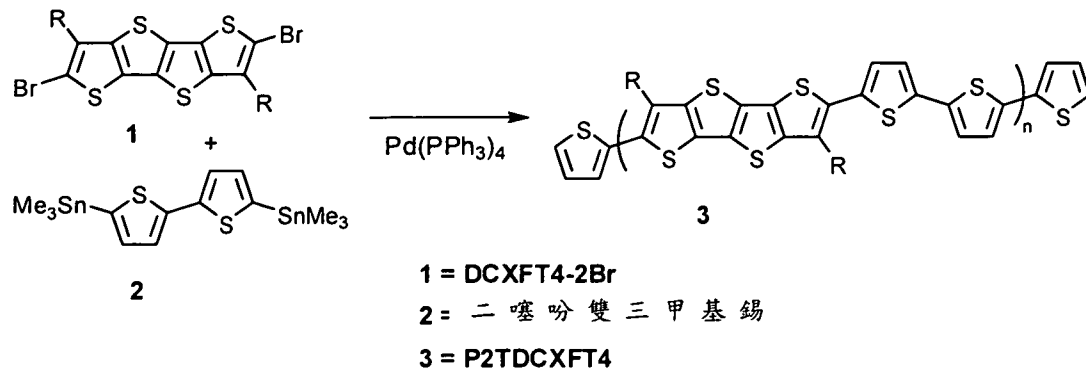
在實施例中，產物聚合物的聚合度分佈性可例如小於約 2，例如為約 1.1 至約 2、約 1.2 至約 1.8、約 1.3 至約 1.7、約 1.4 至約 1.6 和類似聚合度分佈性，包括中間數值和範圍。

在實施例中，方法可例如進一步包括使用催化劑、起始劑或上述物質的混合物。

在實施例中，本發明提供聚合物油墨調配物，包含以所述聚合製程製備的聚合物。製得聚合物可為油墨調配物，該油墨調配物的熱穩定性比具有以單一溶劑（例如 100% 甲苯）製備之聚合物的聚合物油墨調配物佳。

先前製備稠合-噻吩二噻吩交替共聚物的方法例如為在甲苯中混合化合物 1 與 2(方案 1)與四(三苯膦)鈀(0)，及在氮氣中以 110°C 加熱 16 小時（參見共同擁有及讓渡、2010 年 11 月 23 日核發的美國專利案第 7,838,623 號）。可視情況加入封端劑（例如單價噻吩）及持續反應 3 小時，每封端劑等價將一些端基轉化成較惰性噻吩末端以代替較高反應性端基，例如溴化物、錫物種或金屬錯合物。然封端劑不足以完全轉化所有端基。酸洗可移除殘餘錫物種，但仍會殘留溴化物物種。接著把混合物倒入甲醇與乙醯丙酮 1:1 的混合物中。聚合物完全析出分散於甲醇與乙醯丙酮溶劑系統，且再攪拌約 16 小時。過濾聚合物產物，然後使之再懸浮於備於甲醇的 5% 濃鹽酸 (HCl) 水溶液，並攪拌及溫和加熱（例如 35°C 至 50°C）4 小時。接著再次過濾聚合物，把殘渣放到索式套筒內。

利用雙重索式萃取，先以丙酮進行 24 小時，再以己烷進行 24 小時，以萃取雜質和較低分子量聚合物物種。接著乾燥剛洗滌的聚合物備用。



方案 1：形成 P2TDCXF4 的聚合反應

在實施例中，本發明提供不同和改良條件來施行方案 1 的聚合物合成，其中分子量可經控制而得較低分子量目標值。聚合例如可在純甲苯中達成，其中聚合物產物一旦達一定分子量，視條件和參數而定，分子量例如為約 5000 至約 50000、約 10000 至約 25000、約 15000 至約 18000 且包括中間數值和範圍，聚合物產物即自溶液析出。此係因聚合物的溶解度隨分子量增大而降低所致。使用更強溶劑，例如二氯苯，可得到較高分子量。在聚合反應溫度下，反應物和試劑較佳均可溶。

在實施例中，本發明提供製造聚合物的方法，方法包括選用包含二或更多液體的可混溶溶劑混合物，其中一液體對目標產物聚合物而言為強（例如佳至極佳）溶劑，另一液體對目標產物聚合物而言為弱（例如差至非）溶劑。可根據本發明選擇溶劑混合物，以達到如受控之聚

合物析出情況。相較於先前僅於甲苯中達成的合成程序，利用混合溶劑審慎調整聚合物析出點可提供工具來控制或限制目標聚合物分子量分佈的分子量上限。就聚合物引入不同百分比的弱溶劑或非溶劑（例如乙酸丁酯）將造成較低析出點及提供具較低分子量性質的聚合物產物。在實施例中，因乙酸丁酯的沸點類似甲苯且對聚合物而言為弱溶劑，故選用乙酸丁酯作為差溶劑。在實施例中，聚合反應較佳係在混合溶劑的沸點或左右進行。混合溶劑沸點可作為合理的溶劑蒸汽壓指引。溶劑的蒸汽壓在沸點下為 1 周圍大氣，液體的大氣壓沸點（或正常沸點）為蒸汽壓等於周圍大氣壓時的溫度。故加熱時，溶劑比仍類似於起始混合物比，且不會隨反應過程大幅改變，若選用沸騰性質與甲苯相差懸殊的不同差溶劑，例如丙酮，則可能發生變化。然原則上，任何強溶劑與弱或非溶劑系統可用於聚合物，但控制程度將因聚合物在各溶劑中的溶解度和溶劑彼此本身的相容關係而異。

雖不欲侷限於理論，但亦可選擇三元或更多元複合溶劑系統，以提供對聚合物合成和聚合物性質的進一步分子量控制。

一系列 P2TDC17FT4 型聚合物已利用溶劑混合物製得。具體而言，以不同的甲苯與乙酸丁酯體積比（例如 100 : 0、80 : 20、60 : 40、40 : 60）製備一組聚合物。下表 1 顯示該等聚合物於 1,2,4-三氯苯中在 160°C 下以黏度計測量及相對於聚苯乙烯標準計算的 GPC 分子量資

64年11月11日修正
對線負(代)

料。不宜信賴表 1 所列的分子量絕對值，因為該等聚合物在 GPC 管柱中的行為不同於校準用標準，例如聚苯乙烯。然可比較具相同重複結構的聚合物間的相對值，例如以不同溶劑系統製造的 2TDC17FT4 批次。

表 1 以不同強：弱溶劑混合物合成的聚合物的 GPC 資料

用於 P2TDC17FT4 聚合物製備的溶劑 系統	Mw	Mn	PDI (Mn/Mw)
100：0 體積比 甲苯：乙酸丁酯（陽 性對照組）	18500	10500	1.7
80：20 體積比 甲苯：乙酸丁酯	16300	9600	1.7
60：40 體積比 甲苯：乙酸丁酯	13500	8600	1.6
40：60 體積比 甲苯：乙酸丁酯	5300	3600	1.5

此組 P2TDC17FT4 聚合物用於比較不同的製造樣品性能。用於評估聚合物性能的準則包括：

聚合物溶液作為油墨調配物的穩定性；以及

由印刷油墨製成的裝置的半導體性能（遷移率和臨界

電壓)。

製備包含聚合物溶液的油墨調配物，以評估聚合物油墨性能，聚合物溶液分別以四氫萘、鄰二甲苯、間二甲苯、對二甲苯為溶劑。聚合物油墨溶液的濃度為3毫克/毫升。所有溶液經加熱至約130℃，計2小時，使聚合物完全溶解，然後冷卻至周溫。接著分別將2毫升的每一聚合物油墨溶液濾過乾淨的0.45微米濾紙。表2列出聚合物油墨溶液在周圍條件下（例如約20℃至約25℃）老化（即靜置）一週後的觀察結果。

表 2 老化一週的聚合物油墨觀察結果

用於 P2TDC17FT4 聚合物製備的 溶劑系統	四氫萘 油墨溶 劑	鄰二甲 苯油墨 溶劑	間二甲 苯油墨 溶劑	對二甲 苯油墨 溶劑
100：0 體積比 甲苯：乙酸丁酯 (陽性對照組)	暗紅色 - 微粒析 出	暗紅色 - 微粒析 出	暗紅色 - 微粒析 出	暗紅色 - 微粒析 出
80：20 體積比 甲苯：乙酸丁酯	暗紅色 - 微粒析 出	深紫色 半透明	深紫色 半透明	深紫色 半透明
60：40 體積比 甲苯：乙酸丁酯	暗紅色 半透明	紫色半 透明	紫色半 透明	紫色半 透明

40：60 體積比	橘色半	橘色半	橘色半	橘色半
甲 苯：乙 酸 丁 酯	透 明	透 明	透 明	透 明

除證實三種二甲苯在溶解聚合物方面皆比甲苯佳外，此實驗亦證實在試驗合成溶劑系統中，由在溶劑混合物中合成的聚合物組成的聚合物油墨都有較由在 100% 甲苯中合成的聚合物組成的油墨佳的熱穩定性。亦檢驗利用旋轉鑄造將該等聚合物溶液塗抹於 HMDS 處理的 SiO₂/Si 基板上而製成的膜。表 3 總結此實驗的觀察結果。

表 3 旋轉鑄造聚合物膜之觀察結果

用於 P2TDC17FT4 聚合物製備的 溶劑系統	四氫萘作 為聚合物 膜形成溶 劑	鄰二甲苯 作為聚合 物膜形成 溶劑	間二甲苯 作為聚合 物膜形成 溶劑	對二甲苯 作為聚合 物膜形成 溶劑
100：0 體積比 甲 苯：乙 酸 丁 酯	觀察到大 量絮聚微 粒	均勻膜； 觀察到少 量微粒	未測	未測
80：20 體積比 甲 苯：乙 酸 丁 酯	觀察到大 量絮聚微 粒	均勻膜； 觀察不到 微粒	均勻膜； 觀察到少 量微粒	均勻膜； 觀察不到 微粒
60：40 體積比 甲 苯：乙 酸 丁	均勻膜； 觀察到少	均勻膜； 觀察不到	未測	未測

酯	量微粒	微粒		
40 : 60 體積比 甲苯 : 乙酸丁 酯	均勻膜 ; 觀察不到 微粒	均勻膜 ; 觀察不到 微粒	未測	未測

藉由真空沉積金源極與汲極，及使用矽作為共同閘極，並以 300 奈米的矽石為介電層，而在上述膜上製造有機場效電晶體 (OFET) (亦稱為薄膜電晶體 (TFT))。就各膜測量 40 個裝置。表 4 總結每一 40 個裝置組別的平均裝置性能結果。

表 4 旋轉鑄造聚合物膜的平均裝置性能

用於 P2TDC17F T4 聚合物 製備的溶 劑系統	油墨 溶劑	μ 最 大值 1 (cm^2/Vs)	μ 最 小值 2 (cm^2/Vs)	μ 平 均值 3 (cm^2/Vs)	$\sigma \mu$ 平 均值 ⁴ (cm^2/Vs)	Log(O n/Off) 5	Vt ⁶ (伏 特)
100 : 0 體 積比	四氫 萘	0.085	0.065	0.081	0.0053	5-6	-8
甲苯 : 乙酸 丁酯	鄰二 甲苯	0.073	0.065	0.072	0.003	5-6	-7
80 : 20 甲苯 : 乙酸	四氫 萘	0.041	0.025	0.035	0.001	5-6	-8

丁 酯	鄰 二 甲 苯	0.043	0.03	0.037	0.002	5-6	-4
	間 二 甲 苯	0.051	0.032	0.041	0.003	5-6	-3
	對 二 甲 苯	0.034	0.021	0.025	0.001	5-6	-5
60 : 40 甲 苯 : 乙 酸 丁 酯	四 氫 萘	0.023	0.013	0.017	0.00085	4-5	-13
	鄰 二 甲 苯	0.025	0.015	0.02	0.0005	4-5	-7
40 : 60 甲 苯 : 乙 酸 丁 酯	四 氫 萘	0.023	0.013	0.017	0.00085	4-5	-13
	鄰 二 甲 苯	0.025	0.015	0.02	0.0005	4-5	-7

1. μ 最大值係測量單一裝置的最大遷移率；
2. μ 最小值係測量單一裝置的最小遷移率；
3. μ 平均值係測量 40 個裝置的平均遷移率；
4. σ μ 平均值係 μ 平均測量值的標準差；
5. $\text{Log}(\text{On}/\text{Off})$ 係導通電流與關閉電流比 $\log(I_{\text{on}}/I_{\text{off}})$ 的 $\log 10$ 對數值；以及
6. V_t 係 40 個裝置的平均臨界電壓。

結果顯示，以按 80 : 20 溶劑組合的甲苯與乙酸丁酯混

合物合成的聚合物製成的裝置雖然平均遷移率略低，但溶解度、油墨加工性和擱置壽命都比由在 100% 甲苯中合成的聚合物製成的裝置好得多。儘管遷移率較低，然仍為許多應用可接受的範圍。按 60:40 的甲苯:乙酸丁酯（體積比）製造的聚合物的遷移率僅達最低限度。按 40:60 的甲苯:乙酸丁酯（體積比）製造的聚合物的遷移率通常更低且無用。

利用對聚合物而言為強溶劑與弱溶劑的溶劑混合物合成的聚合物製成聚合物油墨調配物以增進擱置壽命和可加工性將提供改善的可加工性和略微降低、但為目前可接受的遷移率。

表 1 和表 2 分別列出替代的強與弱溶劑和沸點。

表 1 強溶劑

名稱	B.P. (°C)
甲 苯	110-111
氯 苯	132
對 二 甲 苯	138
間 二 甲 苯	138-139
鄰 二 甲 苯	143-145
1,2-二 氯 苯	178-180
十 氫 萘	189-191
四 氫 萘	207

54年11月11日修正
登錄

聯環己烷	227
------	-----

表 2 弱 溶 劑

酯 類 (乙 酸 酯)	
名 稱	B.P. (°C)
乙 酸 丙 酯	102
乙 酸 丁 酯	124-126
乙 酸 戊 酯	142-149
乙 酸 己 酯	168-170
聚 合 物 可 在 高 溫 下 (例 如 高 於 約 150°C) 溶 於 較 高 級 乙 酸 酯 。	

酮 類	
名 稱	B.P. (°C)
2-甲 基-3-戊 酮	113
4-甲 基-2-戊 酮	117-118
2-甲 基-2-戊 酮	118
3-己 酮	123
2,4-二 甲 基-3-戊 酮	124
2-己 酮	127
2-甲 基-3-己 酮	131-132
5-甲 基-2-己 酮	145
4-庚 酮	145

194年11月11日 修正 頁(本)
線

3-庚酮	146-149
2-庚酮	149-150
5-甲基-3-庚酮	157-162
2-甲基-3-庚酮	158-160
2,6-二甲基-4-庚酮	165-170
3-辛酮	167-168
2-辛酮	173
5-壬酮	186-187
3-壬酮	187-188
2-壬酮	193 (從 192@743 毫米汞柱計算)
3-癸酮	204-205
2-癸酮	211

醇 類	
名 稱	B.P. (°C)
2-戊醇	115
1-丁醇	116-118
2-戊醇	118
2-甲基-2-戊醇	120-122
3-甲基-3-戊醇	123
2-甲基-3-戊醇	128
3-甲基-2-戊醇	131-134

4-甲基-2-戊醇	132
3-己醇	134-135
1-戊醇	136
2-己醇	136
2-甲基-2-己醇	141-142
2-甲基-3-己醇	141-143
2-甲基-1-戊醇	148
3-甲基-1-戊醇	151-152
1-己醇	156
2-庚醇	160-162
4-甲基-1-戊醇	160-165
5-甲基-1-己醇	167-168
6-甲基-2-己醇	171-172
3-己醇	172 (從 66@20 毫米汞柱計算)
3-乙基-2,2-二甲基-3-戊醇	174
3-辛醇	174-176
4-辛醇	174-176
1-庚醇	176
2-辛醇	179-180
2-乙基-1-己醇	183-186
2-壬醇	193-194

5-壬醇	195
1-辛醇	196
1-癸醇	215

在實施例中，所述製程可應用到其他單體或單體組合，例如金屬與含鹵素單體，例如在同一單體或分別在各個共單體中。在實施例中，所述製程可用於控制或改變目標聚合物的分子量性質。在實施例中，單體與總溶劑體積比例如可維持恆定，例如約 300 毫升至約 550 毫升的溶劑混合物共有約 10 毫莫耳至約 20 毫莫耳的單體和類似比例。在實施例中，改變或轉換第一強與第二弱溶劑比，以獲得目標聚合物的分子量和聚合度分佈性之預定變化或轉換。例如，如總結實例 1 至 4 的表 1 所示，減少強溶劑量及增加第二弱溶劑量（即降低強與弱溶劑組相比），易近乎成比例降低 Mn 和 Mw，導致 PDI 略微但顯著降低。

實例

工作實例將進一步描述本發明方法及如何製造物件。

聚合物合成的一般程序（預知）

將隔片安裝於加熱板的熱電耦，並預熱油浴至 125°C。將二溴稠合噻吩化合物（例如 2,6-二溴-3,7-雙十七基噻吩[3,2-b]噻吩[2',3':4,5]噻吩[2,3-d]噻吩；DC17FT4-2Br 單體）（10 克，11.3 毫莫耳）、二錫-二噻吩共單體（例如 5,5'-雙(三甲基錫烷基)-2,2'-二噻吩）（5.54 克，11.3 毫

莫耳)、甲苯(240 毫升)和乙酸丁酯(60 毫升)(體積比=4:1)加入裝配磁攪拌棒的1公升3頸圓底燒瓶內。將冷凝器和兩個隔片安裝到燒瓶的各頸。冷凝器頂部連接至氮氣歧管,且開始攪拌。利用穿透隔片的注射針,讓氮氣通入混合物5分鐘。保持通入氮氣,同時移開隔片夠久的時間,以加入四(三苯膦)鈀(0)(650 毫克,0.562 毫莫耳),然後蓋上。使熱電耦浸沒於反應混合物中。持續通入氮氣5分鐘以上,接著移除注射針。接著使燒瓶浸沒於預熱油浴中,設定具熱電耦的加熱板,以調節反應混合物溫度成 110°C ,計16小時。在 110°C 下持續攪拌的同時,稱量2-三丁錫噻吩(420 毫克,1.13 毫莫耳)(封端劑)至注射器內,並經由隔片加入。經過3小時後,稱量更多的2-溴噻吩(230 毫克,1.98 毫莫耳)至注射器內,並經由隔片加入。再經過3小時後,將反應混合物移出油浴,倒入甲醇(1升)與乙醯丙酮(1升)的攪拌混合物中。在室溫下攪拌剛形成的懸浮液16小時。自溶液濾出聚合物,接著使之再懸浮於甲醇(550 毫升)中。攪拌懸浮液的同時,加入氫氯酸(35%水溶液,20 毫升)。加熱攪拌的懸浮液達約 40°C ,計3小時。自懸浮液濾出聚合物,接著以甲醇(100 毫升)洗滌。接著把粗聚合物裝入索式套筒內,且以丙酮作為萃取溶劑,進行索式萃取24小時。接著把溶劑換成己烷,進行索式萃取24小時。接著將索式套筒移開索式主體,並反覆注入及排出丙酮而加以沖洗(4倍套筒體積)。移出套

筒內的聚合物，並在真空下乾燥而得到典型紅色固體產物。

通常，萃取製程會移除較低分子量聚合物材料而稍微提高表觀分子量，及略微降低表觀聚合度分佈性(PDI)。

隨著聚合反應進行，均質起始混合物(通常呈黃色)將變成深紫紅色。一些證據顯示，反應混合物可能含有聚合物微粒絮聚物，檢驗時，該絮聚物會通過 0.2 微米的濾紙。

實例 1

以 80:20 的強:弱溶劑比合成聚合物。經一般程序後，以 80:20 的強:弱溶劑比合成一批聚合物，並作以下修改:確切用量為 DC17FT4-2Br(9.00 克, 10.15 毫莫耳)、二錫-二噻吩(4.99 克, 10.15 毫莫耳)、甲苯(216 毫升)、乙酸丁酯(54 毫升)、四(三苯膦)鉀(0)(58 毫克, 5.06 毫莫耳)、2-三丁錫噻吩(378 毫克, 1.02 毫莫耳)、2-溴噻吩(213 毫克, 1.27 毫莫耳)。在此製程中，檢驗溶劑與聚合物的比例不同於一般程序。將反應混合物倒入甲醇(1800 毫升)與乙醯丙酮(1800 毫升)中。使用甲醇(1300 毫升)與氫氯酸(35%水溶液, 54 毫升)完成酸洗步驟。該製程可得 8.0 克的聚合物(P2TDC17FT4)，分離產率為 88.4%(按組合起始單體計)。

實例 2

以 90:10 的強:弱溶劑比合成聚合物。經一般程序後，以 90:10 的強:弱溶劑比合成一批聚合物，並作以下修

改：確切用量為 DC17FT4-2Br (1.00 克，1.13 毫莫耳)、二錫-二噻吩 (554 毫克，1.13 毫莫耳)、甲苯 (27 毫升)、乙酸丁酯 (3 毫升)、四(三苯膦)鉀(0) (65 毫克，0.562 毫莫耳)、2-三丁錫噻吩 (42 毫克，0.113 毫莫耳)、2-溴噻吩 (24 毫克，0.143 毫莫耳)。將反應混合物倒入甲醇 (200 毫升) 與乙醯丙酮 (200 毫升) 中。使用甲醇 (150 毫升) 與氫氯酸 (35% 水溶液，6 毫升) 完成酸洗步驟。該製程可得 920 毫克的聚合物 (P2TDC17FT4)，分離產率為 91.5% (按組合起始單體計)。

實例 3

以 60:40 的強:弱溶劑比合成聚合物。經一般程序後，以 60:40 的強:弱溶劑比合成一批聚合物，並作以下修改：確切用量為 DC17FT4-2Br (1.00 克，1.13 毫莫耳)、二錫-二噻吩 (554 毫克，1.13 毫莫耳)、甲苯 (18 毫升)、乙酸丁酯 (12 毫升)、四(三苯膦)鉀(0) (65 毫克，0.562 毫莫耳)、2-三丁錫噻吩 (42 毫克，0.113 毫莫耳)、2-溴噻吩 (24 毫克，0.143 毫莫耳)。將反應混合物倒入甲醇 (200 毫升) 與乙醯丙酮 (200 毫升) 中。使用甲醇 (150 毫升) 與氫氯酸 (35% 水溶液，6 毫升) 完成酸洗步驟。該製程可得 860 毫克的聚合物 (P2TDC17FT4)，分離產率為 85.5% (按組合起始單體計)。

實例 4

以 40:60 的強:弱溶劑比合成聚合物。經一般程序後，以 40:60 的強:弱溶劑比合成一批聚合物，並作以下修

改：確切用量為 DC17FT4-2Br (1.00 克，1.13 毫莫耳)、二錫-二噻吩 (554 毫克，1.13 毫莫耳)、甲苯 (12 毫升)、乙酸丁酯 (18 毫升)、四(三苯膦)鉀(0) (65 毫克，0.562 毫莫耳)、2-三丁錫噻吩 (42 毫克，0.113 毫莫耳)、2-溴噻吩 (24 毫克，0.143 毫莫耳)。將反應混合物倒入甲醇 (200 毫升) 與乙醯丙酮 (200 毫升) 中。使用甲醇 (150 毫升) 與氫氯酸 (35% 水溶液，6 毫升) 完成酸洗步驟。由於此聚合物可溶於熱己烷，故不以己烷進行索式萃取。以丙酮萃取 24 小時後，移出索式套筒內的聚合物，並在真空下乾燥，而不進一步檢驗。該製程可得 820 毫克的聚合物 (P2TDC17FT4)，分離產率為 81.5% (按組合起始單體計)。

比較實例 5

以 100:0 的強:弱溶劑比 (100% 甲苯) 合成聚合物。經一般程序後，以 100:0 的強:弱溶劑比合成一批聚合物，並作以下修改：甲苯確切用量為 300 毫升。

該製程產出 9.6 克的聚合物 (P2TDC17FT4)，分離產率為 95.6% (按組合起始單體計)。

比較實例 6

以 100:0 的強:弱溶劑比 (100% 氯苯) 合成聚合物。經一般程序後，以 100:0 的強:弱溶劑比合成一批聚合物，並作以下修改：確切用量為 DC17FT4-2Br (1.00 克，1.13 毫莫耳)、二錫-二噻吩 (554 毫克，1.13 毫莫耳)、氯苯 (30 毫升)、四(三苯膦)鉀(0) (65 毫克，0.562 毫莫

耳)、2-三丁錫噻吩(42毫克, 0.113毫莫耳)、2-溴噻吩(24毫克, 0.143毫莫耳)。在此製程中, 並未直接控制內部反應溫度。油浴溫度控制在 125°C 。將反應混合物倒入甲醇(200毫升)與乙醯丙酮(200毫升)中。使用甲醇(150毫升)與氫氯酸(35%水溶液, 6毫升)完成酸洗步驟。該製程可得900毫克的聚合物(P2TDC17FT4), 分離產率為89.6%(按組合起始單體計)。

GPC(聚苯乙烯) $M_w=20200$ 、 $M_n=16900$ 、 $PDI=1.2$ 。

本發明已參照各種特定實施例和技術加以說明。然應理解, 在不脫離本發明的保護範圍內, 當可作許多更動與潤飾。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

七、申請專利範圍：

1. 一種製造聚合物的方法，該方法包含：

加熱達足夠時間與溫度，使包含至少一可聚合單體的均質混合物與包含至少第一溶劑和第二溶劑的一溶劑混合物聚合，對產物聚合物而言，該第一溶劑係比該第二溶劑強的溶劑，且在加熱期間，該產物聚合物自該均質混合物析出。

2. 如請求項 1 所述之方法，其中該加熱包含該至少一單體之逐步均質金屬催化劑促成之連結聚合（coupling polymerization）。

3. 如請求項 1 至 2 中任一項所述之方法，其中至少一單體包含有機金屬化合物與有機鹵化物化合物的混合物。

4. 如請求項 1 所述之方法，其中該至少一可聚合單體包含二鹵素取代之稠合（fused）噻吩核心化合物與含二錫取代之非稠合噻吩之化合物的混合物。

5. 如請求項 1 所述之方法，其中該至少一單體係選自二鹵化芳基化合物、二鹵化雜芳基化合物、二金屬化芳基化合物、二金屬化雜芳基化合物、上述物質的鹽類或上述物質的組合。

6. 如請求項 1 所述之方法，其中該產物聚合物在約 25℃ 下於該第一溶劑中的溶解度為約 0.001 重量%至約 1 重量%，且該產物聚合物在約 25℃ 下於該第二溶劑中的溶解度小於約 0.001 重量%。

7. 如請求項 1 所述之方法，其中該第一溶劑和該第二溶劑具有近乎相配的蒸汽壓。

8. 如請求項 1 所述之方法，其中該加熱係以約 80℃ 至約 120℃ 完成。

9. 如請求項 1 所述之方法，其中在約 20℃ 下，該產物聚合物的溶解度為在每毫升該第一溶劑中溶解大於約 1 毫克至約 10 毫克的產物聚合物，該產物聚合物的溶解度為在每毫升該第二溶劑中溶解約 0 毫克至小於約 1 毫克的產物聚合物。

10. 如請求項 1 所述之方法，其中該第一溶劑包含在大氣壓下沸點約 100℃ 至約 250℃ 的化合物，且該第二溶劑包含在大氣壓下沸點約 100℃ 至約 250℃ 的化合物。

11. 如請求項 1 所述之方法，其中該第一溶劑包含具 5 至 12 個碳原子的芳香族或雜芳香族化合物，且該第二溶

劑包含具 5 至 12 個碳原子的烷基酯。

12. 如請求項 1 所述之方法，其中該第一溶劑包含苯、甲苯、二甲苯、混合二甲苯、二氯苯、氯苯、四氫萘、十氫萘和上述物質之混合物中的至少一者，且該第二溶劑包含(C₁₋₁₀)乙酸烷基酯、(C₁₋₁₀)丙酸烷基酯、(C₁₋₁₀)丁酸烷基酯、具 4 至 10 個環碳原子的環酯和上述物質之混合物中的至少一者。

13. 如請求項 1 所述之方法，其中較強的該第一溶劑為甲苯或二甲苯，且較弱的該第二溶劑為乙酸丁酯，該第一溶劑與該第二溶劑係以約 1：2 至約 2：1 的體積比存在。

14. 如請求項 1 所述之方法，其中該至少一可聚合單體包含至少兩個不同單體。

15. 如請求項 14 所述之方法，其中該兩個不同單體包含具 4 個稠合環的經取代或未經取代之稠合噻吩和具 2 個至約 4 個鄰接經取代或未經取代之噻吩基元的寡聚噻吩。

16. 如請求項 1 所述之方法，其中加熱該至少一單體的該均質混合物包含：

恆定的單體與溶劑混合物體積比；

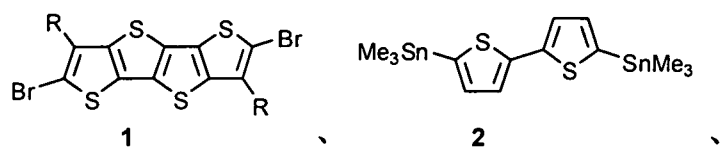
該第一溶劑和該第二溶劑具有相同或相似的蒸汽壓；

該第一溶劑和該第二溶劑形成共沸物；

或者上述要項的組合。

17. 如請求項 1 所述之方法，其中該至少一單體包含：

具化學式 1、2 的化合物：



或上述物質的鹽類、或上述物質的混合物。

18. 如請求項 1 所述之方法，其中該產物聚合物的聚合度分佈性（polydispersity）為約 1.1 至約 2。

19. 如請求項 1 所述之方法，進一步包含催化劑、起始劑或上述物質的混合物。

20. 一種聚合物油墨調配物，包含以如請求項 1 至 19 中任一項所述之方法製備的聚合物。