

公告本

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： 92133549

※ 申請日期： 92-11-28

※IPC 分類： 09k1/06

壹、發明名稱：(中文/英文)

三環芳基胺單體、聚合物及其裝置

TRICYCLIC ARYLAMINE MONOMER AND POLYMERS AND DEVICES THEREOF

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

陶氏全球科技股份有限公司 / DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC.

代表人：(中文/英文)

泰勒 葛拉漢 E. / TAYLOR, GRAHAM E.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國密西根州密德蘭市·華盛頓街1790號大樓

Washington Street, 1790 Building, Midland, Michigan, U.S.A.

國籍：(中文/英文)

美國/U.S.A.

參、發明人：(共 7 人)

姓名：(中文/英文)

1. 印巴瑟卡蘭 麥可 / INBASEKARAN, MICHAEL

2. 陳揚 / CHENG, YANG

3. 蓋諾 史考特 / GAYNOR, SCOTT

4. 休達克 蜜雪爾 L. / HUDACK, MICHELLE L.

5. 萬中 / WANG, CHUN

6. 衛許 迪恩 M. / WELSH, DEAN M.

7. 吳衛希 / WU, WEISHI

住居所地址：(中文/英文)

1. 美國密西根州密德蘭市·卡迪諾道 2278 號

2278 Cardinal Drive, Midland, Michigan 48642, U.S.A.

2. 美國密西根州密德蘭市·衛斯路 5915 號公寓 J-2 號

5915 Weiss Road, Apartment #J-2, Midland, Michigan 48642, U.S.A.

3. 美國密西根州密德蘭市·派翠吉巷 4211 號

4211 Partridge Lane, Midland, Michigan 48640, U.S.A.

4. 美國密西根州格倫布蘭克·薩摩林道 1199 號

1199 Summerlyn Drive, Grand Blanc, Michigan, 48439, U.S.A.

5. 美國密西根州密德蘭市·東草坪道 2111 號公寓#36

2111 East Lawn Drive Apartment #36, Midland, Michigan 48642, U.S.A.

6. 美國密西根州密德蘭市·羅賓護德徑 3615 號

3615 Robinhood Terrace, Midland, Michigan 48642, U.S.A.

7. 美國密西根州密德蘭市·泰勒街 5413 號

5413 Tyler Street, Midland, Michigan 48642, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

1. 3. 4. 6. 7. 美國/U.S.A. 2. 5. 中國/CHINA

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項 ☐ 第一款但書或 ☐ 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎ 本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☒ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國；2002/12/19；10/324,270

☐ 主張國內優先權（專利法第二十五條之一）：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於三環芳基胺單體及自其製得之聚合物與組成物，及包含此等聚合物及組成物之薄膜之電子裝置。

【先前技術】

以芴為主之共軛聚合物已知係具有光電性質。數個報告已證實自芴同聚物發射藍光，例如，A.W. Grice; D.D.C. Bradley, M.T. Bernius; M. Inbasekaran, W. Wu, E.P. Woo; Appl. Prep. Lett. 1998, 73, Y. Young and Q. Pei; J. Appl. Prep. 81, 3294 (1997)。

已致力於改良含芴之聚合物以增加裝置之效率。亦致力於控制以聚芴為主之裝置內之非所欲紅色位移。

WO 01/81294 A1號案教示一種芴聚合物，其係以運送電荷之三環芳基胺末端封閉。此參考案表示以至少一運送電荷部份末端封閉提供優點。所聲稱之優點包含較高效率及顏色安定性，且未改變聚芴聚合物主鏈之電子性質。此參考案亦表示包含於聚芴主鏈內併入化學部份或與其它單體之共聚合反應之方式不可避免地改良主鏈之基本性質。

美國專利第5,874,179號案(Kreuder等人)教示以具含氮共單體之聚伸苯基伸乙烯基為主之光電聚合物。另外，Kreuder進一步教示芴可為以聚伸苯基伸乙烯基為主聚合物內之熔融含氮結構之一部份。

美國專利第5,879,821號案(Hsieh)教示含二個鍵結在一

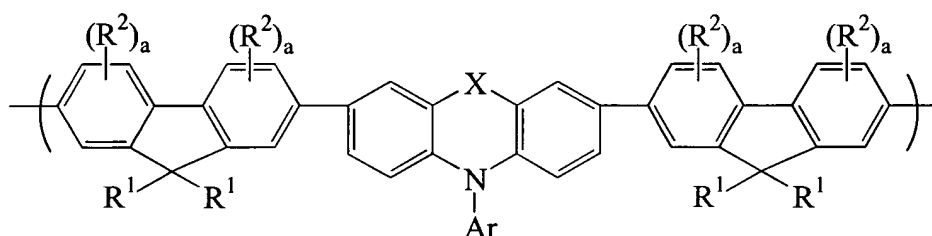
起或以雙結構配置於二價原子或”G”部份之任一側上之三環芳基胺之重複單元之聚合物。G可為O、S、N-苯基、伸乙烯基、伸乙醯基、對-伸苯基、間-伸苯基、鄰-伸苯基，或-CH=CH苯基-CH=CH-。

- 5 仍需要展現良好導性、改良效率、發射各種不同顏色光線及於低趨動電壓時具高亮度之光電材料及裝置。

【發明內容】

- 驚人地，本發明已發現於以芴為主之光電聚合物之主鏈內包含三環芳基胺，相較於具有其它運送電荷基(諸如，非環狀三芳基胺)之聚芴，提供於低電壓時之改良導性及較高裝置效率。

因此，於第一實施例，本發明係一種包含化學式I之重複單元之聚合物，



15 化學式I

其中，R¹於每一情況係個別為H、C₁₋₄₀烴基或含有一或更多之S、N、O、P或Si原子之C₃₋₄₀烴基，或二R¹與芴上之9-碳一起形成含有一或更多之S、N或O原子之C₅₋₂₀環結構；

- 20 R²於每一情況係個別為C₁₋₂₀烴基、C₁₋₂₀烴氧基、硫醚、C₁₋₂₀烴氧基羰基、C₁₋₂₀烴基羰基氧，或氰基；

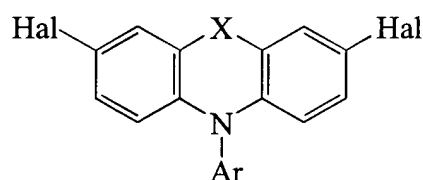
a於每一情況係個別為0或1；

X係O, S, SO_2 , $\text{C}(\text{R}^3)_2$, $\text{N}-\text{R}^3$, $\text{Si}(\text{R}^3)_2$, 其中, R^3 係經取代或未
經取代之 C_6 至 C_{40} 芳基, C_6 至 C_{24} 芳烷基, 或 C_1 至 C_{24} 烷基。
較佳地, R^3 係 C_6 至 C_{24} 芳基, 更佳地, R^3 係 C_6 至 C_{24} 芳烷基。
Ar係經取代或未經取代之 C_6 至 C_{40} 芳基或雜芳基, 較佳係
5 C_6 - C_{24} , 且最佳係 C_6 - C_{14} 。

於另一方面, 本發明係一種電致發光裝置, 其包含被
置於陽極與陰極間之本發明聚合物之薄膜, 如此, 於應用
電壓下, 薄膜發射可見光, 其係經由此裝置之透明外部透
射。

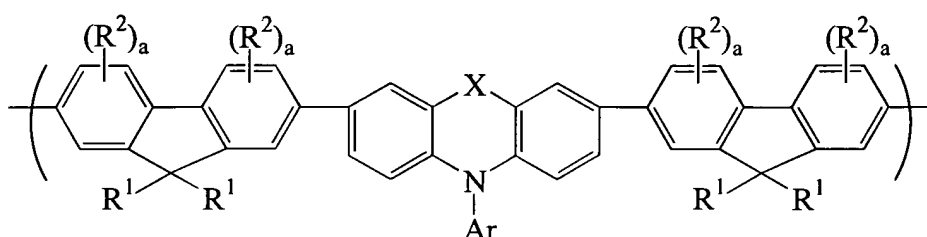
10 於另一方面, 本發明係一種包含被置放作為場效電晶
體之半導體層之本發明聚合物之裝置。

於另一方面, 本發明係一種如下化學式之組成物:



其中, X係O, S, SO_2 , $\text{C}(\text{R}^3)_2$, $\text{N}-\text{R}^3$, 或 $\text{Si}(\text{R}^3)_2$, 其中, R^3 係
15 經取代或未經取代之 C_6 至 C_{40} 芳基, C_6 至 C_{24} -芳烷基, 或 C_1 至
 C_{24} -烷基; 且Ar係經取代或未經取代之 C_6 至 C_{40} 芳基或雜芳
基; 且Hal係Br, Cl, 或I。較佳地, Hal係Cl, 或Br, 更佳地係Br。

於較佳實施例, 本發明係一種包含化學式I之重複單
元之聚合物:



化學式I

R^1 於每一情況係個別為H、 C_{1-40} 烴基或含有一或更多之S、N、O、P或Si之 C_{3-40} 烴基。另外，二 R^1 與芴上之9-碳一起形成 C_{5-20} 脂族或芳香族環結構或可含有一或更多之S、N或O之雜原子之 C_{4-20} 脂族或芳香族環結構。較佳地， R^1 係 C_{1-12} 烷基、 C_{6-10} 芳基、 C_{6-40} 烴氧基芳基或以烷基取代之芳基、 C_{4-16} 烴基羧酸酯或 C_{9-16} 芳基三烷基矽氧烷基部份。更佳地， R^1 係正己基、正辛基、正己氧基苯基、4-乙氧基乙氧基苯基、苯基或聯苯基；最佳地， R^1 係正己基、正辛基、正己氧基苯基或4-乙氧基乙氧基苯基。

於其中二 R^1 與芴環之9-碳原子形成環結構之實施例，形成之環結構較佳係 C_{5-20} 直鏈-或支化-環結構或含有一或更多之S、N或O之雜原子之 C_{4-20} 直鏈-或支化-鏈環結構；更佳係 C_{5-10} 脂族或芳香族環或含有一或更多之S或O之 C_{4-10} 脂族或芳香族環；且最佳係 C_{5-10} 環烷基或含氧之 C_{4-10} 環烷基。

R^2 於每一情況係個別為 C_{1-20} 烴基、 C_{1-20} 烴氧基氧、 C_{1-20} 硫醚、 C_{1-20} 烴氧基羰基、 C_{1-20} 烴基羰基氧，或氰基； R^2 較佳係 C_{1-12} 烷基、 C_{6-10} 芳基或以烷基取代之芳基、 C_{6-10} 芳氧基或以烷基取代之芳氧基、 C_{1-12} 烷氧基羰基、 C_{6-10} 芳氧基羰基或以烷基取代之芳氧基羰基、 C_{1-12} 烷基、 C_{1-12} 烷基羰基氧、 C_{6-10} 芳基羰基氧或以烷基取代之芳基羰基氧、氰基或 C_{1-20} 烷基硫基。

“a”於每一情況係個別為0或1。較佳地，a係0。

“烴基”一辭於此被使用時係指單價之芳香族、脂族或環脂族之基或其等之任意混合。

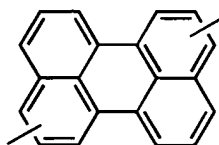
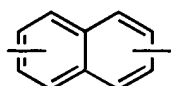
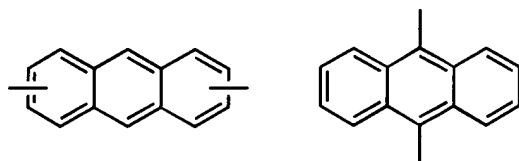
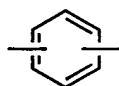
X較佳係O, S, SO_2 , $\text{C}(\text{R}^3)_2$, N-R^3 , $\text{Si}(\text{R}^3)_2$ 。

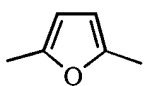
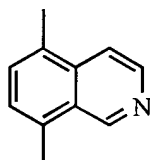
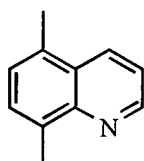
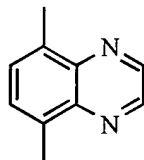
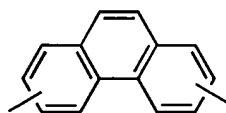
R³係經取代或未經取代之C₆至C₄₀芳基, C₆至C₂₄芳烷基, 5 或C₁至C₂₄烷基。較佳地, R³係C₆至C₂₄芳基, 更佳地, R³係C₆至C₂₄芳烷基。

Ar係經取代或未經取代之C₆至C₄₀芳基或雜芳基。適合Ar基之例子包含苯基、烷基化之苯基、9,9-二烷基-2-芴基、
10 蔥基、菲基、芘基、吡啶基、異喹啉基、喹啉基、三嗪基、三唑基、苯并三唑基或菲啶基。

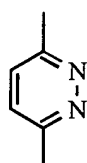
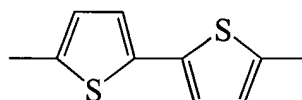
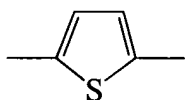
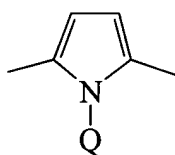
於較佳實施例, 包含運送電子洞部份、運送電子部份及/或發光部份之額外共軛單元係存在。此額外單元被用以使下述之一或更多達最佳: 電荷注射、電荷運送、電致發光裝置之效率及壽命。另外之單元包含:

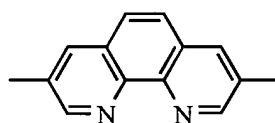
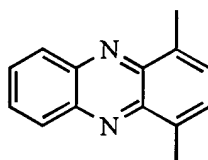
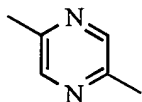
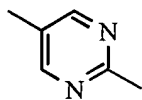
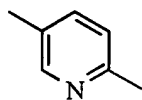
15



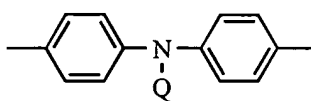
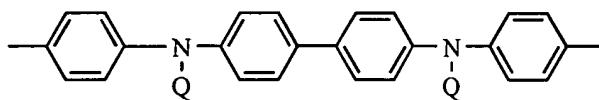
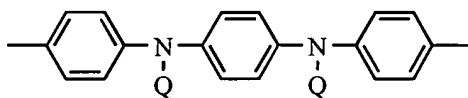
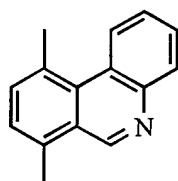


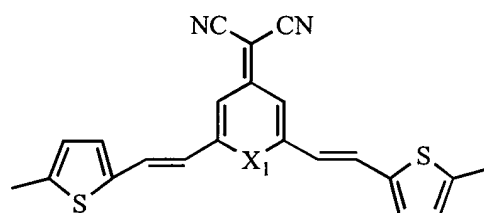
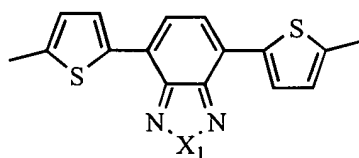
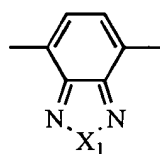
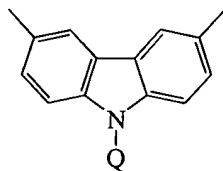
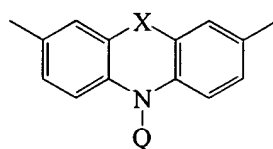
5



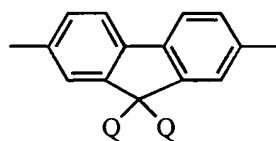
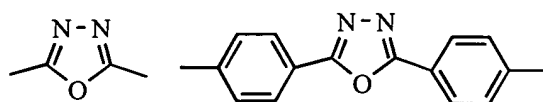
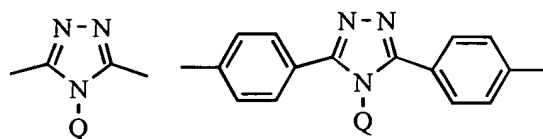


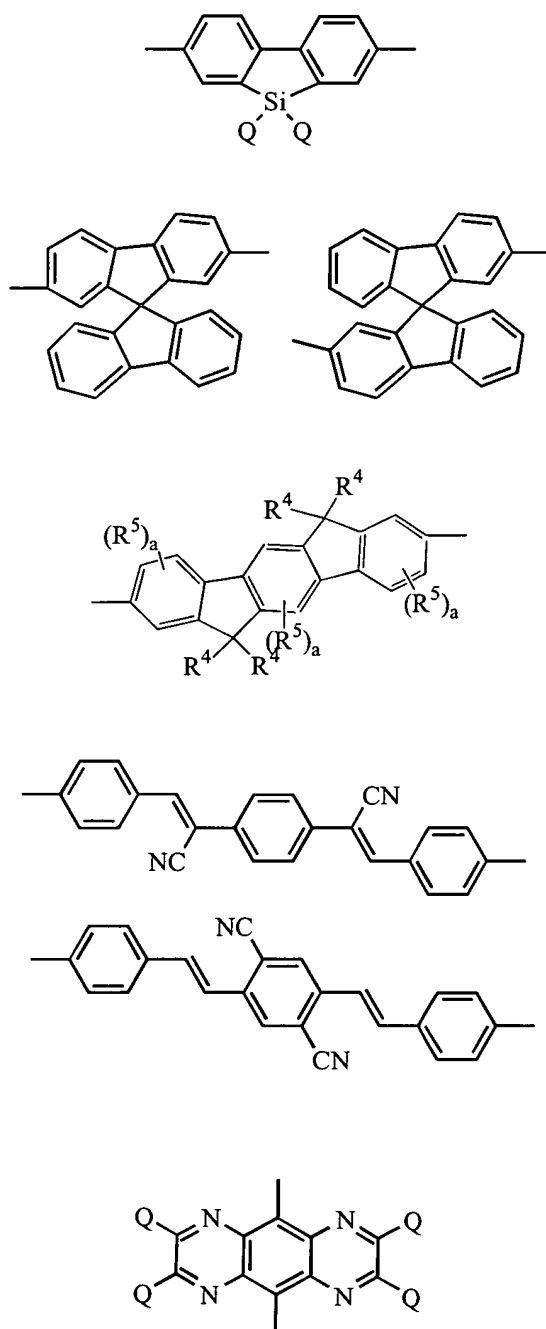
5





5





5

其中，共軛單元可載負取代基，此等取代基可於每一情況個別係C₁₋₂₀烴基、C₁₋₂₀烴氧基氧、C₁₋₂₀硫醚、C₁₋₂₀烴氧基羧基、C₁₋₂₀烴基羰基氧、氰基或氟基。

X₁係O或S；

10 Q係R或Ar；

R係C₁至C₃₀；

R^4 於每一情況個別係H、 C_{1-40} 烴基或含有一或更多S、N、O、P或Si原子之 C_{3-40} 烴基，或二 R^4 與和二 R^4 鍵結之碳一起可形成 C_{5-20} 環結構，其可含有一或更多之S、N或O原子。

R^5 個別係 C_{1-20} 烴基、 C_{1-20} 烴氧基、 C_{1-20} 硫醚、 C_{1-20} 烴氧基

5 羰基、 C_{1-20} 烴基羰基氧或氰基。

本發明之聚合物較佳係具有10,000道爾頓或更大(更佳係20,000道爾頓或更大，更佳係50,000道爾頓或更大)，較佳係1,000,000道爾頓或更少(更佳係500,000道爾頓或更少，且最佳係400,000道爾頓)之重量平均分子量。分子量
10 係使用凝膠滲透色譜術且使用聚苯乙烯作為內部標準而決定。

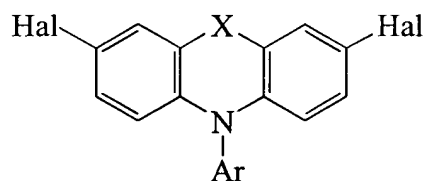
較佳地，聚合物證明10或更少之聚分散度(M_w/M_n)，更佳係5或更少，更佳係4或更少，且最佳係3或更少。

本發明之聚合物及共聚物證明於稀溶液或固態時之強
15 烈的光致發光性。當此等材料被曝置於360-500奈米(nm)波長之光時，此等材料發射400-700 nm範圍波長之光。更佳地，此等材料吸收380-450 nm波長之光且發射420-680 nm波長之光。

本發明聚合物可藉由已知之用於製造芳香族化合物之
20 偶合反應組合。較佳地，Suzuki偶合反應被使用。Suzuki反應使用二硼化芳香族部份及二鹵化芳香族部份偶合芳香族化合物。反應能產生長鏈之高分子量聚合物。另外，藉由控制添加順序，無規或嵌段之共聚物可被產生。

較佳地，Suzuki反應係以二硼化芳單體或二硼化之經

取代芴單體及具下列化學式之二鹵化共軛單體起始：



其中，X係O，S，SO₂，C(R³)₂，N-R³，Si(R³)₂，較佳係O或S；

Ar係如上所界定，且較佳係4-烷基苯基、4-烷氧基苯基、4-

- 5 胺基苯基。最佳之Ar係4-正丁基苯基、(9,9-二丁基)-2-芴基、甲氧基苯基、乙氧基苯基或4-二甲苯基胺基苯基。

選擇性地，額外之二鹵化共軛單體可被使用。聚合物結構可具有芴共軛單體、芴共軛單體等結構。

- 選擇性地，諸如苯二胺、經取代之苯二胺、聯苯胺、
10 經取代之聯苯胺、三芳基胺、經取代之三芳基胺、苯并噻二唑、噻吩、雙-噻吩-苯并噻二唑、二氰基伸乙烯基吡喃或噻吡喃之二鹵化式樣之共軛二鹵化部份亦可被使用。

Suzuki方法係教示於美國專利第5,777,070號案，其在此被明確地併入以供參考之用。

- 15 甲苯或二甲苯係用於製造本發明聚合物之Suzuki反應之較佳溶劑。水中之碳酸鈉係較佳之鹼，四(三苯基膦)鉀係較佳之催化劑，且相轉移催化劑(較佳係季銨鹽)被用於加速反應以於短時期達成高分子量。

- 於氮原子上未被取代之三環胺係可購自許多賣主，包
20 含Aldrich化學公司。以芳基取代之三環胺係經由N-未經取代之先質與溴化或碘化之芳基或未經取代之芳基化合物反應而製造。二芳基胺對溴芳基或碘芳基或經取代之溴或碘

芳基之比例係1比1.2-2。材料係於催化劑存在中反應。較佳地，催化劑係乙酸鈹及三-鄰-甲苯基磷。較佳地，第三丁氧化鈉可作為鹼。材料係於80-110°C之甲苯中加熱迴流15小時。溶液被冷卻。三環胺被隔離，且以熟習此項技藝者所知之溴化技術進一步溴化。最佳之溴化劑係於諸如DMF、二氯甲烷之溶劑內之N-溴琥珀醯亞胺。

本發明之另一方面係有關於聚合物摻合物。此摻合物包含與至少一其它共軛聚合物摻合之含有化學式I或化學式I及化學式II之重複單元之聚合物。於此使用時，"共軛聚合物"一辭意指具重疊 π 軌域之主幹之聚合物。可於摻合物中使用之共軛聚合物包含聚芴、聚(伸芳基伸乙烯基)、聚伸苯基、聚茚滿芴及聚噻吩，包含任何此等共軛聚合物之同聚物、共聚物或經取代之同聚物及/或共聚物。

較佳地，聚合物摻合物係由至少10%之含有化學式I或化學式I及II之單元之聚合物及90%之另一共軛聚合物所組成。較佳地，共軛聚合物之帶譜間隙係比含有化學式I或化學式I及化學式II之單元之聚合物之帶譜間隙更窄。最佳之聚合物摻合物具有高的光致發光及電致發光效率。其它添加劑(諸如，黏度改質劑、抗氧化劑及塗覆改良劑)可選擇性地被添加。另外，二或更多之相似組成但不同分子量之低聚分散性之聚合物之摻合物亦可被配製。

本發明之另一方面係自本發明聚合物形成之薄膜。此等薄膜可用於聚合物發光二極體、光電壓電池及場效電晶體。較佳地，此等薄膜被作為發光層或電荷載體運送層。

薄膜亦可作為電子裝置之保護塗覆物及作為螢光塗覆物。
 薄膜或塗覆物之厚度係依使用而定。

一般，此等厚度可為0.005至200微米。當塗覆物作為
 螢光塗覆物時，塗覆物或薄膜之厚度係50至200微米。當
 5 塗覆物作為電子保護層時，塗覆物厚度可為5至20微米。
 當塗覆物作為聚合物發光二極體時，形成之層的厚度係
 0.005至0.2微米。本發明聚合物形成良好之無小洞及缺失
 之薄膜。

薄膜係藉由塗覆自本發明另一實施例之聚合物組成物
 10 而輕易形成，其中，組成物包含聚合物及至少一有機溶劑。
 較佳溶劑係脂族烴、氯化烴、芳香族烴、酮、醚及其等之
 混合物。可被使用之另外溶劑包含1,2,4-三甲基苯、1,2,3,4-
 四甲基苯、苯基苯、茈、枯烯、對異丙基甲苯、環己基苯、
 二乙基苯、四氫化萘、十氫化萘、2,6-二甲基吡啶、2-氟-
 15 2-間-二甲苯、3-氟-鄰-二甲苯、2-氯苯并三氟化物、二甲
 基甲醯胺、2-氯-6-氟甲苯、2-氟苯甲醚、苯甲醚、2,3-二
 甲基哌嗪、4-氟苯甲醚、3-氟苯甲醚、3-三氟-甲基苯甲醚、
 2-甲基苯甲醚、苯乙醚、4-甲基苯甲醚、3-甲基苯甲醚、4-
 氟-3-甲基苯甲醚、2-氟苯并脞、4-氟鄰二甲氧苯、2,6-二
 20 甲基苯甲醚、3-氟苯并脞、2,5-二甲基苯甲醚、2,4-二甲基
 苯甲醚、苯并脞、3,5-二甲基苯甲醚、N,N-二甲基苯胺、
 苯甲酸乙酯、1-氟-3,5-二甲氧基苯、1-甲基萘、N-甲基吡
 咯烷酮、3-氟苯并三氟化物、苯并三氟化物、苯并三氟化
 物、戴噁辛(diosane)、三氟甲氧基苯、4-氟苯并三氟化物、

3-氟吡啶、甲苯、2-氟甲苯、2-氟苯并三氟化物、3-氟甲苯、4-異丙基聯苯、苯基醚、吡啶、4-氟甲苯、2,5-二氟甲苯、1-氯-2,4-二氟苯、2-氟吡啶、3-氯氟苯、3-氯氯苯、1-氯-2,5-二氟苯、4-氯氟苯、氯苯、鄰-二氯苯、2-氯氟苯、

5 對-二甲苯、間-二甲苯、鄰-二甲苯或鄰-、間-及對-異構物之混合物。較佳係此等溶劑具有相對較低之極性。高沸騰物及溶劑之混合物對於噴墨係更佳，但二甲苯及甲苯對於旋轉塗覆係最佳。較佳地，溶液含有1至5%之包含化學式I之重複單元及/或化學式I之重複單元及化學式II之重複單

10 元之聚合物。

薄膜可藉由此項技藝所知之手段製造，包含旋轉塗覆、噴灑塗覆、浸漬塗覆、軋式塗覆、膠版印刷、噴墨印刷、篩網印刷、打印塗覆刮刀塗覆。

於較佳實施例中，本發明係一種組成物，其包含於溶劑內之本發明之聚合物或聚合物摻合物。可被使用之溶劑包含甲苯、二甲苯、二甲苯之鄰、間及對-異構物之混合物、苯、二乙基苯、乙基苯或苯之衍生物或較高取代程度。

15 較佳地，溶液含有0.1至10重量%之組成物。對於薄膜塗覆物，較佳係組成物含有0.5至5.0重量%之組成物。組成物

20 可藉由所欲方法塗敷至適當基材，且溶劑被蒸發。殘餘溶劑藉由真空、加熱及/或藉由以惰性氣體(諸如，氮氣)掃除而移除。

除光致發光性外，本發明之聚合物另外證明強烈之電致發光性。因此，本發明之另一方面係有關於具有包含本

發明聚合物之薄膜之有機電致發光(EL)裝置。以本發明聚合物為主之電致發光裝置證明優於其間電致發光聚合物薄膜不含有包含三環胺之重複單元之裝置之改良效率。較佳地，當接受較佳係20伏特或更少(較佳係10伏特或更少，
5 且最佳係6伏特或更少)之應用電壓時，本發明之電致發光裝置發射光線。

有機電致發光裝置典型上係由被夾置於陽極與陰極間之有機薄膜所組成。當正偏壓被應用至此裝置時，電子洞係自陽極注射於有機薄膜內，且電子係自陰極注射於有機
10 薄膜內。電子洞及電子之結合可產生激子，其可藉由釋放質子而進行輻射衰變至基態。

實際上，陽極一般因為導電性及透明性之故而係錫及銦之混合氧化物。混合氧化物(ITO)被沈積於透明基材(諸如，玻璃或塑膠)上，如此，有機薄膜發射之光線可被觀
15 察到。有機薄膜可為數個個別層組成，每一層係對於個別功用而設計。因為電子洞自陽極注射，與陰極相鄰之層需具有運送電子之功能。於許多例子中，運送電子或電子洞之層亦可作為發光層。於某些例子，單一層可實施運送電子洞及電子及發光之結合功能。

20 金屬陰極可藉由熱蒸發或藉由噴濺沈積。陰極之厚度可為1 nm至10,00 nm。較佳之金屬係鈣、鎂、銦、鋁及鋇。鹼金屬或鹼土金屬之鹵化物(例如，LiF、NaF、CsF或RbF)之薄層(1-10 nm)可作為發光聚合物及陰極(鈣、鋇或鎂)間之緩衝層。此等金屬之合金亦可被使用。含1至5%鋰之鋁

合金及含至少80%鎂之鎂合金係較佳。

於較佳實施例，電致發光裝置包含至少一注射電子洞之聚合物薄膜(例如，PEDOT薄膜)及由本發明組成物組成之發光聚合物薄膜，其被配置於陽極材料及陰極材料間，
5 如此，於應用電壓下，當此裝置拉受前偏壓時，電子洞自陽極材料經由電子洞注射聚合物薄膜注射於發光聚合物內，且電子自陰極材料注射於發光聚合物內，造成自發光層發光。於另一較佳實施例，運送電子洞之聚合物層被配置以使最接近陽極之層具有最低之氧化勢，且相鄰層具有
10 逐漸增高之氧化勢。於此等方法中，每單位電壓具相對較高光輸出之電致發光裝置可被製得。

本發明之另一實施例係有關於包含一或更多之本發明聚合物之光電池，其中，聚合物係以單一層薄膜或以多層薄膜存在，其結合之厚度係10 nm至1000 nm之範圍，較佳
15 係25 nm至500 nm之範圍，最佳係50 nm至300 nm之範圍。當二或更多之聚合物被使用時，其可以個別層個別地層積，或自含有所欲聚合物之摻合物之溶液以一層而層積。

“光電池”係意指一類可將入射光能轉化成電能之光電裝置。光電池之例子係光電壓裝置、太陽能電池、光二極
20 體及光檢測器。光電池一般包含沈積於透明基材上之透明或半透明之第一電極。然後，聚合物薄膜於第一電極上形成，其因而藉由第二電極塗覆。經由基材及第一電極傳送之入射光線藉由聚合物薄膜轉化成激子，其可於適當情況下分解成電子及電子洞，因而產生電流。

本發明之另一實施例係有關於金屬-絕緣體-半導體場效電晶體，其包含一或更多之作為半導體性聚合物之本發明聚合物。場效電晶體包含五個元件。第一元件係絕緣體層。此絕緣體層係電絕緣體，具有第一側及第二側。第二元件係閘。此閘係電導體。此閘被置於相鄰於絕緣層之第一側。

第三元件係半導體層。此半導體層包含一聚合物，其包含鍵結至三環芳基胺(其係鍵結至芴或經取代之芴，而其係鍵結至共軛部份)之芴或經取代之芴之重複單元。半導體層具有第一側、第二側、第一端及第二端，半導體層之第二側係相鄰於絕緣層之第二側。聚合物被沈積於絕緣體上，其中，聚合物係以單一層薄膜或多層薄膜存在，其結合厚度係10 nm至1000 nm之範圍，較佳係25 nm至500 nm之範圍，最佳係50 nm至300 nm之範圍。

場效電晶體之第四元件係源極。此源極係電導體。此源極係與半導體層之第一端接觸。第五元件係漏極。漏極係電導體。漏極係與半導體層之第二端呈電接觸。施用至閘之負電壓之偏壓造成於半導體層內形成使源極與漏極接之電子洞傳導通道。施用至閘之正偏壓造成於半導體層內形成電子傳導通道。

對於電致發光裝置，包含半導體層之聚合物薄膜可藉由以溶劑為主之處理技術(諸如，旋轉塗覆、軋式塗覆、浸漬塗覆、噴灑塗覆及刮刀塗覆及噴墨印刷)形成。當二或更多之聚合物被使用時，其可以個別層個別地沈積或自含有所欲聚合物之摻合物之溶液以一層沈積。

- 二電極(源極及漏極)被附接至半導體性聚合物上，且第三電極(閘)係附接至絕緣體之相反表面上。若半導體性聚合物係運送電子洞(即，大部份載體係正電子洞)，則施用負DC電壓至閘電極誘發接近聚合物-絕緣體界面處之電子洞累積，產生電流可經其於源極及漏極間流動之傳導通道。電晶體係於”開”的狀態。使閘電極反向造成累積區域之電子洞耗盡及電流中斷。電晶體係呈”關”的狀態。

【實施方式】

實施例

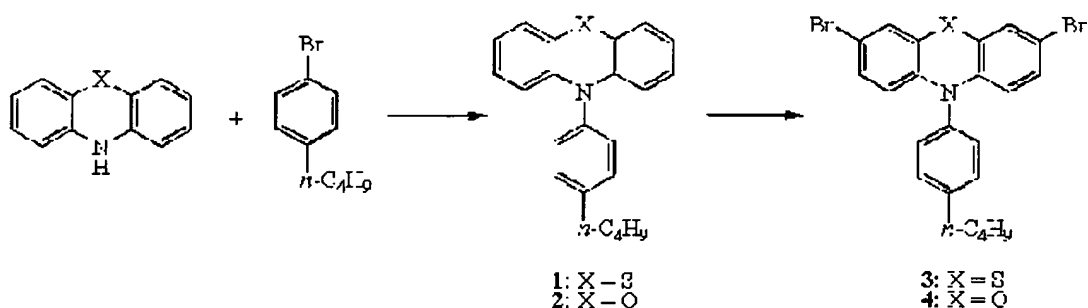
- 10 下列實施例被包含係僅供例示目的，而非限制申請專利範圍之範圍。

實施例1

二溴三環芳基胺之合成

流程圖1-N-(4-丁基苯基)吩噻嗪及吩噁嗪化合物之合成

15



a) $\text{Pd}(\text{OCOCH}_3)_2$ ，三-鄰-甲基磷， $\text{t-BuO}^-\text{Na}^+$ ，甲苯，迴流

b) N-溴琥珀醯亞胺， CH_2Cl_2 ， 0°C

N-(4-正丁基苯基)吩噻嗪(1: X=S)

裝設塔頂攪拌器、迴流冷凝器及氮氣管線之2公升的3
頸圓底燒瓶被注以0.948克(4.216毫莫耳)乙酸鈹及2.647克
(8.746毫莫耳)之三-鄰-甲基苯基膦及50毫升甲苯。混合物於
5 周圍溫度攪拌20分鐘至橙紅色溶液形成。此時，吩噻嗪
(19.93克，100毫莫耳)、1-溴-4-丁基苯(23.6克，110毫莫耳)
及第三丁氧鈉(10.71克，100毫莫耳)與1000毫升甲苯被添
加。反應物被置於油浴內並加熱迴流15小時。取得樣品作
HPLC，顯示所有起始材料皆消失。具8.6分鐘滯留時間之
10 主要波峰被見到。溶液被冷卻。15毫升之濃縮HCl被添加。
溶液另外攪拌1小時。然後，溶液通過中性氧化鋁管柱(750
克)。管柱以甲苯沖洗。溶劑使用旋轉式蒸發器移除，產
生黃色固體。固體自甲苯/MeOH再結晶。19.6克之白色固
體被獲得，具99%純度。產率係60.6%。MS: 331. ¹H NMR
15 (DMSO) δ 0.92 (t, 3H), 1.36 (m, 2H), 1.62 (m, 2H), 2.73 (t,
2H), 6.13 (d, 2H), 6.87(m, 4H), 7.05 (d, 2H), 7.30 (d, 2H),
7.47 (d, 2H)。

N-(4-正丁基苯基)吩噁嗪(2: X=O)

此化合物基本上係依據上述用以製造1之程序製造。
20 粗製產物自甲苯/MeOH再結晶，且8.1克之閃亮白色固體
被獲得，具~100%純度。產率係51.24%。

3,7-二溴-N-(4-丁基苯基)吩噻嗪(3:X=S)

裝設塔頂攪拌器、迴流冷凝器及氮氣管線之500毫升
的3頸圓底燒瓶被注以1(9.1克，27.5毫莫耳)及140毫升之二

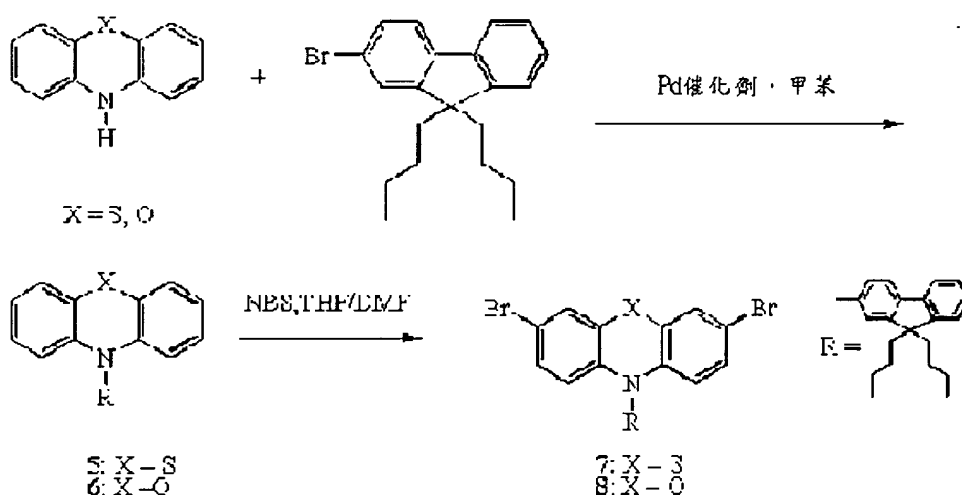
氯甲烷。溶液被保持於冰浴內。於此攪拌混合物，於20毫升二甲基甲醯胺(“DMF”)內之N-溴琥珀醯亞胺(10.26克，57.0毫莫耳)之溶液經由注射器於10分鐘期間滴入。反應混合物被引至室溫並攪拌2小時。樣品被取得用於HPLC，顯示所有起始材料(8.6分鐘)皆消失，且具10.3分鐘滯留時間之主波峰被顯示。反應混合物以2N HCl 200毫升清洗三次，然後以200毫升之水清洗兩次，至水層變成中性。有機部份以 Na_2SO_4 乾燥。 Na_2SO_4 被過濾掉，然後，溶液通過中性氧化鋁管柱。管柱以甲苯沖洗。溶劑使用旋轉式蒸發器移除，產生淡黃色固體，具96.7%之純度。於自己烷三次再結晶後，5.6克(41.2%)之最後產物被獲得，具99.5%純度。MS: 487. ^1H NMR (DMSO): δ 0.95 (t, 3H), 1.36 (m, 2H), 1.62 (m, 2H), 2.75 (t, 2H), 5.97 (d, 2H), 7.08 (dd, 2H), 7.26 (m 4H), 7.48 (d, 2H)。

15 3,7-二溴-N-(4-正丁基苯基)吩噻嗪(4:X=O)

此化合物基本上係依據3之製造程序製造。粗製產物自甲苯/甲醇再結晶，且5.1克之具99.8%純度之白色閃亮固體被獲得。產率係85%。

實施例2

20 流程圖2-具芴單元作為重複單元之吩噻嗪及吩噻嗪之合成



N-(9,9-二-正丁基芴)吩噻嗪(5:X=S)

乙酸鈣(180毫克，0.81毫莫耳)、三-鄰-甲苯基膦(530
 毫克，1.74毫莫耳)及甲苯(12毫升)之混合物於周圍溫度攪
 5 拌30分鐘，至均質異色溶液形成為止。反應混合物被覆蓋
 於氮氣下。吩噻嗪(3.99克，20毫莫耳)、2-溴-9,9-二丁基
 芴(7.85克，22毫莫耳)、第三丁氧化鈉(2.88克，30毫莫耳)
 及更多之甲苯(175毫升)被添加至此混合物。反應容器被置
 於油浴內，且加熱迴流隔夜。HPLC顯示反應未完全。額
 10 外之800毫克的2-溴-9,9-二丁基芴被添加至反應燒瓶。混
 合物被迴流另外6小時。然後，混合物被冷卻至周圍溫度，
 以氫氯酸(10毫升)處理，通過中性氧化鋁(Brockman
 Activity I)管柱，且以甲苯洗提。溶液於旋轉式蒸發器且
 於減壓下移除。粗製產物自甲苯/乙醇再結晶。最後，4.75
 15 克(50%)產物被獲得。HPLC分析顯示產物係98%純度。
 ^1H NMR與結構一致。 ^1H NMR (THF) δ 8.02 (d, 1H), 7.82 (m,
 1H), 7.5-7.3 (m, 5H), 6.98 (m, 2H), 6.79 (m, 4H), 6.25 (m,

2H), 2.07 (m, 4H), 1.12 (m, 4H), 0.69 (m, 10H)。

N-(9,9-二-正丁基芴)吩噁嗪(6:X=O)

化合物基本上係依據用以合成5之程序而製造。吩噁嗪被使用以替代吩噻嗪。14.9克(64%)之產物6被獲得。

- 5 HPLC分析指示產物係98%純度。NMR係與結構一致。¹H NMR (THF) δ 8.00 (d, 1H), 7.82 (m, 1H), 7.5-7.3 (m, 5H), 6.62 (m, 6H), 6.00 (m, 2H), 2.07 (m, 4H), 1.10 (m, 4H), 0.69 (m, 10H)。

3,7-二溴-N-(9,9-二-正丁基芴)吩噻嗪(7:X=S)

- 10 4.28克(9毫莫耳)之5、40毫升之DMF及40毫升之四氫呋喃(“THF”)被注至裝設攪拌棒之500毫升燒瓶。混合物以氮氣覆蓋。於此混合物，於10毫升DMF內之3.20克(18毫莫耳)NBS於0°C時緩慢添加。混合物被加溫至室溫，並攪拌6小時。200毫升之H₂O/EtOH(1:1)被添加至反應混合物。白色固體被沈澱。形成之混合物被過濾。固體以熱異丙醇及CH₃CN清洗。粗製產物自CH₂Cl₂/CH₃CN再結晶兩次。2克(35%)產物被獲得，呈淡黃色固體。HPLC分析指示產物係99%純度。¹H NMR及質譜與結構一致。¹H NMR (THF) δ 8.02 (d, 1H), 7.84 (m, 1H), 7.5-7.3 (m, 6H), 7.18 (m, 2H), 6.74 (m, 15 2H), 6.10 (m, 2H), 2.07 (m, 4H), 1.12 (m, 4H), 0.69 (m, 20 10H)。

3,7-二溴-N-(9,9-二-正丁基芴)吩噁嗪(8:X=O)

此化合物基本上依據對於7所述之程序製造。吩噁嗪被使用以替代吩噻嗪。12.2克(66%)之產物被獲得。HPLC

分析指示產物係99%純度。NMR及質譜係與結構一致。¹H NMR (THF) δ 8.02 (d, 1H), 7.83 (m, 1H), 7.5-7.3 (m, 6H), 6.88 (m, 1H), 6.75 (m, 2H), 5.90 (d, 2H), 2.06 (m, 4H), 1.12 (m, 4H), 0.69 (m, 10H)。

5 實施例3

發射藍光之聚合物1之製造

2,7-雙(1,3,2-二噁硼烷-2-基)-9,9-二己基芴(3.554克, 7.4857毫莫耳)、2,7-二溴-9,9-二己基芴(3.074克, 6.2381毫莫耳)、3,7-二溴-N-(4-正丁基苯基)吩噻嗪(0.193克, 0.3669毫莫耳)、2,7-二溴-9,9-二聯苯基芴(0.231克, 0.3669毫莫耳)及N,N'-雙(4-溴苯基)-N,N'-雙(4-正丁基苯基)苯二胺(0.253克, 0.3669毫莫耳)、Aliquat 336®相轉化試劑(1.21克)、四(三苯基膦)鈀(10.9毫克)及50毫升甲苯被添加至裝設攪拌軸、玻璃制動器及迴流冷凝器之250毫升三頸圓底燒瓶。固體被溶於甲苯, 然後, 15.5毫升之2M Na₂CO₃溶液被添加。混合物之總體積係65.5毫升。整個系統經由迴流冷凝器連接至氮氣管線, 如此, 動態氮氣層於整個反應期間係於溶液上。所有固體於4小時5分鐘進入溶液內。聚合反應於100°C時費時5小時25分鐘。於聚合反應後, 反應係藉由添加0.202克苯基硼酸及其後添加20毫升甲苯而封端。於100°C整夜攪拌後, 反應容器冷卻至84°C, 且3克之二乙基二硫基氨基甲酸鈉鹽三水合物被直接添加至聚合物溶液, 其後添加30毫升之水。反應被攪拌5小時, 然後, 自油浴取出並冷卻。聚合物溶液被轉移至2公升之分離漏

斗，並靜置15分鐘。於水層與聚合物溶液分離後，聚合物溶液以2%之乙酸(100毫升)清洗兩次，且以水(100毫升)清洗兩次。然後，聚合物溶液通過矽澡土、矽石凝膠、鹼性氧化鋁及矽澡土之管柱。然後，管柱以溫甲苯(2X 聚合物溶液體積)洗提。被隔離之聚合物被置於55°C之真空爐乾燥隔夜。粗製之聚合物被再次溶於甲苯(3% 重量/體積之溶液)且再次自過量甲醇沈澱。聚合物藉由過濾收集，且於55°C之真空爐乾燥隔夜。收集之總聚合物係：3.95克； $\eta_{inh} = 2.07$ dL/g (THF, 25°C, 0.5 g/dL); Mw: 234,723; PDI (分散度指數): 3.182。

發射藍光之聚合物2之製造

9,9-二己基芴-2,7-硼酸乙二醇酯(~99.9%，3.518克，7.408毫莫耳)、2,7-二溴-9,9-二己基芴(~99.9%，3.043克，6.174毫莫耳)、N,N'-雙(4-正丁基苯)-N,N'-雙(4-溴苯基)-1,4-苯二胺(~98.8%，0.251克，0.363毫莫耳)、3,7-二溴-N-(9,9-二-正丁基芴)吩噻嗪(~99%，0.233克，0.363毫莫耳)、2,7-二溴-9,9-二聯苯基芴(~100%，0.228克，0.363毫莫耳)、甲苯(50毫升)、Aliquat 336相轉移劑(1.07克，2.600毫莫耳)、四(三苯基磷)鈀(0)(7.6毫克，0.007毫莫耳)及2M水性碳酸鈉溶液(15毫升)被置於裝設塔頂攪拌器及冷凝器之250毫升頸燒瓶。此系統以氮氣換氣。混合物被溫和迴流隔夜。黏稠混合物於聚合反應終結時看到。為終結聚合反應，0.2克之苯硼酸(溶於2毫升之THF)及50毫升之甲苯被添加，且反應持續另外8小時。冷卻後，混合物以甲苯稀釋，且轉

移至分離漏斗。水相被移除，且有機相以水清洗。然後，
 甲苯層被轉移至500毫升之三頸燒瓶，且二乙基二硫基氮
 基甲酸鈉三水合物水溶液(DDC，於30克水中之3克)被添
 加。混合物於~88°C攪拌隔夜。水性層被移除。有機相以2%
 5 AcOH及水清洗，然後，通過矽藻土、矽石凝膠及鹼性氧
 化鋁管柱，且以甲苯洗提。洗提液以旋轉式蒸發器濃縮。
 聚合物先自甲醇/水沈澱，且於45°C之真空下乾燥。粗製
 聚合物被再次溶於甲苯，並加熱，然後自甲醇沈澱。聚合
 物被過濾且以甲醇清洗。於45°C之真空下乾燥隔液後，3.8
 10 克(76%)之聚合物被獲得： $\eta_{inh} = 2.93 \text{ dL/g}$ (THF, 25°C, 0.5
 g/dL)。

發射藍光之聚合物3之製造

9,9-二辛基芴-2,7-硼酸乙二醇酯(3.089克，5.8186毫莫
 耳)、3,7-二溴-N-(4-正丁基苯基)吩噁嗪(0.545克，4.6088
 15 毫莫耳)、2,7-二溴-9,9-二(4-己基氧苯基)芴(3.134克，4.6088
 毫莫耳)及Aliquot 336(1.14克，2.0619毫莫耳)及35毫升之
 甲苯被添加至裝設攪拌軸、玻璃制動器及迴流冷凝器之250
 毫升三頸圓底燒瓶。固體被溶於甲苯，且14毫升之2M
 Na₂CO₃溶液被添加。然後，四(三苯基膦)鈀(6.9毫克，0.0056
 20 毫莫耳)被添加，且以15毫升甲苯沖洗。其次，整個系統
 經由迴流冷凝器連接至氮氣管線，如此，動態氮氣層於整
 個反應期間係於溶液上。反應藉由攪拌開始。由於彎曲桿，
 攪拌不是平順，且固體濺灑於整個燒瓶。攪拌桿被替換。
 一些固體被下推且於110°C以640 RPM攪拌。4小時50分鐘

後，一些固體被迴流至溶液。抹刀被用以使更多固體下推。

35毫克之9,9-二辛基芴-2,7-硼酸乙二醇酯及2毫克之四(三
苯基磷)鈀及10毫升甲苯被添加。混合物於110°C以700 RPM
攪拌。30分鐘後，反應出現凝膠。聚合反應藉由添加0.52
5 克之硼苯且其後添加25毫升甲苯及40毫升THF而封端。顏
色由棕色變藍色。反應於110°C以340 RPM攪拌隔夜。次
日早晨，反應藉由GPC取樣。Mw係560,000。反應以0.58
克苯基硼酸及其後以20毫升四氫呋喃封端。然後，反應以
300 RPM攪拌。於105°C攪拌14小時後，反應容器冷卻至84
10 °C，且5克之二乙基二硫基氨基甲酸鈉鹽三水合物被直接
添加至聚合物。40毫升之水被添加。反應被攪拌隔夜。於
100毫升甲苯被添加後，反應油浴取出並冷卻(整個有機體
積係200毫升)。然後，聚合物溶液被轉移至2公升分離漏
斗，並攪拌15分鐘。水層與聚合物溶液分離後，聚合物溶
15 液以2%乙酸(4 X 250毫升)、水(4 x 250毫升)清洗，然後，
沈澱於2.5公升之甲醇內。纖維狀之聚合物被過濾出並乾
燥隔夜。聚合物被溶於150毫升之甲苯，然後，通過鹼性
氧化鋁(3英吋)-矽石凝膠(3英吋)管柱(管柱於使用前以1公
升甲苯沖洗)。管柱以1.5公升甲苯沖洗。聚合物沈澱物被
20 收集，且於60°C旋轉式蒸發器上乾燥1小時。然後，再次
溶於150毫升甲苯內，且第三次沈澱於2.5公升之甲醇。纖
維狀之聚合物被55°C之爐內乾燥隔夜。收集之總聚合物：
4.3克； $\eta_{inh} = 2.52$ dL/g (THF, 25°C, 0.5g/dL); Mw: 669,000 ;
PDI (聚分散度指數): 3.40。

發射藍光之聚合物4之製造

裝設塔頂攪拌器及迴流冷凝器(其連接至氮氣管線)之500毫升三頸圓底燒瓶被注以2,7-雙(1,3,2-二噁硼烷-2-基)-9,9-二己基芴(6.037克, 12.73毫莫耳, 2莫耳%過量)、2,7-二溴-9,9-二己基芴(4.914克, 9.98毫莫耳)、POZ(0.591克, 1.25毫莫耳)、1,4-二溴-2,5-二氟苯(0.339克, 1.25毫莫耳)、Aliquat 336相轉移劑(1.5克)及甲苯(125毫升)。混合物被攪拌至均質溶液被觀察到為止。於此溶液添加水性碳酸鈉(2M, 30毫升), 且此系統被攪拌並以氮氣換氣10分鐘。四(三苯基膦)鈰(14.7毫克, 0.1莫耳%)被添加, 且反應被攪拌並於95°C油浴內加熱6小時, 形成非常黏稠之黃色混合物。混合物以100毫升甲苯稀釋, 且溶於15毫升THF內之1.0克之苯基硼酸被添加, 且混合物被攪拌隔夜。混合物以250毫升甲苯稀釋, 轉移至1公升之燒瓶, 且於80°C與二乙基二硫基氨基甲酸鈉鹽三水合物(15克/300毫升)之水性溶液攪拌24小時。水層被分離, 且甲苯層以熱的稀乙酸(2%, 3 x 300毫升)及溫水(1 x 300毫升)清洗。聚合物自甲醇(3.0公升)沈澱, 藉由過濾收集, 且以甲醇清洗。產物被轉移至2公升圓底燒瓶, 且剩餘甲醇於旋轉式蒸發器藉由真空移除。固體被溶於800毫升甲苯, 且通過以矽石凝膠(4 x 8公分)、鹼性氧化鋁(1 x 8公分)緊密填充且頂部置以濾紙之管柱。含聚合物之餾份物被收集, 且體積被降至~400毫升。聚合物自甲醇沈澱, 且以甲醇清洗。溶解、沈澱處理被施行多於一次, 且聚合物於真空爐乾燥隔夜, 產生6.3克(79%)之

淡黃色纖維狀材料。 $\eta_{inh} = 2.15 \text{ dL/g}$ (THF, 25°C, 0.5 g/dL),
Mw 250,900, Mn 92,800, PDI (聚分散度指數): 2.7; Tg =
117.64°C。

發射黃光之聚合物5之製造

- 5 裝設塔頂攪拌器及迴流冷凝器(連接至氮氣管線)之250
毫升三頸圓底燒瓶被注以2,7-雙(1,3,2-二噁硼烷-2-基)-9,9-
二辛基芴(99.7%, 7.26毫莫耳, 3.864克)、4,7-二溴-2,1,3-
苯并噻二唑(99.8%, 5.69毫莫耳, 1.678克)、3,7-二溴-N-(4-
正丁基苯基)吩噻嗪(99.0%, 1.42毫莫耳, 0.704克)、水性
10 碳酸鈉(2M, 15毫升)、Aliquat 336相轉移試劑(1克,
Aldrich)、四(三苯基膦)鉀催化劑(7.7毫克, 0.10毫莫耳%, Strem)
及甲苯(40毫升, Fisher HPLC等級)。反應被攪拌, 並於105
°C之油浴內加熱迴流15小時。10毫升甲苯被添加, 且反應
另外加熱1小時。橙色黏稠溶液被觀察到。此時, 苯基硼
15 酸(0.6克, Aldrich)、甲苯(10毫升)及THF(10毫升)被添加,
且於93°C之攪拌持續另外8小時。冷卻至60°C後, 有機層
被分離, 且以水(2 x 100毫升)清洗。然後, 溶液於82°C時
與二乙基二硫基氨基甲酸鈉鹽三水合物之水性溶液(5%, 60
毫升)攪拌18小時。冷卻後, 水相被分離, 且有機溶液以2%
20 乙酸(3 x 200毫升)及水(2 x 200毫升)清洗。有機層通過緊
密填充之矽藻土(1")-氧化鋁, 鹼性(1")-矽石凝膠(3")-矽藻
土(1")之管柱, 其係以甲苯洗提。(此管柱於使用前已以1
公升之甲苯洗提)。含聚合物之餾份物被收集, 且溶液體
積藉由旋轉式蒸發濃縮至~100毫升。聚合物自甲醇/水(2公

升/100毫升)沈澱，藉由過濾收集，並於55°C 真空爐內乾燥4小時。聚合物被再次溶於甲苯(150毫升)且自甲醇(2公升)沈澱。產物被收集，以甲醇清洗，且於55°C 真空爐內乾燥隔夜，產生橙黃色纖維狀材料。3.2克(80%)之聚合物被獲得： $\eta_{inh} = 1.31 \text{ dL/g}$ (THF, 25°C, 0.5g/dL); Mw: 143,000; PDI (聚分散度指數): 2; DSC 測量顯示129°C之Tg。

發射紅光之聚合物6之製造

裝設塔頂攪拌器及迴流冷凝器(連接至氮氣管線)之250毫升三頸圓底燒瓶被注以2,7-雙(1,3,2-二噁硼烷-2-基)-9,9-二辛基芴(99.7%，6.59毫莫耳，3.506克)、4,7-二溴-2,1,3-苯并噻二唑(99.8%，3.83毫莫耳，1.128克)、3,7-二溴-N-(4-正丁基苯基)吩噻嗪(99.0%，0.479毫莫耳，0.236克)、2,7-二溴-9,9-二辛基芴(100%，1.915毫莫耳，1.049克)、4,7-雙(2-溴-5-硫基苯基)苯并噻二唑(99.4%，0.2394毫莫耳，0.111克)、水性碳酸鈉(2M，14毫升)、Aliquat 336相轉移試劑(Henkel之商標，0.95克，Aldrich)、四(三苯基膦)鈀催化劑(7.4毫克，0.10毫莫耳%，Strem)及甲苯(40毫升，Fisher HPLC等級)。反應被攪拌，並於102°C之油浴內加熱迴流15小時。20毫升甲苯被添加，且反應另外加熱1小時45分鐘。紅橙色黏稠溶液被觀察到。此時，苯基硼酸(0.68克，Aldrich)及THF(20毫升)被添加，且於93°C之攪拌持續另外8小時。冷卻至60°C後，有機層被分離，且以水(2 x 100毫升)清洗。然後，溶液於81°C時與二乙基二硫基氨基甲酸鈉鹽三水合物之水性溶液(5%，60毫升)攪拌18小時。冷卻後，水相被

分離，且有機溶液以2%乙酸(3 x 200毫升)及水(2 x 200毫升)清洗。有機層通過緊密填充之矽藻土(1")-氧化鋁，鹼性(1")-矽石凝膠(3")-矽藻土(1")之管柱，其係以甲苯洗提。(此管柱於使用前已以1公升之甲苯洗提)。含聚合物之餾份
5 物被收集，且溶液體積藉由旋轉式蒸發濃縮至約150毫升。聚合物自甲醇/水(2公升/100毫升)沈澱，藉由過濾收集，並於55°C 真空爐內乾燥4小時。聚合物被再次溶於甲苯(150毫升)且自甲醇(2公升)沈澱。產物被收集，以甲醇清洗，且於55°C 真空爐內乾燥隔夜，產生橙紅色纖維狀材料。3.31
10 克(83%)之聚合物被獲得： $\eta_{inh} = 2.35 \text{ dL/g}$ (THF, 25°C, 0.5g/dL); Mw: 333,000; PDI (聚分散度指數): 2.58; DSC 測量顯示106°C之Tg。

發射綠光之聚合物7之製造

裝設塔頂攪拌器及迴流冷凝器(連接至氮氣管線)之500
15 毫升三頸圓底燒瓶被注以2,7-雙(1,3,2-二噁硼烷-2-基)-9,9-二辛基芴(1.84克，3.44毫莫耳)、4,7-二溴-2,1,3-苯并噻二唑(1.01克，3.44毫莫耳)、水性碳酸鈉(2M，5.0毫升)、去離子水(3.0毫升)、Aliquat 336®相轉移試劑(0.3克)、四(三苯基磷)鈹(3.0毫克)及甲苯(40毫升)。反應被攪拌，並於95
20 °C之油浴內加熱16小時。紅橙色溶液被觀察到。反應被注以2,7-雙(1,3,2-二噁硼烷-2-基)-9,9-二己基芴(7.43克，15.7毫莫耳)、2,7-二溴-9,9-二己基芴(5.78克，11.73毫莫耳)及N-(4-丁基苯基)-3,7-二溴吩噻嗪(1.78克，3.63毫莫耳)、水性碳酸鈉(2M，31毫升)、Aliquat 336相轉移試劑(2.5克)及

四(三苯基膦)鈀(14毫克)及甲苯(100毫升)。反應被操作8小時，且非常黏稠之材料被觀察到。溴苯(0.32克)及甲苯(50毫升)被添加。持續攪拌4小時。然後，苯基硼酸(1.22克)被添加，且攪拌另外持續14小時。冷卻後，混合物以甲苯

5 (200毫升)稀釋，且轉移至2公升三頸圓底燒瓶內。水層被分離，且有機層被轉移至3頸圓底燒瓶。然後，溶液於80℃時與二乙基二硫基氨基甲酸鈉鹽三水合物之水性溶液(5%，250毫升)攪拌8小時。冷卻後，水相被分離，且有機溶液以水(3 x 300毫升)清洗，然後以1%之AcOH(3 x 300毫

10 升)清洗。水殘質藉由旋轉式蒸發共沸。溶液體積被調整至350毫升，且聚合物自甲醇(3公升)沈澱，並藉由過濾收集。粗製產物被溶於甲苯(500毫升)並溫和加熱。然後，溶液通過以甲苯洗提之矽凝膠管柱。含聚合物之餾份物被收集，溶液體積被濃縮至350毫升。聚合物自甲醇(3公升)沈

15 澱，且藉由過濾收集。聚合物被再次溶於甲苯(300毫升)且自甲醇(3公升)再次沈澱。產物以甲醇清洗，且於60℃真空爐內乾燥隔夜，產生黃色纖維狀材料，11.88克(99%)。特性黏度 $\eta_{inh} = 3.52 \text{ dL/g}$ (THF, 25°C, 0.5g/dL), $T_g = 120.30^\circ\text{C}$ 。

20 發射白光之聚合物8之製造

於裝設迴流冷凝器及塔頂攪拌器之1公升3頸圓底燒瓶添加：9,9-二辛基芴-2,7-硼酸乙二醇酯(13.627克，25.692毫莫耳)、2,7-二溴-9,9-二辛基芴(12.403克，22.615毫莫耳)、3,7-二溴-N-(4-正丁基苯基)-吩噻嗪(0.595克，1.256毫莫

耳)、4,7-二溴-2,1,3-苯并噻二唑(8.2毫克, 0.028毫莫耳)、
 4,7-雙(5-溴-2-噻吩基)-2,1,3-苯并噻二唑(1.2毫克, 0.003毫
 莫耳)、N,N'-二(4-溴苯基)-N,N'-雙-(9,9-二丁基)芴-1,4-苯
 二胺(1.220克, 1.256毫莫耳)及雙(4-溴苯基)-4-甲基苯基胺
 5 (1.1毫克, 0.003毫莫耳)。於甲苯(10.8毫升)內之0.74M之
 Aliquat 336相轉移試劑溶液被添加, 其後添加190毫升甲
 苯。添加Pd(PPh₃)₄催化劑後, 混合物於油浴(105°C)攪拌15
 分鐘, 至所有單體溶解為止。碳酸鈉之水性溶液(2.0M, 48
 毫升)被添加, 且反應於油浴(105°C)攪拌16.5小時。然後,
 10 添加苯基硼酸(1.0克), 且反應攪拌7小時。水層被移除,
 且有機層以水(100毫升)清洗。有機層被置回反應燒瓶, 且
 5.0克之二乙基二硫基氨基甲酸鈉及50毫升水被添加。反
 應於油浴(85°C)攪拌16小時。水層被移除, 且有機層以水(3
 x 100毫升)清洗, 然後, 通過矽石凝膠及鹼性氧化鋁之管
 15 柱。然後, 甲苯/聚合物溶液被沈澱於甲醇(兩次), 且聚合
 物於60°C真空下乾燥。產量=10.37克(56.1%)。M_w=167,000;
 M_w/M_n=2.4。

發射白光之聚合物6之製造

於裝設迴流冷凝器及塔頂攪拌器之1公升3頸圓底燒
 20 瓶, 下列單體被添加: 9,9-二辛基芴-2,7-硼酸乙二醇酯(3.541
 克, 6.677毫莫耳)、2,7-二溴-9,9-二辛基芴(2.7786克, 5.066
 毫莫耳)、3,7-二溴-N-(4-正丁基苯基)-吩噻嗪(0.6969克,
 1.473毫莫耳)、4,7-雙(5-溴-2-噻吩基)-2,1,3-苯并噻二唑(3.0
 毫克, 0.007毫莫耳)。於甲苯(2.9毫升)內之0.74M之Aliquat

336®相轉移試劑溶液被添加，其後添加100毫升甲苯。添加Pd(PPh₃)₄催化劑(7.6毫克)後，混合物於油浴(105°C)攪拌15分鐘，至所有單體溶解為止。碳酸鈉之水性溶液(2.0M，13毫升)被添加，且反應於油浴(105°C)攪拌22小時。然後，

5 添加苯基硼酸(0.5克)，且反應攪拌7小時。水層被移除，且有機層以水(100毫升)清洗。有機層被置回反應燒瓶，且2.0克之二乙基二硫基氨基甲酸鹽及50毫升水被添加。反應於油浴(85°C)攪拌15小時。水層被移除，且有機層以水(3 x 100毫升)清洗，然後，通過矽石凝膠及鹼性氧化鋁之管

10 柱。然後，甲苯/聚合物溶液被沈澱於甲醇(兩次)，且聚合物於60°C真空下乾燥。產量=3.01克(60.2%)。M_w=80,445；M_w/M_n=2.4。

發射藍光之聚合物10之製造

於裝設塔頂攪拌器及冷凝器之250毫升3頸燒瓶，置入

15 9,9-二辛基芴-2,7-硼酸乙二醇酯(99.9%，3.105克，5.850毫莫耳)、2,7-二溴-9,9-二(4'-乙氧基乙氧基苯基)芴(99.6%，3.415克，5.213毫莫耳)、3,7-二溴-N-(4-正丁基苯基)吩噁嗪(99.9%，0.274克，0.5792毫莫耳)、甲苯(50毫升)、Aliquat 336相轉移試劑(0.86克)、反式-二氯雙(三苯基膦)-鈀(II)(3.8

20 克)，及2M水性碳酸鈉溶液(12毫升)。此系統以氮氣換氣。混合物被溫和迴流(105°C)~2.5小時，至黏稠混合物被觀察到為止。為終結聚合反應，於THF內之0.2克苯基硼酸及10毫升甲苯被添加。混合物被迴流16小時。二乙基二硫基氨基甲酸鈉三水合物之水性溶液(DDC，3.5克，於35毫升水

內)被添加。混合物於 $\sim 84^{\circ}\text{C}$ 之氮氣下攪拌5小時。混合物被轉移至分離漏斗，且水層被移除。有機相以2%乙酸(水性)清洗兩次，且以溫蒸餾水清洗三次，通過矽藻土($\sim 1''$)、矽石凝膠($\sim 3''$)及鹼性氧化鋁($\sim 1''$)之管柱，且以甲苯洗提。

- 5 經稀釋之聚合物溶液於旋轉式蒸餾器上濃縮成 ~ 2 重量%之溶液。聚合物自甲醇/水沈澱，且於 55°C 真空下乾燥。粗製聚合物藉由加熱再次溶於甲苯(CMOS等級)，且自甲醇(CMOS等級)第二次沈澱。聚合物被過濾，以甲醇(CMOS等級)清洗，且於 55°C 之真空爐乾燥隔夜。3.5克(70%)之聚
- 10 合物被獲得： $M_w=281,000$ ；PDI(聚分散度指數)=2.2。

電致發光裝置之製造及性能

- 電致發光裝置係藉由下列程序製造：以ITO(銦錫氧化物)塗覆之玻璃基材被清理，以聚乙烯二氧噻吩(PEDOT)及適當之發光聚合物之二甲苯溶液塗覆。乾燥後，陰極金屬
- 15 (鈣)被蒸氣沈積於發光聚合物薄膜上。

- 1000 Cd/m^2 亮度時之裝置操作參數係與光效率測量值(Cd/A ，依據方程式 $L/(10J)$ 獲得，其中， L 係 $1000 \text{ Cd}/\text{m}^2$)一起表列於第1表。偏電壓(V)係達成 $1000 \text{ Cd}/\text{m}^2$ 亮度時之電壓；相似地，電流密度(J)係於 $1000 \text{ Cd}/\text{m}^2$ 時之此裝置單位
- 20 面積之電流，其係以 mA/cm^2 計。最大亮度(Cd/m^2)、效率及CIE(1931)顏色座標係呈現於第2表。

第3、4、5及6表係含有本發明聚合物之裝置與含有具非三環胺之三芳基胺重複單元之相似聚合物之裝置之電流密度比較。第3、4、5及6表中呈現之數據證明相較於包含

三芳基胺但不含有三環芳基胺之聚合物，於重複單元中包含三環芳基胺之聚合物係更具導性及改良之裝置效率。

形式上，第3、4、5及6表中所述之聚合物顯示鍵結至另一共軛部份之芴單元。此形式需意指以芴為主之部份係存在於以重複單元之一部份而顯示之任何共軛部份之二側上。

第1表：於1000 Cd/m²亮度之電致發光性能數據 (ITO/PEDOT/發光聚合物/Ca/Al)

聚合物實施例	電壓 (V)	電流密度J (mA/cm ²)	發光效率 (Cd/A)
聚合物1 (藍)	9.67	33.80	2.98
聚合物2 (藍)	9.50	32.65	3.01
聚合物3 (藍)	7.07	67.04	1.53
聚合物4 (藍)	8.22	93.50	1.09
聚合物5 (黃)	7.97	218.1	0.46
聚合物6 (紅)	8.75	199.9	0.50
聚合物7 (綠)	4.51	38.61	2.59
聚合物8 (白)	8.15	23.78	4.21
聚合物9 (白)	9.8	176	0.56
聚合物10 (藍)	7.27	20.72	4.83

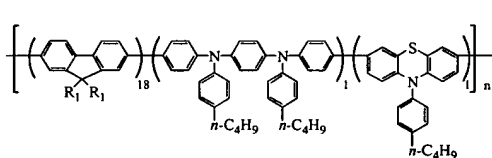
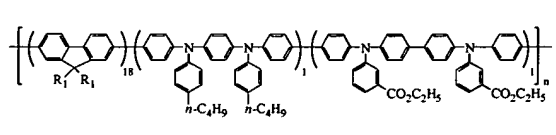
*使用Ba/Al作為陰極之裝置數據

第2表

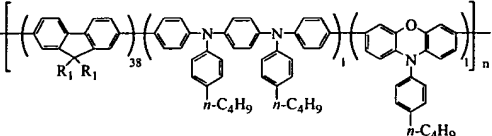
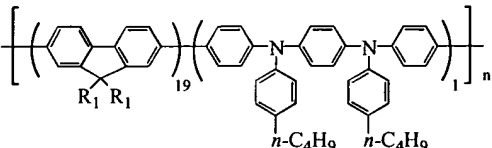
聚合物	最大亮度 (Cd/m ²)	效率 (200 Cd/m ² 時 之Cd/A)	顏色座標 CIE(1931) (X,Y)
聚合物1	9,179	3.11	0.18, 0.34
聚合物2	9,952	3.00	0.17, 0.31
聚合物3	8,909	0.96	0.15, 0.21
聚合物4	5,916	0.68	0.15, 0.18
聚合物5	1,445	0.47	0.54, 0.46
聚合物6	1,580	0.68	0.67, 0.33
聚合物7	12,957	2.19	0.42, 0.56
聚合物8	15,600	3.9	0.26, 0.36
聚合物9	2,400	0.38	0.31, 0.38
聚合物10*	4,143, 於 102mA/cm ²	5.28	0.15, 0.24

*使用Ba/Al作為陰極之裝置數據

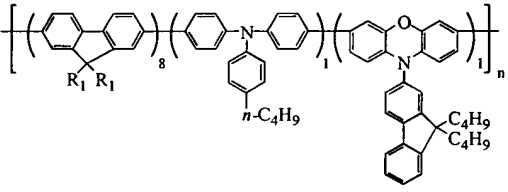
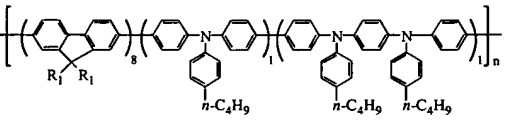
第3表：

聚合物	電流密度 8V時之ma/cm ²	電流密度 10V時之 ma/cm ²
 R1=己基或聯苯基	29.8	104.1
 R1=己基或聯苯基	8.0	44.3

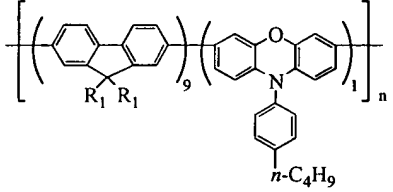
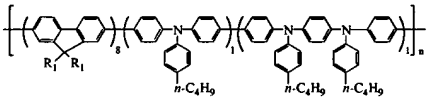
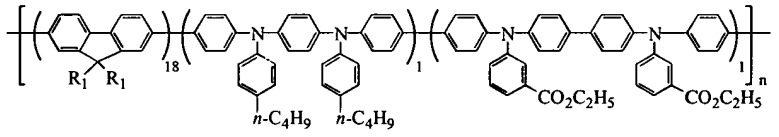
第4表：

聚合物	電流密度 8V時之 ma/cm^2	電流密度 10V時之 ma/cm^2
 R1=辛基	27.6	91.0
 R1=辛基	2.3	11.8

第5表：

聚合物	電流密度 8V時之 ma/cm^2	電流密度 10V時之 ma/cm^2
 R1=辛基或苯基	68.7	194.9
 R1=辛基或苯基	47.0	126.0

第6表：

聚合物	電流密度 8V時之 ma/cm ²	電流密度 10V時之 ma/cm ²
 R1=辛基	194.9	332.0
 R1=辛基或苯基	46.0	131.7
 R1=己基或聯苯基	8.0	44.3

【圖式簡單說明】

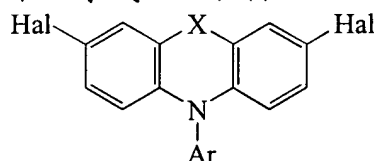
(無)

5 【圖式之主要元件代表符號表】

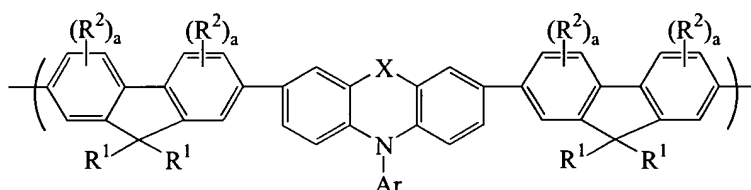
(無)

伍、中文發明摘要：

本發明係有關於一種如下化學式之化合物：



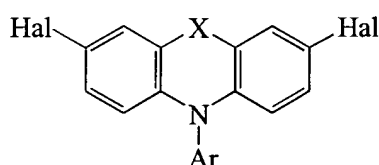
其中，X係O, S, SO₂, C(R³)₂, N-R³, 或Si(R³)₂，其中，R³係經取代或未經取代之C₆至C₄₀芳基，C₆至C₂₄芳烷基，或C₁至C₂₄烷基；且Ar係經取代或未經取代之C₆至C₄₀芳基或雜芳基；且Hal係Br, Cl, 或I。此化合物係作為含有如下化學式之重複單元之半導體聚合物之先質：



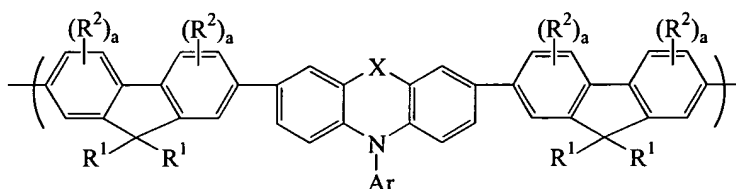
此聚合物係作為電致發光裝置及場效電晶體之中間層。相較於具有其它運送電荷基(諸如，非環狀三芳基胺)之聚芴，於以芴為主之光電聚合物之主鏈內包含三環芳基胺提供於低電壓時之改良導性與較高之裝置效率。

陸、英文發明摘要：

The present invention relates to a compound of the formula:



wherein X is O, S, SO₂, C(R³)₂, N-R³, or Si(R³)₂ wherein R³ is substituted or unsubstituted C₆ to C₄₀ aryl, C₆ to C₂₄ aralkyl, or C₁ to C₂₄ alkyl; and Ar is substituted or unsubstituted C₆ to C₄₀ aryl or heteroaryl; and Hal is Br, Cl, or I. The compound is useful as a precursor for a semiconducting polymer that contains repeat units of the following formula:



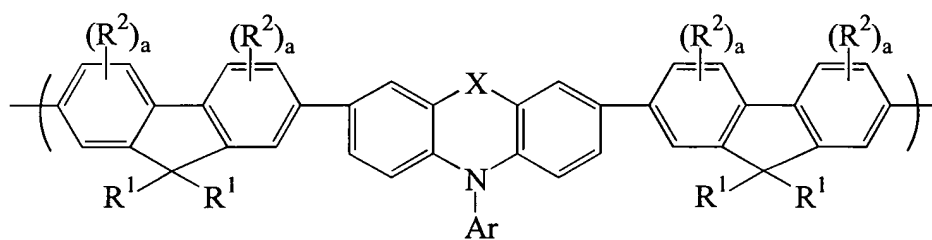
The polymer is useful as an interlayer for electroluminescent devices and field effect transistors. The inclusion of a tricyclic arylamine in the main chain of a fluorene based optoelectronic polymer provides improved conductivity at low voltages as well as higher device efficiency compared to polyfluorenes having other charge transporting groups such as acyclic triarylamine

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

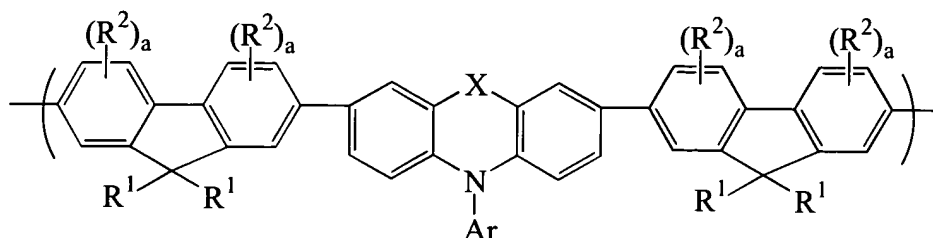
捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



拾、申請專利範圍：

98年12月7日修(更)正替換頁

1. 一種包含一具化學式I之重複單元之主幹之聚合物，



其中， R^1 於每一情況係個別為H、 C_{1-40} 烴基或含有一或更多
 5 之S、N、O、P或Si原子之 C_{3-40} 烴基，或二 R^1 與芴上之9-碳
 一起形成含有一或更多之S、N或O原子之 C_{5-20} 環結構；

R^2 於每一情況係個別為 C_{1-20} 烴基、 C_{1-20} 烴氧基、硫醚、 C_{1-20}
 烴氧基羰基、 C_{1-20} 烴基羰基氧或氰基；

a 於每一情況係個別為0或1；

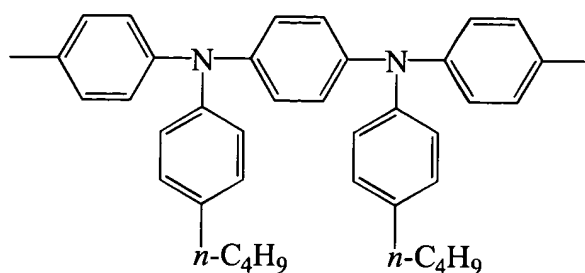
10 X係O、S、 SO_2 、 $C(R^3)_2$ 、 $N-R^3$ 或 $Si(R^3)_2$ ，其中， R^3 係經取
 代或未經取代之 C_6 至 C_{40} 芳基、 C_6 至 C_{24} 芳烷基或 C_1 至 C_{24} 烷
 基；且

Ar係經取代或未經取代之 C_6 至 C_{40} 芳基或雜芳基。

2. 如申請專利範圍第1項之聚合物，其中， a 係0； R^1 於每一
 15 情況個別係正己基、正辛基、正己氧基苯基、4-乙氧基乙
 氧基苯基、苯基或聯苯基，X係S或O，且Ar係4-烷基苯基、
 4-烷氧基苯基或4-胺基苯基。

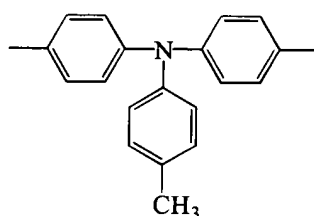
3. 如申請專利範圍第1項之聚合物，進一步包含下列化學式
 之重複單元：

98年12月3日修(更)正替換頁



4.如申請專利範圍第1項之聚合物，進一步包含苯并噻二唑、二噻吩苯并噻二唑或二者之重複單元。

5.如申請專利範圍第1項之聚合物，進一步包含下列結構之三芳基胺之重複單元：



6.如申請專利範圍第1項之聚合物，其中，Ar係4-正丁基苯基、(9,9-二丁基)-2-芴基、甲氧基苯基、乙氧基苯基或4-二甲苯基胺基苯基。

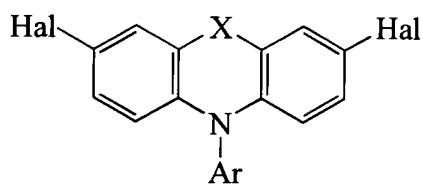
10 7.一種電致發光或場效電晶體組成物，包含申請專利範圍第1至6項中任一項之聚合物、用於該聚合物之溶劑，及選擇性之至少一其它共軛聚合物。

8.一種電致發光裝置，包含申請專利範圍第1至6項中任一項之聚合物或申請專利範圍第7項之組成物的一薄膜，其被
15 置於陽極及陰極之間，使得於一施加電壓下，該薄膜發射可見光，其係經由該裝置之透明外部透射。

9.一種場效電晶體裝置，包含申請專利範圍第1至6項中任一項之聚合物或申請專利範圍第7項之組成物，其係作為場效電晶體之半導體層。

98年12月3日修(更)正替換頁

10. 一種具如下化學式之化合物，



其中，X係O、S、SO₂、C(R³)₂、N-R³或Si(R³)₂，其中，R³係經取代或未經取代之C₆至C₄₀芳基、C₆至C₂₄芳烷基或C₁至C₂₄烷基；且Ar係4-烷基苯基、4-烷氧基苯基或4-胺基苯基；且Hal係Br、Cl或I。

11. 如申請專利範圍第10項之化合物，其中Ar係(9,9-二丁基)-2-芴基。