



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201311696 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：101123069

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 06 月 27 日

(51)Int. Cl.：

C07D495/04 (2006.01)

C09K11/06 (2006.01)

H01L51/00 (2006.01)

(30)優先權：2011/06/28

歐洲專利局

11005251.1

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

德國

(72)發明人：王泉順 WANG, CHANGSHENG (GB)；布羅茵 尼可拉司 BLOUIN, NICOLAS

(CA)；德拉巴力 曼首耳 D'LAVARI, MANSOOR (GB)；提爾尼 史蒂芬

TIERNEY, STEVEN (GB)；南森 拉娜 NANSON, LANA (GB)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：29 項 圖式數：0 共 106 頁

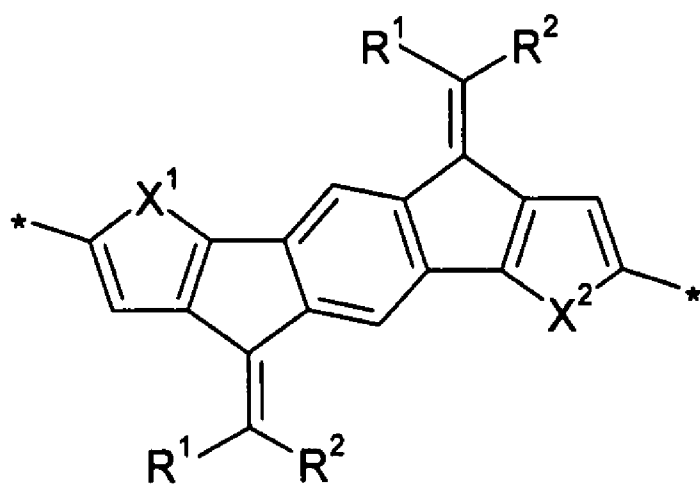
(54)名稱

有機半導體

ORGANIC SEMICONDUCTORS

(57)摘要

本發明係關於含有一或多個二亞烷基-對稱二環戊二烯并苯二雜芳族烴基團之新穎有機半導體化合物、其製備方法及其中所用之離析物或中間體、含有其等之聚合物、摻合物、混合物及調配物，該等化合物、聚合物、摻合物、混合物及調配物作為半導體在有機電子(OE)器件、尤其在有機光伏打(OPV)器件中之用途，且係關於包含該等化合物、聚合物、摻合物、混合物或調配物之 OE 及 OPV 器件。



I



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201311696 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：101123069

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 06 月 27 日

(51)Int. Cl.：

C07D495/04 (2006.01)

C09K11/06 (2006.01)

H01L51/00 (2006.01)

(30)優先權：2011/06/28

歐洲專利局

11005251.1

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

德國

(72)發明人：王泉順 WANG, CHANGSHENG (GB)；布羅茵 尼可拉司 BLOUIN, NICOLAS

(CA)；德拉巴力 曼首耳 D'LAVARI, MANSOOR (GB)；提爾尼 史蒂芬

TIERNEY, STEVEN (GB)；南森 拉娜 NANSON, LANA (GB)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：29 項 圖式數：0 共 106 頁

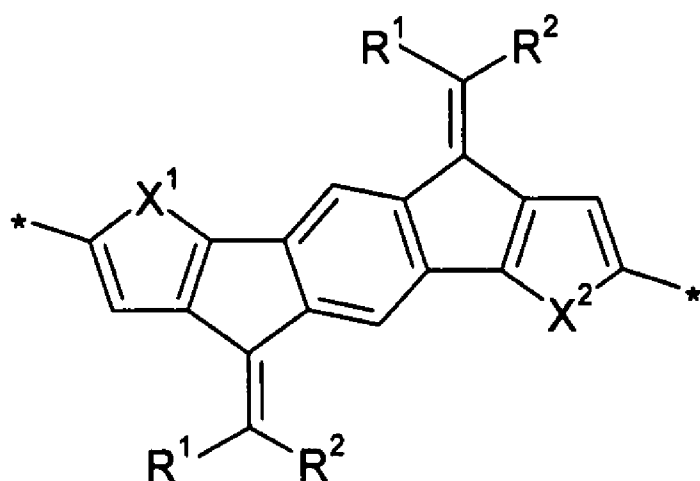
(54)名稱

有機半導體

ORGANIC SEMICONDUCTORS

(57)摘要

本發明係關於含有一或多個二亞烷基-對稱二環戊二烯并苯二雜芳族烴基團之新穎有機半導體化合物、其製備方法及其中所用之離析物或中間體、含有其等之聚合物、摻合物、混合物及調配物，該等化合物、聚合物、摻合物、混合物及調配物作為半導體在有機電子(OE)器件、尤其在有機光伏打(OPV)器件中之用途，且係關於包含該等化合物、聚合物、摻合物、混合物或調配物之 OE 及 OPV 器件。



I

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：101123069

※申請日：101.6.27

※IPC 分類：C07D 495/04 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

H01L 51/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

有機半導體

ORGANIC SEMICONDUCTORS

二、中文發明摘要：

本發明係關於含有一或多個二亞烷基-對稱二環戊二烯并苯二雜芳族烴基團之新穎有機半導體化合物、其製備方法及其中所用之離析物或中間體、含有其等之聚合物、摻合物、混合物及調配物，該等化合物、聚合物、摻合物、混合物及調配物作為半導體在有機電子(OE)器件、尤其在有機光伏打(OPV)器件中之用途，且係關於包含該等化合物、聚合物、摻合物、混合物或調配物之OE及OPV器件。

三、英文發明摘要：

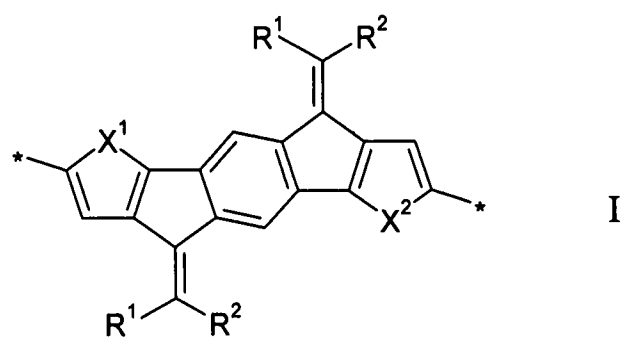
The invention relates to novel organic semiconducting compounds containing one or more dialkylidene-s-indacenodiheteroarene groups, methods for their preparation and educts or intermediates used therein, polymers, blends, mixtures and formulations containing them, the use of the compounds, polymers, blends, mixtures and formulations as semiconductor in organic electronic (OE) devices, especially in organic photovoltaic (OPV) devices, and to OE and OPV devices comprising these compounds, polymers, blends, mixtures or formulations.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於含有一或多個二亞烷基-對稱二環戊二烯并苯二雜芳族烴基團之新穎有機半導體化合物、其製備方法及其中所用離析物或中間體、含有其之聚合物、摻合物、混合物及調配物，該等化合物、聚合物、摻合物、混合物及調配物作為半導體在有機電子(OE)器件、尤其在有機光伏打(OPV)器件中之用途，且係關於包含該等化合物、聚合物、摻合物、混合物或調配物之OE及OPV器件。

【先前技術】

有機半導體(OSC)材料主要由於其近年來的快速發展及有機電子器件之有利商業前景而對其興趣日益增加。

一個尤其重要領域係有機光伏打(OPV)。共軛聚合物已用於OPV中，此乃因其允許藉由諸如旋轉澆鑄、浸塗或噴墨印刷等溶液處理技術來製造器件。溶液處理與用於製造無機薄膜器件之蒸發技術相比可更低價並以更大規模實施。目前，基於聚合物之光伏打器件達成超過8%之效率。

為獲得理想的可溶液處理之OSC分子，有兩個基本特徵係必要的，第一剛性 π -共軛核心或主鏈，及第二OSC主鏈中芳香族核心之適宜功能性。前者延伸 π - π 重疊，界定最高佔據分子軌道與最低未佔據分子軌道(HOMO及LUMO)之基本能級，能夠實施電荷注入及傳輸，且促進光學吸收。後者進一步微調能級且使得材料能夠溶解且因此可加

工以及在固態下分子主鏈中之 π - π 相互作用。

高度平面性減小OSC主鏈之能量亂度(energetic disorder)且因此增強電荷載子遷移率。在先前技術中，大多數具有高電荷載子遷移率之聚合OSC通常係由稠合環芳香族系統組成，且其在固態下係半結晶。該等聚合物係(例如)二環戊二烯并苯二噻吩-苯并噻二唑共聚物，其據Zhang等人，*J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132(33), 11437報導達成 $1\text{ cm}^2/\text{V s}$ 之電洞遷移率。

然而，增溶基團之結構(例如，烷基鏈之長度、區域規則性、空間定向等)對OSC之溶解性且因此可加工性、對聚合物主鏈之平面性、對鏈間 π - π 相互作用及對HOMO-LUMO能級/帶隙具有直接效應。對於諸如OPV器件等許多應用，藉由微調增溶官能團來最佳化共軛主鏈之電子性質可對效率產生顯著效應。

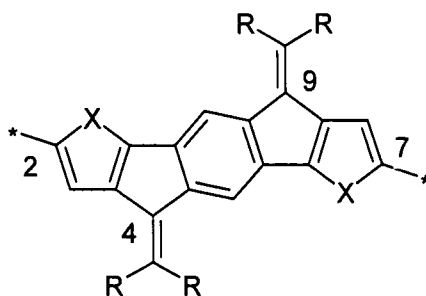
將增溶基團引入環戊並芳族烴單元中之習用方法(如，二環戊二烯并苯二噻吩(Zhang等人，*J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132(33), 11437))係使該等稠合環結構中所含環戊二烯之 sp^3 碳原子烷基化。由於此碳之四面體組態，取代基必須採取在垂直於共軛主鏈之芳香族平面的平面內之定向，如由Hughes等人，*Org. Biomol. Chem.*, 2003, 1, 3069之X-射線單晶分析所顯示。該等平面外烷基鏈增加 π - π 主鏈之平面間分離，此減小分子間 π - π 相互作用之程度。然而，自合成觀點來看，諸如二環戊二烯并苯二噻吩之四烷基化等多重烷基化導致期望產物難以純化，此乃因產物與

不完全烷基化雜質之極性極為相似。

因此，業內仍需要如下有機半導體(OSC)材料：易於合成，尤其藉由適於大量製造之方法；顯示良好的結構組織及膜形成性質；展示良好的電子性質、尤其高電荷載子遷移率、良好的可加工性、尤其在有機溶劑中之高溶解性及在空氣中之高穩定性。尤其對於在OPV電池中之使用而言，需要具有低帶隙之OSC材料，其能夠藉由光活性層改良光捕捉(light harvesting)且與來自先前技術之聚合物相比可產生更高之電池效率。

本發明之一目的係提供用作有機半導體材料之化合物，該等材料不具有如上文所述先前技術材料之缺點，易於合成、尤其藉由適於大量製造之方法，且尤其顯示良好的可加工性、高穩定性、在有機溶劑中之良好的溶解性、高電荷載子遷移率及低帶隙。本發明之另一目的係擴展專業人員可用之OSC材料庫。專業人員可自以下詳細說明立即看出本發明之其他目的。

本發明之發明者已發現，以上目的中之一或多者可藉由提供含有一或多個4,9-二亞烷基-對稱二環戊二烯并苯二雜芳族煙-2,7-二基重複單元之化合物(包括小分子、寡聚物及共軛聚合物)來達成，該等化合物具有以下結構：



其中R係(例如)烷基或氟烷基，且X係(例如)S或Se。

本發明中所主張之二亞烷基-對稱二環戊二烯并苯二雜芳族烴係使用亞烷基R增溶，其中連接至環系統之碳原子係經 sp^2 -雜化而非經 sp^3 -雜化。該等 sp^2 -碳容許增溶烷基鏈相對於核心/聚合物主鏈採取共平面構形，由此促進在固態下之共面聚集。烷基之此類共面定向已由聚合物之晶體結構證實，如本發明之實例中所揭示。

已發現，包含二亞烷基-對稱二環戊二烯并苯二雜芳族烴單元之化合物係用於光伏打應用、尤其在本體異質接面(BHJ)光伏打器件之有吸引力的候選物。藉由將推電子二亞烷基-對稱二環戊二烯并苯二雜芳族烴單元及電子接受單元納入共聚物(即，「供體-受體」聚合物)中，可達成帶隙之減小，此能夠改良本體異質接面(BHJ)光伏打器件中之光捕捉性質。而且，藉由改變亞烷基處之取代基，可進一步最佳化化合物之溶解性及電子性質。

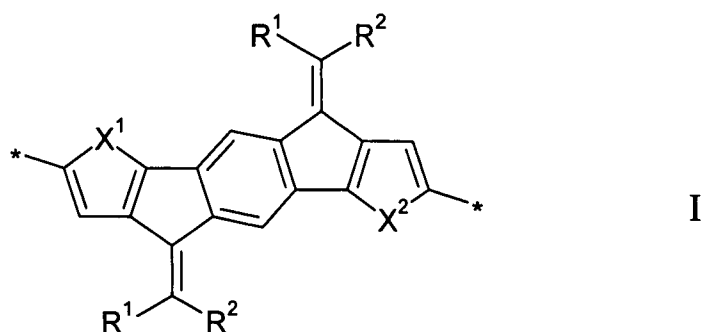
在先前技術中，目前為止還未建議使用亞烷基及亞芳基以使二環戊二烯并苯二芳族烴單元增溶。Usta等人，*J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130(7), 8580；Tian等人，*J. Mater. Chem.*, 2010, 20(37), 7998及CN 101798310 A揭示二環戊二烯并苯二噻吩或二環戊二烯并苯第之單體二氟基取代之衍生物，且WO 2011/025454 A1揭示其聚合二烷氧基羰基取代之衍生物。

然而，本發明化合物與先前技術中所揭示之化合物之間存在顯著差別。首先，本發明化合物中之亞烷基起到增溶

基團之作用且相應的經取代二環戊二烯并苯二芳族烴仍保留 π -電子供給單元，而在先前技術之化合物中，吸電子氟基或烷氧基羰基取代基獲得表現為 π -電子接受單元之二環戊二烯并苯二芳族烴。其次，本發明提供使用醛及酮以在鹼性條件下將亞烷基納入於目標基質上之合成方法，而先前技術揭示使用醌形式之二環戊二烯并苯二芳族烴與丙二腈或丙二酸酯在酸性條件下反應之方法，此方法通常給出差的產率以及有限的結構變化選擇性。

【發明內容】

本發明係關於包含一或多個式I之二價單元之化合物，



其中

X^1 及 X^2 彼此獨立地為O、S、Se、Te或CH=CH，

R^1 及 R^2 彼此獨立地且在每次出現時相同或不同地表示H、具有1至30個C原子之直鏈、具支鏈或環狀烷基，其中一或多個非毗鄰C原子視情況以O及/或S原子不會彼此直接連接之方式由-O-、-S-、-NR⁰-、-SiR⁰R⁰⁰-、-CY¹=CY²-或-C≡C-替代，且其中一或多個H原子視情況由F、Cl、

Br、I或CN替代，或者 R^1 及 R^2 彼此獨立地且在每次出現時相同或不同地表示視情況經取代之具有4至20個環原子之芳基、雜芳基、芳基氧基或雜芳基氧基，或者 R^1 及 R^2 一起形成視情況經氟化或烷基化之具有1至20個C原子之脂環族基團，

Y^1 及 Y^2 彼此獨立地為H、F、Cl或CN，

R^0 及 R^{00} 彼此獨立地為H或視情況經取代 C_{1-40} 碳基或烴基，且較佳地表示H或具有1至12個C原子之烷基。

本發明進一步係關於調配物，其包含一或多種包含式I單元之化合物及一或多種較佳選自有機溶劑之溶劑。

本發明進一步係關於有機半導體調配物，其包含一或多種包含式I單元之化合物；一或多種有機黏合劑或其前驅物，其較佳在1,000 Hz及20°C下之電容率 ϵ 為3.3或以下；及視情況一或多種溶劑。

本發明進一步係關於式I之單元在半導體聚合物中作為電子供體單元之用途。

本發明進一步係關於包含一或多個重複單元之共軛聚合物，其中該等重複單元含有式I之單元及/或一或多個選自視情況經取代之芳基及雜芳基之基團，且其中該聚合物中之至少一個重複單元含有至少一個式I之單元。

本發明進一步係關於單體，其含有式I之單元且進一步含有一或多個反應性基團，其可反應以形成如上文及下文

所述之共軛聚合物。

本發明進一步係關於半導體聚合物，其包含一或多個式 I 之單元作為電子供體單元，且較佳進一步包含一或多個具有電子受體性質之單元。

本發明進一步係關於本發明化合物作為電子供體或 p 型半導體之用途。

本發明進一步係關於本發明化合物在半導體材料、調配物、摻合物、器件或器件組件中作為電子供體組份之用途。

本發明進一步係關於半導體材料、調配物、摻合物、器件或器件組件，其包含本發明之化合物作為電子供體組份，且較佳進一步包含一或多種具有電子受體性質之化合物或聚合物。

本發明進一步係關於混合物或摻合物，其包含一或多種本發明化合物及一或多種額外化合物，該等化合物較佳選自具有半導體、電荷傳輸、電洞或電子傳輸、電洞或電子阻擋、導電、光導或發光性質中之一或多者之化合物。

本發明進一步係關於如上文及下文所述之混合物或摻合物，其包含一或多種本發明之化合物及一或多種較佳選自富勒烯 (fullerene) 或經取代富勒烯之 n 型有機半導體化合物。

本發明進一步係關於調配物，其包含一或多種本發明化合物、調配物、混合物或摻合物及視情況一或多種較佳選自有機溶劑之溶劑。

本發明進一步係關於本發明之化合物、調配物、混合物及摻合物之用途，其作為電荷傳輸、半導體、導電、光導或發光材料用於光學、電光學、電子、電致發光或光致發光器件中、或在該等器件之組件中或在包含該等器件或組件之總成中。

本發明進一步係關於電荷傳輸、半導體、導電、光導或發光材料或組件，其包含一或多種本發明之化合物、調配物、混合物或摻合物。

本發明進一步係關於光學、電光學、電子、電致發光或光致發光組件或器件、或器件組件或包含其之總成，其包含一或多種本發明之化合物、調配物、混合物、摻合物或組份。

光學、電光學、電子、電致發光及光致發光器件包括(但不限於)有機場效電晶體(OFET)、有機薄膜電晶體(OTFT)、有機發光二極體(OLED)、有機發光電晶體(OLET)、有機光伏打器件(OPV)、有機太陽能電池、雷射二極體、Schottky二極體、光導體及光偵測器。

以上器件之組件包括(但不限於)電荷注入層、電荷傳輸層、中間層、平面化層、抗靜電膜、聚合物電解質隔膜(PEM)、導電基板及導電圖案。

包含該等器件或組件之總成包括(但不限於)積體電路(IC)、射頻識別(RFID)標籤或安全標記或含有其之安全器件、平板顯示器或其背光、電子照相器件、電子照相記錄器件、有機記憶體器件、感測器器件、生物感測器及生物

晶片。

另外，本發明之化合物、調配物、混合物或摻合物可作為電極材料用於電池組中及用於偵測及鑑別DNA序列之組件或器件中。

【實施方式】

本發明之化合物、單體及聚合物易於合成且展示有利的性質。本發明之共軛聚合物顯示良好的用於器件製造製程之可加工性、在有機溶劑中之高溶解性，且因此尤其適於使用溶液處理方法之大規模製造。同時，衍生自本發明單體及電子接受單體之共聚物顯示低帶隙、高電荷載子遷移率、在BHJ太陽能電池中之高外部量子效率、當用於與(例如)富勒烯之p/n型摻合物中時之良好形態、高氧化穩定性，及在電子器件中之長壽命，且係用於有機電子OE器件、尤其具有高能量轉換效率之OPV器件之有希望的材料。

式I之單元尤其適宜作為p型半導體化合物、聚合物或共聚物、具體而言含有供體及受體單元二者之共聚物中之(電子)供體單元，且尤其用於製備可用於本體異質接面光伏打器件應用之p型及n型半導體摻合物。

另外，化合物顯示以下有利性質：

- i) 二環戊二烯并苯二芳族烴(其包括對稱二環戊二烯并苯二呋喃、對稱二環戊二烯并苯噻吩、對稱二環戊二烯并苯碲吩及茚并茚)可藉由本發明方法藉助與各種羰基化合物以良好至高產率進行克諾維納蓋爾縮合

(Knoevenagel condensation)而增溶。此方法在產率及易於純化兩方面優於先前技術中所揭示之該等化合物的習用四烷基化(參見Zhang等人, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132(33), 11437)。

- ii) 二亞烷基二環戊二烯并苯二芳族烴可藉助(例如)利用N-鹵基琥珀醯亞胺、元素鹵素鹵化, 或藉助利用烷基鋰及胺化鋰鋰化且然後與鹵化試劑、烷基硼酸酯、三烷基氯錫烷或氯化鋅反應來容易地在特定位置官能化。該等官能化二環戊二烯并苯二芳族烴可藉助過渡金屬催化偶合方法(例如Yamamoto偶合、Suzuki偶合或Stille偶合)用於製備寬範圍的新半導體分子材料以及新的均聚物及共聚物。
- iii) 預期基於二亞烷基二環戊二烯并苯二芳族烴之分子及聚合物與四烷基類似物相比具有較高平面性程度。在後一種情況下, 位於兩個 sp^3 碳原子上之增溶烷基採取四面體組態且不得不置於 π -分子平面之外。此四面體組態毫無疑問地將阻礙共軛分子主鏈之 π - π 相互作用並增加OSC之能量亂度。然而, 本發明中之二環戊二烯并苯二芳族烴使用二亞烷基增溶, 其中連接至環系統之碳原子係 sp^2 -碳且更具平面性。由此, 預期使用二亞烷基二環戊二烯并苯二芳族烴作為構建塊/單體之材料與相應四烷基類似物相比展示更高電荷載子遷移率。
- iv) 類似於已知四烷基-對稱二環戊二烯并苯二噻吩, 二亞

烷基二環戊二烯并苯二芳族烴亦係 π -供體單元。當與 π -電子接受單體聚合時，合成低帶隙共軛聚合物。類似地，當該等 π -供體單元經 π -受體單/雙封端或 π -電子受體經該等 π -供給二環戊二烯并苯二芳族烴單元單/雙封端時，合成低帶隙分子材料。聚合物及分子低帶隙材料均係用於有機光伏打太陽能電池之可能供體候選物。

- v) 藉由微調 π -電子接受單元之LUMO能級，使用二亞烷基二環戊二烯并苯二芳族烴及適宜受體單元合成之供體-受體材料在場效電晶體中可展示雙極性電荷傳輸行為。

式I之單元、其官能衍生物、化合物、均聚物及共聚物之合成可基於熟悉此項技術者已知及文獻中所闡述之方法達成，如將在本文中進一步說明。

在上文及下文中，術語「聚合物」通常意指具有高相對分子質量之分子，其結構基本上包含多個實際上或概念上衍生自具有低相對分子質量之分子的重複單元(*Pure Appl. Chem.*, 1996, 68, 2291)。術語「寡聚物」通常意指具有中間相對分子質量之分子，其結構基本上包含少量複數個實際上或概念上衍生自具有低相對分子質量之分子的單元(*Pure Appl. Chem.*, 1996, 68, 2291)。在本發明之較佳意義中，聚合物意指具有>1個(即至少2個)重複單元、較佳 ≥ 5 個重複單元之化合物，且寡聚物意指具有>1個且<10個、較佳<5個重複單元之化合物。

在上文及下文中，在展示單元或聚合物之式(如式I及其子式)中，星號(「*」)表示至毗鄰單元或基團之鏈接，且在聚合物之情況下表示至聚合物鏈中之毗鄰重複單元或至末端基團之連接。

術語「重複單元」及「單體單元」意指構成重複單元(CRU)，其係最小之構成單元，其重複可構成規則大分子、規則寡聚物分子、規則嵌段或規則鏈(*Pure Appl. Chem.*, 1996, 68, 2291)。

術語「小分子」意指單體化合物，其通常不含有可藉由其反應以形成聚合物之反應性基團且其指定以單體形式使用。與此相比，除非另有說明，否則術語「單體」意指具有一或多個可藉由其反應以形成聚合物之反應性官能團之單體化合物。

除非另有說明，否則術語「供體」/「供給」及「受體」/「接受」分別意指電子供體或電子受體。「電子供體」意指向另一化合物或化合物之另一組原子供給電子之化學實體(chemical entity)。「電子受體」意指接受自另一化合物或化合物之另一組原子轉移至其之電子的化學實體。(亦參見美國環境保護署(U.S. Environmental Protection Agency), 2009, Glossary of technical terms, <http://www.epa.gov/oust/cat/TUMGLOSS.HTM>)。

術語「離去基團」意指自視為參與特定反應之分子之殘基或主要部分中之原子脫離之原子或基團(帶電荷或不帶電荷)(亦參見*Pure Appl. Chem.*, 1994, 66, 1134)。

術語「共軛」意指主要含有具有 sp^2 -雜化(或視情況亦具有 sp -雜化)之C原子的化合物，該等C原子亦可經雜原子替代。在最簡單之情形下，其係(例如)具有交替C-C單鍵及雙鍵(或三鍵)之化合物，但亦包括具有諸如1,4-伸苯基等單元之化合物。就此而言，「主要」意指具有天然地(自發地)存在可導致共軛中斷之缺陷的化合物仍視為共軛化合物。

除非另有說明，否則分子量以數量平均分子量 M_n 或重量平均分子量 M_w 給出，其係藉由凝膠滲透層析(GPC)相對於聚苯乙烯標準物在洗脫溶劑(例如四氫呋喃、三氯甲烷(TCM，氯仿)、氯苯或1,2,4-三氯苯)中測定。除非另有說明，否則使用1,2,4-三氯苯作為溶劑。聚合度(亦稱為重複單元之總數) n 意指以 $n = M_n/M_U$ 給出之數量平均聚合度，其中 M_n 係數量平均分子量且 M_U 係單一重複單元之分子量，參見J. M. G. Cowie, *Polymers: Chemistry & Physics of Modern Materials*, Blackie, Glasgow, 1991。

上文及下文所用術語「碳基」表示任一單價或多價有機基團部分，其包含至少一個碳原子而不含任何非碳原子(如，例如 $-C\equiv C-$)，或視情況與至少一個非碳原子(例如N、O、S、P、Si、Se、As、Te或Ge)組合(例如羰基等)。術語「烴基」表示另外含有一或多個H原子且視情況含有一或多個諸如N、O、S、P、Si、Se、As、Te或Ge等雜原子之碳基。

術語「雜原子」意指有機化合物中不為H或C原子之原

子，且較佳意指N、O、S、P、Si、Se、As、Te或Ge。

包含3個或更多個C原子之鏈之碳基或烴基可為直鏈、具支鏈及/或環狀(包括螺環及/或稠環)。

較佳之碳基及烴基包括烷基、烷氧基、烷基羰基、烷氧基羰基、烷基羰基氧基及烷氧基羰基氧基，其每一者皆視情況經取代且具有1至40個、較佳1至25個、極佳1至18個C原子，進一步包括具有6至40個、較佳6至25個C原子之視情況經取代之芳基或芳基氧基，進一步包括烷基芳基氧基、芳基羰基、芳基氧基羰基、芳基羰基氧基及芳基氧基羰基氧基，其每一者皆視情況經取代且具有6至40個、較佳7至40個C原子，其中所有該等基團均視情況含有一或多個較佳選自N、O、S、P、Si、Se、As、Te及Ge之雜原子。

碳基或烴基可為飽和或不飽和非環狀基團、或飽和或不飽和環狀基團。不飽和非環狀或環狀基團較佳，尤其芳基、烯基及炔基(尤其乙炔基)。當C₁-C₄₀碳基或烴基呈非環狀時，該基團可為直鏈或具支鏈。C₁-C₄₀碳基或烴基包括(例如)：C₁-C₄₀烷基、C₁-C₄₀氟烷基、C₁-C₄₀烷氧基或氧雜烷基、C₂-C₄₀烯基、C₂-C₄₀炔基、C₃-C₄₀烯丙基、C₄-C₄₀烷基二烯基、C₄-C₄₀多烯基、C₂-C₄₀酮基、C₂-C₄₀酯基、C₆-C₁₈芳基、C₆-C₄₀烷基芳基、C₆-C₄₀芳基烷基、C₄-C₄₀環烷基、C₄-C₄₀環烯基及諸如此類。上述基團中之較佳者各別地係C₁-C₂₀烷基、C₁-C₂₀氟烷基、C₂-C₂₀烯基、C₂-C₂₀炔基、C₃-C₂₀烯丙基、C₄-C₂₀烷基二烯基、C₂-C₂₀酮基、

C₂-C₂₀酯基、C₆-C₁₂芳基及C₄-C₂₀多烯基。亦包括具有碳原子之基團與具有雜原子之基團的組合，例如經甲矽烷基、較佳三烷基甲矽烷基取代之炔基、較佳乙炔基。

芳基及雜芳基較佳表示具有4至30個環C原子之單環、二環或三環芳香族或雜芳香族基團，其亦可包含稠環且視情況經一或多個基團L取代，

其中L選自鹵素、-CN、-NC、-NCO、-NCS、-OCN、-SCN、-C(=O)NR⁰R⁰⁰、-C(=O)X⁰、-C(=O)R⁰、-NH₂、-NR⁰R⁰⁰、-SH、-SR⁰、-SO₃H、-SO₂R⁰、-OH、-NO₂、-CF₃、-SF₅、P-Sp-、視情況經取代之甲矽烷基、或視情況經取代且視情況包含一或多個雜原子之具有1至40個C原子之碳基或烴基，且較佳係視情況經氟化之具有1至20個C原子之烷基、烷氧基、硫烷基、烷基羰基、烷氧基羰基或烷氧基羰基氧基，且R⁰、R⁰⁰、X⁰、P及Sp具有上文及下文所給出之含義。

極佳之取代基L選自鹵素(最佳係F)、或具有1至12個C原子之烷基、烷氧基、氧雜烷基、硫烷基、氟烷基及氟烷氧基，或具有2至12個C原子之烯基、炔基。

尤其較佳之芳基及雜芳基係苯基(其中，另外，一或多個CH基團可經N替代)、萘、噻吩、硒吩、噻吩并噻吩、二噻吩并噻吩、萸及噁唑，其全部可未經取代、經如上文所定義之L單取代或多取代。極佳之環係選自吡咯(較佳N-吡咯)、呋喃、吡啶(較佳2-吡啶或3-吡啶)、嘧啶、嘧啶、吡嗪、三唑、四唑、吡唑、咪唑、異噻唑、噻唑、噻二

唑、異噁唑、噁唑、噁二唑、噻吩(較佳2-噻吩)、硒吩(較佳2-硒吩)、噻吩并[3,2-b]噻吩、吡啶、異吡啶、苯并呋喃、苯并噻吩、苯并二噻吩、醌、2-甲基醌、異醌、喹啉、喹唑啉、苯并三唑、苯并咪唑、苯并噻唑、苯并異噻唑、苯并異噁唑、苯并噁二唑、苯并噁唑、苯并噻二唑，其全部可未經取代、經如上文所定義之L單取代或多取代。雜芳基之其他實例係彼等選自以下式者。

烷基或烷氧基(即其中末端CH₂基團經-O-替代)可為直鏈或具支鏈。其較佳係直鏈，具有2、3、4、5、6、7或8個碳原子，且因此較佳係乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基或辛氧基，其進一步可為(例如)甲基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、壬氧基、癸氧基、十一烷氧基、十二烷氧基、十三烷氧基或十四烷氧基。

一或多個CH₂基團經-CH=CH-替代之烯基可為直鏈或具支鏈。其較佳係直鏈，具有2至10個C原子且因此較佳係乙烯基、丙-1-烯基或丙-2-烯基、丁-1-烯基、丁-2-烯基或丁-3-烯基、戊-1-烯基、戊-2-烯基、戊-3-烯基或戊-4-烯基、己-1-烯基、己-2-烯基、己-3-烯基、己-4-烯基或己-5-烯基、庚-1-烯基、庚-2-烯基、庚-3-烯基、庚-4-烯基、庚-5-烯基或庚-6-烯基、辛-1-烯基、辛-2-烯基、辛-3-烯基、辛-4-烯基、辛-5-烯基、辛-6-烯基或辛-7-烯基、壬-1-烯基、壬-2-烯基、壬-3-烯基、壬-4-烯基、壬-5-烯基、

壬-6-烯基、壬-7-烯基或壬-8-烯基、癸-1-烯基、癸-2-烯基、癸-3-烯基、癸-4-烯基、癸-5-烯基、癸-6-烯基、癸-7-烯基、癸-8-烯基或癸-9-烯基。

尤其較佳之烯基係 C_2 - C_7 -1E-烯基、 C_4 - C_7 -3E-烯基、 C_5 - C_7 -4-烯基、 C_6 - C_7 -5-烯基及 C_7 -6-烯基，尤其為 C_2 - C_7 -1E-烯基、 C_4 - C_7 -3E-烯基及 C_5 - C_7 -4-烯基。尤其較佳之烯基實例係乙烯基、1E-丙烯基、1E-丁烯基、1E-戊烯基、1E-己烯基、1E-庚烯基、3-丁烯基、3E-戊烯基、3E-己烯基、3E-庚烯基、4-戊烯基、4Z-己烯基、4E-己烯基、4Z-庚烯基、5-己烯基、6-庚烯基及諸如此類。具有最多5個C原子之基團通常較佳。

氧雜烷基(即其中一個 CH_2 基團經 -O- 替代)較佳係(例如)直鏈2-氧雜丙基(=甲氧基甲基)、2-氧雜丁基(=乙氧基甲基)或3-氧雜丁基(=2-甲氧基乙基)、2-氧雜戊基、3-氧雜戊基或4-氧雜戊基、2-氧雜己基、3-氧雜己基、4-氧雜己基或5-氧雜己基、2-氧雜庚基、3-氧雜庚基、4-氧雜庚基、5-氧雜庚基或6-氧雜庚基、2-氧雜辛基、3-氧雜辛基、4-氧雜辛基、5-氧雜辛基、6-氧雜辛基或7-氧雜辛基、2-氧雜壬基、3-氧雜壬基、4-氧雜壬基、5-氧雜壬基、6-氧雜壬基、7-氧雜壬基或8-氧雜壬基或2-氧雜癸基、3-氧雜癸基、4-氧雜癸基、5-氧雜癸基、6-氧雜癸基、7-氧雜癸基、8-氧雜癸基或9-氧雜癸基。氧雜烷基(即其中一個 CH_2 基團經 -O- 替代)較佳係(例如)直鏈2-氧雜丙基(=甲氧基甲基)、2-氧雜丁基(=乙氧基甲基)或3-氧雜丁基(=2-甲氧基乙

基)、2-氧雜戊基、3-氧雜戊基或4-氧雜戊基、2-氧雜己基、3-氧雜己基、4-氧雜己基或5-氧雜己基、2-氧雜庚基、3-氧雜庚基、4-氧雜庚基、5-氧雜庚基或6-氧雜庚基、2-氧雜辛基、3-氧雜辛基、4-氧雜辛基、5-氧雜辛基、6-氧雜辛基或7-氧雜辛基、2-氧雜壬基、3-氧雜壬基、4-氧雜壬基、5-氧雜壬基、6-氧雜壬基、7-氧雜壬基或8-氧雜壬基或2-氧雜癸基、3-氧雜癸基、4-氧雜癸基、5-氧雜癸基、6-氧雜癸基、7-氧雜癸基、8-氧雜癸基或9-氧雜癸基。

在一個CH₂基團經-O-替代且一個CH₂基團經-CO-替代之烷基中，該等基團較佳相鄰。因此，該等基團一起形成羧基氧基-CO-O-或氧基羧基-O-CO-。較佳地，此基團係直鏈且具有2至6個C原子。因此，其較佳係乙醯氧基、丙醯氧基、丁醯氧基、戊醯氧基、己醯氧基、乙醯氧基甲基、丙醯氧基甲基、丁醯氧基甲基、戊醯氧基甲基、2-乙醯氧基乙基、2-丙醯氧基乙基、2-丁醯氧基乙基、3-乙醯氧基丙基、3-丙醯氧基丙基、4-乙醯氧基丁基、甲氧基羧基、乙氧基羧基、丙氧基羧基、丁氧基羧基、戊氧基羧基、甲氧基羧基甲基、乙氧基羧基甲基、丙氧基羧基甲基、丁氧基羧基甲基、2-(甲氧基羧基)乙基、2-(乙氧基羧基)乙基、2-(丙氧基羧基)乙基、3-(甲氧基羧基)丙基、3-(乙氧基羧基)丙基、4-(甲氧基羧基)-丁基。

兩個或兩個以上CH₂基團經-O-及/或-C(O)O-替代之烷基可為直鏈或具支鏈。其較佳係直鏈且具有3至12個C原子。

因此，其較佳係雙-羧基-甲基、2,2-雙-羧基-乙基、3,3-雙-羧基-丙基、4,4-雙-羧基-丁基、5,5-雙-羧基-戊基、6,6-雙-羧基-己基、7,7-雙-羧基-庚基、8,8-雙-羧基-辛基、9,9-雙-羧基-壬基、10,10-雙-羧基-癸基、雙-(甲氧基羧基)-甲基、2,2-雙-(甲氧基羧基)-乙基、3,3-雙-(甲氧基羧基)-丙基、4,4-雙-(甲氧基羧基)-丁基、5,5-雙-(甲氧基羧基)-戊基、6,6-雙-(甲氧基羧基)-己基、7,7-雙-(甲氧基羧基)-庚基、8,8-雙-(甲氧基羧基)-辛基、雙-(乙氧基羧基)-甲基、2,2-雙-(乙氧基羧基)-乙基、3,3-雙-(乙氧基羧基)-丙基、4,4-雙-(乙氧基羧基)-丁基、5,5-雙-(乙氧基羧基)-己基。

硫烷基(即其中一個 CH_2 基團經-S-替代)較佳係直鏈硫甲基($-\text{SCH}_3$)、1-硫乙基($-\text{SCH}_2\text{CH}_3$)、1-硫丙基($=-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)、1-(硫丁基)、1-(硫戊基)、1-(硫己基)、1-(硫庚基)、1-(硫辛基)、1-(硫壬基)、1-(硫癸基)、1-(硫十一烷基)或1-(硫十二烷基)，其中較佳地毗鄰 sp^2 雜化乙烯基碳原子之 CH_2 基團經替代。

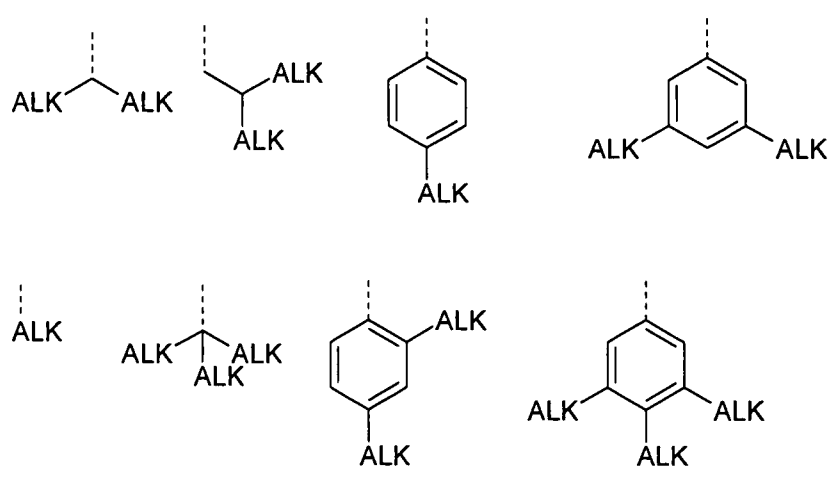
氟烷基較佳係直鏈全氟烷基 $\text{C}_i\text{F}_{2i+1}$ ，其中 i 係1至15之整數，具體而言 CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、 C_4F_9 、 C_5F_{11} 、 C_6F_{13} 、 C_7F_{15} 或 C_8F_{17} ，極佳係 C_6F_{13} ，或部分氟化烷基、具體而言1,1-二氟烷基，其全部為直鏈或具支鏈。

上文所提及之烷基、烷氧基、烯基、氧雜烷基、硫烷基、羧基及羧基氧基可為非對掌性或對掌性基團。尤其較佳之對掌性基團係(例如)2-丁基($=$ 1-甲基丙基)、2-甲基丁基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、2-乙基己基、2-丙基戊

基，具體而言2-甲基丁基、2-甲基丁氧基、2-甲基戊氧基、3-甲基戊氧基、2-乙基-己氧基、1-甲基己氧基、2-辛基氧基、2-氧雜-3-甲基丁基、3-氧雜-4-甲基戊基、4-甲基己基、2-己基、2-辛基、2-壬基、2-癸基、2-十二烷基、6-甲氧基辛氧基、6-甲基辛氧基、6-甲基辛鹽基氧基、5-甲基庚基氧基羰基、2-甲基丁鹽基氧基、3-甲基戊鹽基氧基、4-甲基己鹽基氧基、2-氟丙鹽基氧基、2-氟-3-甲基丁鹽基氧基、2-氟-4-甲基戊鹽基氧基、2-氟-3-甲基戊鹽基氧基、2-甲基-3-氧雜戊基、2-甲基-3-氧雜己基、1-甲氧基丙基-2-氧基、1-乙氧基丙基-2-氧基、1-丙氧基丙基-2-氧基、1-丁氧基丙基-2-氧基、2-氟辛基氧基、2-氟癸基氧基、1,1,1-三氟-2-辛基氧基、1,1,1-三氟-2-辛基、2-氟甲基辛基氧基。極佳者係2-己基、2-辛基、2-辛基氧基、1,1,1-三氟-2-己基、1,1,1-三氟-2-辛基及1,1,1-三氟-2-辛基氧基。

較佳之非對掌性具支鏈基團係異丙基、異丁基(=甲基丙基)、異戊基(=3-甲基丁基)、第三丁基、異丙氧基、2-甲基-丙氧基及3-甲基丁氧基。

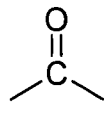
在本發明之另一較佳實施例中， R^{1-4} 彼此獨立地選自具有1至30個C原子之一級、二級或三級烷基或烷氧基，其中一或多個H原子視情況經F、或視情況經烷基化或烷氧基化且具有4至30個環原子之芳基、芳基氧基、雜芳基或雜芳基氧基替代。此類型之極佳基團選自由下式組成之群：



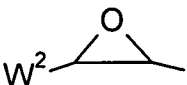
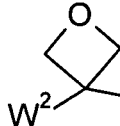
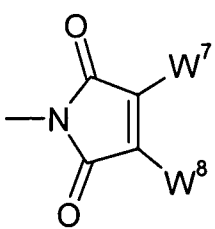
其中「ALK」表示視情況經氟化、較佳直鏈之具有1至20個、較佳1至12個C原子(在三級基團之情況下極佳1至9個C原子)之烷基或烷氧基，且虛線表示至該等基團所附接之環之連接。該等基團中尤其較佳者係彼等所有ALK子基團相同者。

-CY¹=CY²-較佳係-CH=CH-、-CF=CF-或-CH=C(CN)-。

鹵素係F、Cl、Br或I，較佳F、Cl或Br。

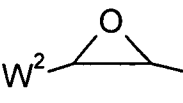
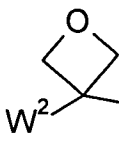
-CO-、-C(=O)-及-C(O)-表示羰基，即 。

本發明之化合物、單元及聚合物亦可經在形成聚合物之製程期間視情況經保護之可聚合或可交聯反應性基團取代。此類型之尤其較佳單元聚合物係彼等包含一或多個式I之單元者，其中R¹⁻⁴中之一或多者表示或含有基團P-Sp-。該等單元及聚合物尤其可用作半導體或電荷傳輸材料，此乃因其可經由基團P(例如)藉由在將聚合物處理成半導體組件之薄膜期間或之後原位聚合而交聯，從而產生具有高電荷載子遷移率及高熱、機械及化學穩定性之交聯聚合物膜。

較佳地，可聚合或可交聯基團P係選自 $\text{CH}_2=\text{CW}^1-\text{C}(\text{O})-$ 、
 $\text{O}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CW}^1-\text{C}(\text{O})-$ 、 W^2 、 W^2  $(\text{CH}_2)_{k_1}-\text{O}-$ 、
、 $\text{CH}_2=\text{CW}^2-(\text{O})_{k_1}-$ 、 $\text{CW}^1=\text{CH}-\text{C}(\text{O})-(\text{O})_{k_3}-$ 、
 $\text{CW}^1=\text{CH}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CW}^1-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$ 、 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{O}-$ 、
 $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{CH}-\text{OC}(\text{O})-$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2)_2\text{CH}-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$ 、
 $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{CH}-\text{O}-$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2)_2\text{N}-$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2)_2\text{N}-\text{C}(\text{O})-$ 、
 $\text{HO}-\text{CW}^2\text{W}^3-$ 、 $\text{HS}-\text{CW}^2\text{W}^3-$ 、 $\text{HW}^2\text{N}-$ 、 $\text{HO}-\text{CW}^2\text{W}^3-\text{NH}-$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{C}(\text{O})-\text{O})_{k_1}-\text{Phe}-(\text{O})_{k_2}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{C}(\text{O}))_{k_1}-\text{Phe}-(\text{O})_{k_2}-$ 、
 $\text{Phe}-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $\text{HOOC}-$ 、 $\text{OCN}-$ 及 $\text{W}^4\text{W}^5\text{W}^6\text{Si}-$ ，其中 W^1 係
 H 、 F 、 Cl 、 CN 、 CF_3 、苯基或具有1至5個C原子之烷基，
具體而言 H 、 Cl 或 CH_3 ， W^2 及 W^3 彼此獨立地係 H 或具有1至
5個C原子之烷基，具體而言 H 、甲基、乙基或正丙基，
 W^4 、 W^5 及 W^6 彼此獨立地係 Cl 、具有1至5個C原子之氧雜烷
基或氧雜羰基烷基， W^7 及 W^8 彼此獨立地係 H 、 Cl 或具有1
至5個C原子之烷基， Phe 係視情況經一或多個如上所定義
基團L取代之1,4-伸苯基， k_1 、 k_2 及 k_3 彼此獨立地係0或1，
 k_3 較佳係1，且 k_4 係1至10之整數。

另一選擇為，P係該等基團之經保護衍生物，其在所闡
述用於本發明方法之條件下無反應性。適宜之保護基團已
為熟悉此項技術者習知並闡述於文獻中，例如闡述於
Green之「Protective Groups in Organic Synthesis」，John

Wiley and Sons, New York (1981)中，例如縮醛或縮酮。

尤其較佳之基團P係 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{CH}-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{CH}-\text{O}-$ 、 W^2  及 W^2  $(\text{CH}_2)_{k1}-\text{O}-$ 、或其經保護衍生物。其他較佳之基團P係選自由下列組成之群：乙烯基氧基、丙烯酸酯基、甲基丙烯酸酯基、氯丙烯酸酯基、氯丙烯酸酯基、環氧丙烷基及環氧基，極佳係選自丙烯酸酯基或甲基丙烯酸酯基。

基團P之聚合可根據熟悉此項技術者所習知且闡述於文獻中(例如闡述於D. J. Broer；G. Challa；G. N. Mol, *Macromol. Chem*, 1991, 192, 59)中之方法來實施。

術語「間隔基團」係在先前技術中獲知，且適宜之間隔基團Sp為熟悉此項技術者所習知(例如，參見Pure Appl. Chem. 73(5), 888 (2001))。間隔基團Sp較佳具有式 $\text{Sp}'-\text{X}'$ ，從而使P-Sp-為P-Sp'-X'-，其中

Sp' 係具有最多30個C原子之伸烷基，其未經取代或經F、Cl、Br、I或CN單取代或多取代，一或多個非毗鄰 CH_2 基團亦可在每一情形下彼此獨立地以O及/或S原子不會彼此直接連接之方式由 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NR}^0-$ 、 $-\text{SiR}^0\text{R}^{00}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{OC}(\text{O})-$ 、 $-\text{OC}(\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-\text{S}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 或 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 替代，

X' 係 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{OC}(\text{O})-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})\text{O}-$

、 $-\text{C}(\text{O})-\text{NR}^0-$ 、 $-\text{NR}^0-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{NR}^0-\text{C}(\text{O})-\text{NR}^{00}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{SCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{S}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{S}-$ 、 $-\text{SCF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{N}-$ 、 $-\text{N}=\text{CH}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CR}^0-$ 、 $-\text{CY}^1=\text{CY}^2-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{OC}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-$ 或單鍵，

R^0 及 R^{00} 彼此獨立地為H或具有1至12個C原子之烷基，且

Y^1 及 Y^2 彼此獨立地為H、F、Cl或CN。

X' 較佳係 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{SCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{S}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{S}-$ 、 $-\text{SCF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{N}-$ 、 $-\text{N}=\text{CH}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CR}^0-$ 、 $-\text{CY}^1=\text{CY}^2-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 或單鍵，具體而言 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CY}^1=\text{CY}^2-$ 或單鍵。在另一較佳實施例中， X' 係能形成共軛系統之基團(例如 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 或 $-\text{CY}^1=\text{CY}^2-$)，或單鍵。

典型基團 Sp' 係(例如) $-(\text{CH}_2)_p-$ 、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 或 $-(\text{SiR}^0\text{R}^{00}-\text{O})_p-$ ，其中 p 係2至12之整數， q 係1至3之整數，且 R^0 及 R^{00} 具有上文給出之含義。

較佳之基團 Sp' 係(例如)伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸戊基、伸己基、伸庚基、伸辛基、伸壬基、伸癸基、伸十一烷基、伸十二烷基、伸十八烷基、伸乙基氧基伸乙基、亞甲基氧基伸丁基、伸乙基-硫基伸乙基、伸乙基-N-甲基-亞胺基伸乙基、1-甲基伸烷基、伸乙烯基、伸丙烯基及伸丁烯基。

若式I中之 R^1 及/或 R^2 表示經取代芳基或雜芳基，則其較佳經一或多個基團L取代，其中L係選自P-Sp-、F、Cl、Br、I、-OH、-CN、-NO₂、-NCO、-NCS、-OCN、-SCN、-C(=O)NR⁰R⁰⁰、-C(=O)X⁰、-C(=O)R⁰、-NR⁰R⁰⁰、C(=O)OH、具有4至20個環原子之視情況經取代之芳基或雜芳基或具有1至20個、較佳1至12個C原子之直鏈、具支鏈或環狀烷基，其中一或多個非毗鄰CH₂基團視情況在每一情況下彼此獨立地以O及/或S原子不會彼此直接連接之方式經-O-、-S-、-NR⁰-、-SiR⁰R⁰⁰-、-C(=O)-、-C(=O)O-、-CY¹=CY²-或-C≡C-替代，且其係未經取代或經一或多個F或Cl原子或OH基團取代，且X⁰係鹵素，較佳係F、Cl或Br，且Y¹、Y²、R⁰及R⁰⁰具有上文及下文所給出之含義。

較佳地， R^1 及 R^2 表示具有1至30個C原子之直鏈、具支鏈或環狀烷基，其係未經取代或經一或多個F原子取代。

進一步較佳地， R^1 及 R^2 與亞烷基之sp²-雜化C原子一起形成具有1至20個C原子、較佳1至10個C原子之環狀基團，其未經取代或經一或多個F原子或一或多個C₁-C₁₀烷基取代。

較佳地， R^1 及 R^2 在亞烷基之sp²-雜化C原子的α位不含有二氟化C原子。

進一步較佳地， R^1 及 R^2 中之一者係H且另一者不為H，且較佳係未經取代或經一或多個F原子取代之具有1至30個C原子之直鏈、具支鏈或環狀烷基。

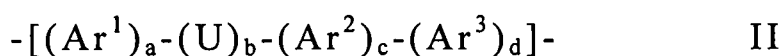
進一步較佳地， R^1 及/或 R^2 彼此獨立地選自由芳基及雜

芳基組成之群，其每一者視情況經氟化、烷基化或烷氧基化且具有4至30個環原子。

本發明之化合物包括小分子、單體、寡聚物及聚合物。

本發明之寡聚物及聚合物較佳包含一或多個如上文及下文所定義之式I單元。

較佳之本發明聚合物包含一或多個式II之重複單元：



其中

U 係式I之單元，

Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 在每次出現時相同或不同且彼此獨立地為不同於U之芳基或雜芳基，其較佳具有5至30個環原子，且視情況經取代、較佳經一或多個基團 R^S 取代，

R^S 在每次出現時相同或不同地為F、Br、Cl、-CN、-NC、-NCO、-NCS、-OCN、-SCN、-C(O)NR⁰R⁰⁰、-C(O)X⁰、-C(O)R⁰、-NH₂、-NR⁰R⁰⁰、-SH、-SR⁰、-SO₃H、-SO₂R⁰、-OH、-NO₂、-CF₃、-SF₅、視情況經取代之甲矽烷基、視情況經取代且視情況包含一或多個雜原子之具有1至40個C原子之碳基或烴基，或P-Sp-

R^0 及 R^{00} 彼此獨立地為H或視情況經取代之C₁₋₄₀碳基或烴基，且較佳H或具有1至12個C原子之烷基，

P 係可聚合或可交聯基團，

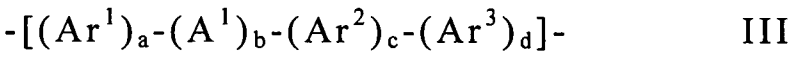
Sp 係間隔基團或單鍵，

- X⁰ 係鹵素，較佳係F、Cl或Br，
- a、b及c 在每次出現時相同或不同地為0、1或2，
- d 在每次出現時相同或不同地為0或1至10之整數，

其中該聚合物包含至少一個式II之重複單元，其中b至少為1。

除式I或II之單元以外，進一步較佳之本發明聚合物包含一或多個選自視情況經取代之單環或多環芳基或雜芳基之重複單元。

該等額外重複單元較佳選自式III



其中Ar¹、Ar²、Ar³、a、b、c及d係如式II中所定義，且A¹係不同於U及Ar¹⁻³之芳基或雜芳基，較佳具有5至30個環原子，視情況經一或多個如上文及下文所定義之基團R^S取代，且較佳選自具有電子受體性質之芳基或雜芳基，其中該聚合物包含至少一個式III之重複單元，其中b至少為1。

R^S較佳具有針對R¹所給出含義中之一者。

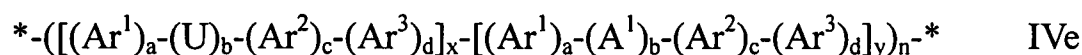
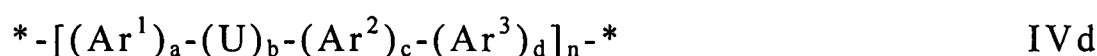
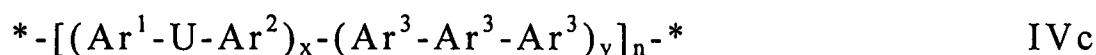
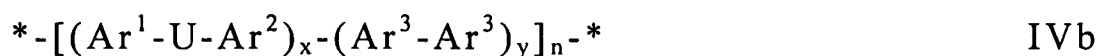
本發明之共軛聚合物較佳選自式IV：



- 其中
- A 係式I之單元，
 - B 係不同於A之單元且包含一或多個視情況經取代之芳基或雜芳基，且較佳選自式III，

- x 係 >0 且 ≤ 1 ,
 y 係 ≥ 0 且 < 1 ,
 x+y 為 1 , 且
 n 係 >1 之整數。

較佳之式IV聚合物選自以下式：



其中 U、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、a、b、c及d在每次出現時相同或不同且具有式II中所給出含義中之一者， A^1 在每次出現時相同或不同且具有式III中所給出含義中之一者，且x、y及n係如式IV中所定義，其中該等聚合物可為交替或無規共聚物，且其中在式IVd及IVe中在重複單元 $[(\text{Ar}^1)_a-(\text{U})_b-(\text{Ar}^2)_c-(\text{Ar}^3)_d]$ 中之至少一者中且在重複單元 $[(\text{Ar}^1)_a-(\text{A}^1)_b-(\text{Ar}^2)_c-(\text{Ar}^3)_d]$ 中之至少一者中，b至少為1。

在本發明聚合物中，重複單元之總數n較佳為2至10,000。重複單元之總數n較佳 ≥ 5 、極佳 ≥ 10 、最佳 ≥ 50 ，且較佳 ≤ 500 、極佳 $\leq 1,000$ 、最佳 $\leq 2,000$ ，包括上述n之下限與上限之任一組合。

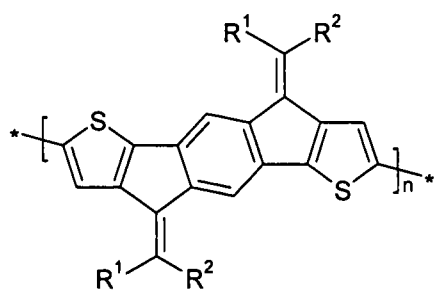
本發明之聚合物包括均聚物及共聚物，例如統計或無規共聚物、交替共聚物及嵌段共聚物以及其組合。

尤其較佳者係選自下列群組之聚合物：

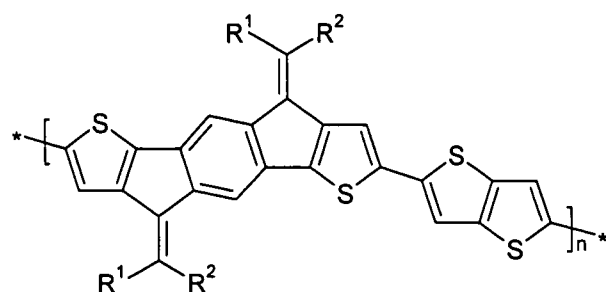
- 群組 A：由單元 U 或 ($\text{Ar}^1\text{-U}$) 或 ($\text{Ar}^1\text{-U-Ar}^2$) 或 ($\text{Ar}^1\text{-U-Ar}^3$) 或 ($\text{U-Ar}^2\text{-Ar}^3$) 或 ($\text{Ar}^1\text{-U-Ar}^2\text{-Ar}^3$) 組成之均聚物，即其中所有重複單元均相同，
- 群組 B：由相同單元 ($\text{Ar}^1\text{-U-Ar}^2$) 及相同單元 (Ar^3) 所形成之無規或交替共聚物組成，
- 群組 C：由相同單元 ($\text{Ar}^1\text{-U-Ar}^2$) 及相同單元 (A^1) 所形成之無規或交替共聚物組成，
- 群組 D：由相同單元 ($\text{Ar}^1\text{-U-Ar}^2$) 及相同單元 ($\text{Ar}^1\text{-A}^1\text{-Ar}^2$) 所形成之無規或交替共聚物組成，

其中在所有該等群組中，U、 A^1 、 Ar^1 、 Ar^2 及 Ar^3 係如上文及下文所定義，在群組 A、B 及 C 中， Ar^1 、 Ar^2 及 Ar^3 不同於單鍵，且在群組 D 中， Ar^1 及 Ar^2 中之一者亦可表示單鍵。

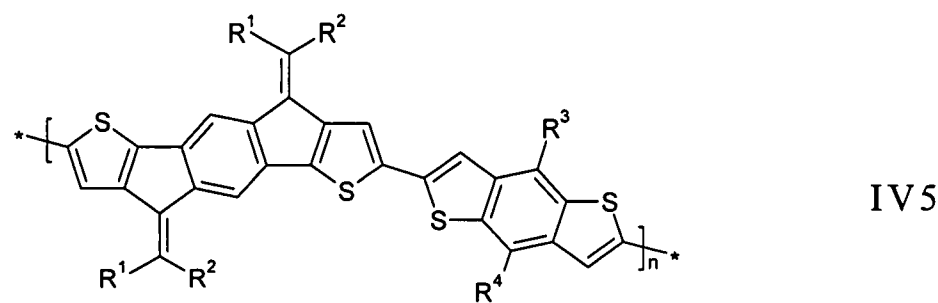
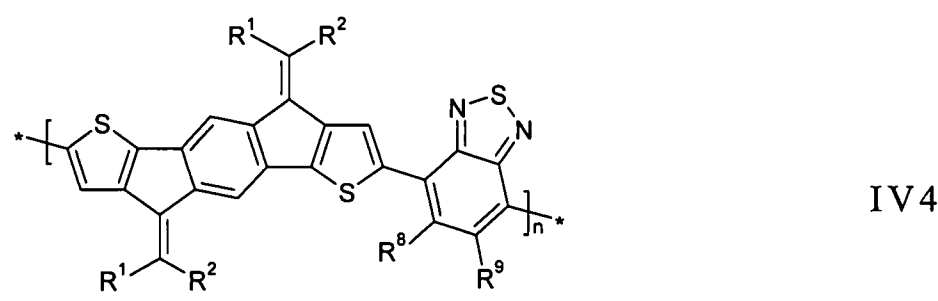
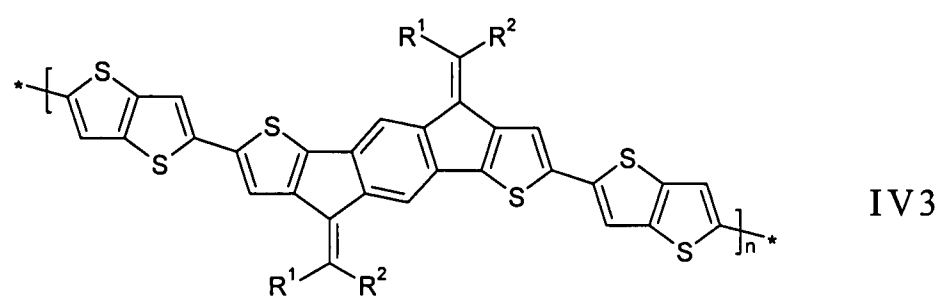
進一步較佳者係選自由以下子式組成之群之共聚物



IV1



IV2



其中 R^1 及 R^2 及 n 彼此獨立地且在每次出現時相同或不同地具有式 I 及 IV 中所給出含義中之一者，且 R^3 及 R^4 彼此獨立地具有上文及下文針對 R^1 所給出含義中之一者。

式 IV、IVa-IVe 及 IV1-IV5 之較佳聚合物係選自式 V

R^5 -鏈- R^6 V

其中「鏈」表示式 IV、IVa-IVe 或 IV1-IV5 之聚合物鏈，且 R^5 及 R^6 彼此獨立地具有如上文所定義 R^1 之含義中之一者，或彼此獨立地表示 H、F、Br、Cl、I、 $-CH_2Cl$ 、 $-CHO$ 、 $-CR^a=CR^b_2$ 、 $-SiR^aR^bR^c$ 、 $-SiR^aX'X''$ 、 $-SiR^aR^bX'$ 、 $-SnR^aR^bR^c$ 、 $-BR^aR^b$ 、 $-B(OR^a)(OR^c)$ 、 $-B(OH)_2$ 、 $-O-SO_2-R^a$ 、 $-C\equiv CH$ 、

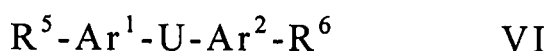
$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiR}^{\text{a}}_3$ 、 $-\text{ZnX}'$ 、 $-\text{Sn}(\text{Z}^4)_3$ 、封端基團或 $\text{P}-\text{Sp}-$ ，其中 P 及 Sp 係如上文所定義， X' 及 X'' 表示鹵素， R^{a} 、 R^{b} 及 R^{c} 彼此獨立地表示 H 或具有1至20個 C 原子之烷基，且 R^{a} 、 R^{b} 及 R^{c} 中之兩者亦可連同其附接之雜原子一起形成脂肪族環，且 Z^4 係選自由烷基及芳基組成之群，其每一者視情況經取代。

較佳之封端基團 R^5 及 R^6 係 H 、 C_{1-20} 烷基或視情況經取代之 C_{6-12} 芳基或 C_{2-10} 雜芳基，極佳係 H 或苯基。

在由式IV、IVa-IVe、IV1-IV5及V代表之聚合物中， x 表示單元A之莫耳分率， y 表示單元B之莫耳分率，且 n 表示聚合度或單元A與B之總數。該等式包括A與B之嵌段共聚物、無規或統計共聚物及交替共聚物，以及A之均聚物(針對當 $x>0$ 且 y 為0之情形而言)。

本發明之單體較佳包含如上文及下文所定義之式I單元及一或多個附接至該式I單元且可反應以形成聚合物之反應性官能團。

較佳地，單體係選自式VI

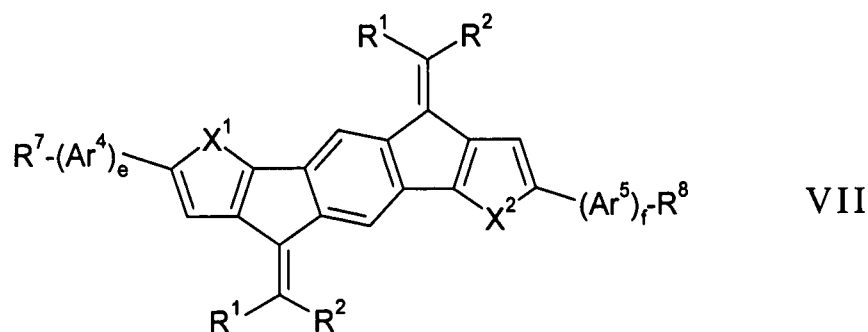


其中 U 、 Ar^1 、 Ar^2 、 R^5 及 R^6 具有式II及V之含義、或如上文及下文所闡述較佳含義中之一者，且較佳地， R^5 與 R^6 中之至少一者不為 H 且較佳為反應性基團。

尤其較佳者係式VI之單體，其中 R^5 及 R^6 較佳彼此獨立地選自由下列組成之群： Cl 、 Br 、 I 、 O -甲苯磺酸酯基、 O -三氟甲磺酸酯基、 O -甲磺酸酯基、 O -全氟丁磺酸酯

基、 $-\text{SiMe}_2\text{F}$ 、 $-\text{SiMeF}_2$ 、 $-\text{O}-\text{SO}_2\text{Z}^1$ 、 $-\text{B}(\text{OZ}^2)_2$ 、 $-\text{CZ}^3=\text{C}(\text{Z}^3)_2$ 、 $-\text{C}\equiv\text{CH}$ 、 $-\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{Z}^1)_3$ 、 $-\text{ZnX}^0$ 及 $-\text{Sn}(\text{Z}^4)_3$ ，其中 X^0 係鹵素、較佳 Cl 、 Br 或 I ， Z^{1-4} 係選自由烷基及芳基組成之群，其每一者視情況經取代，且兩個基團 Z^2 亦可一起形成環狀基團。

本發明之小分子化合物較佳選自式VII



其中 R^1 、 R^2 、 X^1 及 X^2 係如式I中所定義，

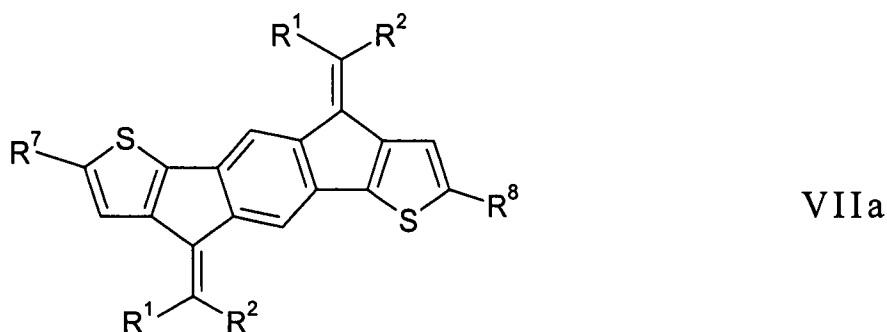
Ar^4Ar^5 彼此獨立地且在每次出現時相同或不同地具有如在式II中所給出之 Ar^1 或 Ar^3 之含義中的一者或上文及下文所給出其較佳含義中之一者，

R^7 、 R^8 彼此獨立地表示 H 、 F 、 Br 、 Cl 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NC}$ 、 $-\text{NCO}$ 、 $-\text{NCS}$ 、 $-\text{OCN}$ 、 $-\text{SCN}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^0\text{R}^{00}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{X}^0$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}^0$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^0$ 、 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})\text{R}^0$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NR}^0\text{R}^{00}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{SR}^0$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}^0$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{SF}_5$ 、 $\text{P}-\text{Sp}-$ 、或視情況經取代之甲矽烷基、視情況經取代且視情況包含一或多個雜原子之具有1至40個C原子之碳基或烴基，且其中一或多個C原子視情況由雜原子替代，且 R^0 、 R^{00} 及 X^0 係如式II中所定義，且

e及f 彼此獨立地表示0、1、2或3。

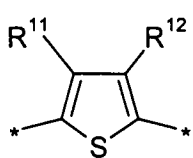
較佳地， R^7 及 R^8 表示H、F或具有1至20個C原子之直鏈或具支鏈烷基或氟烷基。

尤其較佳者係式VIIa之化合物

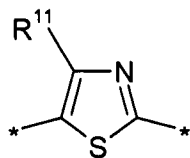


其中 R^1 、 R^2 、 R^7 及 R^8 係如上文及下文所定義。極佳者係式VIIa之化合物，其中 R^7 及 R^8 係H或F。

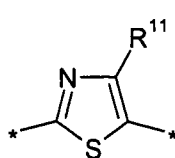
尤其較佳者係式I、II、III、IV、IVa-IVe、IV1-IV5、V、VI、VII及VIIa及其子式之重複單元、單體、聚合物及小分子，其中 Ar^1 、 Ar^2 及 Ar^3 中之一或多者表示較佳具有電子供體性質之芳基或雜芳基，其選自由下式組成之群：



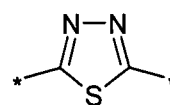
(D1)



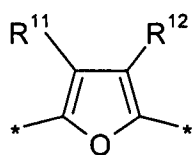
(D2)



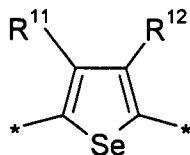
(D3)



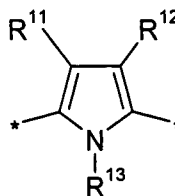
(D4)



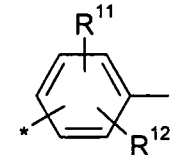
(D5)



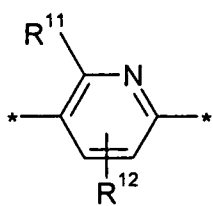
(D6)



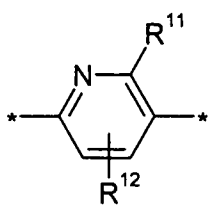
(D7)



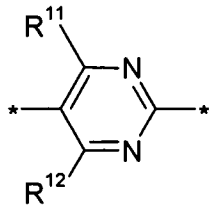
(D8)



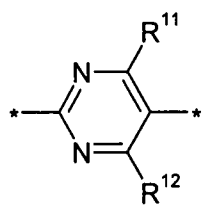
(D9)



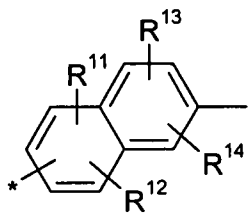
(D10)



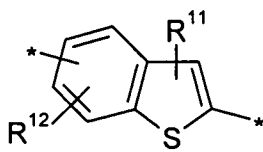
(D11)



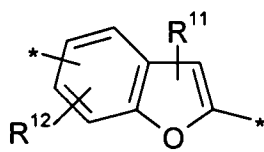
(D12)



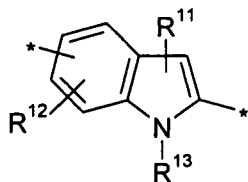
(D13)



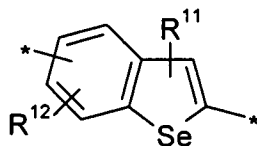
(D14)



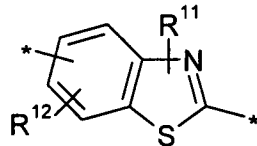
(D15)



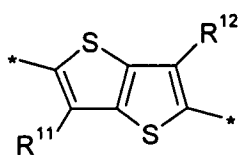
(D16)



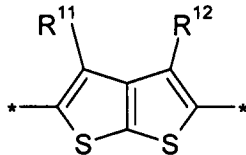
(D17)



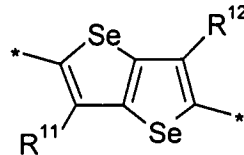
(D18)



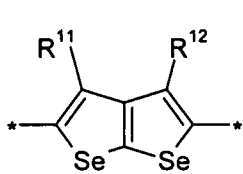
(D19)



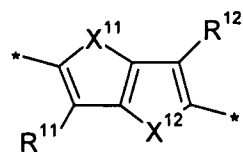
(D20)



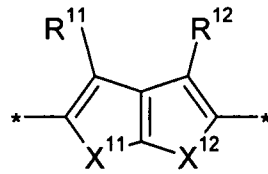
(D21)



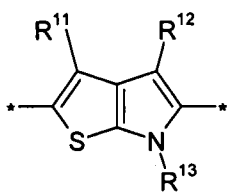
(D22)



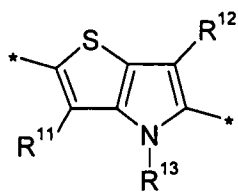
(D23)



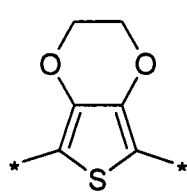
(D24)



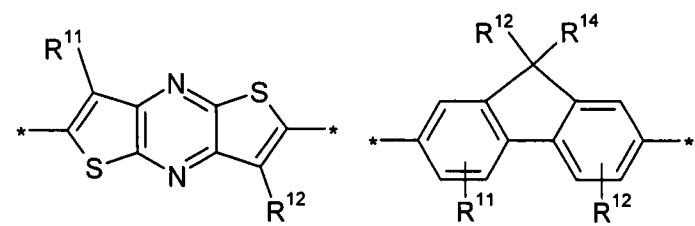
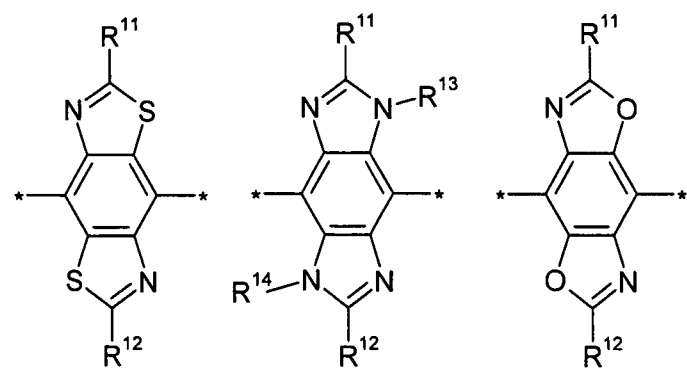
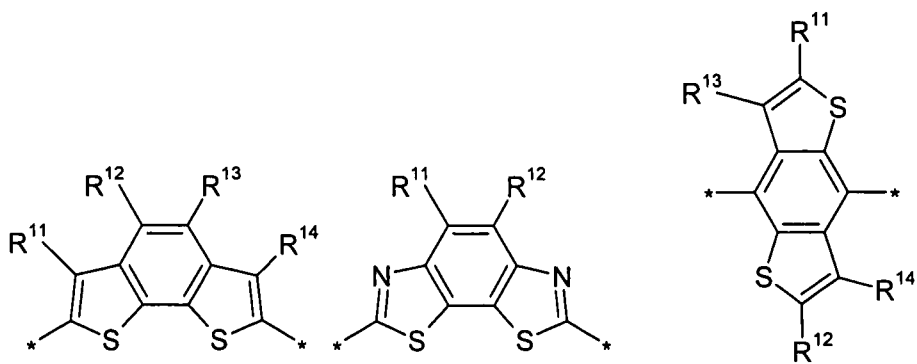
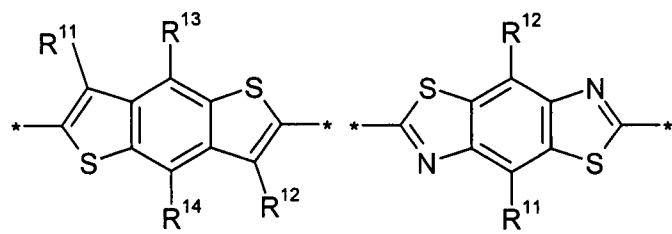
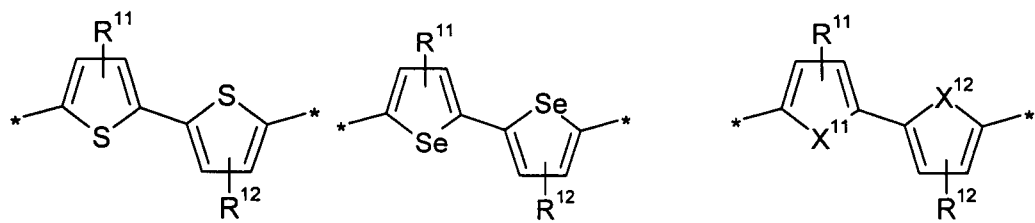
(D25)

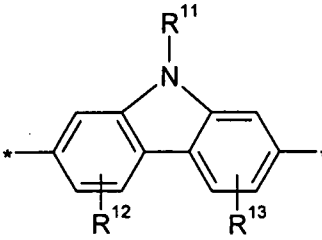


(D26)

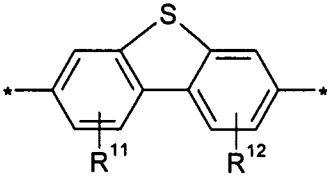


(D27)

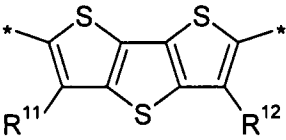




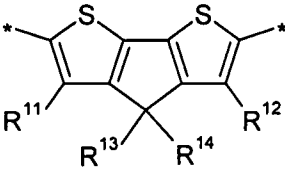
(D41)



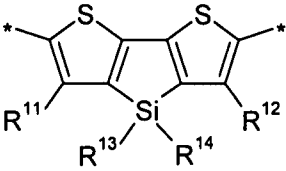
(D42)



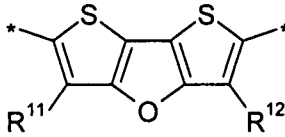
(D43)



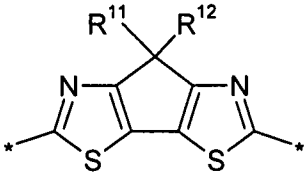
(D44)



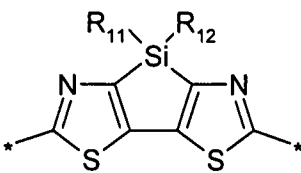
(D45)



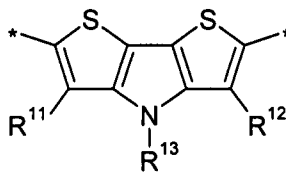
(D46)



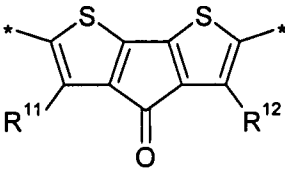
(D47)



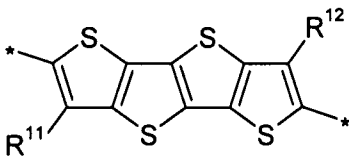
(D48)



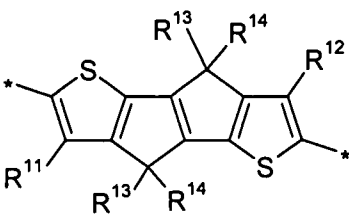
(D49)



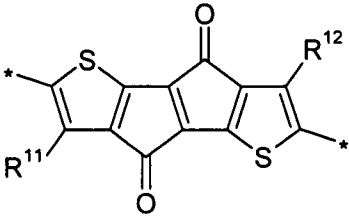
(D50)



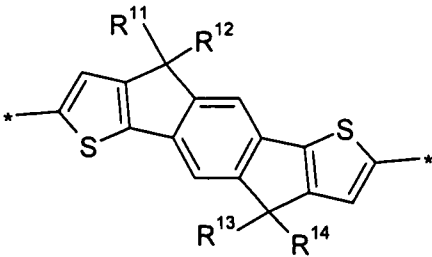
(D51)



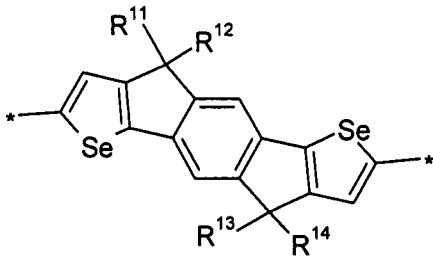
(D52)



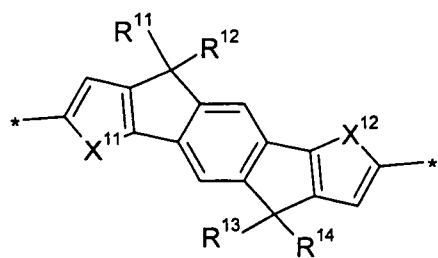
(D53)



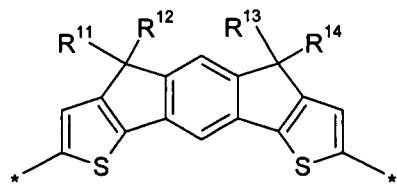
(D54)



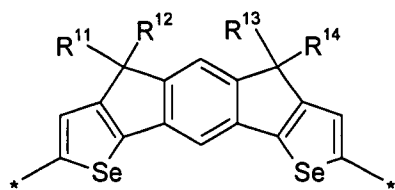
(D55)



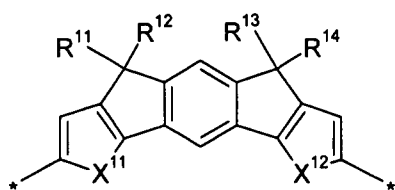
(D56)



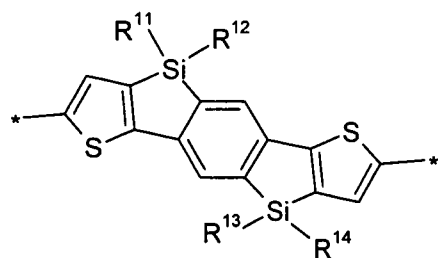
(D57)



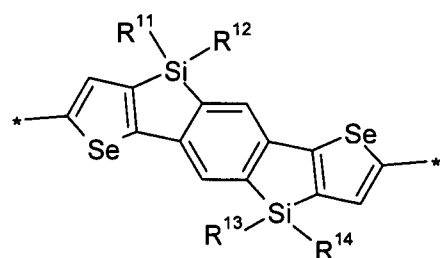
(D58)



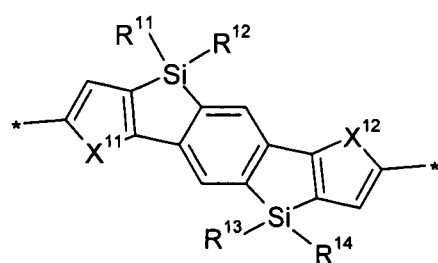
(D59)



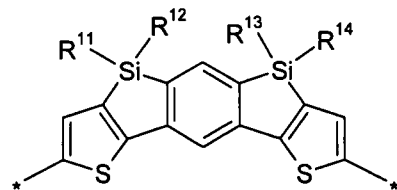
(D60)



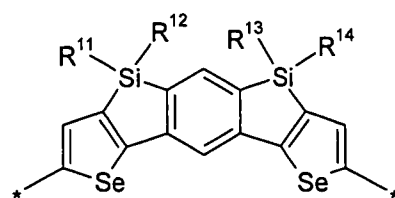
(D61)



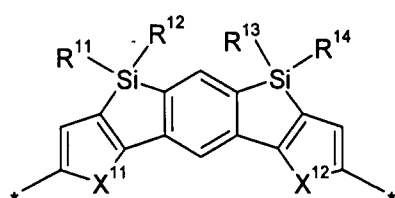
(D62)



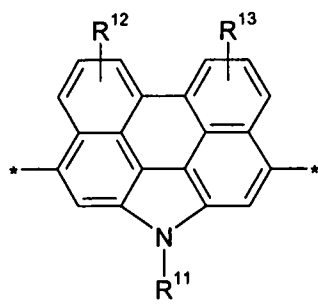
(D63)



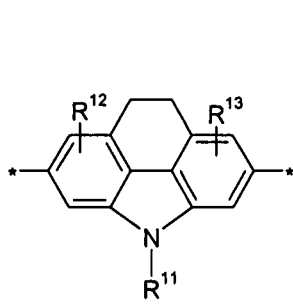
(D64)



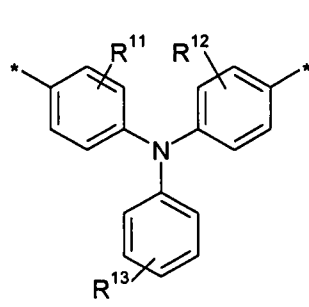
(D65)



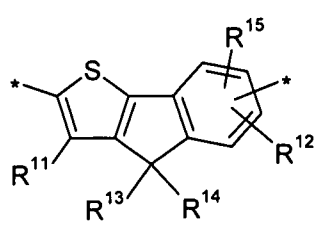
(D66)



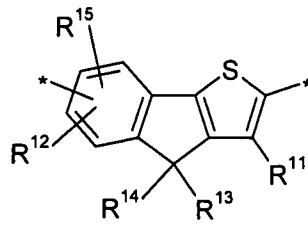
(D67)



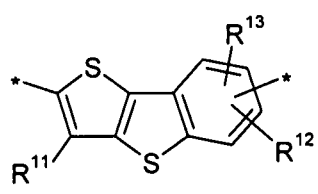
(D68)



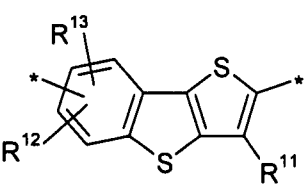
(D69)



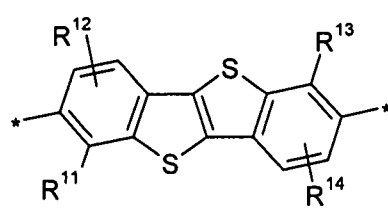
(D70)



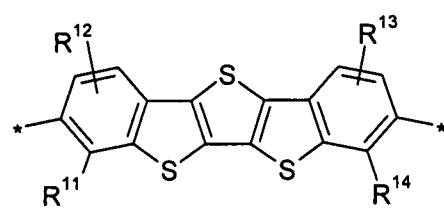
(D71)



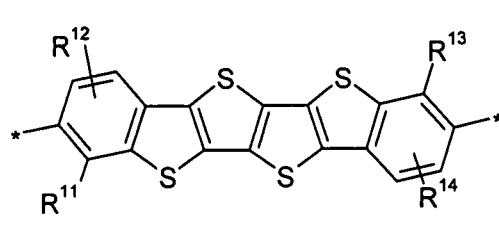
(D72)



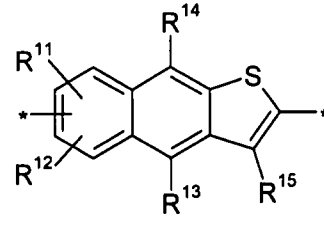
(D73)



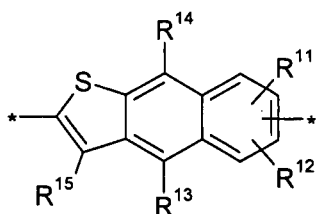
(D74)



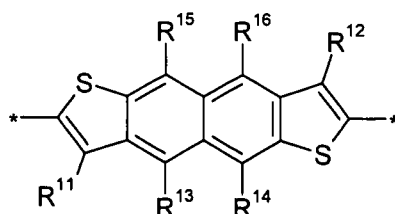
(D75)



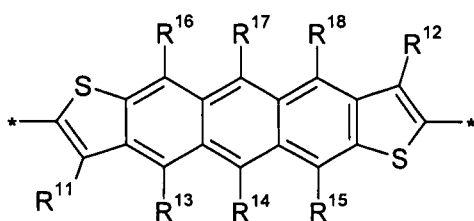
(D76)



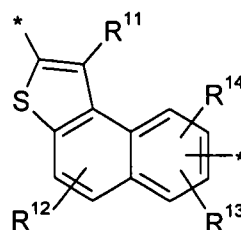
(D77)



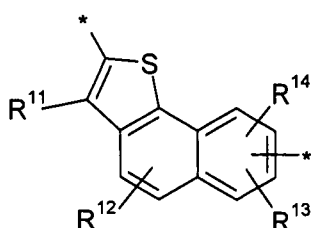
(D78)



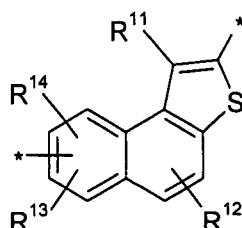
(D79)



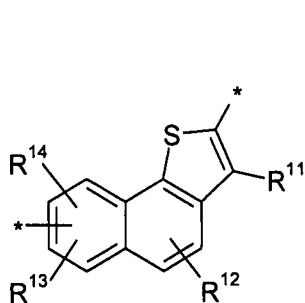
(D80)



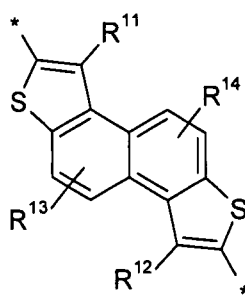
(D81)



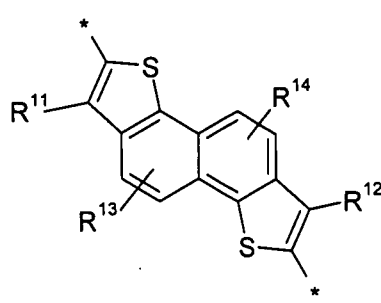
(D82)



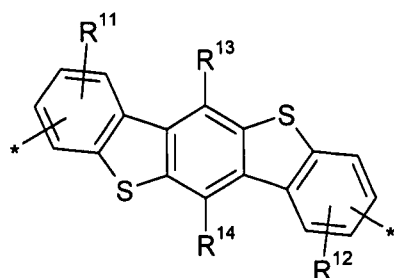
(D83)



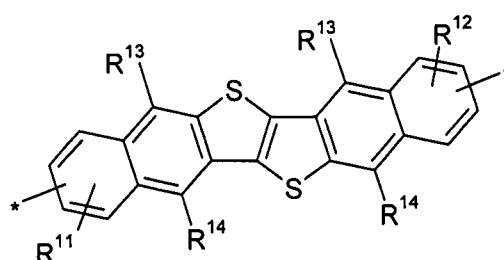
(D84)



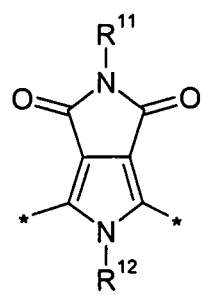
(D85)



(D86)



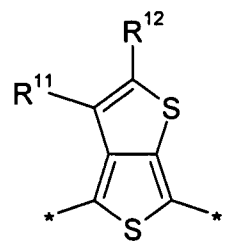
(D87)



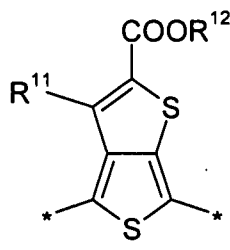
(D88)

其中 X^{11} 及 X^{12} 中之一者係 S 且另一者係 Se，且 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 及 R^{18} 彼此獨立地表示 H 或具有如上文及下文所定義 R 之含義中之一者。

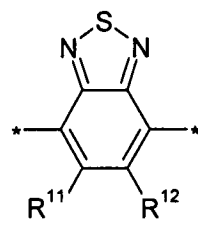
尤其較佳者係式 I、II、III、IV、IVa-IVe、IV1-IV5、V、VI、VII 及 VIIa 及其子式之重複單元、單體、聚合物及小分子，其中 Ar^3 及 A^1 中之一或多者表示較佳具有電子受體性質之芳基或雜芳基，其選自由下式組成之群：



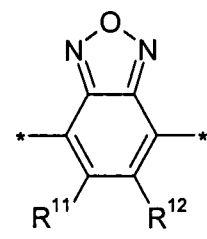
(A1)



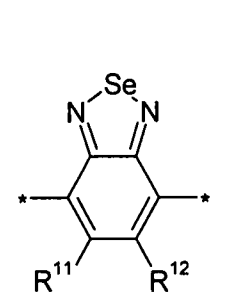
(A2)



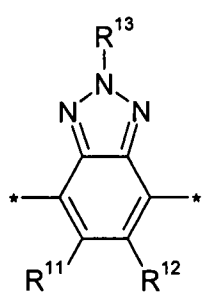
(A3)



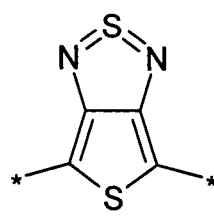
(A4)



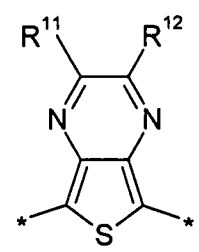
(A5)



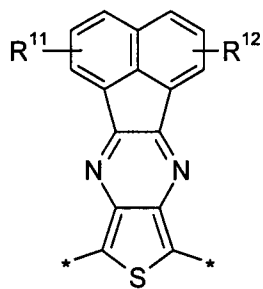
(A6)



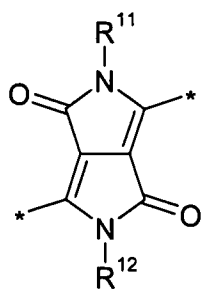
(A7)



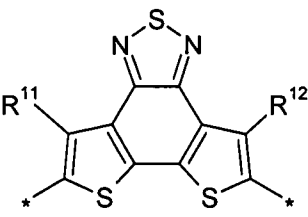
(A8)



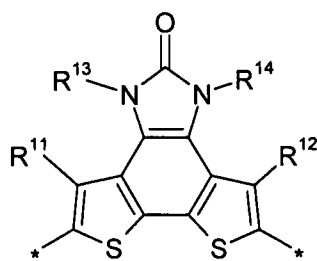
(A9)



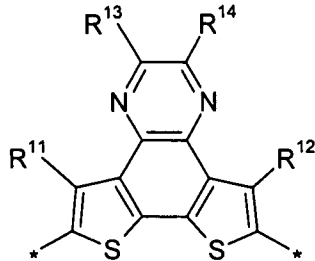
(A10)



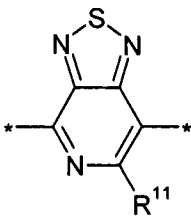
(A11)



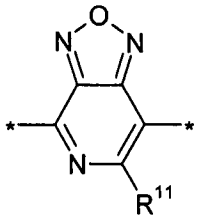
(A12)



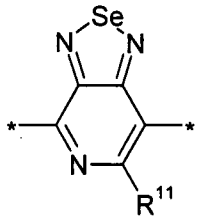
(A13)



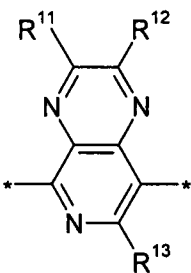
(A14)



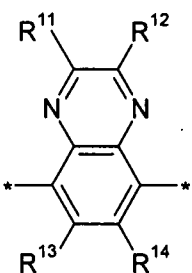
(A15)



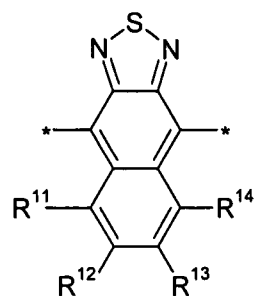
(A16)



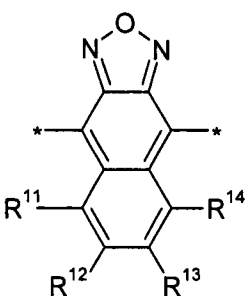
(A17)



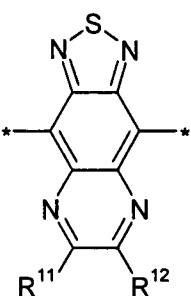
(A18)



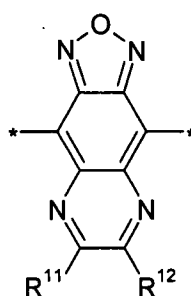
(A19)



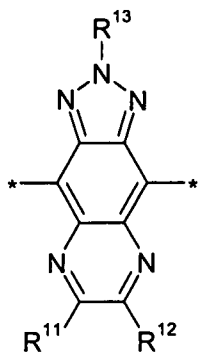
(A20)



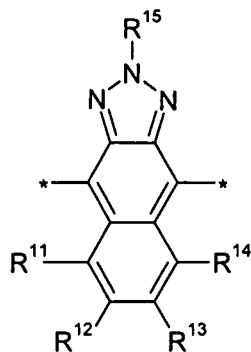
(A21)



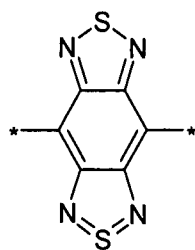
(A22)



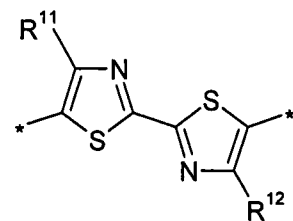
(A23)



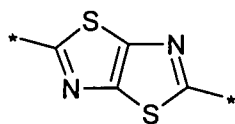
(A24)



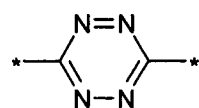
(A25)



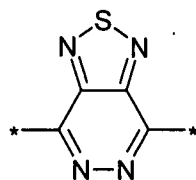
(A26)



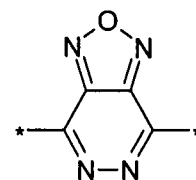
(A27)



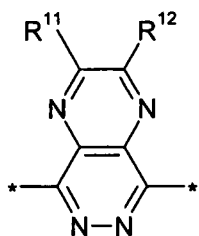
(A28)



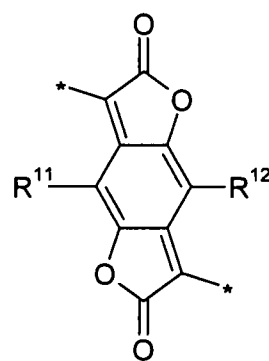
(A29)



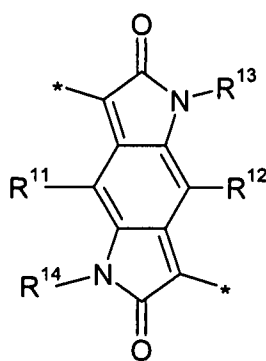
(A30)



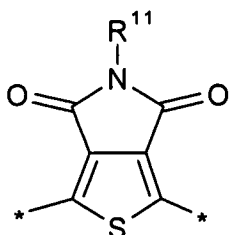
(A31)



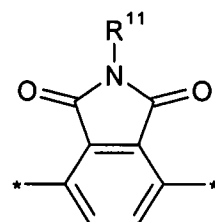
(A32)



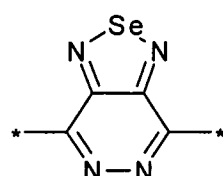
(A33)



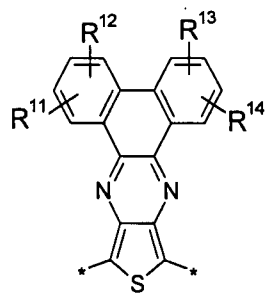
(A34)



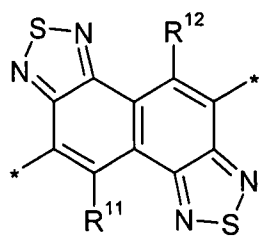
(A35)



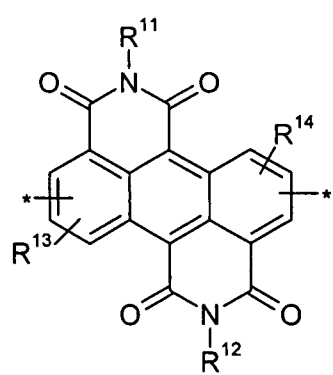
(A36)



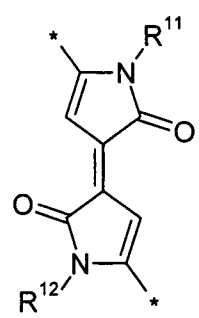
(A37)



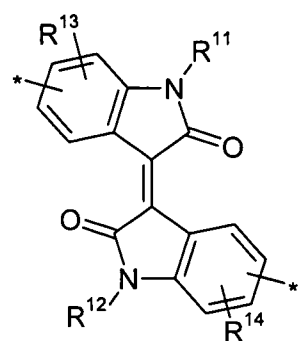
(A38)



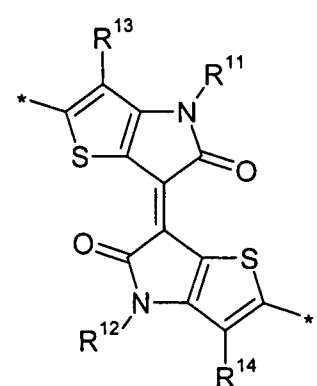
(A39)



(A40)



(A41)



(A42)

其中 X^{11} 及 X^{12} 中之一者係 S 且另一者係 Se，且 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 及 R^{15} 彼此獨立地表示 H 或具有如上文及下文所定義 R 之含義中之一者。

極佳者係式 I、IA、II、III、IV、IVa-IVe、IV1-IV5、V、VI、VII、VIIa 及其子式之化合物、重複單元、單體及聚合物，其選自以下較佳實施例之列表：

- y 係 ≥ 0 且 ≤ 1 ，
- 較佳地在所有重複單元中， $b=d=1$ 且 $a=c=0$ ，
- 較佳地在所有重複單元中， $a=b=c=d=1$ ，
- 較佳地在所有重複單元中， $a=b=d=1$ 且 $c=0$ ，
- 較佳地在所有重複單元中， $a=b=c=1$ 且 $d=0$ ，

- 較佳地在所有重複單元中， $a=c=2$ ， $b=1$ 且 $d=0$ ，
- 較佳地在所有重複單元中， $a=c=2$ 且 $b=d=1$ ，
- n 至少為5，較佳至少為10，極佳至少為50且至多為2,000，較佳至多為500，
- M_w 至少為5,000，較佳至少8,000，極佳至少10,000且較佳至多300,000，極佳至多100,000，
- X^1 及 X^2 為S，
- X^1 及 X^2 為Se，
- X^1 及 X^2 為O，
- X^1 及 X^2 為Te，
- X^1 及 X^2 為 $CH=CH$ ，
- R^1 及 R^2 中之一者為H且另一者不為H，
- R^1 及 R^2 不為H，
- R^1 及/或 R^2 彼此獨立地選自由下列組成之群：具有1至30個C原子之一級烷基、具有3至30個C原子之二級烷基及具有4至30個C原子之三級烷基，其中在所有該等基團中，一或多個H原子視情況經F替代，
- R^1 及 R^2 連同亞烷基C原子形成具有1至20個、較佳1至10個C原子之環狀基團，其未經取代或經一或多個F原子或一或多個 C_1 - C_{10} 烷基取代，
- R^1 及/或 R^2 彼此獨立地選自由芳基及雜芳基組成之群，其每一者視情況經氟化、烷基化或烷氧基化且具有4至30個環原子，
- R^1 及/或 R^2 彼此獨立地選自由下列組成之群：具有1至30

個C原子之一級烷氧基或硫烷基、具有3至30個C原子之二級烷氧基或硫烷基及具有4至30個C原子之三級烷氧基或硫烷基，其中在所有該等基團中一或多個H原子視情況經F替代，

- R^1 及/或 R^2 彼此獨立地選自由芳基氧基、雜芳基氧基組成之群，其每一者視情況經烷基化或烷氧基化且具有4至30個環原子，
- R^1 及/或 R^2 彼此獨立地選自由烷基羰基、烷氧基羰基及烷基羰基氧基組成之群，其所有均為直鏈或具支鏈，視情況經氟化且具有1至30個C原子，
- R^3 及/或 R^4 彼此獨立地選自由下列組成之群：具有1至30個C原子之一級烷基、具有3至30個C原子之二級烷基及具有4至30個C原子之三級烷基，其中在所有該等基團中一或多個H原子視情況經F替代，
- R^3 及/或 R^4 彼此獨立地選自由下列組成之群：具有1至30個C原子之一級烷氧基或硫烷基、具有3至30個C原子之二級烷氧基或硫烷基及具有4至30個C原子之三級烷氧基或硫烷基，其中在所有該等基團中一或多個H原子視情況經F替代，
- R^3 及/或 R^4 彼此獨立地選自由烷基羰基、烷氧基羰基及烷基羰基氧基組成之群，其所有均為直鏈或具支鏈，視情況經氟化且具有1至30個C原子，
- R^0 及 R^{00} 選自H或 C_1 - C_{10} -烷基，

- R^5 及 R^6 選自H、鹵素、 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{SiR}'\text{R}''\text{R}'''$ 、 $-\text{SnR}'\text{R}''\text{R}'''$ 、 $-\text{BR}'\text{R}''$ 、 $-\text{B}(\text{OR}')(\text{OR}'')$ 、 $-\text{B}(\text{OH})_2$ 、P-Sp、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -烷氧基、 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -烯基、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -氟烷基及視情況經取代之芳基或雜芳基，
- R^5 及 R^6 較佳彼此獨立地選自由下列組成之群： Cl 、 Br 、 I 、O-甲苯磺酸酯基、O-三氟甲磺酸酯基、O-甲磺酸酯基、O-全氟丁磺酸酯基、 $-\text{SiMe}_2\text{F}$ 、 $-\text{SiMeF}_2$ 、 $-\text{O-SO}_2\text{Z}^1$ 、 $-\text{B}(\text{OZ}^2)_2$ 、 $-\text{CZ}^3=\text{C}(\text{Z}^4)_2$ 、 $-\text{C}\equiv\text{CH}$ 及 $-\text{Sn}(\text{Z}^4)_3$ ，其中 Z^{1-4} 係選自由烷基及芳基組成之群，其每一者視情況經取代，且兩個基團 Z^2 亦可一起形成環狀基團，極佳選自 Br ，
- R^7 及 R^8 表示H，
- R^7 及/或 R^8 表示F，
- e及f為0。

本發明之聚合物可根據熟悉此項技術者所習知且闡述於文獻中之方法或與其類似之方法來合成。其他合成方法可自實例獲得。舉例而言，聚合物可適宜地藉由芳基-芳基偶合反應(例如Yamamoto偶合、Suzuki偶合、Stille偶合、Sonogashira偶合、Heck偶合或Buchwald偶合)來製備。Suzuki偶合及Yamamoto偶合尤其較佳。

經聚合以形成聚合物之重複單元的小分子及單體可根據熟悉此項技術者所習知之方法來製備。

較佳地，聚合物係自如上文及下文所闡述之式VI之單體

或其較佳實施例製備。

本發明之另一態樣係製備聚合物之方法，其藉由使一或多種相同或不同之式I單體單元或式VI之單體彼此及/或與一或多種共單體在聚合反應中、較佳在芳基-芳基偶合反應中偶合來達成。

適宜且較佳共單體係選自以下式



其中 Ar^3 具有式II之含義中之一者或上文及下文所給出較佳含義中之一者， A^1 具有式III之含義中之一者或上文及下文所給出較佳含義中之一者，且 R^5 及 R^6 具有式V之含義中之一者且不為H，且較佳地表示反應性官能團，例如式V中所定義之鹵素、甲錫烷基及酮酸酯基。

較佳之聚合方法係彼等實現C-C-偶合或C-N-偶合者，例如Suzuki聚合，如(例如) WO 00/53656中所述；Yamamoto聚合，如(例如) T. Yamamoto等人，*Prog. Polym. Sci.*, 1993, 17, 1153-1205中或WO 2004/022626 A1中所述；及Stille偶合。舉例而言，當藉由Yamamoto聚合合成直鏈聚合物時，較佳使用如上文所述具有兩個反應性鹵基基團 R^5 及 R^6 之單體。當藉由Suzuki聚合合成直鏈聚合物時，較佳使用如上所述其中至少一個反應性基團 R^5 或 R^6 係硼酸或硼酸衍生基團之單體。

Suzuki聚合可用於製備均聚物以及統計、交替及嵌段無

規共聚物。統計或嵌段共聚物可自(例如)其中反應性基團 R^5 及 R^6 中之一者係鹵素且另一反應性基團係硼酸或硼酸衍生基團之上文式V單體來製備。統計、交替及嵌段共聚物之合成詳細闡述於(例如)WO 03/048225 A2或WO 2005/014688 A2中。

Suzuki聚合使用Pd(0)錯合物或Pd(II)鹽。較佳之Pd(0)錯合物係彼等具有至少一個膦配體者(例如Pd(Ph_3P)₄)。另一較佳之膦配體係叁(鄰-甲苯基)膦，即Pd(o-Tol)₄。較佳之Pd(II)鹽包括乙酸鈹，即Pd(OAc)₂。Suzuki聚合係在鹼(例如碳酸鈉、磷酸鉀)或有機鹼(例如四乙基碳酸銨)存在下實施。Yamamoto聚合使用Ni(0)錯合物，例如雙(1,5-環辛二烯基)鎳(0)。

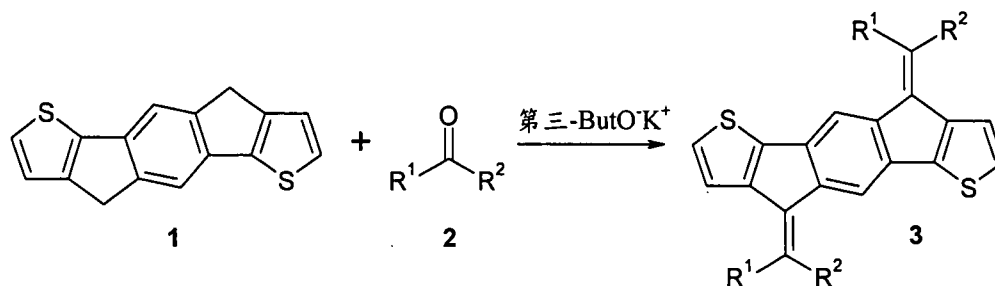
作為如上文所述鹵素之替代物，可使用式-O-SO₂Z¹之離去基團，其中Z¹係如上所述。該等離去基團之具體實例係甲苯磺酸酯基、甲磺酸酯基及三氟甲磺酸酯基。

式I、II、III、IV、V及VI之重複單元、單體及聚合物之尤其適宜且較佳之合成方法闡釋於下文所示合成方案中，其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及n係如式I、II、IV及IV5中所定義，且R係烷基。

4,9-二亞烷基-對稱二環戊二烯并苯[1,2-*b*:5,6-*b'*]二噻吩之較佳合成例示性地顯示於以下方案1中。將對稱二環戊二烯并苯[1,2-*b*:5,6-*b'*]二噻吩1(根據WO 2010/020329 A1及Zhang等人，*J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132(33),11437中

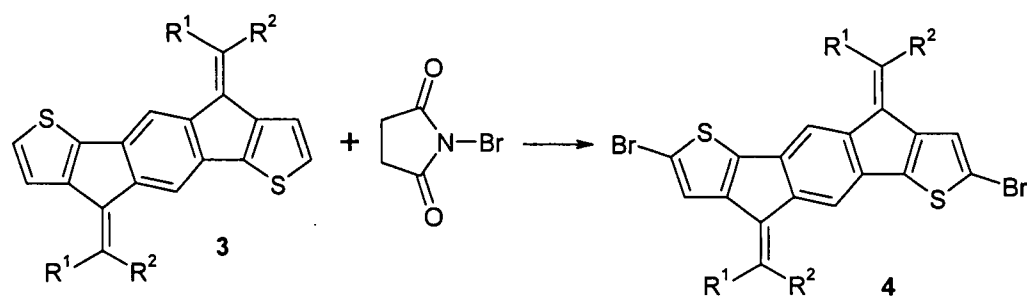
所揭示之文獻合成)懸浮於無水四氫呋喃中。添加醛或酮，隨後添加第三丁醇鉀溶液。將混合物於一定溫度(此取決於羰基化合物之結構)下攪拌，以獲得相應4,9-二亞烷基-對稱二環戊二烯并苯[1,2-*b*:5,6-*b'*]二噻吩。

方案 1



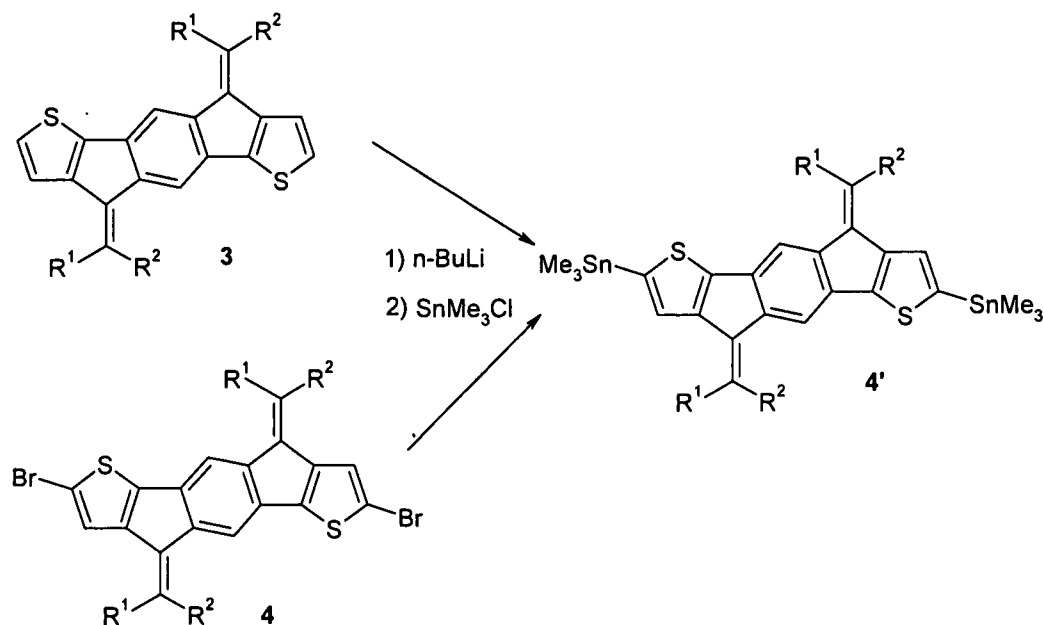
4,9-二亞烷基-對稱二環戊二烯并苯[1,2-*b*:5,6-*b'*]二噻吩之溴化可藉由使目標分子與N-溴琥珀醯亞胺在二氯甲烷中反應達成，如方案2中所例示性地顯示。

方案 2



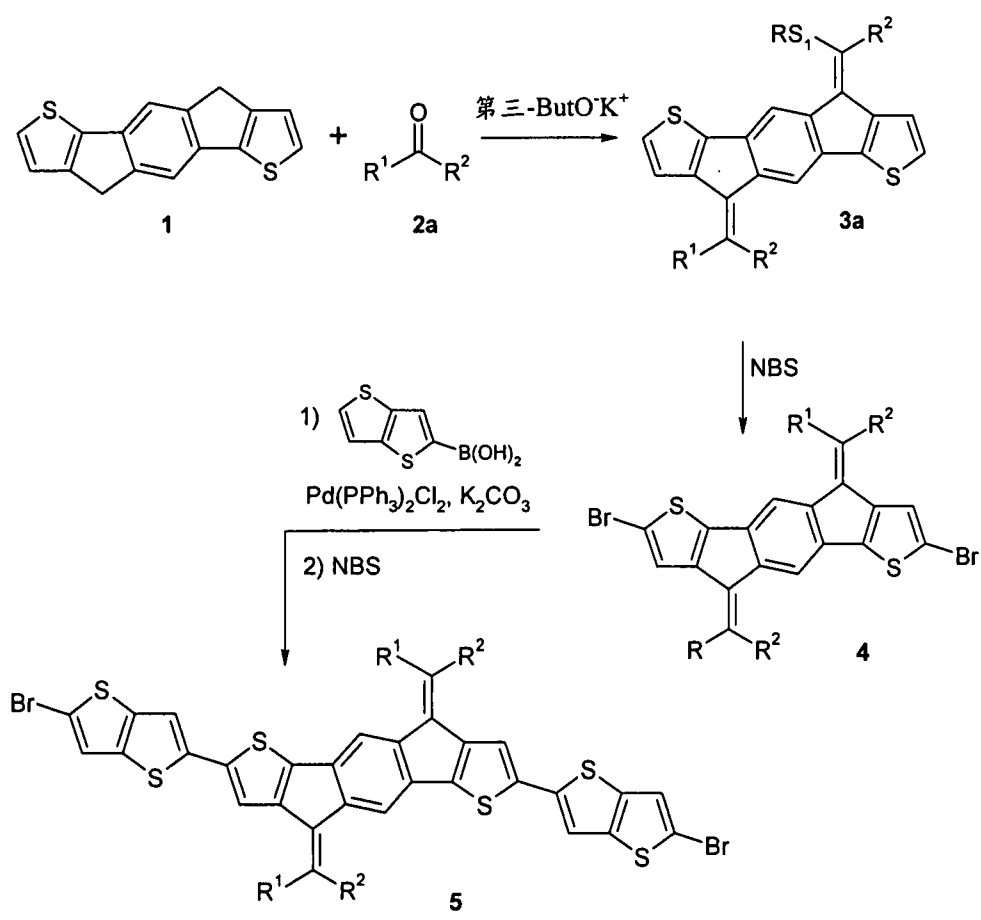
相應2,7-雙(三甲基甲錫烷基)-4,9-二亞烷基-對稱二環戊二烯并苯[1,2-*b*:5,6-*b'*]二噻吩衍生物4'可藉由利用正丁基鋰使3或4鋰化、隨後用三甲基氯化錫處理經鋰化物質來合成，如方案3中所例示性地顯示。

方案 3



包含式I單元及兩個典型供體單元之單體5(例如噻吩并[3,2-b]噻吩)之較佳合成例示性地說明於方案4中。

方案4

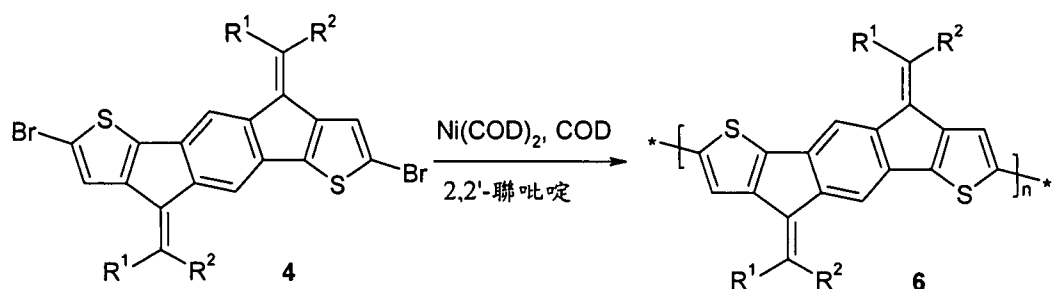


包含式I單元及(例如)兩個噻吩單元或一個苯并二噻吩單元

之相應單體可類似於方案4來製備。

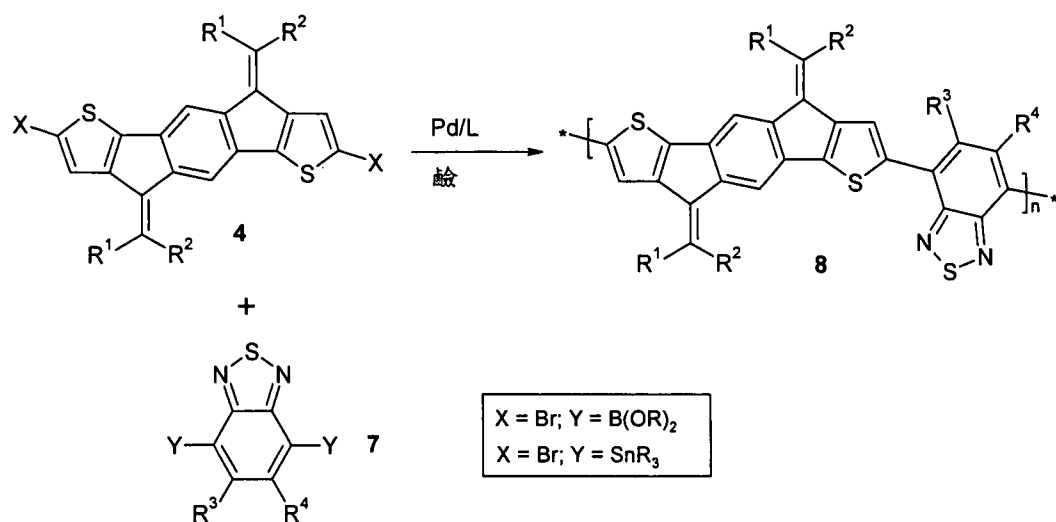
單體4之均聚係如方案5中所說明。

方案5



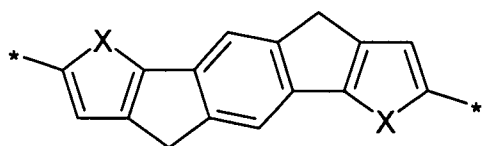
單體4或4'與典型受體單元 Ar^3 或 A^1 (例如4,7-雙(4,4,5,5-四甲基-[1,3,2]二氧硼啉-2-基)-苯并[1,2,5]噻二唑)之共聚例示性地說明於方案6中。

方案6



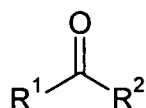
製備如上文及下文所述單體及聚合物之新穎方法係本發明之另一態樣。

本發明之另一態樣係製備如上文及下文所述式VI或VII之化合物的方法，其包含以下步驟：使式VIII之二環戊二烯并苯二芳族烴



VIII

其中 X 係 S、O、Se、Te 或 CH=CH；與式 IX 之醛或酮在克諾維納蓋爾縮合中在鹼性條件下反應以獲得二亞烷基-對稱二環戊二烯并苯二雜芳族烴，



IX

其中 R¹ 及 R² 具有式 I 中所給出之含義或上文及下文所給出較佳含義中之一者；

且視情況進一步包含藉由以下在先前步驟之產物的 2 位及 7 位處添加額外鹵素、三烷基甲錫烷基或酮酸酯基之步驟：

i) 利用 N-鹵基琥珀醯亞胺或元素鹵素鹵化，或 ii) 藉由利用烷基鋰及胺化鋰鋰化、隨後與鹵化試劑、烷基硼酸酯、三烷基氯錫烷或氯化鋅反應。

術語「鹼性條件」包括(但不限於)在金屬醇鹽、金屬氫氧化物、環狀或非環狀胺或含氮雜芳族烴、金屬醯胺或銨及烷基銨氫氧化物之存在下反應。

在式 IX 中，極佳地，R¹ 及 R² 表示未經取代或經一或多個 F 原子取代之具有 1 至 20 個 C 原子之直鏈、具支鏈或環狀烷基，或 R¹ 及 R² 表示芳基或雜芳基，其每一者視情況經氟化、烷基化或烷氧基化且具有 4 至 30 個環原子，或 R¹ 及 R² 中之一者表示 H 且另一者選自上述烷基、芳基或雜芳基，

或 R^1 及 R^2 連同羰基一起形成具有 1 至 20 個 C 原子之環狀基團，其未經取代或經一或多個 F 原子或一或多個 C_1 - C_{10} 烷基取代。

本發明之化合物及聚合物亦可以混合物或聚合物摻合物使用，例如與單體化合物或與其他具有電荷傳輸、半導體、導電、光導及/或發光半導體性質之聚合物、或(例如)與具有電洞阻擋或電子阻擋性質之聚合物一起作為中間層或電荷阻擋層用於 OLED 器件中。因此，本發明之另一態樣係關於包含一或多種本發明聚合物及一或多種具有一或多種上文所提及性質之其他聚合物的聚合物摻合物。該等摻合物可藉由先前技術中所闡述且為熟悉此項技術者所習知之習用方法來製備。通常，將該等聚合物彼此混合或溶於適宜溶劑中並將溶液合併。

本發明之另一態樣係關於包含一或多種如上文及下文所述之小分子、聚合物、混合物或聚合物摻合物及一或多種有機溶劑之調配物。

較佳溶劑係脂肪族烴、氯化烴、芳香族烴、酮、醚及其混合物。可使用之額外溶劑包括 1,2,4-三甲基苯、1,2,3,4-四甲基苯、戊基苯、均三甲苯、異丙苯、異丙基甲苯、環己基苯、二乙基苯、四氫萘、十氫萘、2,6-二甲吡啶、2-氟-間-二甲苯、3-氟-鄰-二甲苯、2-氯三氟甲苯、二甲基甲醯胺、2-氯-6 氟甲苯、2-氟苯甲醚、苯甲醚、2,3-二甲基吡嗪、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-氟苯甲腈、4-氟黎蘆醇(4-fluoroveratrol)、2,6-二甲基苯甲醚、3-氟苯甲腈、2,5-二甲基苯甲醚、2,4-二甲基苯甲醚、苯甲腈、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-甲基吡咯啉酮、3-氟三氟甲苯、三氟甲苯、三氟甲苯、二噁烷、三氟甲氧基-苯、4-氟三氟甲苯、3-氟吡啶、甲苯、2-氟-甲苯、2-氟三氟甲苯、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-氟-2,4-二氟苯、2-氟吡啶、3-氟氟苯、3-氟氟-苯、1-氟-2,5-二氟苯、4-氟氟苯、氟苯、鄰-二氟苯、2-氟氟苯、對-二甲苯、間-二甲苯、鄰-二甲苯或鄰-、間-及對-異構體之混合物。具有相對較低極性之溶劑通常較佳。對於噴墨印刷而言，具有高沸點溫度之溶劑及溶劑混合物較佳。對於旋轉塗佈而言，烷基化苯(例如二甲苯及甲苯)較佳。

尤其較佳溶劑之實例包括(但不限於)二氯甲烷、三氯甲烷、單氯苯、鄰-二氯苯、四氫呋喃、苯甲醚、嗎啉、甲苯、鄰-二甲苯、間-二甲苯、對-二甲苯、1,4-二噁烷、丙酮、甲基乙基酮、1,2-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、乙酸乙酯、乙酸正丁酯、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、二甲基亞砷、四氫萘、十氫萘、二氫茚、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、均三甲苯及/或其混合物。

化合物或聚合物於溶液中之濃度較佳係0.1重量%至10重

量%、更佳0.5重量%至5重量%。視情況，溶液亦包含一或多種黏合劑以調整流變學性質，如例如 WO 2005/055248 A1中所闡述。

適當混合及陳化後，使用下列種類中之一者來評估溶液：完全溶液、邊界溶液(borderline solution)或不溶。繪製等值線以描述溶解性參數-氫鍵結限值，以劃分溶解性及不溶解性。屬於溶解區域內之「完全」溶劑可根據(例如)「Crowley, J.D.、Teague, G.S. Jr及Lowe, J.W. Jr., *Journal of Paint Technology*, 1966, 38 (496), 296」中所公佈之文獻值來選擇。亦可使用溶劑摻合物且其可如「Solvents, W.H. Ellis, Federation of Societies for Coatings Technology, 第9至10頁, 1986」中所述來確定。此程序可產生將溶解本發明兩種聚合物之「非」溶劑之摻合物，但期望摻合物中具有至少一種真溶劑。

本發明之化合物及聚合物亦可用於器件之圖案化OSC層中，如上文及下文所述。對於在現代微電子中之應用而言，通常需要產生較小結構或圖案以降低成本(更多器件/單位面積)及功率消耗。包含本發明聚合物之薄層之圖案化可(例如)藉由光微影、電子束微影或雷射圖案化來實施。

對於在電子或電光器件中作為薄層之用途而言，本發明之化合物、聚合物、聚合物摻合物或調配物可藉由任一適宜方法沈積。器件之液體塗佈比真空沈積技術更合意。溶液沈積方法尤其較佳。本發明之調配物能夠使用多種液體

塗佈技術。較佳之沈積技術包括(但不限於)浸塗、旋轉塗佈、噴墨印刷、噴嘴印刷、凸版印刷、網版印刷、凹版印刷、刮刀塗佈、滾筒印刷、反向滾筒印刷、平版微影印刷、乾式平版微影印刷、柔版印刷、捲筒印刷、噴塗、浸塗、幕塗、刷塗、狹縫模具式塗佈或移印。

當需要製備高解析度層及器件時噴墨印刷尤其較佳。所選本發明之調配物可藉由噴墨印刷或微量分配施加於預先製造之器件基板。較佳地，可使用工業壓電印刷頭(例如但不限於彼等由Aprion、Hitachi-Koki、InkJet Technology、On Target Technology、Picojet、Spectra、Trident、Xaar供應者)將有機半導體層施加至基板。另外，可使用半工業化印刷頭(例如彼等由Brother、Epson、Konica、Seiko Instruments Toshiba TEC所製造者)或單噴嘴微量分配器(例如，彼等由Microdrop及Microfab所製造者)。

為藉由噴墨印刷或微量分配來施加，化合物或聚合物應首先溶於適宜溶劑中。溶劑必須滿足上述要求且必須不會對所選印刷頭產生任何有害影響。另外，溶劑應具有 $>100^{\circ}\text{C}$ 、較佳 $>140^{\circ}\text{C}$ 且更佳 $>150^{\circ}\text{C}$ 之沸點以防止出現由溶液在印刷頭內變乾所引起之操作問題。除上述溶劑外，適宜溶劑包括經取代及未經取代二甲苯衍生物、二- C_{1-2} -烷基甲醯胺、經取代及未經取代苯甲醚及其他酚-醚衍生物、經取代雜環(例如經取代吡啶、吡嗪、嘧啶、吡咯啉酮)、經取代及未經取代N,N-二- C_{1-2} -烷基苯胺及其他氟化或氯化芳香族物。

藉由噴墨印刷沈積本發明化合物或聚合物之較佳溶劑包含具有經一或多個取代基取代之苯環的苯衍生物，其中該一或多個取代基中碳原子之總數至少為3。舉例而言，苯衍生物可經丙基或3個甲基取代，在任一情形下總計至少3個碳原子。此溶劑能夠形成包含溶劑與化合物或聚合物之噴墨流體，其能減小或防止噴射期間射流阻塞及組份分離。溶劑可包括彼等選自以下實例之列表者：十二烷基苯、1-甲基-4-第三丁基苯、萸品醇、檸檬烯、異杜烯、萸品油烯、異丙基甲苯、二乙基苯。溶劑可為溶劑混合物，即兩種或兩種以上溶劑之組合，每一溶劑較佳具有 $>100^{\circ}\text{C}$ 、更佳 $>140^{\circ}\text{C}$ 之沸點。該(等)溶劑亦增強所沈積層中之膜形成並減小層中之缺陷。

在 20°C 下，噴墨流體(即溶劑、黏合劑及半導體化合物之混合物)之黏度較佳為 $1\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 至 $100\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、更佳 $1\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 至 $50\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 且最佳 $1\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 至 $30\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。

本發明之聚合物摻合物及調配物可另外包含一或多種其他組份或添加劑，其選自(例如)表面活性化合物、潤滑劑、潤濕劑、分散劑、疏水劑、黏合劑、流動改良劑、消泡劑、除氣劑、可具反應性或不具反應性之稀釋劑、助劑、著色劑、染料或顏料、敏化劑、穩定劑、奈米顆粒或抑制劑。

本發明之化合物及聚合物可作為電荷傳輸、半導體、導電、光導或發光材料用於光學、電光、電子、電致發光或光致發光組件或器件中。在該等器件中，本發明之聚合物

通常作為薄層或膜使用。

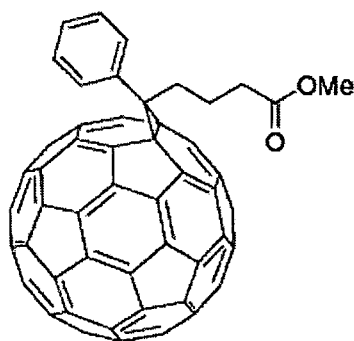
因此，本發明亦提供半導體化合物、聚合物、聚合物摻合物、調配物或層在電子器件中之用途。調配物可作為高遷移率半導體材料用於各種器件及裝置中。調配物可以(例如)半導體層或膜形式使用。因此，在另一態樣中，本發明提供用於電子器件中之半導體層，該層包含本發明之化合物、聚合物、聚合物摻合物或調配物。該層或膜可小於約30微米。對於不同電子器件應用而言，厚度可小於約1微米厚。可藉由上述溶液塗佈或印刷技術中之任一者將層沈積於(例如)電子器件之一部分上。

本發明另外提供包含本發明之化合物、聚合物、聚合物摻合物、調配物或有機半導體層之電子器件。尤其較佳之器件係OFET、TFT、IC、邏輯電路、電容器、RFID標籤、OLED、OLET、OPED、OPV、太陽能電池、雷射二極體、光導體、光偵測器、電子照相器件、電子照相記錄器件、有機記憶體器件、感測器器件、電荷注入層、Schottky二極體、平面化層、抗靜電膜、導電基板及導電圖案。

尤其較佳電子器件係OFET、OLED及OPV器件，具體而言本體異質接面(BHJ) OPV器件。舉例而言，在OFET中，位於汲極與源極間之作用半導體通道可包含本發明之層。作為另一實例，在OLED器件中，電荷(電洞或電子)注入或傳輸層可包含本發明之層。

對於在OPV器件中之使用而言，本發明之化合物或聚合

物較佳用作光學活性層。此意味著在包含或含有p型(電子供體)半導體及n型(電子受體)半導體、更佳地基本上由其組成、極佳僅由其組成之調配物中之用途。p型半導體係由本發明化合物、較佳聚合物構成。n型半導體可為無機材料，例如氧化鋅或硒化鎘；或有機材料，例如富勒烯衍生物，例如(6,6)-苯基-丁酸甲基酯衍生之亞甲基C₆₀富勒烯(亦稱為「PCBM」或「C₆₀PCBM」)，如(例如) G. Yu、J. Gao、J.C. Hummelen、F. Wudl、A.J. Heeger, *Science*, 1995, 270, 1789中所揭示且其具有下文所示結構，或結構與(例如)C₇₀富勒烯基團(C₇₀PCBM)類似之化合物；或聚合物(參見例如 Coakley, K. M.及 McGehee, M. D. *Chem. Mater.* 2004, 16, 4533)。

C₆₀PCBM

本發明之聚合物與C₆₀或C₇₀富勒烯或經修飾富勒烯(如C₆₀PCBM或C₇₀PCBM)之摻合物或混合物係欲用於OPV器件之調配物的較佳材料組合。較佳地，聚合物:富勒烯之比率以重量計為5:1至1:5，更佳地以重量計為1:1至1:3，最佳地以重量計為1:1至1:2。亦可包括5重量%至95重量%之聚合物黏合劑。黏合劑之實例包括聚苯乙烯(PS)、聚丙烯

(PP)及聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)。

對於在BHJ OPV器件中產生薄層而言，本發明之化合物、聚合物、聚合物摻合物或調配物可藉由任一適宜方法沈積。器件之液體塗佈比真空沈積技術更合意。溶液沈積方法尤其較佳。本發明之調配物能夠使用多種液體塗佈技術。較佳之沈積技術包括(但不限於)浸塗、旋轉塗佈、噴墨印刷、噴嘴印刷、凸版印刷、網版印刷、凹版印刷、刮刀塗佈、滾筒印刷、反向滾筒印刷、平版微影印刷、乾式平版微影印刷、柔版印刷、捲筒印刷、噴塗、浸塗、幕塗、刷塗、狹縫模具式塗佈或移印。對於OPV器件及模組之製造而言，與撓性基板相容之區域印刷方法較佳，例如狹縫模具式塗佈、噴塗及諸如此類。

必須製得含有本發明之聚合物與C₆₀或C₇₀富勒烯或經修飾富勒烯(如PCBM)之摻合物或混合物之適宜溶液或調配物。在調配物之製備中，必須選擇適宜溶劑以確保p型及n型兩種組份完全溶解並慮及由所選印刷方法所引起之邊界條件(例如流變性)。

通常使用有機溶劑用於此目的。典型溶劑可為芳香族溶劑、鹵化溶劑或氯化溶劑，包括氯化芳香族溶劑。實例包括(但不限於)氯苯、1,2-二氯苯、氯仿、1,2-二氯乙烷、二氯甲烷、四氯化碳、甲苯、環己酮、乙酸乙酯、四氫呋喃、苯甲醚、嗎啉、鄰-二甲苯、間-二甲苯、對-二甲苯、1,4-二噁烷、丙酮、甲基乙基酮、1,2-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、乙酸乙酯、乙酸正丁酯、二

甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、二甲基亞碲、四氫萘、十氫萘、二氫蒽、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、均三甲苯及其組合。

OPV器件可為(例如)自文獻中已知之任一類型(參見例如 Waldauf等人, *Appl. Phys. Lett.* 2006, 89, 233517)。

本發明之第一較佳 OPV 器件包含下列層(以自底部至頂部之順序):

- 視情況基板，
- 高功函數電極，其較佳包含金屬氧化物(如例如 ITO)且充當陽極，
- 可選的導電聚合物層或電動傳輸層，其較佳包含(例如)以下之有機聚合物或聚合物摻合物：PEDOT:PSS(聚(3,4-伸乙基二氧基噻吩):聚(苯乙烯-磺酸鹽)、或 TBD (N,N'-二苯基-N-N'-雙(3-甲基苯基)-1,1'聯苯-4,4'-二胺)或 NBD (N,N'-二苯基-N-N'-雙(1-萘基苯基)-1,1'聯苯-4,4'-二胺)，
- 包含p型及n型有機半導體之層(亦稱為「作用層」)，其可(例如)作為p型/n型雙層或作為不同的p型及n型層、或作為摻合物或p型及n型半導體存在且形成BHJ，
- 視情況具有電子傳輸性質(例如包含LiF)之層，
- 低功函數電極，其較佳包含金屬(如例如鋁)且充當陰極，

其中該等電極中之至少一者、較佳陽極對可見光透明，且其中p型半導體係本發明之聚合物。

本發明之第二較佳 OPV 器件係倒置式 OPV 器件且包含下列層(以自底部至頂部之順序)：

- 視情況基板，
- 高功函數金屬或金屬氧化物電極，其包含(例如) ITO 且充當陰極，
- 視情況具有電洞阻擋性質、較佳包含金屬氧化物(如 TiO_x 或 Zn_x)之層，
- 位於電極之間之作用層，其包含 p 型及 n 型有機半導體，其可(例如)作為 p 型/n 型雙層或作為不同的 p 型及 n 型層形式、或作為摻合物或 p 型及 n 型半導體形式存在且形成 BHJ，
- 可選導電聚合物層或電洞傳輸層，其較佳包含有機聚合物或聚合物摻合物，例如 PEDOT:PSS 或 TBD 或 NBD，
- 電極，其包含高功函數金屬(如例如銀)且充當陽極，其中該等電極中之至少一者、較佳陰極對可見光透明，且其中 p 型半導體係本發明之聚合物。

在本發明之 OPV 器件中，p 型及 n 型半導體材料較佳選自如上所述之材料，例如聚合物/富勒烯系統。

當將作業層沈積於基板上時，其形成以奈米級相分離之 BHJ。關於針對奈米級相分離之討論，參見 Dennler 等人，*Proceedings of the IEEE*, 2005, 93 (8), 1429 或 Hoppe 等人，*Adv. Func. Mater.*, 2004, 14(10), 1005。然後可需要可選退火步驟以最佳化摻合物形態且因此 OPV 器件性能。

最佳器件性能之另一方法係製備用於製造 OPV(BHJ)

器件之調配物，其可包括高沸點添加劑以適當地促進相分離。已使用1,8-辛烷二硫醇、1,8-二碘辛烷、硝基苯、氯苯及其他添加劑來獲得高效率太陽能電池。實例揭示於J. Peet等人，*Nat. Mater.*, 2007, 6, 497或Fréchet等人 *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 7595-7597中。

本發明之化合物、聚合物、調配物及層亦適用作為半導體通道用於OFET中。因此，本發明亦提供OFET，其包含閘極電極、絕緣(或閘極絕緣體)層、源極電極、汲極電極及連接該源極電極與該汲極電極之有機半導體通道，其中該有機半導體通道包含本發明之化合物、聚合物、聚合物摻合物、調配物或有機半導體層。OFET之其他特徵已為熟悉此項技術者所熟知。

OSC材料作為薄膜配置於閘極電介質與汲極電極及源極電極之間的OFET通常已習知，且闡述於(例如) US 5,892,244、US 5,998,804、US 6,723,394及背景技術部分中所引用之參考文獻中。由於使用本發明化合物之溶解性質可獲得多個優點(例如低製造成本)及由此所產生之大表面可加工性，因此該等FET之較佳應用係(例如)積體電路、TFT顯示器及安全應用。

OFET器件中之閘極、源極及汲極電極及絕緣及半導體層可以任一順序配置，條件係源極及汲極電極係藉由絕緣層與閘極電極分開，閘極電極及半導體層二者接觸絕緣層，且源極電極及汲極電極二者接觸半導體層。

本發明之OFET器件較佳包含：

- 源極電極，
- 汲極電極，
- 閘極電極，
- 半導體層，
- 一或多個閘極絕緣體層，
- 視情況基板。

其中半導體層較佳包含如上文及下文所述之化合物、聚合物、聚合物摻合物或調配物。

OFET器件可為頂部閘極器件或底部閘極器件。OFET器件之適宜結構及製造方法已為熟悉此項技術者已知並闡述於文獻(例如) US 2007/0102696 A1中。

閘極絕緣體層較佳包含氟聚合物，例如市售 Cytop 809M®或Cytop 107M® (購自 Asahi Glass)。較佳地，舉例而言，藉由旋轉塗佈、刮刀塗佈、絲棒式塗佈、噴塗或浸塗或其他已知方法自包含絕緣體材料及一或多種具有一或多個氟原子之溶劑(氟溶劑)、較佳全氟溶劑之調配物來沈積閘極絕緣體層。適宜之全氟溶劑係(例如) FC75® (購自 Acros，目錄編號12380)。其他適宜之氟聚合物及氟溶劑已在先前技術中已獲知，例如全氟聚合物Teflon AF® 1600或2400 (購自 DuPont)或Fluoropel® (購自 Cytonix)或全氟溶劑FC 43® (Acros，編號12377)。尤其較佳者係具有1.0至5.0、極佳地1.8至4.0之低電容率(或介電常數)之有機介電材料(「低k材料」)，如(例如) US 2007/0102696 A1或US 7,095,044中所揭示。

在安全應用中，OFET及利用本發明半導體材料之其他器件(例如電晶體或二極體)可用於RFID標籤或安全標記以證明及防止仿造有價單證，例如，鈔票、信用卡或ID卡、國家ID文件、許可證或任一具有貨幣價值之產品(例如，郵票、票證、股票、支票等)。

另一選擇為，本發明之材料可用於OLED中，例如在平板顯示器應用中作為主動式顯示器材料，或作為平板顯示器(例如液晶顯示器)之背光。常用OLED係使用多層結構達成。發射層通常夾在一或多個電子傳輸層及/或電洞傳輸層之間。藉由施加電壓可使作為電荷載子之電子及電洞朝向發射層運動，並在此處重組以激發包含於發射層中之發光團單元並由此使該等單元發光。本發明之化合物、材料及膜可用於一或多個電荷傳輸層及/或發射層中，此取決於其電性及/或光學性質。另外，若本發明之化合物、材料及膜自身顯示電致發光性質或包含電致發光基團或化合物，則其用於發射層中特別有利。對用於OLED中之適宜單體、寡聚及聚合化合物或材料之選擇、表徵以及加工一般為熟悉此項技術者所知，參見例如Müller等人，*Synth. Metals*, 2000, 111-112, 31-34；Alcala, *J. Appl. Phys.*, 2000, 88, 7124-7128及其中所引用文獻。

根據另一用途，本發明材料、尤其彼等顯示光致發光性質者可用作(例如)顯示器件之光源材料，例如在EP 0 889 350 A1或C. Weder等人，*Science*, 1998, 279, 835-837中所闡述。

本發明之另一態樣係關於本發明化合物之氧化及還原形式二者。失去或獲得電子均會導致形成具有高導電性之高度離域離子形式。此可在暴露於普通摻雜劑時發生。適宜之摻雜劑及摻雜方法已為熟悉此項技術者所習知，例如，自 EP 0 528 662、US 5,198,153 或 WO 96/21659 獲知。

摻雜製程通常意味著在氧化還原反應中使用氧化或還原劑處理半導體材料以在材料中形成離域離子中心，同時自所用摻雜劑衍生出相應之抗衡離子。適宜之摻雜方法包含(例如)在大氣壓或低壓下暴露於摻雜蒸氣，在含有摻雜劑之溶液中實施電化學摻雜，使摻雜劑與欲熱擴散之半導體材料接觸，及將摻雜劑離子植入於半導體材料中。

當使用電子作為載子時，適宜之摻雜劑係(例如)鹵素(例如， I_2 、 Cl_2 、 Br_2 、 ICl 、 ICl_3 、 IBr 及 IF)、路易士酸(Lewis acid)(例如， PF_5 、 AsF_5 、 SbF_5 、 BF_3 、 BCl_3 、 $SbCl_5$ 、 BBr_3 及 SO_3)、質子酸、有機酸、或胺基酸(例如， HF 、 HCl 、 HNO_3 、 H_2SO_4 、 $HClO_4$ 、 FSO_3H 及 $ClSO_3H$)、過渡金屬化合物(例如， $FeCl_3$ 、 $FeOCl$ 、 $Fe(ClO_4)_3$ 、 $Fe(4-CH_3C_6H_4SO_3)_3$ 、 $TiCl_4$ 、 $ZrCl_4$ 、 $HfCl_4$ 、 NbF_5 、 $NbCl_5$ 、 $TaCl_5$ 、 MoF_5 、 $MoCl_5$ 、 WF_5 、 WCl_6 、 UF_6 及 $LnCl_3$ (其中 Ln 係鑰系元素)、陰離子(例如， Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 I_3^- 、 HSO_4^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 $FeCl_4^-$ 、 $Fe(CN)_6^{3-}$)及各種磺酸陰離子，例如芳基- SO_3^-)。當使用電洞用作載子時，摻雜劑之實例係陽離子(例如， H^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 及 Cs^+)、鹼金屬(例如， Li 、 Na 、 K 、 Rb 及 Cs)、鹼土金

屬(例如, Ca、Sr及Ba)、 O_2 、 $XeOF_4$ 、 $(NO_2^+)(SbF_6^-)$ 、 $(NO_2^+)(SbCl_6^-)$ 、 $(NO_2^+)(BF_4^-)$ 、 $AgClO_4$ 、 H_2IrCl_6 、 $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、 FSO_2OOSO_2F 、Eu、乙醯膽鹼、 R_4N^+ (R係烷基)、 R_4P^+ (R係烷基)、 R_6As^+ (R係烷基)及 R_3S^+ (R係烷基)。

本發明化合物之導電形式可作為有機「金屬」用於多種應用中, 包括(但不限於) OLED應用中之電荷注入層及ITO平面化層、平板顯示器及觸控螢幕之膜、抗靜電膜、諸如印刷電路板及電容器等電子應用中之印刷導電基板、圖案或跡線。

本發明之化合物及調配物亦可適用於有機電漿發射二極體(OPED)中, 如例如Koller等人, *Nat. Photonics*, 2008, 2, 684中所闡述。

根據另一用途, 本發明之材料可單獨或與其他材料一起用於LCD或OLED器件中或用作其中之配向層, 如例如US 2003/0021913中所闡述。使用本發明電荷傳輸化合物可增加配向層之導電性。當用於LCD中時, 此增加之導電性可降低可切換LCD單元中不利的殘餘直流效應並抑制(例如)鐵電型LCD中之影像黏滯或降低由切換鐵電型LC之自發極化電荷所產生的殘餘電荷。當用於包含發光材料(其提供於配向層上)之OLED器件中時, 此增加之導電性可增強發光材料之電致發光。具有液晶原性或液晶性質之本發明化合物或材料可形成如上所述之經定向各向異性膜, 其尤其可用作配向層以誘導或增強提供於該各向異性膜上之液晶

介質中之配向。本發明材料亦可與光可異構化化合物及/或發色團組合用於或用作光配向層，如US 2003/0021913 A1中所闡述。

根據另一用途，本發明材料、尤其其水溶性衍生物(例如具有極性或離子側基者)或離子摻雜形式可用作化學感測器或用以偵測及鑑別DNA序列之材料。該等用途闡述於(例如) L. Chen、D. W. McBranch、H. Wang、R. Helgeson、F. Wudl及D. G. Whitten, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 1999, 96, 12287 ; D. Wang、X. Gong、P. S. Heeger、F. Rininsland、G. C. Bazan及A. J. Heeger, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 2002, 99, 49 ; N. DiCesare、M. R. Pinot、K. S. Schanze及J. R. Lakowicz, *Langmuir*, 2002, 18, 7785 ; D. T. McQuade、A. E. Pullen、T. M. Swager, *Chem. Rev.*, 2000, 100, 2537中。

除非上下文另外明確指明，否則本文所用之本文術語的複數形式應理解為包括單數形式且反之亦然。

在整個本說明書之說明及申請專利範圍中，詞語「包含」及「含有」及該等詞語之變化形式(例如「comprising」及「comprises」)意指「包括(但不限於)」，且並非意欲(且不)將其他組份排除在外。

應瞭解，可對本發明之前述實施例作出修改，而仍屬於本發明之範圍內。除非另有說明，否則本說明書中所揭示每一特徵均可由用於相同、等價或類似目的之替代特徵替代。因此，除非另有說明，否則所揭示之每一特徵僅係一

系列等效或類似特徵中之一個實例。

本說明書中所揭示之全部特徵可以任一組合進行組合，只是至少一些該等特徵及/或步驟彼此排斥之組合除外。具體而言，本發明之較佳特徵適用於本發明之全部態樣且可以任一組合使用。同樣，非必需組合中所述之特徵可單獨使用(不組合使用)。

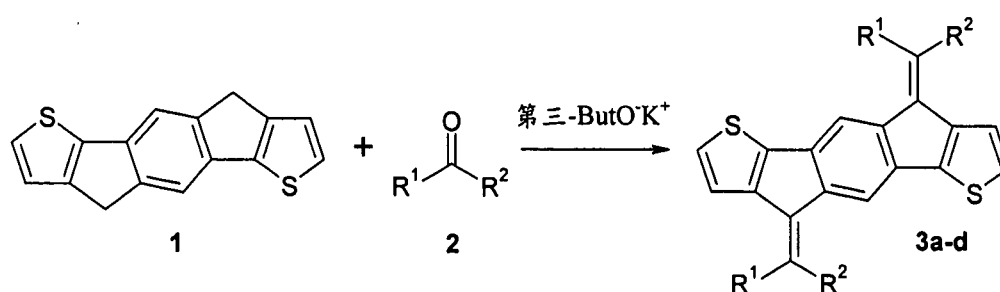
應瞭解，上述多個特徵、尤其多個較佳實施例有其自身之發明性權力，而不僅僅作為本發明實施例之一部分。除目前所主張之任一發明以外或者另一選擇為，可為該等特徵尋求獨立保護。

現將參照以下實例更詳細地闡述本發明，其僅具闡釋性且並非限制本發明之範圍。

小分子及單體之合成

實例 S1

類似於方案1製備以下小分子：



	R ¹	R ²	產率(%)
3a	H	2-乙基己基	76
3b	H	2-己基癸基	97
3c	丙基	丙基	42
3d	-(CH ₂) ₅ -		60

4,9-二(2-己基亞癸基)-對稱二環戊二烯并苯[1,2-*b*:5,6-*b'*]二噻吩(3b)

向對稱二環戊二烯并苯[1,2-*b*:5,6-*b'*]二噻吩(5.46 g; 20.00 mmol)存於無水四氫呋喃(100 cm³)中之懸浮液中添加2-己基癸醛(10.58 g; 44.00 mmol)。藉由氮氣鼓泡使混合物脫氣20分鐘。在15分鐘內逐滴添加第三丁醇鉀溶液(1.0 M存於第三丁醇中, 25 cm³; 25.00 mmol)以獲得棕-黃色溶液。將溶液於22℃下攪拌17小時, 隨後添加乙酸(10 cm³)。藉由真空蒸發將溶液濃縮至幾乎乾燥, 獲得棕黃色油狀殘餘物。向殘餘物中添加甲醇(100 cm³)並使混合物靜置約30分鐘, 直至獲得深黃色沈澱為止。將固體抽吸過濾出並用甲醇洗滌以獲得深黃色固體。藉由在矽膠上利用石油醚(40-60℃)洗脫進行急驟管柱層析純化固體, 獲得亮黃色固體產物(13.78 g, 97%)。¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ =0.85 (m, 6H), 1.22 (m, 10H), 1.46 (m, 2H), 1.62 (m, 2H), 3.03 (m, 1H), 6.36 (d, 9 Hz, 1H), 7.23 (d, 6 Hz, 1H), 7.34 (d, 6Hz, 1H), 7.85 (s, 1H)。

4,9-二(2-乙基亞己基)-對稱二環戊二烯并苯[1,2-*b*:5,6-*b'*]二噻吩(3a)

類似於3b之合成, 化合物3a係自二環戊二烯并苯二噻吩(9.55 g; 35.00)、無水THF (200 cm³)及2-乙基己醛(14.12 ml; 87.50 mmol)及第三丁醇鉀溶液(25 cm³)開始製備。獲得呈深黃色固體之粗產物, 藉由抽吸過濾通過矽膠塞用環己烷洗滌, 隨後自環己烷-乙醇再結晶將其純化, 獲得呈

黃色晶體之純產物(12.90 g, 76%)。 ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta=0.86$ (t, 7.5 Hz, 3H), 0.94 (t, 7.5 Hz, 3H), 1.33 (m, 4H), 1.50 (m, 2H), 1.68 (m, 2H), 2.97 (m, 1H), 6.37 (d, 9 Hz, 1H), 7.25 (d, 6 Hz, 1H), 7.36 (d, 6 Hz, 1H), 7.66 (s, 1H)。

4,9-二亞環己基-對稱二環戊二烯并苯[1,2-*b*:5,6-*b'*]二噻吩(3d)

類似於3a及3b之合成，3d係自二環戊二烯并苯二噻吩(1.50 g; 5.50 mmol)、無水THF (30 cm^3)、及環己酮(2.2 cm^3 ; 21.03 mmol)及第三丁醇鉀溶液(12 cm^3 ; 12.00 mmol)開始合成。將反應混合物於22 $^\circ\text{C}$ 下攪拌1小時，然後於60 $^\circ\text{C}$ 下再攪拌2小時。藉由自氯苯結晶來純化粗產物，獲得橙黃色針狀物(1.40 g, 60%)。 ^1H NMR (鄰-二氯苯- d_4 , 300 MHz): $\delta=1.62$ (m, 2H), 1.73 (m, 4H), 2.83 (t, 6 Hz, 2H), 3.00 (t, 6 Hz, 2H), 7.05 (d, 6 Hz, 1H), 7.21 (d, 6 Hz, 1H), 7.87 (s, 1H)。

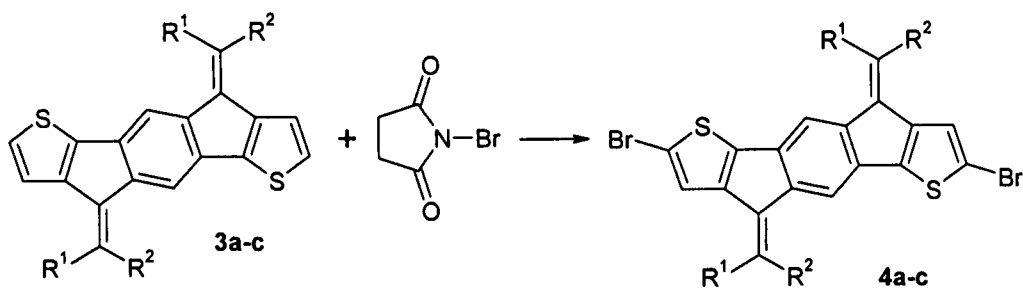
4,9-二(4-亞庚基)-對稱二環戊二烯并苯[1,2-*b*:5,6-*b'*]二噻吩(3c)

類似於3a及3b之合成，化合物3c係自二環戊二烯并苯二噻吩(1.37 g; 5.0 mmol)、無水THF (40 cm^3)、及4-庚酮(2.14 cm^3 ; 15.00 mmol)及第三丁醇鉀溶液(10 cm^3 ; 10.00 mmol)開始合成。將反應混合物於60 $^\circ\text{C}$ 下攪拌4小時。獲得呈深黃色晶體之粗產物，藉由抽吸過濾通過矽膠塞、用環己烷洗滌、隨後自環己烷-乙醇再結晶將其純化，獲得呈

深黃色針狀物之純產物 (0.96 g, 42%)。 ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ=1.10 (t, 7.5 Hz, 3H), 1.18 (t, 7.5 Hz, 3H), 1.74 (m, 4H), 2.68 (m, 2H), 2.78 (m, 2H), 7.23 (s, 2H), 7.68 (s, 1H)。 ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ=14.6, 22.0, 22.1, 37.6, 39.7, 115.2, 123.3, 125.7, 129.5, 134.3, 138.3, 142.9, 143.0, 149.6。

實例 M1

如方案 2 中所闡述，如下將實例 S1 之化合物溴化以獲得相應單體：



	R1	R2	產率(%)
4a	H	2-乙基己基	77
4b	H	2-己基癸基	72
4c	丙基	丙基	93

2,7-二溴-4,9-二(2-乙基亞己基)-對稱二環戊二烯并苯[1,2-*b*:5,6-*b'*]二噻吩(4a)

於 0℃ 下向 3a (13.80 g; 28.35 mmol) 存於無水二氯甲烷 (300 cm³) 中之溶液中一次性添加 NBS (15.00 g; 84.28 mmol)。在冷卻的同時將混合物攪拌 30 分鐘以獲得黃色懸浮液。移除冷卻浴並將懸浮液於 22℃ 下再攪拌 1 小時。在不加熱之情況下將懸浮液真空蒸發，直至去除大約 50 cm³

溶劑。添加甲醇(200 cm³)並抽吸過濾出沈澱之亮黃色固體並用甲醇洗滌，然後空氣乾燥。將固體自氯仿-乙醇重結晶以獲得橙黃色晶體(14.02 g, 77%)。 ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ =0.86 (t, 7.5 Hz, 3H), 0.93 (t, 7.5 Hz, 3H), 1.30 (m, 4H), 1.48 (m, 2H), 1.68 (m, 2H), 2.85 (m, 1H), 6.36 (d, 8 Hz, 1H), 7.35 (s, 1H), 7.56 (s, 1H)。

2,7-二溴-4,9-二(2-己基亞癸基)-對稱二環戊二烯并苯[1,2-*b*:5,6-*b'*]二噻吩(4b)

類似於4a之合成，化合物3b (4.27, 6.00 mmol)係利用NBS (2.40 g, 13.48 mmol)於無水二氯甲烷(200 cm³)中進行溴化。使呈亮黃色固體之粗產物於2-丁酮-異丙醇混合物中重結晶一次並於乙酸乙酯中重結晶一次，獲得呈黃色晶體之純產物(3.90 g, 72%)。 ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ =0.85 (t, 6 Hz, 6H), 1.22 (m, 20H), 1.45 (m, 2H), 1.61 (m, 2H), 2.92 (m, 1H), 6.36 (d, 9H), 7.34 (m, 1H), 7.55 (s, 1H)。

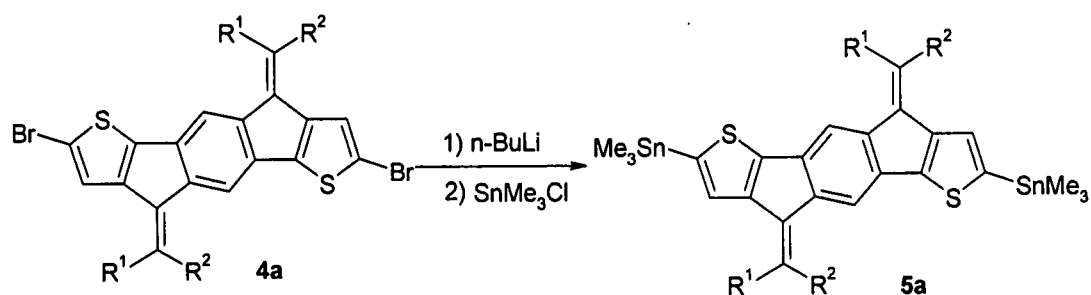
2,7-二溴-4,9-二(4-亞庚基)-對稱二環戊二烯并苯[1,2-*b*:5,6-*b'*]二噻吩(4c)

類似於4a-b之合成，化合物3c (0.94 g, 2.05 mmol)係利用NBS (1.07 g, 6.00 mmol)於無水二氯甲烷(30 cm³)中進行溴化。使呈亮黃色晶體之粗產物於2-丁酮-異丙醇中重結晶一次並於乙酸乙酯中重結晶一次，獲得呈黃色晶體之純產物(1.18 g, 93%)。 ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ =1.09 (t, 7.5 Hz, 3H), 1.15 (t, 7.5 Hz, 3H), 1.69 (m, 4H), 2.61 (t,

7.5 Hz, 2H), 2.73 (t, 7.5 Hz, 2H), 7.20 (s, 1H), 7.53 (s, 1H)。

實例 M2

單體 4d 係如方案 3 中所闡述來製備：



	R ¹	R ²	產率(%)
4d	H	2-乙基己基	73

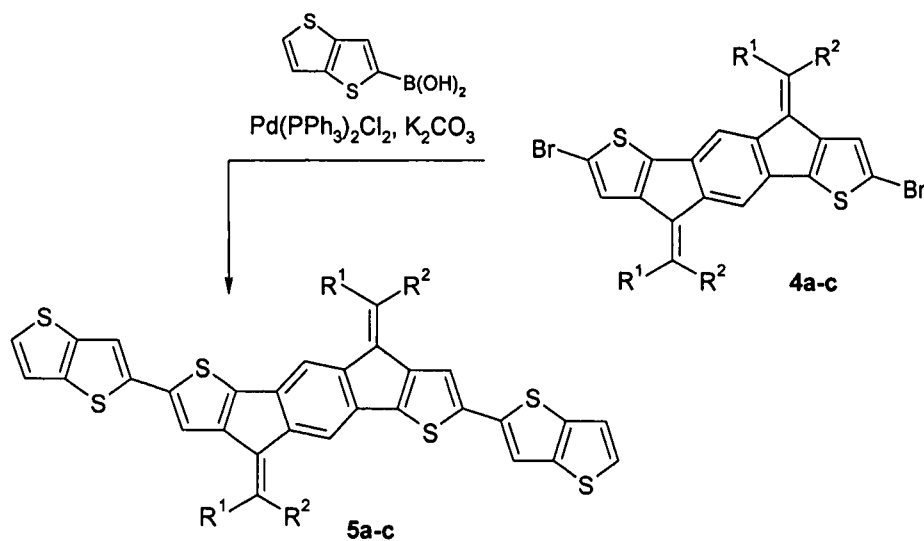
2,7-雙(三甲基甲錫烷基)-4,9-二(2-乙基亞己基)-對稱二環戊二烯并苯[1,2-*b*:5,6-*b'*]二噻吩(4d)

於 -78°C 下在 15 分鐘內向 2,7-二溴-4,9-二(2-乙基亞己基)-對稱二環戊二烯并苯[1,2-*b*:5,6-*b'*]二噻吩(4a)(9.77 g; 15.00 mmol)存於無水 THF (250 cm³)中之黃色懸浮液中添加 n-BuLi (15.2 cm³; 38.00 mmol)。將所得血紅色溶液於室溫下攪拌 1 小時並於 -5°C 下(冰-丙酮浴)再攪拌 1 小時，以獲得暗紅色懸浮液。將懸浮液再次冷卻至 -78°C 並藉助注射器快速添加三甲基氯化錫(1.0 M 存於 THF 中，40 cm³; 40.00 mmol)，並將混合物於 22°C 下攪拌 15 小時，獲得深黃色溶液。溶液用 NH₄Cl 溶液(100 cm³)驟冷。將有機層分離且水層用二乙基醚萃取一次(50 cm³)。將合併之深黃色醚溶液真空蒸發，獲得黃色油狀物。在恆定振盪的同時緩慢

添加甲醇(200 cm³)至殘餘物中，並藉由抽吸過濾收集黃色沈澱並用甲醇洗滌，然後於過濾器上空氣乾燥，獲得黃色粉末狀固體。使固體相繼自2-丁酮-乙醇、2-丁酮-乙腈及乙酸乙酯重結晶三次，獲得黃色晶體(9.50 g, 73%)。 ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ=0.43 (s, 9H), 0.87 (m, 3H), 0.96 (t, 7.5 Hz, 3H), 1.33 (m, 4H), 1.50 (m, 2H), 1.69 (m, 2H), 6.33 (d, 12 Hz, 1H), 7.36 (s, 1H), 7.62 (s, 1H)。 ¹³H-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ=-8.1, 12.1, 14.1, 23.0, 28.7, 29.8, 35.4, 41.9, 110.7, 130.0, 132.6, 132.8, 133.8, 139.3, 141.2, 144.6, 151.1。

實例 S2

化合物 5a-c 係類似於方案 4 所述製備：



5a : R¹=2-乙基己基, R²=H

5c : R¹、R² = 丙基

4,9-二(2-乙基亞己基)-2,7-二(噻吩并[3,2-b]噻吩-2-基)-對稱二環戊二烯并苯[1,2-b:5,6-b']二噻吩

藉由氮氣鼓泡使2,7-二溴-4,9-二(2-乙基亞己基)-對稱二環戊二烯并苯[1,2-*b*:5,6-*b'*]二噻吩(4a)(0.90 g, 1.40 mmol)、噻吩并[3,2-*b*]噻吩基-5-硼酸(0.77 g, 4.19 mmol)及Pd(PPh₃)₂Cl₂ (42 mg)存於THF (40 cm³)中之混合物脫氣20分鐘，隨後添加碳酸鉀溶液(2.0 M, 4.0 cm³; 8.0 mmol)。將深黃色澄清溶液於70°C(外部)下攪拌24小時。將深橙色溶液真空蒸發至乾燥並將甲醇(50 ml)添加至殘餘物中。藉由抽吸過濾收集紅色沈澱並空氣乾燥。藉由急驟管柱在矽膠上用5:1 v/v環己烷-氯仿混合物洗滌來純化固體，獲得呈猩紅色粉末狀固體之粗產物。將固體自氯仿-乙醇結晶，獲得呈紅色晶體之產物0.35 g (32%)。M.p.: 320°C (DSC)。¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ =0.89 (t, 7.5 Hz, 3H), 0.98 (t, 7.5 Hz, 3H), 1.36 (m, 4H), 1.53 (m, 2H), 1.72 (m, 2H), 2.97 (m, 1H), 6.41 (d, 9 Hz, 1H), 7.22 (d, 4 Hz, 1H), 7.35 (d, 4 Hz, 1H), 7.39 (s, 1H), 7.43 (s, 1H), 7.60 (s, 1H)。化合物之結構亦已藉由X-射線單晶繞射證實。

實例M3

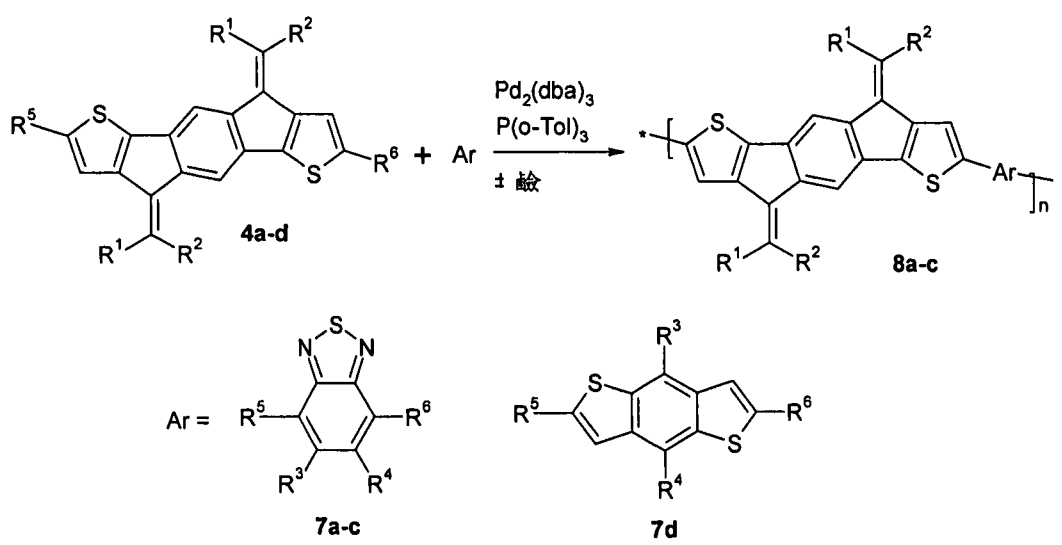
4,9-二(4-亞庚基)-2,7-二(噻吩并[3,2-*b*]噻吩-2-基)-對稱二環戊二烯并苯[1,2-*b*:5,6-*b'*]二噻吩

類似於實例M3之合成，使2,7-二溴-4,9-二(4-亞庚基)-對稱二環戊二烯并苯[1,2-*b*:5,6-*b'*]二噻吩(4c)(1.17 g, 1.90 mmol)、噻吩并[3,2-*b*]噻吩基-5-硼酸(1.05 g, 5.69 mmol)及Pd(PPh₃)₂Cl₂ (55 mg)、碳酸鉀溶液(2.0 M, 6 cm³, 12 mmol)於甲苯(40 cm³)中於100°C下反應18小時，獲得呈玫

紅色固體之粗產物。將固體自氯苯結晶，獲得呈紅棕色針狀物之純產物(1.25 g，89%)。¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ=1.14 (t, 7.5 Hz, 3H), 1.19 (t, 7.5 Hz, 3H), 1.77 (m, 4H), 2.72 (t, 7.5 Hz, 2H), 2.81 (t, 7.5 Hz, 2H), 7.20 (d, 4 Hz, 1H), 7.33 (d, 4 Hz, 1H), 7.35 (s, 1H), 7.36 (s, 1H), 7.64 (s, 1H)。化合物之結構亦已藉由X-射線單晶分析證實。

聚合物之合成

以下聚合物係類似於方案6來合成：



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
4b	H	2-己基癸基	-	-	Br	Br
4d	H	2-乙基己基	-	-	SnMe ₃	SnMe ₃
7a	-	-	十二烷氧基	十二烷氧基	Br	Br
7b	-	-	辛氧基	辛氧基	Br	Br
7c	-	-	H	H	B(OR) ₃	B(OR) ₃
7d	-	-	十二烷基	十二烷基	SnMe ₃	SnMe ₃
8a	H	2-乙基己基	十二烷氧基	十二烷氧基	-	-
8b	H	2-乙基己基	辛氧基	辛氧基	-	-
8c	H	2-己基癸基	H	H	-	-
8d	H	2-己基癸基	十二烷基	十二烷基	-	-

$B(OR)_3=4,4,5,5$ -四甲基-[1,3,2]二氧硼啉

實例 P1

聚[2,7-(4,9-二(2-乙基亞己基)-對稱二環戊二烯并苯[1,2-*b*:5,6-*b'*]二噻吩)-*alt*-4,7-(5,6-雙(十二烷氧基)苯并[c][1,2,5]噻二唑)] (8a)(EHIDT-BT-OC12)

使 4,7-二溴-5,6-二(十二烷氧基)-2,1,3-苯并噻二唑 (7a)(0.663 g; 1.000 mmol)、2,7-雙(三甲基甲錫烷基)-4,9-二(2-乙基亞己基)-對稱二環戊二烯并苯[1,2-*b*:5,6-*b'*]二噻吩(4d)(0.812 g; 1.000 mmol)及無水N,N-二甲基甲醯胺(7.5 cm³)存於無水甲苯(30 cm³)中之混合物藉由N₂鼓泡脫氣20分鐘。添加Pd₂(dba)₃ (6.5 mg, 1%)及三(鄰-甲苯基)膦(6.9 mg, 2%)並將反應混合物(棕-黃色懸浮液)加熱至100°C (外部)並攪拌5小時。將深藍色黏性溶液傾倒於攪拌之甲醇(400 cm³)中。將沈澱抽吸過濾並將過濾器上之聚合物用甲醇及丙酮各自洗滌一次,然後空氣乾燥,獲得暗藍色固體。藉由相繼利用丙酮及石油醚(40-60°C)進行Soxhlet萃取來純化固體。然後將殘餘物溶於氯仿中並於甲醇中沈澱。藉由抽吸過濾收集固體並在真空中於60°C下乾燥24小時,獲得呈暗藍色固體之聚合物(0.85 g, 86%)。GPC(氯苯, 50°C): Mn=19,800 g/mol, Mw=44,800 g/mol, Pd=2.27。

實例 P2

聚[2,7-(4,9-二(2-乙基亞己基)-對稱二環戊二烯并苯[1,2-*b*:5,6-*b'*]二噻吩)-*alt*-4,7-(5,6-二(辛氧基)苯并[c][1,2,5]噻二唑)](8b)(EHIDT-BT-OC8)

類似於EHIDT-BT-OC12 (8a)之合成，聚合物EHIDT-BT-OC8 (8b)係自4,7-二溴-5,6-二辛氧基-2,1,3-苯并噻二唑 (7b)(0.550 g, 1.000 mol)、2,7-雙(三甲基甲錫烷基)-4,9-二(2-乙基亞己基)-對稱二環戊二烯并苯[1,2-*b*:5,6-*b'*]二噻吩 (4d)(0.812 g; 1.000 mmol)、Pd₂(dba)₃ (6.5 mg, 1 mol%)及三(鄰-甲苯基)膦(6.9 mg, 2 mol%)於N,N-無水二甲基甲醯胺 (7.50 cm³)及無水甲苯(30 cm³)之溶劑混合物中開始合成。暗藍色聚合物之產率為(0.73 g, 83%)。GPC (氯苯, 50°C) : Mn=13,300 g/mol, Mw=28,200 g/mol, Pd=2.12。

實例 P3

聚[2,7-(4,9-二(2-己基亞癸基)-對稱二環戊二烯并苯[1,2-*b*:5,6-*b'*]二噻吩)-*alt*-4,7苯并[c][1,2,5]噻二唑)](8c) (HDIDT-BT)

向Schlenk試管裝載2,7-二溴-4,9-二(2-己基亞癸基)-對稱二環戊二烯并苯[1,2-*b*:5,6-*b'*]二噻吩(4b)(1.303 g, 1.500 mmol)、4,7-雙-(4,4,5,5-四甲基-[1,3,2]二氧硼啉-2-基)-2,1,3苯并噻二唑(7c)(0.582 g; 1.500 mmol)、Pd₂(dba)₃ (27.5 mg; 2.00 mol%)、三(鄰-甲苯基)膦(36.5 mg; 8.00 mol%)、Aliquat 336 (0.1 g)及無水甲苯(50 cm³)。藉由氮氣鼓泡使混合物脫氣30分鐘。在此期間，亦將碳酸鈉溶液(1.0 M, 10 cm³, 10 mmol)脫氣並添加於Schlenk試管中。將試管密封並將反應混合物於120°C(外部)下攪拌24小時。將暗藍色混合物傾倒於劇烈攪拌之甲醇(400 cm³)中。藉由抽吸過濾收集沈澱並用甲醇及水洗滌，獲得紫-藍色聚合

物固體。藉由相繼利用甲醇、丙酮及石油醚(40-60℃)進行 Soxhlet 萃取來純化固體。然後將殘餘物溶於氯仿中並於甲醇中沈澱。藉由抽吸過濾收集固體並在真空中於 60℃ 下乾燥 24 小時，獲得呈棕藍色固體之聚合物(0.89 g, 70%)。GPC (氯苯, 50℃): $M_n=14,300$ g/mol, $M_w=43,300$ g/mol, $Pd=3.0$ 。

實例 P4

聚[2,7-(4,9-二(2-己基亞癸基)-對稱二環戊二烯并苯[1,2-*b*:5,6-*b'*]二噻吩)-alt-2,6-(4,8-二(十二烷基)-苯并[1,2-*b*:4,5-*b'*]二噻吩)] (8d)(HDIDT-BDT-C12)

類似於實例 P1 及 P2 之合成，聚合物 HDIDT-BDT-C12 (8d)係自 2,7-二溴-4,9-二(2-己基亞癸基)-對稱二環戊二烯并苯[1,2-*b*:5,6-*b'*]二噻吩(4b)(0.869 g, 1.000 mmol)、4,8-二(十二烷基)-2,6-雙(三甲基甲錫烷基)苯并[1,2-*b*:4,5-*b'*]二噻吩(7d)(0.853 g, 1.000 mmol)、 $Pd_2(dba)_3$ (6.5 mg, 1 mol%) 及三(鄰-甲苯基)膦(6.9 mg, 2 mol%)於 N,N-無水二甲基甲醯胺(7.50 cm³)及無水甲苯(30 cm³)之溶劑混合物中開始合成。藉由利用丙酮及石油醚(40-60℃)且最後利用環己烷進行 Soxhlet 萃取來純化粗聚合物。將環己烷溶液於真空下濃縮並將殘餘物溶解於氯仿中，然後自甲醇沈澱。抽吸過濾並於真空烘箱中於 50℃ 下乾燥 24 小時，獲得紫紅色聚合物固體 1.11 g (90%)。GPC (三氯苯, 140℃): $M_n=14,800$ g/mol, $M_w=45,500$ g/mol, $Pd=3.1$ 。

實例 D1

電晶體製作及量測

在玻璃基板上製作具有以光微影方式界定之Au源極-汲極電極之頂部閘極薄膜有機場效電晶體(OFET)。將1 wt.% 聚合物存於鄰-二氯苯中之溶液旋轉塗佈於頂部，隨後旋轉塗佈氟聚合物介電材料(D139)。最後沈積以光微影方式界定之Au閘極電極。在環境空氣氛圍下使用電腦控制之Agilent 4155C半導體參數分析儀實施電晶體器件之電學表徵。計算聚合物實例8a-d在飽和區域中之電荷載子遷移率(μ_{sat})並顯示於表1中。使用等式(1)計算在飽和區域($V_d > (V_g - V_0)$)中之場效遷移率：

$$\left(\frac{dI_d^{sat}}{dV_g} \right)_{V_d} = \frac{WC_i}{L} \mu^{sat} (V_g - V_0) \quad (1)$$

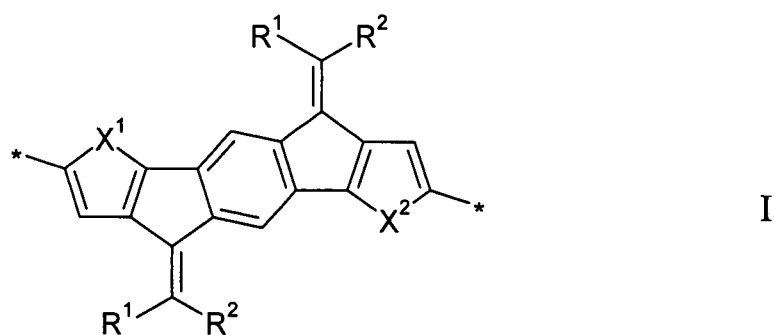
其中W係通道寬度，L係通道長度， C_i 係絕緣層之電容， V_g 係閘極電壓， V_0 係導通電壓，且 μ_{sat} 係在飽和區域中之電荷載子遷移率。導通電壓(V_0)係在源極-汲極電流開始時測定。

表1：電晶體特性

聚合物實例	飽和遷移率(μ_{sat})
8a	$5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$
8b	$7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$
8c	$3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$
8d	$2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$

七、申請專利範圍：

1. 一種化合物，其包含一或多個式I之二價單元



其中

X^1 及 X^2 彼此獨立地為 O、S、Se、Te 或 CH=CH，

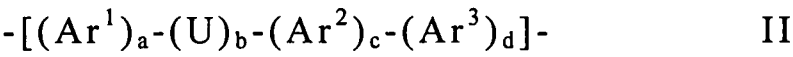
R^1 及 R^2 彼此獨立地且在每次出現時相同或不同地表示 H、具有 1 至 30 個 C 原子之直鏈、具支鏈或環狀烷基，其中一或多個非毗鄰 C 原子視情況以 O 及 / 或 S 原子不會彼此直接連接之方式由 -O-、-S-、-NR⁰-、-SiR⁰R⁰⁰-、-CY¹=CY²- 或 -C≡C- 替代，且其中一或多個 H 原子視情況由 F、Cl、Br、I 或 CN 替代，或者 R^1 及 R^2 彼此獨立地且在每次出現時相同或不同地表示視情況經取代之具有 4 至 20 個環原子之芳基、雜芳基、芳基氧基或雜芳基氧基，或者 R^1 及 R^2 一起形成視情況經氟化或烷基化之具有 1 至 20 個 C 原子之脂環族基團，

Y^1 及 Y^2 彼此獨立地為 H、F、Cl 或 CN，

R^0 及 R^{00} 彼此獨立地為 H 或視情況經取代之 C₁₋₄₀ 碳基或烴基。

2. 如請求項1之化合物，其中其係包含一或多個如請求項1中所定義之式I單元的聚合物。

3. 如請求項2之化合物，其中其包含一或多個式II之單元



其中

U 係如請求項1中所定義之式I單元，

Ar¹、Ar²、Ar³ 在每次出現時係相同或不同且彼此獨立地為不同於U之芳基或雜芳基，其較佳具有5至30個環原子且視情況經取代，較佳經一或多個基團R^S取代，

R^S 在每次出現時相同或不同地為F、Br、Cl、-CN、-NC、-NCO、-NCS、-OCN、-SCN、-C(O)NR⁰R⁰⁰、-C(O)X⁰、-C(O)R⁰、-NH₂、-NR⁰R⁰⁰、-SH、-SR⁰、-SO₃H、-SO₂R⁰、-OH、-NO₂、-CF₃、-SF₅、視情況經取代之甲矽烷基、視情況經取代且視情況包含一或多個雜原子之具有1至40個C原子之碳基或烴基，或P-Sp-

R⁰及R⁰⁰ 彼此獨立地為H或視情況經取代之C₁₋₄₀碳基或烴基，

P 係可聚合或可交聯基團，

Sp 係間隔基團或單鍵，

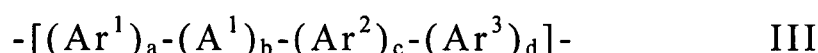
X⁰ 係鹵素，較佳係F、Cl或Br，

a、b、c 在每次出現時相同或不同地為0、1或2，

d 在每次出現時相同或不同地為0或1至10之整數，

其中該聚合物包含至少一個式II之重複單元，其中b至少為1。

4. 如請求項2或3之化合物，其中其另外包含一或多個選自式III之重複單元



其中 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 a 、 b 、 c 及 d 係如請求項3中所定義，且 A^1 係不同於U及 Ar^{1-3} 之芳基或雜芳基，其具有5至30個環原子，視情況經一或多個如請求項3中所定義之基團 R^S 取代，且係選自具有電子供體性質之芳基或雜芳基，其中該聚合物包含至少一個式III之重複單元，其中b至少為1。

5. 如請求項2至4中任一項之化合物，其中其係選自式IV：



其中

A 係如請求項1中所定義之式I單元，

B 係不同於A之單元且包含一或多個視情況經取代之芳基或雜芳基，且較佳選自如請求項4中所定義之式III，

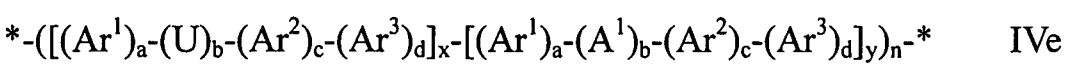
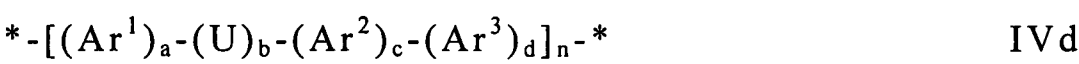
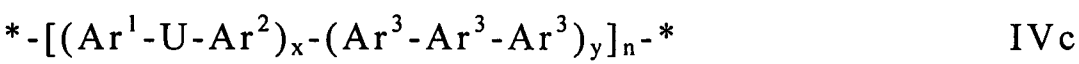
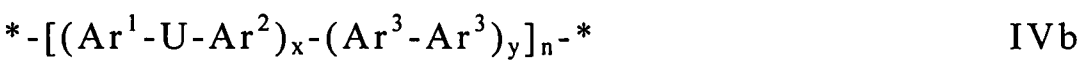
x 係 >0 且 ≤ 1 ，

y 係 ≥ 0 且 < 1 ，

x+y 為1，且

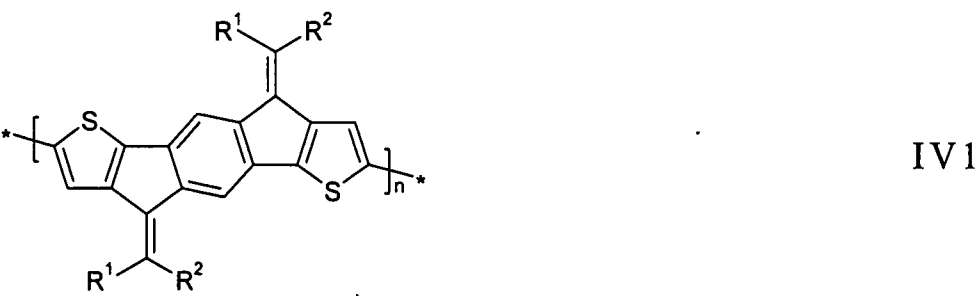
n 係>1之整數。

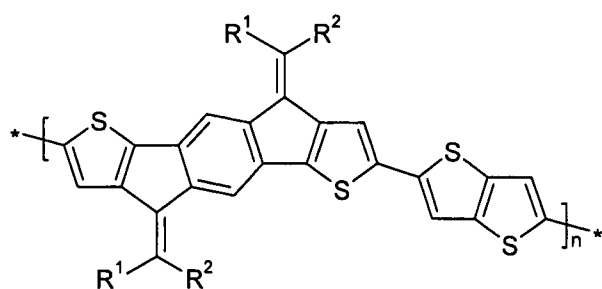
6. 如請求項2至5中任一項之化合物，其中其係選自以下式：



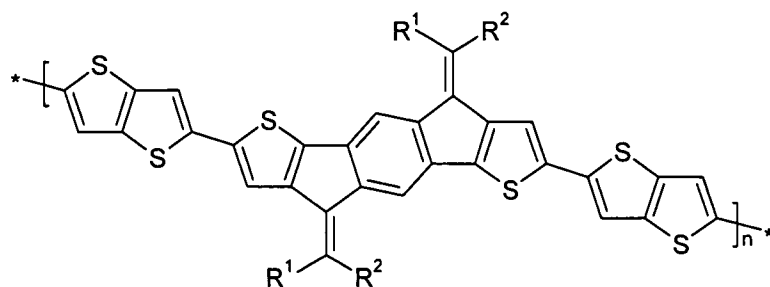
其中 U、Ar¹、Ar²、Ar³、a、b、c及d在每次出現時相同或不同地具有如請求項5中所給出含義中之一者，A¹在每次出現時相同或不同地具有如請求項4中所給出含義中之一者，且x、y及n係如請求項5中所定義，其中該等聚合物可為交替或無規共聚物，且其中在式IVd及IVe中在該等重複單元[(Ar¹)_a-(U)_b-(Ar²)_c-(Ar³)_d]中之至少一者中且在該等重複單元[(Ar¹)_a-(A¹)_b-(Ar²)_c-(Ar³)_d]中之至少一者中，b至少為1。

7. 如請求項2至6中任一項之化合物，其中其係選自由以下式組成之群：

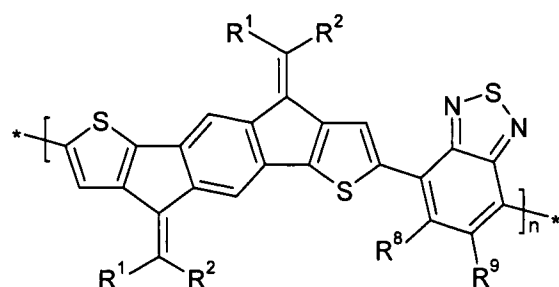




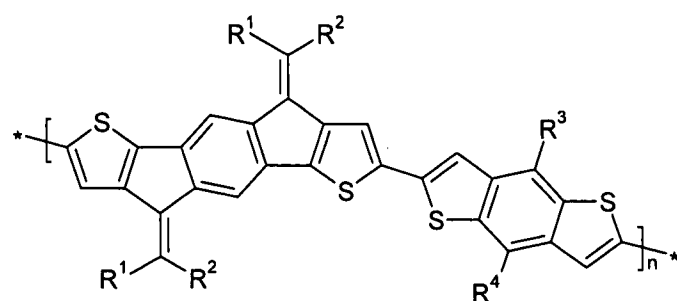
IV2



IV3



IV4



IV5

其中 R^1 及 R^2 具有如請求項1中所給出之含義， n 係如請求項5中所定義，且 R^3 及 R^4 彼此獨立地具有如請求項1中針對 R^1 所給出之含義中之一者。

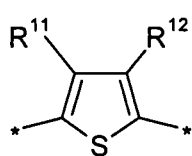
8. 如請求項2至7中任一項之化合物，其中其係選自式V



其中「鏈」係選自如請求項7、8或9中所定義之式IV、IVa-IVe及IV1-IV5之聚合物鏈，或 R^5 及 R^6 彼此獨立地表示H、F、Br、Cl、I、 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{CR}^a=\text{CR}^b_2$ 、

-SiR^aR^bR^c、-SiR^aX'X''、-SiR^aR^bX'、-SnR^aR^bR^c、-BR^aR^b、
 -B(OR^a)(OR^c)、-B(OH)₂、-O-SO₂-R^a、-C≡CH、-C≡C-SiR^a₃
 、-ZnX'、-Sn(Z⁴)₃、封端基團或P-Sp-，其中P及Sp係如
 請求項5中所定義，X'及X''表示鹵素，R^a、R^b及R^c彼此
 獨立地表示H或具有1至20個C原子之烷基，且R^a、R^b及
 R^c中之兩者亦可連同其所附接之雜原子一起形成脂肪族
 環，且Z⁴係選自由烷基及芳基組成之群，其每一者視情
 況經取代。

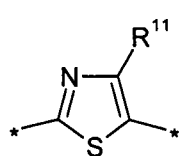
9. 如請求項2至8中任一項之化合物，其中Ar¹、Ar²及Ar³中
 之一或多者表示選自由以下式組成之群之芳基或雜芳
 基：



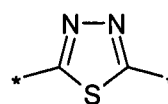
(D1)



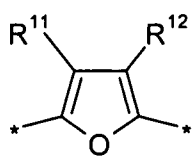
(D2)



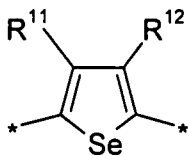
(D3)



(D4)



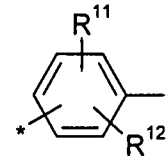
(D5)



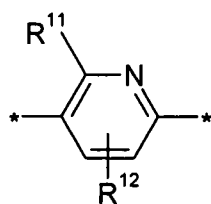
(D6)



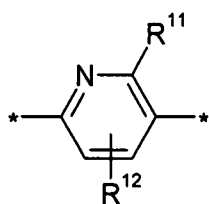
(D7)



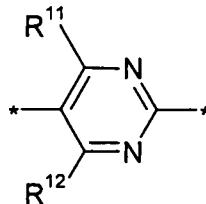
(D8)



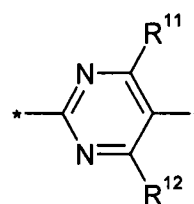
(D9)



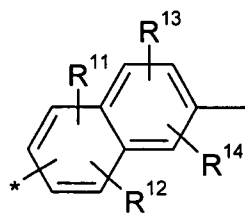
(D10)



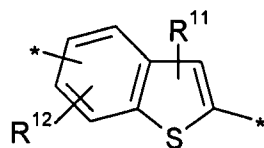
(D11)



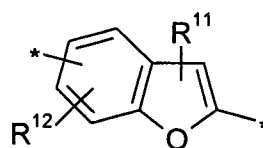
(D12)



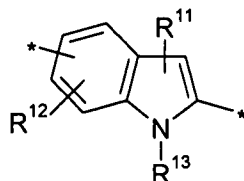
(D13)



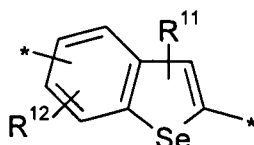
(D14)



(D15)



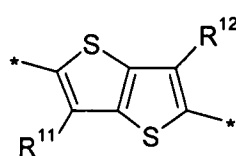
(D16)



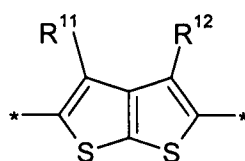
(D17)



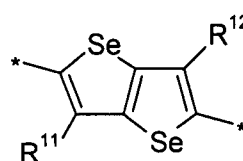
(D18)



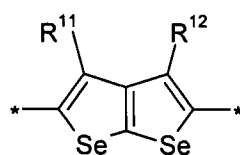
(D19)



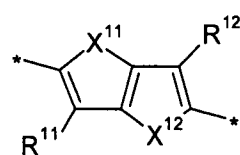
(D20)



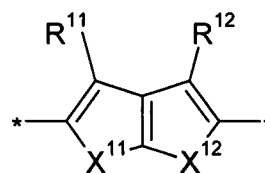
(D21)



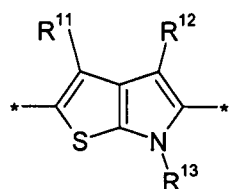
(D22)



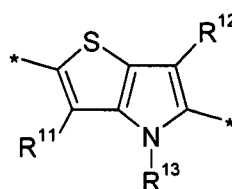
(D23)



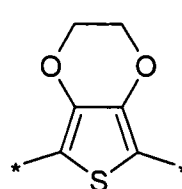
(D24)



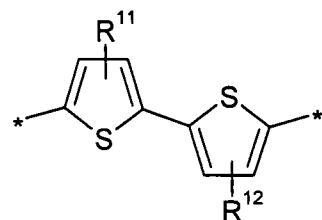
(D25)



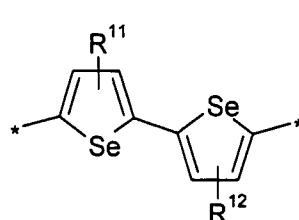
(D26)



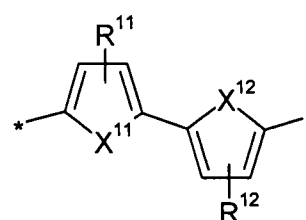
(D27)



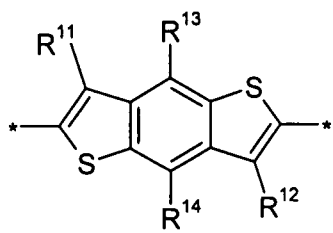
(D28)



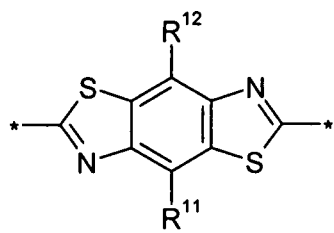
(D29)



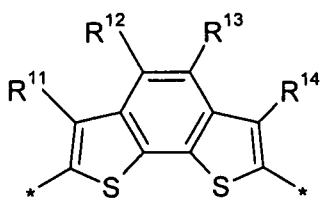
(D30)



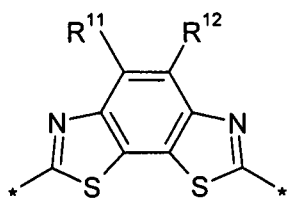
(D31)



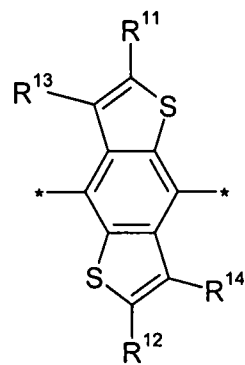
(D32)



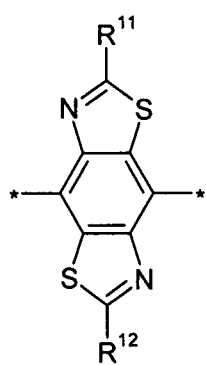
(D33)



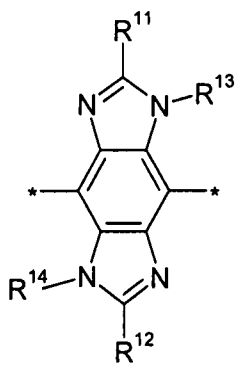
(D34)



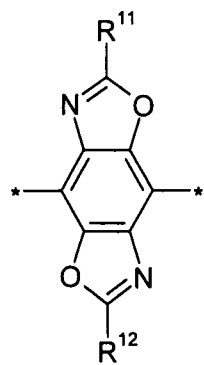
(D35)



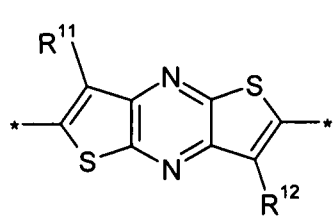
(D36)



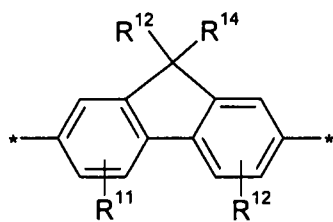
(D37)



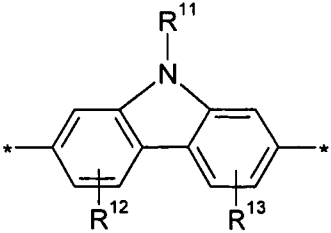
(D38)



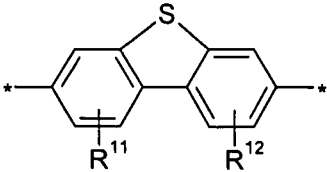
(D39)



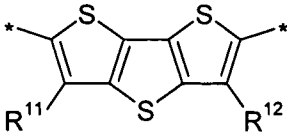
(D40)



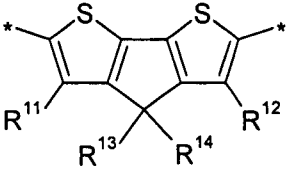
(D41)



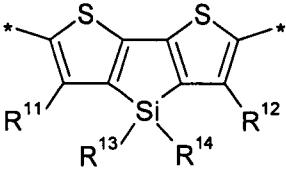
(D42)



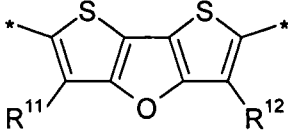
(D43)



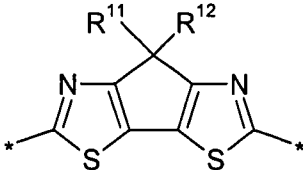
(D44)



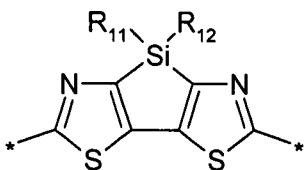
(D45)



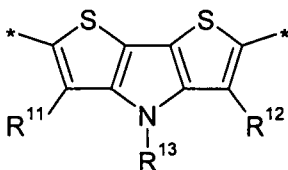
(D46)



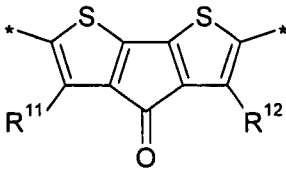
(D47)



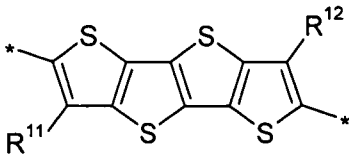
(D48)



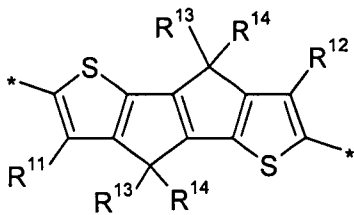
(D49)



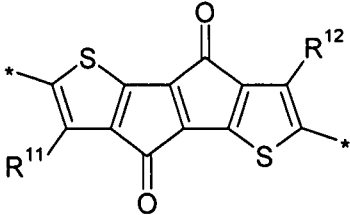
(D50)



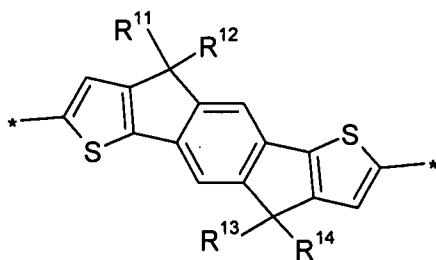
(D51)



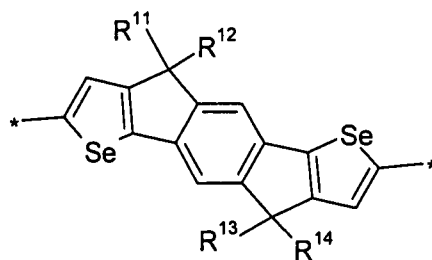
(D52)



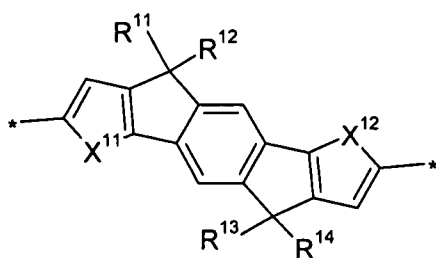
(D53)



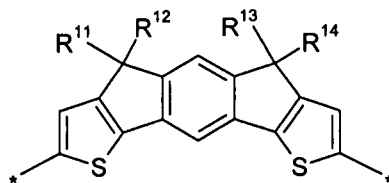
(D54)



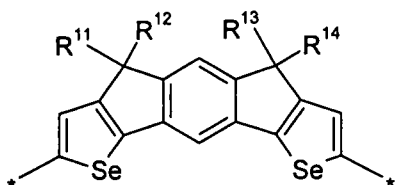
(D55)



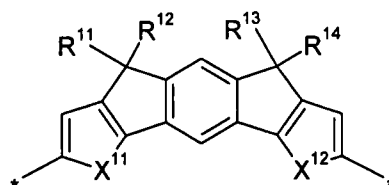
(D56)



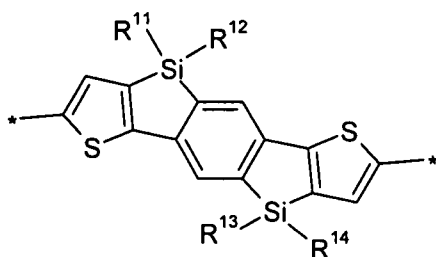
(D57)



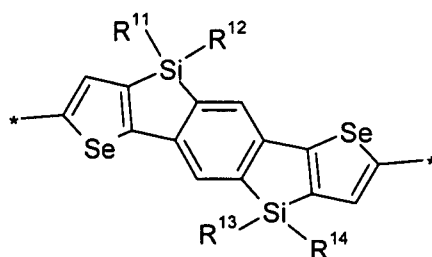
(D58)



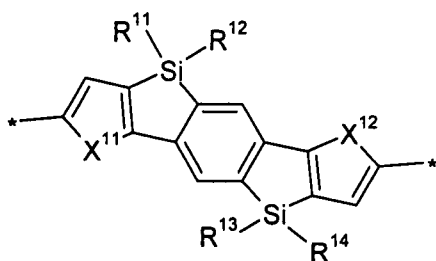
(D59)



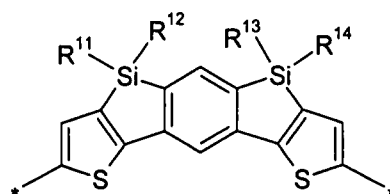
(D60)



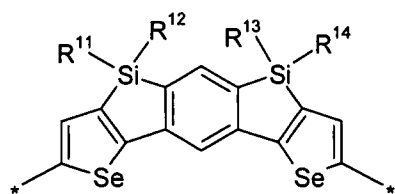
(D61)



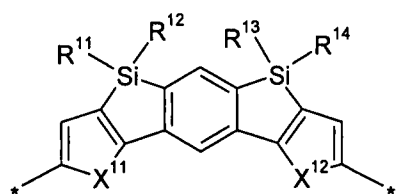
(D62)



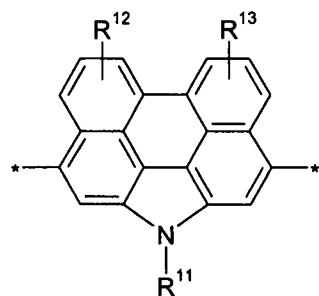
(D63)



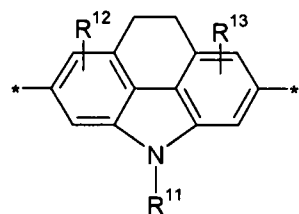
(D64)



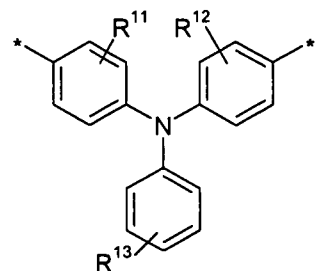
(D65)



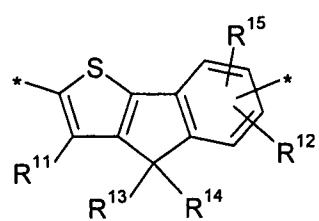
(D66)



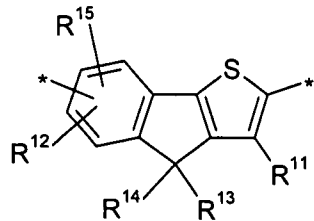
(D67)



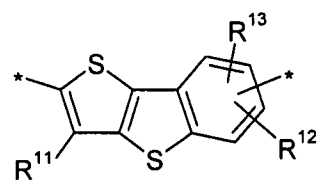
(D68)



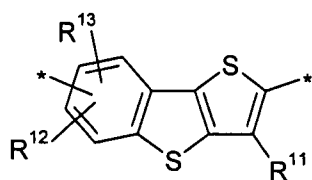
(D69)



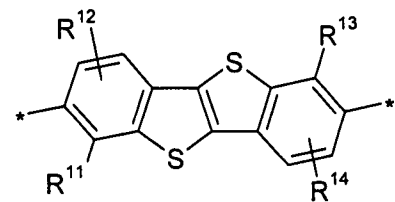
(D70)



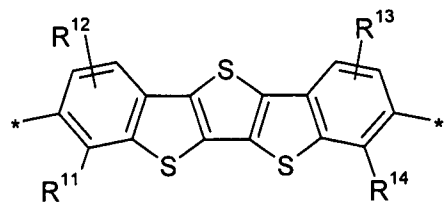
(D71)



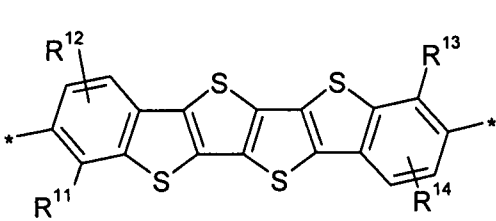
(D72)



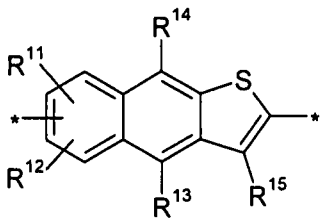
(D73)



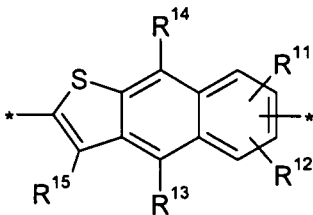
(D74)



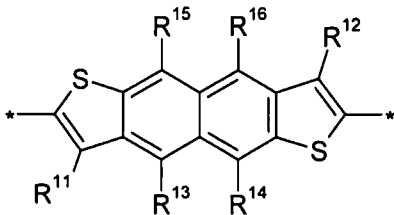
(D75)



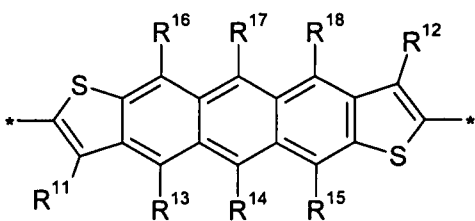
(D76)



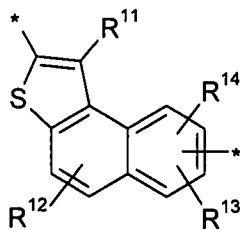
(D77)



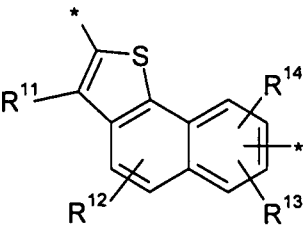
(D78)



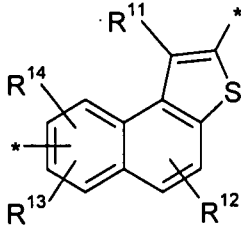
(D79)



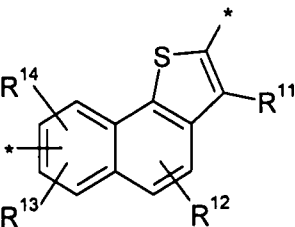
(D80)



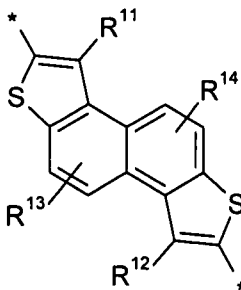
(D81)



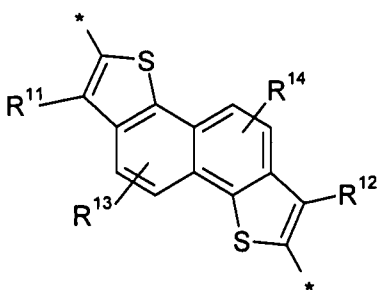
(D82)



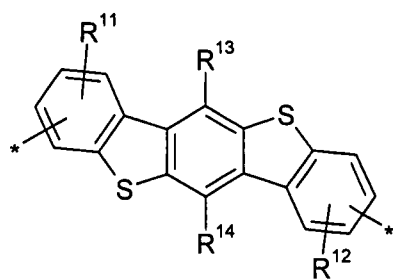
(D83)



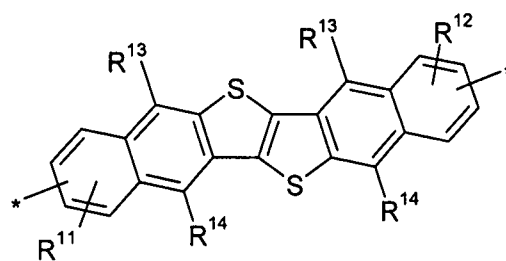
(D84)



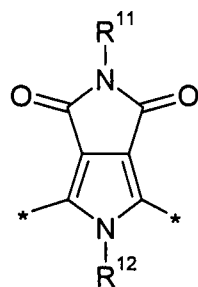
(D85)



(D86)



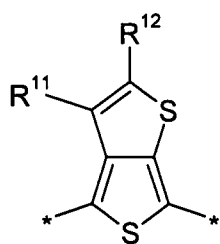
(D87)



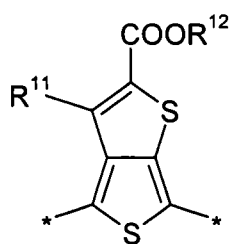
(D88)

其中 X^{11} 及 X^{12} 中之一者係 S 且另一者係 Se，且 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 及 R^{18} 彼此獨立地表示 H 或具有如請求項 1 中所定義 R^1 之含義中之一者。

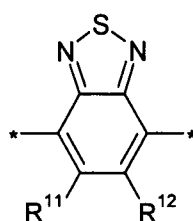
10. 如請求項 2 至 9 中任一項之化合物，其中該等單元 Ar^3 及 A^1 中之一或多者表示選自由以下式組成之群之芳基或雜芳基：



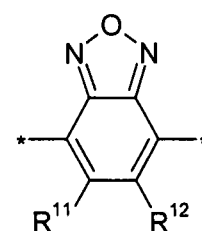
(A1)



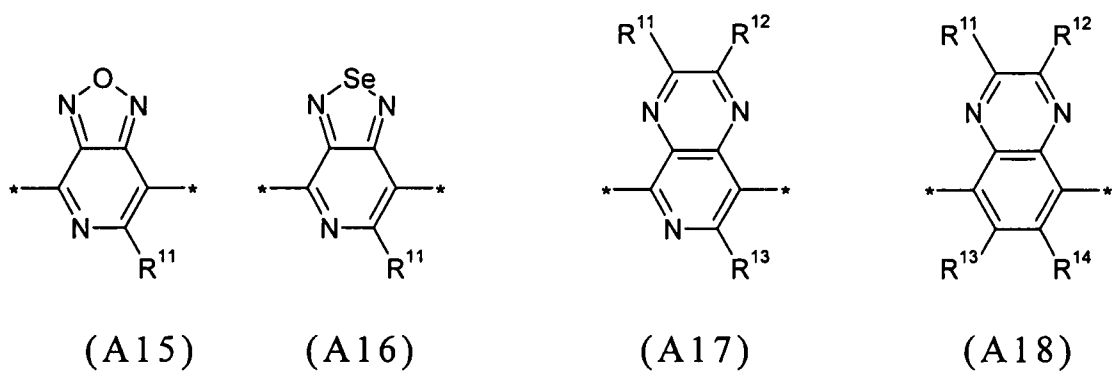
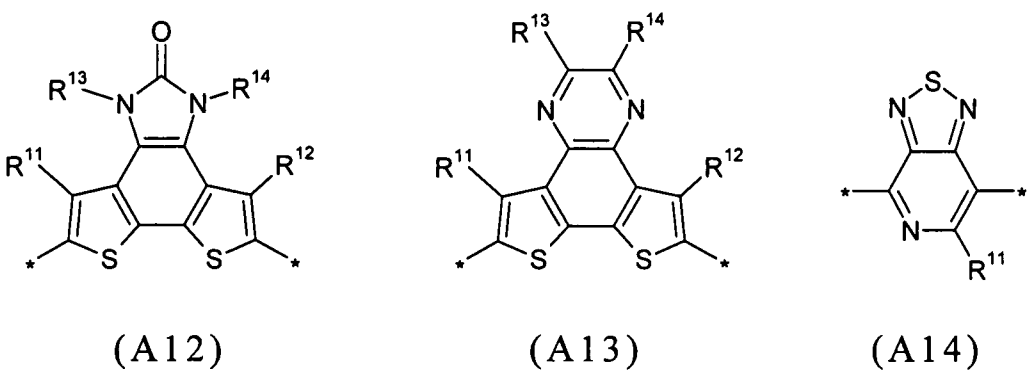
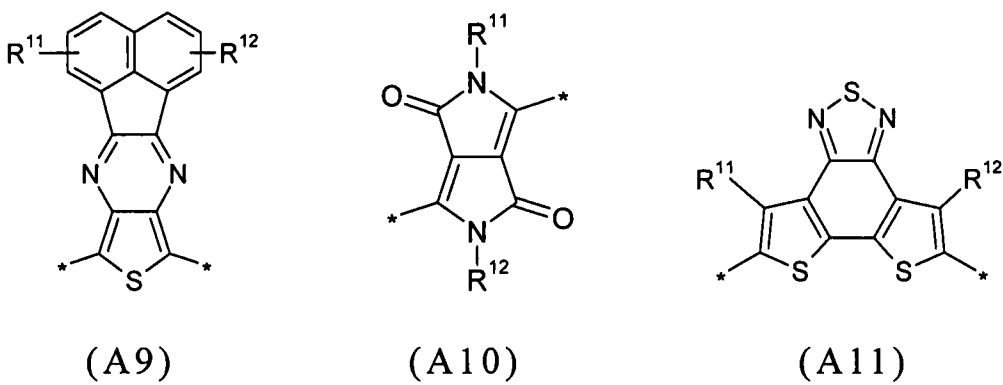
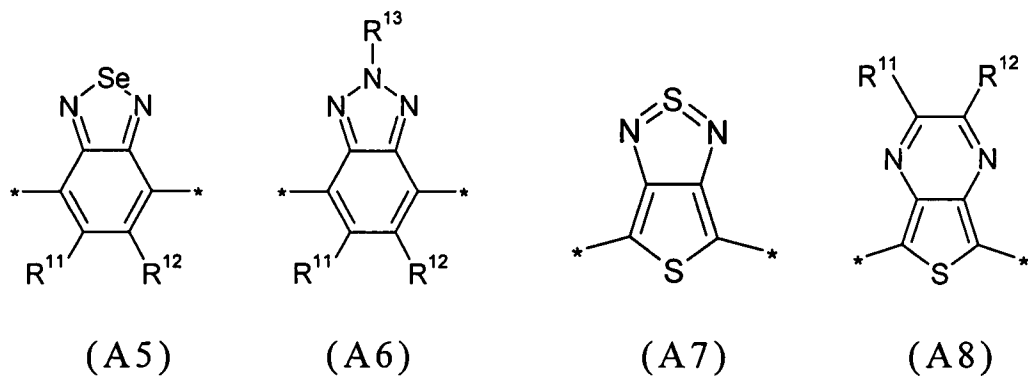
(A2)

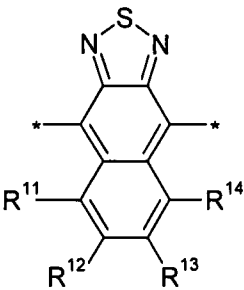


(A3)

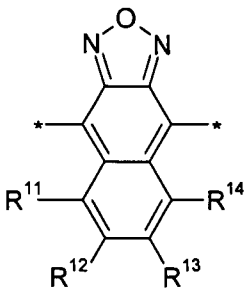


(A4)

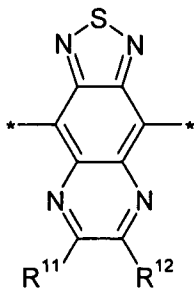




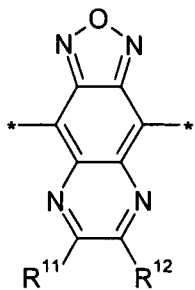
(A19)



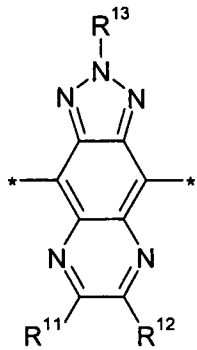
(A20)



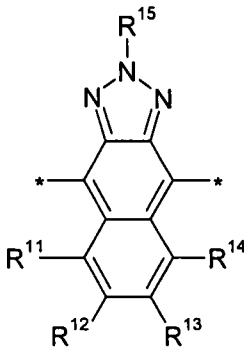
(A21)



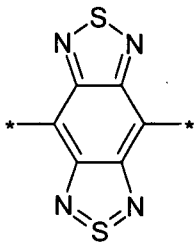
(A22)



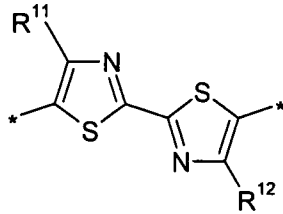
(A23)



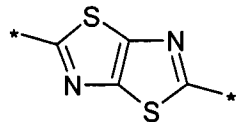
(A24)



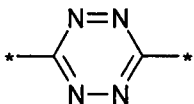
(A25)



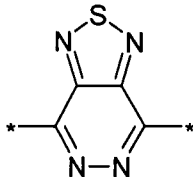
(A26)



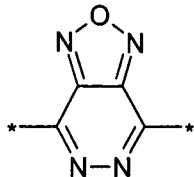
(A27)



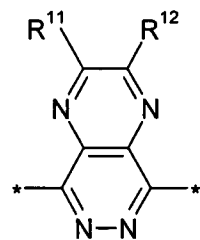
(A28)



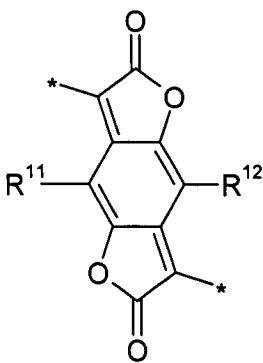
(A29)



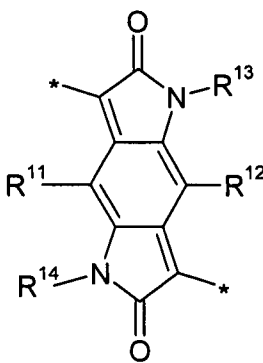
(A30)



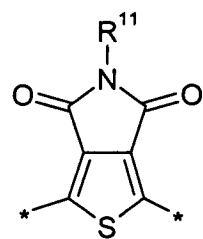
(A31)



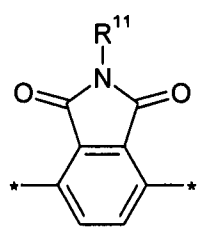
(A32)



(A33)



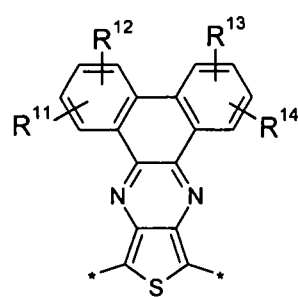
(A34)



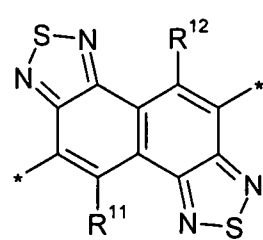
(A35)



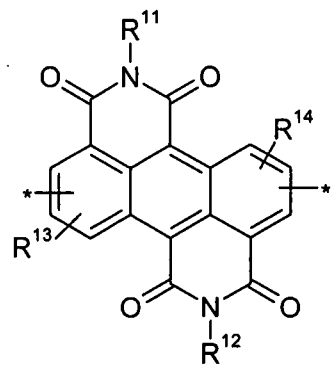
(A36)



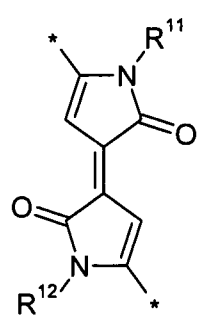
(A37)



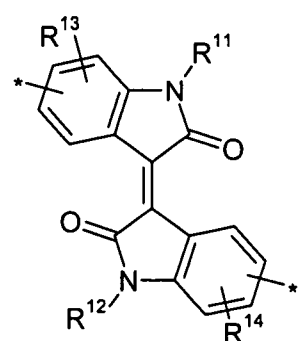
(A38)



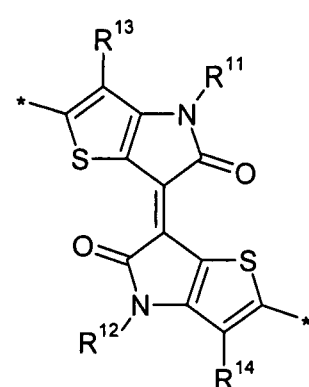
(A39)



(A40)



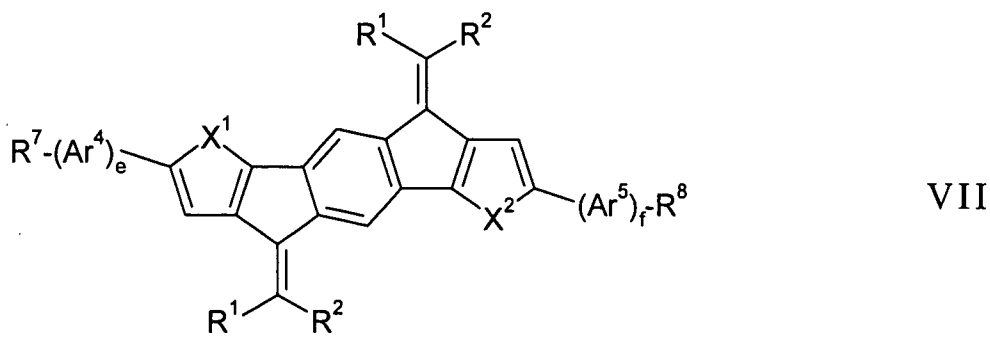
(A41)



(A42)

其中X¹¹及X¹²中之一者係S且另一者係Se，且R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴及R¹⁵彼此獨立地表示H或具有如請求項1中所定義R¹之含義中之一者。

11. 如請求項1之化合物，其係選自式VII



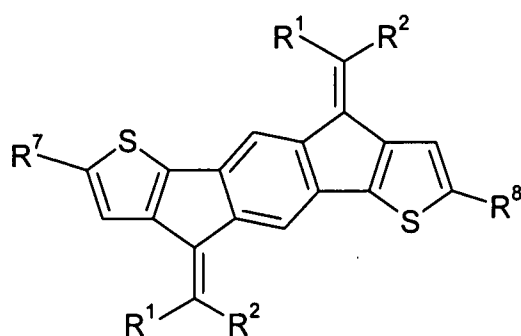
其中 R^1 、 R^2 、 X^1 及 X^2 係如請求項 1 中所定義，

Ar^4 、 Ar^5 彼此獨立地且在每次出現時相同或不同地具有如請求項 3 中所給出 Ar^1 或 Ar^3 之含義中之一者，

R^7 、 R^8 彼此獨立地表示 H、F、Br、Cl、-CN、-NC、-NCO、-NCS、-OCN、-SCN、-C(O)NR⁰R⁰⁰、-C(O)X⁰、-C(O)R⁰、-C(O)OR⁰、-O-C(O)R⁰、-NH₂、-NR⁰R⁰⁰、-SH、-SR⁰、-SO₃H、-SO₂R⁰、-OH、-NO₂、-CF₃、-SF₅、P-Sp-、或視情況經取代之甲矽烷基、視情況經取代且視情況包含一或多個雜原子之具有 1 至 40 個 C 原子之碳基或烴基，且其中一或多個 C 原子視情況由雜原子替代，且 R^0 、 R^{00} 及 X^0 係如請求項 3 中所定義，且

e 及 f 彼此獨立地表示 0、1、2 或 3。

12. 如請求項 11 之化合物，其係選自式 VIIa



VIIa

其中 R^1 、 R^2 、 R^7 及 R^8 係如請求項 11 中所定義。

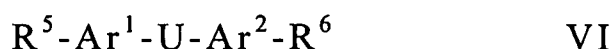
13. 如請求項 1 至 12 中任一項之化合物，其中 R^1 及 R^2 彼此獨立地表示未經取代或經一或多個 F 原子取代之具有 1 至 20 個 C 原子之直鏈、具支鏈或環狀烷基，或 R^1 及 R^2 彼此獨立地表示芳基或雜芳基，其每一者視情況經氟化、烷基化或烷氧基化且具有 4 至 30 個環原子，或 R^1 及 R^2 中之一者表示 H 且另一者係選自上述烷基、芳基或雜芳基，或 R^1 及 R^2 一起形成具有 1 至 20 個 C 原子之環狀烷基，其係未經取代或經一或多個 F 原子或一或多個 C_1 - C_{10} 烷基取代。
14. 一種混合物或摻合物，其包含一或多種如請求項 1 至 13 中任一項之化合物及一或多種具有半導體、電荷傳輸、電洞/電子傳輸、電洞/電子阻擋、導電、光導或發光性質之化合物或聚合物。
15. 如請求項 14 之混合物或摻合物，其中其包含一或多種如請求項 1 至 13 中任一項之化合物及一或多種 n 型有機半導體化合物。
16. 如請求項 15 之混合物或摻合物，其中該 n 型有機半導體化合物係富勒烯(fullerene)或經取代富勒烯。
17. 一種調配物，其包含一或多種如請求項 1 至 16 中任一項

之化合物、混合物或摻合物及一或多種較佳選自有機溶劑之溶劑。

18. 一種如請求項1至17中任一項之化合物、混合物、摻合物或調配物之用途，其係作為電荷傳輸、半導體、導電、光導或發光材料用於光學、電光學、電子、電致發光或光致發光器件中，或用於該器件之組件中，或用於包含該器件或組件之總成中。
19. 一種電荷傳輸、半導體、導電、光導或發光材料，其包含如請求項1至17中任一項之化合物、混合物、摻合物或調配物。
20. 一種光學、電光學、電子、電致發光或光致發光器件、或其組件或包含其之總成，其包含如請求項1至17及19中任一項之電荷傳輸、半導體、導電、光導或發光材料，或包含化合物、混合物、摻合物或調配物。
21. 如請求項20之光學、電光學、電子、電致發光或光致發光器件，其係選自有機場效電晶體(OFET)、有機薄膜電晶體(OTFT)、有機發光二極體(OLED)、有機發光電晶體(OLET)、有機光伏打器件(OPV)、有機太陽能電池、雷射二極體、有機電漿發射二極體(OPED)、肖特基(Schottky)二極體、有機光導體(OPC)及有機光偵測器(OPD)。
22. 如請求項20或21之器件，其係OFET、本體異質接面(BHJ) OPV器件或倒置式BHJ OPV器件。
23. 如請求項20之組件，其係選自電荷注入層、電荷傳輸

層、中間層、平面化層、抗靜電膜、聚合物電解質膜 (PEM)、導電基板及導電圖案。

24. 如請求項 20 之總成，其係選自積體電路 (IC)、射頻識別 (RFID) 標籤或安全標記或含有其等之安全器件、平板顯示器或其背光、電子照相器件、電子照相記錄器件、有機記憶體器件、感測器器件、生物感測器及生物晶片。
25. 一種如請求項 1 至 17 中任一項之化合物、混合物、摻合物或調配物之用途，其係作為電極材料用於電池組中，或用於偵測及鑑別 DNA 序列之組件或器件中。
26. 一種式 VI 之單體，



其中 U、Ar¹、Ar² 係如請求項 3 或 10 中所定義，R⁵ 及 R⁶ 係如請求項 8 中所定義，且 R⁵ 及 R⁶ 中至少一者不為 H。

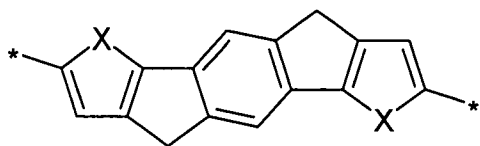
27. 一種製備如請求項 2 至 10 中任一項之化合物的方法，其係藉由使一或多種如請求項 26 之單體 (其中 R⁵ 及 R⁶ 係選自鹵素、甲錫烷基及酮酸酯基) 與彼此及 / 或與一或多種選自以下式之單體在芳基-芳基偶合反應中偶合



其中 Ar³ 係如請求項 3、9 或 10 中所定義，A¹ 係如請求項 4 或 10 中所定義，R⁵ 及 R⁶ 係選自如請求項 8 中所定義之鹵素、甲錫烷基及酮酸酯基。

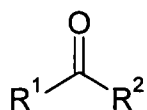
28. 一種製備如請求項 11、12、13 及 26 中任一項之化合物或單體之方法，其包含以下步驟：使式 VIII 之二環戊二烯

并苯二芳族烴



VIII

(其中 X 係 S、O、Se、Te 或 CH=CH) 與式 IX 之醛或酮在克諾維納蓋爾縮合反應 (Knoevenagel condensation) 中在鹼性條件下反應



IXI

其中 R¹ 及 R² 係如請求項 1 或 13 中所定義。

29. 如請求項 28 之方法，其進一步包含藉由以下方式在如請求項 28 之方法的產物之 2 位及 7 位添加鹵素、三烷基甲錫烷基或酮酸酯基之步驟：i) 利用 N-鹵基琥珀醯亞胺或元素鹵素進行鹵化，或 ii) 利用烷基鋰及胺化鋰鋰化，隨後與鹵化試劑、烷基硼酸酯、三烷基氯錫烷或氯化鋅反應。