



(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 201213385 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：100124091

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 07 月 07 日

(51)Int. Cl.：

C08G61/12 (2006.01)

C07D495/04 (2006.01)

H01B1/12 (2006.01)

H01L51/56 (2006.01)

(30)優先權：2010/07/08

歐洲專利局

10007056.4

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

德國

(72)發明人：布羅茵 尼可拉司 BLOUIN, NICOLAS (CA)；米契爾 威廉 MITCHELL, WILLIAM (GB)；卡拉司喀 歐羅姿可 米格爾 CARRASCO-OROZCO, MIGUEL (ES)；梅爾 法蘭克 伊剛 MEYER, FRANK EGON (DE)；提爾尼 史蒂芬 TIERNEY, STEVEN (GB)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：1 共 67 頁

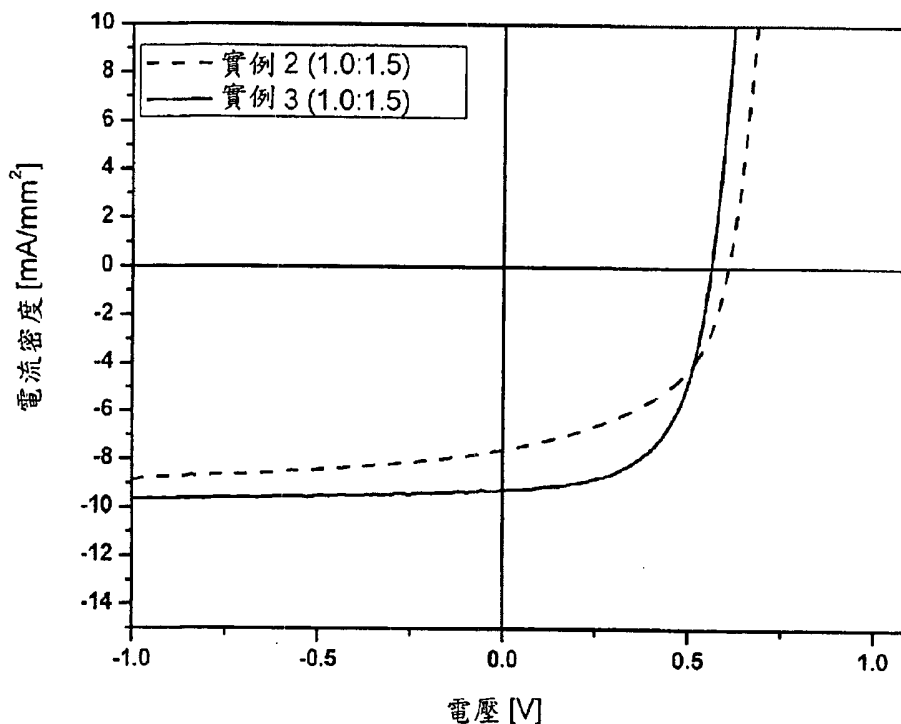
(54)名稱

半導性聚合物

SEMICONDUCTING POLYMERS

(57)摘要

本發明係關於含有基於噻吩并[3,4-b]噻吩之重複單元的新穎聚合物、單體及其製備方法，其作為有機電子(OE)裝置，尤其有機光伏(OPV)裝置中之半導體的用途，以及包含該等聚合物之 OE 及 OPV 裝置。





(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 201213385 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：100124091

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 07 月 07 日

(51)Int. Cl.：

C08G61/12 (2006.01)

C07D495/04 (2006.01)

H01B1/12 (2006.01)

H01L51/56 (2006.01)

(30)優先權：2010/07/08

歐洲專利局

10007056.4

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

德國

(72)發明人：布羅茵 尼可拉司 BLOUIN, NICOLAS (CA)；米契爾 威廉 MITCHELL, WILLIAM (GB)；卡拉司喀 歐羅姿可 米格爾 CARRASCO-OROZCO, MIGUEL (ES)；梅爾 法蘭克 伊剛 MEYER, FRANK EGON (DE)；提爾尼 史蒂芬 TIERNEY, STEVEN (GB)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：1 共 67 頁

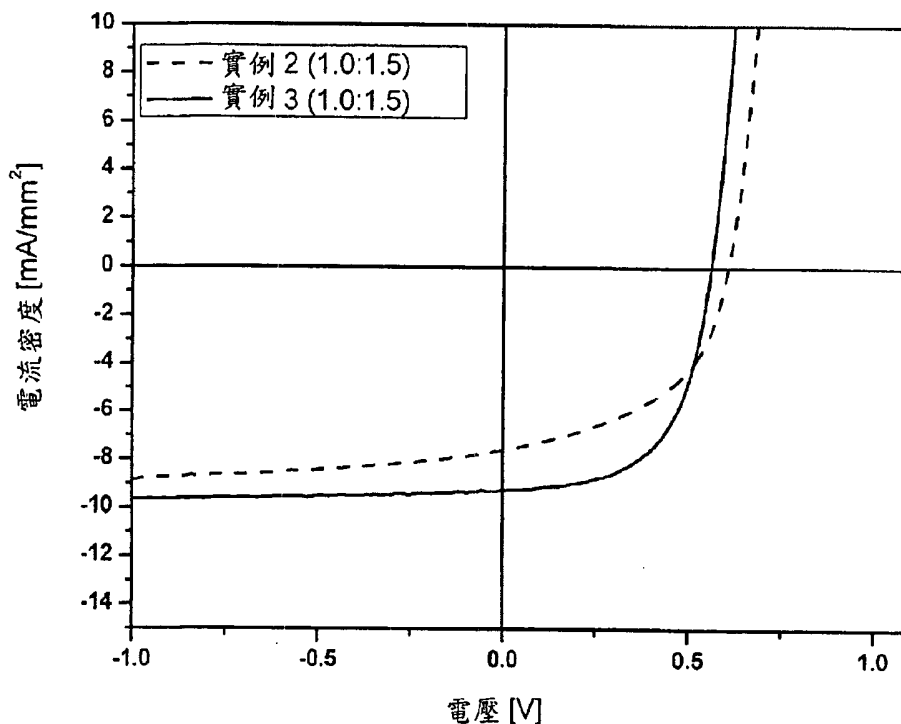
(54)名稱

半導性聚合物

SEMICONDUCTING POLYMERS

(57)摘要

本發明係關於含有基於噻吩并[3,4-b]噻吩之重複單元的新穎聚合物、單體及其製備方法，其作為有機電子(OE)裝置，尤其有機光伏(OPV)裝置中之半導體的用途，以及包含該等聚合物之 OE 及 OPV 裝置。



六、發明說明：

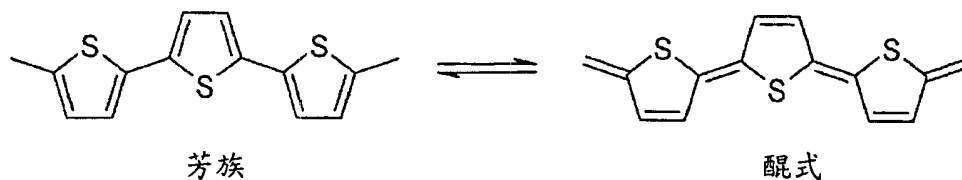
【發明所屬之技術領域】

本發明係關於含有基於噻吩并[3,4-b]噻吩之重複單元的新穎聚合物、單體及其製備方法、其作為有機電子(OE)裝置，尤其有機光伏(OPV)裝置中之半導體的用途，以及包含該等聚合物之OE及OPV裝置。

【先前技術】

近年來，在電子應用中使用半導性聚合物日益受到關注。一個特別重要的領域為有機光伏裝置(organic photovoltaics, OPV)。聚合物已被用於OPV中，因為其允許藉由諸如旋轉鑄造法、浸塗法或噴墨印刷法之溶液加工技術來製造裝置。與用於製造無機薄膜裝置之蒸發技術相比較，溶液加工較為便宜且可以較大規模進行。目前，基於聚合物之光伏裝置的效率達到7%。

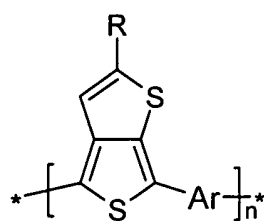
目前在基於聚合物之光伏裝置中達到最高效率的一類聚合物係基於具有高醌式成分(quinoidal contribution)之單元。舉例而言，聚(噻吩)可如下所示以芳族狀態及醌式狀態存在：



醌式結構減少相鄰環之間之扭轉，產生較為平坦之聚合物主鏈，從而使有效共軛長度延長。在共軛聚合物中一般會觀察到，共軛長度增加引起帶隙降低，導致更高程度之

入射光吸收。

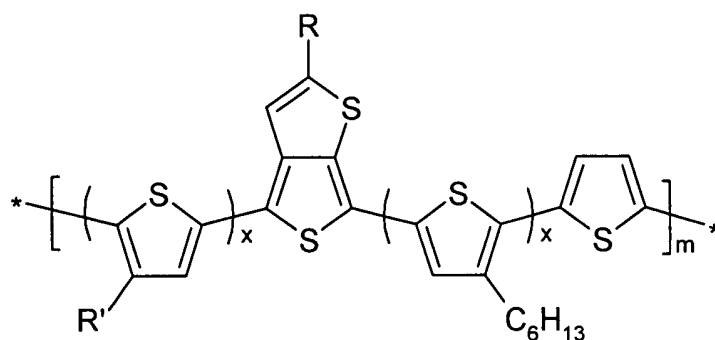
醜式狀態可藉由芳族環與噻吩主鏈稠合來加以穩定。當該主鏈處於醜式狀態時，稠環本身僅可為完全芳族的。此意謂迫切需要聚合物處於醜式狀態。先前的研究已證實，使用如下文所示之噻吩并[3,4-*b*]噻吩(1)(其中R為烷基且Ar為芳基)[參見Y. Liang; Y. Wu; D. Feng; S.-T. Tsai; H.-J. Son; G. Li; L. Yu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131** (1), 56-57]可降低帶隙。



(1)

然而，聚合物(1)之合成涉及一種不穩定單體，即4,6-二溴噻吩并[3,4-*b*]噻吩，其因產生不可預期的聚合物分子量從而產生不同聚合物效能而使聚合物之合成變得複雜。

WO 2010/008672 A1揭示式(2)之半傳導性共軛聚合物及其在OPV裝置中之用途。



(2)

其中R為聚氟烷基、聚氯烷基或酯，R'為烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、雜芳基或雜芳氧基，x為1至12之整數，且m為1至200之整數。

然而，該等聚合物微調HOMO及LUMO能階位置之機會有限。此外，烷基側鏈之定位限制了基於伸苯基環之共聚單體之利用，因為此等構型會因噻吩環上烷基取代基之向外定位而產生顯著的位阻。

仍需要一種有機半傳導性(organic semiconducting, OSC)材料，其易於合成，尤其藉由適於大量製造之方法合成；顯示良好之結構組織及成膜特性；展現良好之電子特性，尤其高電荷載流子移動力，良好的可加工性，尤其是在有機溶劑中之高溶解性以及空氣中之高穩定性。尤其對於用於OPV電池，需要具有低帶隙之OSC材料，其能夠改良光敏性層之光捕集且可產生較高電池效率。

本發明一個目標在於提供用作有機半傳導性材料之化合物，其不具有如上文所述之先前技術材料的缺點；易於合成，尤其藉由適於大量製造之方法合成；且尤其顯示出良好之可加工性、高穩定性、於有機溶劑中之良好溶解性、高電荷載流子移動力及低帶隙。本發明另一目標在於擴充專家可用之OSC材料庫。專家自以下詳細描述將立即對本發明其他目標顯而易知。

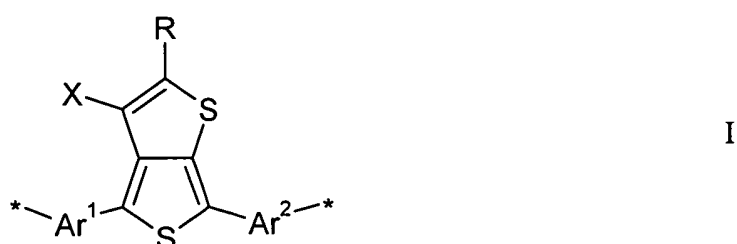
本發明之發明者已發現，可藉由提供本申請案中所主張之共軛半傳導性聚合物來實現該等目標。

本發明之單體及聚合物尤其適於大規模製造。同時，其

亦顯示出良好之可加工性、於有機溶劑中之高溶解性、低帶隙、高電荷載流子移動力及高氧化穩定性，並且成為用於有機電子OE裝置，尤其用於OPV裝置之頗具前景的材料。

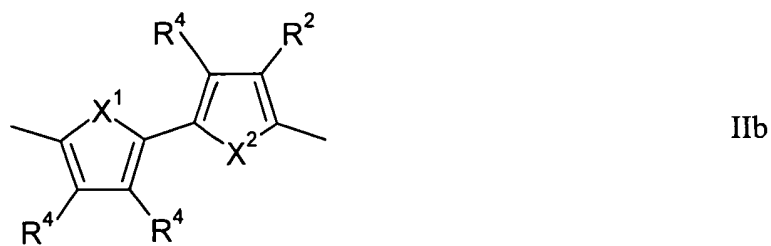
【發明內容】

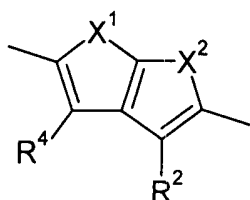
本發明係關於一種共軛聚合物，其包含一或多個相同或不同的式I之重複單元：



其中星號表示與相鄰基團之連接，

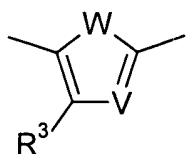
Ar¹ 在每次出現時相同或不同地為選自下式之基團



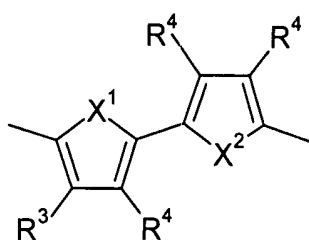


IIId

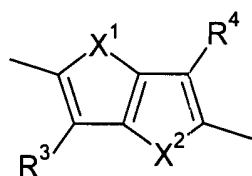
Ar² 在每次出現時相同或不同地為選自下式之基團



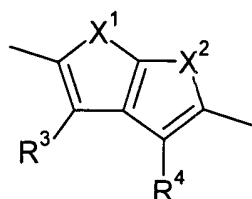
IIe



IIIf



IIg



IIh

W 為 S、Se 或 O，

V 為 CH 或 N，

X¹及 X²在每次出現時相同或不同，且彼此獨立地為 O、S 或 Se，

X 為 H 或 F，

R 在每次出現時相同或不同，表示 F、Cl、Br、I、CN，或具有 1 至 35 個 C 原子之直鏈、分支鏈或環狀烷基，其中一或多個不相鄰 C 原子視情況經 -O-、-S-

、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{CR}^0=\text{CR}^{00}-$ 或 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 置換，且其中一或多個H原子視情況經F、Cl、Br、I或CN置換；或者表示具有4至30個環原子之未經取代或經一或多個非芳族基團 R^1 取代之芳基、雜芳基、芳氧基、雜芳氧基、芳基羰基、雜芳基羰基、芳基羰氧基、雜芳基羰氧基、芳氧基羰基或雜芳氧基羰基，

R^0 及 R^{00} 彼此獨立地為H，或視情況包含一或多個雜原子之視情況經取代之碳基或烴基，

R^1 在每次出現時相同或不同地為H、鹵素、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NC}$ 、 $-\text{NCO}$ 、 $-\text{NCS}$ 、 $-\text{OCN}$ 、 $-\text{SCN}$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NR}^0\text{R}^{00}$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{X}^0$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{R}^0$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NR}^0\text{R}^{00}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{SR}^0$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}^0$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{SF}_5$ 、視情況經取代之矽烷基、具有1至40個C原子之視情況經取代且視情況包含一或多個雜原子的碳基或烴基，或者P-Sp-

R^2 及 R^3 在每次出現時相同或不同，且彼此獨立地具有關於R或 R^1 所給出之含義中的一者，較佳不為H，

R^4 在每次出現時相同或不同地具有關於R或 R^1 所給出之含義中的一者，

P 為可聚合或可交聯基團，

Sp 為間隔基或單鍵，

X^0 為鹵素。

本發明進一步係關於一種包含相同或不同重複單元且視

情況包含一或多個視情況經取代之選自芳基及雜芳基單元之單元Ar的共軛聚合物，其中至少一個重複單元含有式I之單元。

所選該等聚合物較佳具有式III：



其中

U 在每次出現時相同或不同地為如上下文所述之式I之單元，

Ar 在每次出現時相同或不同地為視情況經取代之芳基或雜芳基，

x 在每次出現時相同或不同地為0、1或2，其中在至少一個重複單元中，即在至少一個單元 $-(U)_x-(Ar)_y-$ 中，x為1，

y 在每次出現時相同或不同地為0、1或2，

n 為大於1之整數。

本發明進一步係關於含有式I之單元的單體，其適於製備如上下文所述之聚合物。

本發明進一步係關於包含一或多種本發明之聚合物及一或多種另外化合物或聚合物之混合物或摻合物，該等另外化合物或聚合物較佳選自具有半傳導性、電荷輸送特性、電洞/電子輸送特性、電洞/電子阻擋特性、導電性、光傳導性或發光特性之化合物及聚合物。

本發明進一步係關於包含一或多種本發明之聚合物、混合物或摻合物以及視情況一或多種溶劑(較佳選自有機溶

劑之溶劑)的調配物。

本發明進一步係關於本發明之聚合物、混合物、摻合物及調配物作為光學、電光學、電子、電致發光或光致發光組件或裝置中之電荷輸送、半傳導性、導電性、光傳導性或發光材料的用途。

本發明進一步係關於電荷輸送、半傳導性、導電性、光傳導性或發光材料或組件，其包含一或多種本發明之聚合物、聚合物摻合物或調配物。

本發明進一步係關於光學、電光學或電子組件或裝置，其包含一或多種本發明之聚合物、聚合物摻合物、調配物、組件或材料。

該等光學、電光學、電子電致發光及光致發光組件或裝置包括(不限於)有機場效電晶體(organic field effect transistor, OFET); 薄膜電晶體(thin film transistor, TFT); 積體電路(integrated circuit, IC); 邏輯電路; 電容器; 射頻識別(radio frequency identification, RFID)標籤、裝置或組件; 有機發光二極體(organic light emitting diode, OLED); 有機發光電晶體(organic light emitting transistor, OLET); 平板顯示器; 顯示器之背光; 有機光伏裝置(OPV); 太陽電池; 雷射二極體; 光導體; 光偵測器; 電子照像裝置; 電子照像記錄裝置; 有機記憶體裝置; 感測器裝置; 聚合物發光二極體(polymer light emitting diode, PLED)中之電荷注入層、電荷輸送層或夾層; 有機電漿子發射二極體(organic plasmon-emitting

diode, OPED); 肖特基二極體 (Schottky diode); 平坦化層; 抗靜電膜; 聚合物電解質膜 (polymer electrolyte membrane, PEM); 傳導性基板; 傳導性圖案; 電池組中之電極材料; 配向層; 生物感測器; 生物晶片; 保全標誌; 保全裝置; 以及用於偵測及辨別DNA序列之組件或裝置。

【實施方式】

本發明之單體及聚合物易於合成，且展現若干有益特性，如低帶隙、高電荷載流子移動力、於有機溶劑中之高溶解性、適於裝置製造製程之良好可加工性、高氧化穩定性及電子裝置之長使用壽命。

此外，其亦顯示出以下有益特性：

i) 與 4,6-二溴-噻吩并[3,4-b]噻吩單體對應物相比較，4,6-雙(5-溴-噻吩-2-基)-噻吩并[3,4-b]噻吩單體展現較佳之熱、光及空氣穩定性。

ii) 噻吩并[3,4-b]噻吩基團兩側上之兩個另外噻吩環可延長共軛長度，由此降低所得聚合物之帶隙且改良材料之光捕集能力。

iii) 藉由在 R、R² 或 R³ 位置包括增溶基團可增加聚合物之溶解性。

iv) 藉由小心地選擇 4,6-二-噻吩-2-基-噻吩并[3,4-b]噻吩每一側上之噻吩 R² 及 R³ 基團，或與適宜的共聚單體共聚合來額外地微調電子能 (HOMO/LUMO 能階) 將提供用於有機光伏應用之候選材料。

v)與先前技術(如例如 WO 2010/008672 A)中所述之聚合物相比較，單體穩定性增加將使所得聚合物分子量之再現性較佳，且因此使聚合物效能之再現性較佳。

術語「聚合物」一般意謂相對分子質量較高之分子，其結構基本上包含多個實際上或概念上衍生自相對分子質量較低之分子的重複單元(PAC, 1996, 68, 2291)。術語「寡聚物」一般意謂相對分子質量中等之分子，其結構基本上包含少量實際上或概念上衍生自相對分子質量較低之分子的單元(PAC, 1996, 68, 2291)。在較佳意義上而言，根據本發明，聚合物意謂具有 >1 個，較佳 ≥ 5 個重複單元之化合物，且寡聚物意謂具有 >1 個且 <10 個，較佳 <5 個重複單元之化合物。

上下文中，在顯示聚合物或重複單元之式(如式I及其子式)中，星號(「*」)表示與聚合物鏈中相鄰重複單元或末端基團之鍵聯。

術語「重複單元」及「單體單元」意謂重複結構單元(constitutional repeating unit, CRU)，其為最小的結構單元，該單元之重複構成規則高分子、規則寡聚物分子、規則嵌段或規則鏈(PAC, 1996, 68, 2291)。

術語「離去基團」意謂與被視為參與某一特定反應之分子之殘餘部分或主要部分中之原子分開的原子或基團(帶電或不帶電)(亦參見PAC, 1994, 66, 1134)。

術語「共軛」意謂主要含有C原子且呈 sp^2 雜化(或視情況亦呈 sp 雜化)之化合物，其亦可經雜原子置換。最簡單

的情形為例如具有交替C-C單鍵與雙鍵(或參鍵)之化合物，但亦包括具有如1,3-伸苯基之單元的化合物。就此而言，「主要」意謂，具有可能導致共軛中斷之天然(自然)存在之缺陷的化合物仍被視為共軛化合物。

除非另作規定，否則分子量係以數量平均分子量 M_n 或重量平均分子量 M_w 給出，其係藉由凝膠滲透層析法(gel permeation chromatography, GPC)，在諸如四氫呋喃、三氯甲烷(trichloromethane, TCM；氯仿)、氯苯或1,2,4-三氯-苯之溶離溶劑中針對聚苯乙烯標準品測定。除非另作規定，否則使用三氯甲烷作為溶劑。聚合度(n)意謂以 $n=M_n/M_U$ 給出之數目平均聚合度，其中 M_U 為單一重複單元之分子量，如J. M. G. Cowie, *Polymers: Chemistry & Physics of Modern Materials*, Blackie, Glasgow, 1991中所述。

上下文中使用之術語「碳基」表示包含至少一個碳原子且不含任何非碳原子(如，例如-C≡C-)或視情況組合有至少一個諸如N、O、S、P、Si、Se、As、Te或Ge之非碳原子的任何單價或多價有機基團部分(例如，羰基等)。術語「烴基」表示另含有一或多個H原子且視情況含有一或多個如例如N、O、S、P、Si、Se、As、Te或Ge之雜原子的碳基。

包含具有3個或3個以上C原子之鏈的碳基或烴基亦可為直鏈、分支鏈及/或環狀基團，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、烷基羰氧基及烷氧基羰氧基，其各自視情況經取代且具有1至40個，較佳1至25個，更佳1至18個C原子；以及具有6至40個，較佳6至25個C原子之視情況經取代的芳基或芳氧基；及烷基芳氧基、芳基羰基、芳氧基羰基、芳基羰氧基及芳氧基羰氧基，其各自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，或者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)。在C₁-C₄₀碳基或烴基為非環狀基團之情況下，該基團可為直鏈或分支鏈基團。C₁-C₄₀碳基或烴基包括例如：C₁-C₄₀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(C₄-C₄₀ polyenyl group)、C₆-C₁₈芳基、C₆-C₄₀烷基芳基、C₆-C₄₀芳基烷基、C₄-C₄₀環烷基、C₄-C₄₀環烯基及其類似基團。前述基團中較佳者分別為C₁-C₂₀烷基、C₂-C₂₀烯基、C₂-C₂₀炔基、C₃-C₂₀烯丙基、C₄-C₂₀烷基二烯基、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，如例如經矽烷基，較佳三烷基矽烷基取代之炔基，較佳乙炔基。

芳基及雜芳基較佳表示具有4至30個環原子之單環、雙環或三環芳族或雜芳族基團，其亦可包含稠環且視情況經一或多個如上文所定義之基團L取代。

極佳之取代基L係選自鹵素(最佳為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，或者具有2至12個C原子之烯基、炔基。

尤佳之芳基及雜芳基為苯基(其中，另外，一或多個CH基團可經N置換)、萘、噻吩、硒吩、噻吩并噻吩、二噻吩并噻吩、萸及噁唑，所有該等基團可未經取代、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)、吡啶(較佳2-吡啶或3-吡啶)、嘧啶、噻吩(較佳2-噻吩)、硒吩(較佳2-硒吩)、噻吩并[3,2-b]噻吩、噻唑、噻二唑、噁唑及噁二唑，尤佳為噻吩-2-基、5-取代之噻吩-2-基或吡啶-3-基，所有該等環可未經取代、經如上文所定義之L單取代或多取代。

烷基或烷氧基(即，末端CH₂基團經-O-置換之基團)可為直鏈或分支鏈基團。其較佳為直鏈，具有2、3、4、5、6、7或8個碳原子，且因此較佳為例如乙基、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，以及甲基、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-置換之烯基可為直鏈或分支鏈基團。其較佳為直鏈，具有2至10個C原子，且因此較佳為乙烯基；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。

尤佳之烯基為C₂-C₇-1E-烯基、C₄-C₇-3E-烯基、C₅-C₇-4-烯基、C₆-C₇-5-烯基及C₇-6-烯基，尤其C₂-C₇-1E-烯基、C₄-C₇-3E-烯基及C₅-C₇-4-烯基。尤佳之烯基的實例為乙烯基、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-庚烯基及其類似基團。具有至多5個C原子之基團一般較佳。

氧雜烷基(即，一個CH₂基團經-O-置換之基團)較佳為例如直鏈2-氧雜丙基(即甲氧基甲基)；2-氧雜丁基(即乙氧基甲基)或3-氧雜丁基(即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，一個 CH_2 基團經-O-置換之基團)較佳為例如直鏈2-氧雜丙基(即甲氧基甲基)；2-氧雜丁基(即乙氧基甲基)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 CH_2 基團經-O-置換且一個 CH_2 基團經-CO-置換之烷基中，該等基團較佳相鄰。因此，該等基團一起形成羧氧基-CO-O-或氧羰基-O-CO-。較佳此基團為直鏈且具有2至6個C原子。因此其較佳為乙醯氧基、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、甲氧基羰基、乙氧基羰基、丙氧基羰基、丁氧基羰基、戊氧基羰基、甲氧基羰基甲基、乙氧基羰基甲基、丙氧基羰基甲基、丁氧基羰基甲

基、2-(甲氧基羰基)乙基、2-(乙氧基羰基)乙基、2-(丙氧基羰基)乙基、3-(甲氧基羰基)丙基、3-(乙氧基羰基)丙基、4-(甲氧基羰基)-丁基。

兩個或兩個以上 CH_2 基團經-O-及/或-COO-置換之烷基可為直鏈或分支鏈基團。其較佳為直鏈且具有3至12個C原子。因此，其較佳為雙-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-(甲氧基羰基)-甲基、2,2-雙-(甲氧基羰基)-乙基、3,3-雙-(甲氧基羰基)-丙基、4,4-雙-(甲氧基羰基)-丁基、5,5-雙-(甲氧基羰基)-戊基、6,6-雙-(甲氧基羰基)-己基、7,7-雙-(甲氧基羰基)-庚基、8,8-雙-(甲氧基羰基)-辛基、雙-(乙氧基羰基)-甲基、2,2-雙-(乙氧基羰基)-乙基、3,3-雙-(乙氧基羰基)-丙基、4,4-雙-(乙氧基羰基)-丁基、5,5-雙-(乙氧基羰基)-己基。

硫烷基(即，一個 CH_2 基團經-S-置換的基團)較佳為直鏈硫甲基(- SCH_3)、1-硫乙基(- SCH_2CH_3)、1-硫丙基(即- $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)、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)，其中較佳與 sp^2 雜化之乙烯基碳原子相鄰的 CH_2 基團經置換。

氟烷基較佳為直鏈全氟烷基 $\text{C}_i\text{F}_{2i+1}$ ，其中 i 為1至15之整數，尤其為 CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、 C_4F_9 、 C_5F_{11} 、 C_6F_{13} 、 C_7F_{15}

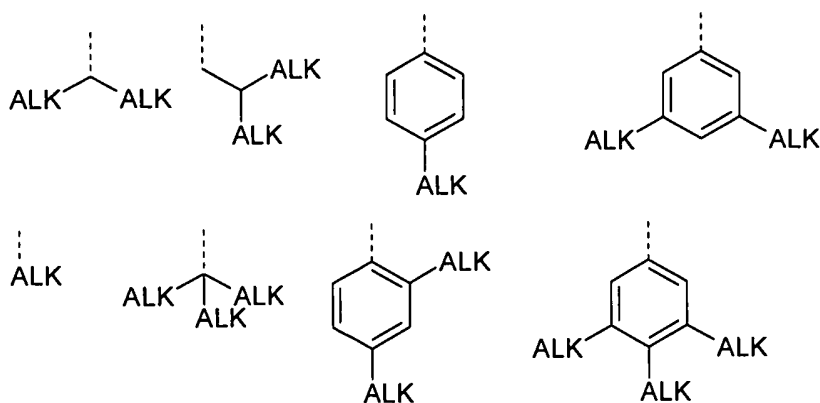
或 C_8F_{17} ，極佳為 C_6F_{13} 。

上文提及之烷基、烷氧基、烯基、氧雜烷基、硫烷基、羰基及羰氧基可為非對掌性或對掌性基團。尤佳之對掌性基團為例如2-丁基(即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，尤其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-甲基辛醯基氧基、5-甲基庚氧基-羰基、2-甲基丁醯氧基、3-甲基戊醯氧基、4-甲基己醯氧基、2-氯丙醯氧基、2-氯-3-甲基丁醯氧基、2-氯-4-甲基-戊醯基-氧基、2-氯-3-甲基戊醯基氧基、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-氟辛氧基、2-氟癸氧基、1,1,1-三氟-2-辛氧基、1,1,1-三氟-2-辛基、2-氟甲基辛氧基。極佳為2-己基、2-辛基、2-辛氧基、1,1,1-三氟-2-己基、1,1,1-三氟-2-辛基及1,1,1-三氟-2-辛氧基。

較佳之非對掌性分支鏈基團為異丙基、異丁基(即甲基丙基)、異戊基(即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。

在本發明另一較佳實施例中， R 、 R^2 或 R^3 係選自具有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置換；或芳基、芳氧基、雜芳基或雜芳氧基，其視情況經烷基化或烷氧基化且具有4至30個環原子。極佳之此類基團係選自由下式組成之群：



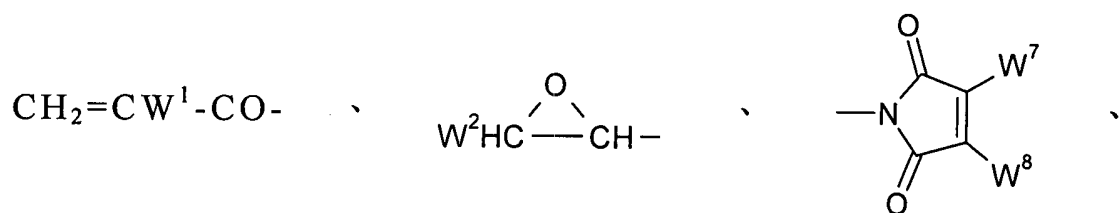
其中「ALK」表示視情況經氟化，較佳為具有1至20個，較佳1至12個C原子(在三級基團之情況下，極佳為1至9個C原子)之直鏈烷基或烷氧基，且虛線表示與該等基團所連接之環的连接。該等基團中尤佳為所有ALK子基團均相同者。


$-CY^1=CY^2-$ 較佳為 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 或 $-CH=C(CN)-$ 。

鹵素為F、Cl、Br或I，較佳為F、Cl或Br。

聚合物亦可經可聚合或可交聯之反應性基團取代，該反應性基團在形成聚合物之製程期間視情況經保護。尤佳之此類聚合物為R¹表示P-Sp之式I聚合物。該等聚合物特別適用作半導體或電荷輸送材料，因為在將該等聚合物加工成用於半導體組件之薄膜期間或之後，其可例如藉由原位聚合經由基團P交聯，由此得到具有高電荷載流子移動力以及高熱、機械及化學穩定性的交聯聚合物膜。

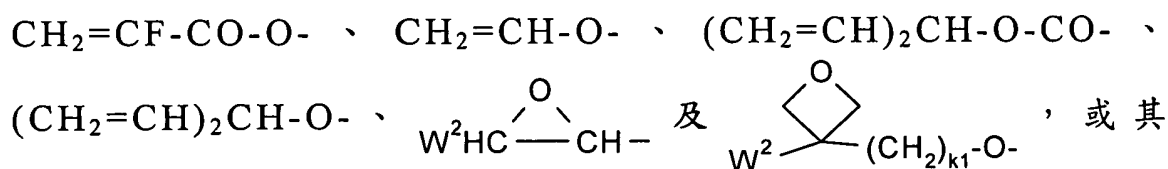
較佳之可聚合或可交聯基團P係選自 $CH_2=CW^1-CO-O-$ 、



W^2  $(\text{CH}_2)_{k_1}-\text{O}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CW}^2-(\text{O})_{k_1}-$ 、 $\text{CW}^1=\text{CH}-\text{CO}-(\text{O})_{k_3}-$ 、 $\text{CW}^1=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CW}^1-\text{CO}-\text{NH}-$ 、 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{O}-$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{CH}-\text{OCO}-$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2)_2\text{CH}-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{CH}-\text{O}-$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2)_2\text{N}-$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2)_2\text{N}-\text{CO}-$ 、 $\text{HO}-\text{CW}^2\text{W}^3-$ 、 $\text{HS}-\text{CW}^2\text{W}^3-$ 、 $\text{HW}^2\text{N}-$ 、 $\text{HO}-\text{CW}^2\text{W}^3-\text{NH}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CO}-\text{O})_{k_1}-\text{Phe}-(\text{O})_{k_2}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CO})_{k_1}-\text{Phe}-(\text{O})_{k_2}-$ 、 $\text{Phe}-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $\text{HOOC}-$ 、 $\text{OCN}-$ 及 $\text{W}^4\text{W}^5\text{W}^6\text{Si}-$ ，其中 W^1 為H、F、Cl、CN、 CF_3 、苯基或具有1至5個C原子之烷基，尤其H、Cl或 CH_3 ； W^2 及 W^3 彼此獨立地為H或具有1至5個C原子之烷基，尤其H、甲基、乙基或正丙基； W^4 、 W^5 及 W^6 彼此獨立地為Cl，具有1至5個C原子之氧雜烷基或氧羰基烷基； W^7 及 W^8 彼此獨立地為H、Cl或具有1至5個C原子之烷基；Phe為視情況經一或多個如上文所定義之基團L取代的1,4-伸苯基； k_1 、 k_2 及 k_3 彼此獨立地為0或1； k_3 較佳為1；且 k_4 為1至10之整數。

或者，P為該等基團之經保護的衍生物，其在關於本發明方法所述之條件下不具反應性。適合的保護基為一般專家所知，且描述於例如以下文獻中：Green, 「Protective Groups in Organic Synthesis」, John Wiley and Sons, New York (1981), 如例如縮醛或縮酮。

基團P尤佳為 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{O}-$ 、



經保護衍生物。基團P更佳選自由乙烯基氧基、丙烯酸酯基、甲基丙烯酸酯基、氟丙烯酸酯基、氯丙烯酸酯基、氧雜環丁基及環氧基組成之群，極佳選自丙烯酸酯基或甲基丙烯酸酯基。

基團P之聚合可根據一般專家已知且描述於例如 D. J. Broer; G. Challa; G. N. Mol, *Macromol. Chem*, 1991, 192, 59之文獻中的方法進行。

術語「間隔基」為先前技術中已知的且適合的間隔基 Sp 為一般專家所知(例如參見 Pure Appl. Chem. 73(5), 888 (2001))。間隔基 Sp 較佳具有式 Sp'-X'，因此 P-Sp- 為 P-Sp'-X'-，其中

Sp' 為未經取代或者經 F、Cl、Br、I 或 CN 單取代或多取代的具有至多 30 個 C 原子之伸烷基，其中一或多個不相鄰 CH₂ 基團亦可能在各情況下彼此獨立地經 -O-、-S-、-NH-、-NR⁰-、-SiR⁰R⁰⁰-、-CO-、-COO-、-OCO-、-OCO-O-、-S-CO-、-CO-S-、-CH=CH- 或 -C≡C- 置換，置換方式應使得 O 及 / 或 S 原子彼此不直接相連，

X' 為 -O-、-S-、-CO-、-COO-、-OCO-、-O-COO-、-CO-NR⁰-、-NR⁰-CO-、-NR⁰-CO-NR⁰⁰-、-OCH₂-、-CH₂O-、-SCH₂-、-CH₂S-、-CF₂O-、-OCF₂-、

-CF₂S-、-SCF₂-、-CF₂CH₂-、-CH₂CF₂-、-CF₂CF₂-
 、-CH=N-、-N=CH-、-N=N-、-CH=CR⁰-、-CY¹=CY²-
 、-C≡C-、-CH=CH-COO-、-OCO-CH=CH-或單鍵，

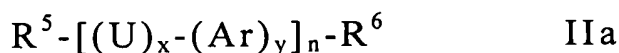
R⁰及R⁰⁰彼此獨立地為H或具有1至12個C原子之烷基，且
 Y¹及Y²彼此獨立地為H、F、Cl或CN。

X'較佳為-O-、-S-、-OCH₂-、-CH₂O-、-SCH₂-、-CH₂S-、
 -CF₂O-、-OCF₂-、-CF₂S-、-SCF₂-、-CH₂CH₂-、-CF₂CH₂-、
 -CH₂CF₂-、-CF₂CF₂-、-CH=N-、-N=CH-、-N=N-、
 -CH=CR⁰-、-CY¹=CY²-、-C≡C-或單鍵，尤其-O-、-S-、
 -C≡C-、-CY¹=CY²-或單鍵。在另一較佳實施例中，X'為能
 夠形成共軛系統之基團，諸如-C≡C-或-CY¹=CY²-，或單
 鍵。

典型基團Sp'為例如-(CH₂)_p-、-(CH₂CH₂O)_q-CH₂CH₂-、
 -CH₂CH₂-S-CH₂CH₂-或者-CH₂CH₂-NH-CH₂CH₂-或
 -(SiR⁰R⁰⁰-O)_p-，其中p為2至12之整數，q為1至3之整數且
 R⁰及R⁰⁰具有上文給出之含義。

較佳之基團Sp'為例如伸乙基、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。

所選含有式I單元之聚合物，尤其式III聚合物較佳具有
 式IIIa



其中U、Ar、n、x及y具有式III之含義，且

R^5 及 R^6 彼此獨立地具有 R^1 含義中之一者，較佳為鹵素，或表示H、 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{SiR}'\text{R}''\text{R}'''$ 、 $-\text{SnR}'\text{R}''\text{R}'''$ 、 $-\text{BR}'\text{R}''$ 、 $-\text{B}(\text{OR}')(\text{OR}'')$ 、 $-\text{B}(\text{OH})_2$ 或P-Sp，其中P及Sp如式I中所定義，且 R' 、 R'' 及 R''' 彼此獨立地具有式I中所給出之 R^0 含義中的一者，且 R' 、 R'' 及 R''' 中的兩者亦可與其所連接之雜原子一起形成環。

在本發明之聚合物中，重複單元之總數n較佳 ≥ 5 ，極佳 ≥ 10 ，最佳 ≥ 50 ，且較佳至多為500，極佳至多為1,000，最佳至多為2,000，包括上文提及之n之下限及上限的任何組合。

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

嵌段共聚物可例如包含一或多個由式I單元形成之嵌段及一或多個由單元Ar形成之嵌段，或者由該等嵌段組成，其中Ar具有如上下文所述之含義中之一者。

本發明另一態樣係關於式Ia之單體



其中U為式I之單元，或選自其較佳子式或如上下文所述之較佳含義，且 R^5 及 R^6 具有式IIIa中所給出之含義。

尤佳為 R^5 及 R^6 較佳彼此獨立地選自由以下組成之群之式Ia單體：Cl、Br、I、O-甲苯磺酸酯、O-三氟甲磺酸酯、

O-甲磺酸酯、O-九氟丁磺酸酯、 $-\text{SiMe}_2\text{F}$ 、 $-\text{SiMeF}_2$ 、 $-\text{O}-\text{SO}_2\text{Z}^1$ 、 $-\text{B}(\text{OZ}^2)_2$ 、 $-\text{CZ}^3=\text{C}(\text{Z}^3)_2$ 、 $-\text{C}\equiv\text{CH}$ 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，該烷基及芳基各自視情況經取代；且兩個 Z^2 基團亦可形成環狀基團。

較佳式I之重複單元，以及式Ia之單體及含有該單體之式III及式IIIa聚合物係選自以下較佳實施例清單，包括其任何組合：

- 在所有重複單元中， x 為1且 y 為0，由此形成具有式 $-\text{[U]}_n-$ 之單元U之均聚物，
- 在所有重複單元中， x 為1且 y 為1，由此形成具有式 $-\text{[U-Ar]}_n-$ 之單元U與Ar之交替共聚物，
- Ar^1 具有式IIa且 Ar^2 具有式IIe，
- Ar^1 具有式IIb且 Ar^2 具有式IIf，
- Ar^1 具有式IIc且 Ar^2 具有式IIg，
- Ar^1 具有式IId且 Ar^2 具有式IIh，
- 在式IIb、IIc及IId中， X^1 及 X^2 為S，
- 在式IIf、IIg及IIh中， X^1 及 X^2 為S，
- 在式IIb、IIc及IId中， X^1 及 X^2 為Se，
- 在式IIf、IIg及IIh中， X^1 及 X^2 為Se，
- 在式IIb、IIc及IId中， X^1 及 X^2 中之一者為S且另一者為Se，
- 在式IIf、IIg及IIh中， X^1 及 X^2 中之一者為S且另一者為Se，
- 在式IIa及IIe中，W為S，

- 在式 IIa 及 IIe 中，W 為 Se，
- 在式 IIa 及 IIe 中，W 為 O，
- 在式 IIa 及 IIe 中，V 為 N，
- 在式 IIa 及 IIe 中，V 為 CH，
- X 為 H，
- X 為 F，
- Ar 係選自 1,4-伸苯基、噻吩-2,5-二基、硒吩-2,5-二基、噻吩并[3,2-b]噻吩-2,5-二基、噻吩并[2,3-b]噻吩-2,5-二基、硒吩并[3,2-b]硒吩-2,5-二基、硒吩并[2,3-b]硒吩-2,5-二基、噻吩并[3,2-b]噻吩-2,5-二基、噻吩并[2,3-b]噻吩-2,5-二基、苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩-2,6-二基、2,2-二噻吩、2,2-二硒吩、二噻吩并[3,2-b:2',3'-d]矽羅-5,5-二基、4*H*-環戊二烯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩-2,6-二基、呋唑-2,7-二基、萸-2,7-二基、二環戊二烯并苯并[1,2-b:5,6-b']二噻吩-2,7-二基、苯并[1'',2'':4,5;4'',5'':4',5']雙(矽羅并[3,2-b:3',2'-b']噻吩)-2,7-二基、菲并[1,10,9,8-c,d,e,f,g]呋唑-2,7-二基、苯并[2,1,3]噻二唑-4,7-二基、苯并[2,1,3]硒二唑-4,7-二基、苯并[2,1,3]噁二唑-4,7-二基、2*H*-苯并三唑-4,7-二基、3,4-二氟噻吩-2,5-二基、噻吩并[3,4-b]吡嗪-2,5-二基、喹啉-5,8-二基、噻吩并[3,4-b]噻吩-4,6-二基、噻吩并[3,4-b]噻吩-6,4-二基、3,6-二噻吩-2-基-吡咯并[3,4-c]吡咯-1,4-二酮或[1,3]噻唑并[5,4-d][1,3]噻唑-2,5-二基，

所有該等基團未經取代，或者較佳經如上下文所定義之

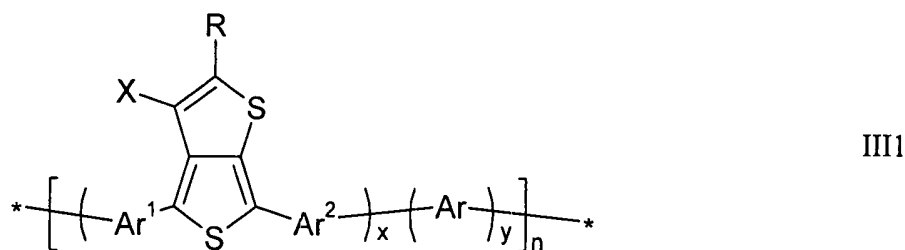
- R、R¹或R^y單取代或多取代，
- n為至少5，較佳為至少10，極佳為至少50且為至多2,000，較佳為至多500，
 - Mw為至少5,000，較佳為至少8,000，極佳為至少10,000且較佳為至多300,000，極佳為至多100,000，
 - 在式IIb、IIc及IIId中，一或多個基團R⁴不為H，
 - 在式IIe、IIg及IIh中，一或多個基團R⁴不為H，
 - R為具有1至30個C原子之一級烷基、烷氧基或硫烷基；具有3至30個C原子之二級烷基、烷氧基或硫烷基；或者具有4至30個C原子之三級烷基、烷氧基或硫烷基，其中在所有該等基團中，一或多個H原子視情況經F置換，
 - R為芳基、雜芳基、芳氧基或雜芳氧基，其各自視情況經烷基化或烷氧基化，且具有4至30個環原子，
 - R為-CO-R^y、-CO-O-R^y或-O-CO-R^y，極佳為-CO-R^y或-CO-O-R^y，其中R^y為具有1至30個C原子之直鏈、分支鏈或環狀烷基，其中一或多個不相鄰C原子視情況經-O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-O-CO-O-、-CR⁰=CR⁰⁰-或-C≡C-置換，且其中一或多個H原子視情況經F、Cl、Br、I或CN置換，或者R^y為具有4至30個環原子之芳基、芳氧基、雜芳基或雜芳氧基，其未經取代或者經一或多個如式I中所定義之非芳族基團R¹取代，
 - R^y為具有1至30個C原子，極佳具有1至15個C原子之一級烷基，具有3至30個C原子之二級烷基或具有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置換，

- R^y 為 $-(CH_2)_o-CR^aR^bR^c$ ，其中 o 為 0、1、2、3、4 或 5，極佳為 0、1 或 2，且 R^a 、 R^b 及 R^c 彼此獨立地為 C_1 - C_{12} 烷基，極佳為 C_1 - C_8 烷基，其視情況經一或多個 F 原子取代，且其中視情況 R^a 、 R^b 及 R^c 中之一者為 H，
- R^y 為芳基、雜芳基、芳氧基或雜芳氧基，其各自視情況經烷基化或烷氧基化，且具有 4 至 30 個環原子，
- R^x 為具有 1 至 15 個 C 原子之烷基，
- R^0 及 R^{00} 係選自 H 或 C_1 - C_{10} 烷基，
- R^1 為具有 1 至 30 個 C 原子之烷基、烷氧基、烷基羰基、烷基羰氧基或烷氧基羰基，其中一或多個 H 原子視情況經 F 置換，
- R^2 與 R^3 具有相同含義，
- R^2 及 R^3 不為 H，
- R^4 為 H；
- R^2 、 R^3 及 R^4 當不為 H 時係選自具有 1 至 20 個 C 原子之直鏈烷基、烷氧基及硫烷基，其中一或多個 H 原子視情況經 F 置換，
- R^2 、 R^3 及 R^4 當不為 H 時係選自具有 3 至 20 個 C 原子之分支鏈烷基、烷氧基及硫烷基，其中一或多個 H 原子視情況經 F 置換，其較佳為具有 3 至 20 個 C 原子之二級烷基、烷氧基或硫烷基，或者具有 4 至 20 個 C 原子之三級烷基、烷氧基或硫烷基，其中在所有上文提及之基團中，一或多個 H 原子視情況經 F 置換，

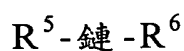
- R^2 、 R^3 及 R^4 當不為H時係選自芳基、雜芳基、芳氧基及雜芳氧基，其各自視情況經烷基化或烷氧基化，且具有4至30個環原子，
- R^5 及 R^6 係選自H、鹵素、 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}_2-$ 、 $-\text{SiR}'\text{R}''\text{R}'''$ 、 $-\text{SnR}'\text{R}''\text{R}'''$ 、 $-\text{BR}'\text{R}''$ 、 $-\text{B}(\text{OR}')(\text{OR}'')$ 、 $-\text{B}(\text{OH})_2$ 、 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、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 氟烷基以及視情況經取代之芳基或雜芳基，其中 R' 、 R'' 及 R''' 如式IIa中所定義，
- R^5 及 R^6 較佳彼此獨立地選自由以下組成之群： Cl 、 Br 、 I 、 O- 甲苯磺酸酯、 O- 三氟甲磺酸酯、 O- 甲磺酸酯、 O- 九氟丁磺酸酯、 $-\text{SiMe}_2\text{F}$ 、 $-\text{SiMeF}_2$ 、 $-\text{O-SO}_2\text{Z}^1$ 、 $-\text{B}(\text{OZ}^2)_2$ 、 $-\text{CZ}^3=\text{C}(\text{Z}^4)_2$ 、 $-\text{C}\equiv\text{CH}$ 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，該烷基及芳基各自視情況經取代，且兩個 Z^2 基團亦可形成環狀基團；極佳選自 Br ，
- R 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及 R^y 中一或多者表示或含有基團 P-Sp- 。

所選式III聚合物較佳具有式III1



其中 R 、 X 、 R^2 、 R^3 、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar 、 x 、 y 及 n 具有式I及III中所給出之含義或上下文所給出之較佳含義中之一者。

所選式III聚合物更佳具有式III1a



III1a

其中「鏈」為式 III1 之聚合物鏈，且 R^5 及 R^6 具有式 IIa 中所給出之含義或上下文所給出之較佳含義中之一者。

本發明聚合物可根據熟習此項技術者已知且描述於文獻中之方法或其類似方法合成。其他製備方法可自實例中獲知。舉例而言，該等聚合物可適當地藉由芳基-芳基偶合反應，諸如山本偶合 (Yamamoto coupling)、鈴木偶合 (Suzuki coupling)、斯蒂爾偶合 (Stille coupling)、菌頭偶合 (Sonogashira coupling)、赫克偶合 (Heck coupling) 或布赫瓦爾德偶合 (Buchwald coupling) 製備。鈴木偶合反應及山本偶合反應尤佳。

聚合形成聚合物之重複單元的單體可根據熟習此項技術者已知之方法製備。

該等聚合物較佳係由式 Ia 單體或如上下文所述之其較佳實施例製備。

本發明另一態樣為藉由使一或多個相同或不同之式 I 單體單元或式 Ia 單體彼此及/或與一或多個共聚單體在聚合反應中，較佳在芳基-芳基偶合反應中偶合來製備聚合物的方法。

適合且較佳之共聚單體為下式之共聚單體



其中 Ar、 R^5 及 R^6 如上文所定義。

較佳之聚合方法為引起 C-C 偶合或 C-N 偶合的方法，如鈴木聚合(如例如 WO 00/53656 中所述)、山本聚合(如例如

T. Yamamoto等人, Progress in Polymer Science 1993, 17, 1153-1205 中或 WO 2004/022626 A1 中所述)及斯蒂爾偶合。舉例而言,當藉由山本聚合來合成線性聚合物時,較佳使用具有兩個反應性鹵基的如上文所述之單體。當藉由鈴木聚合來合成線性聚合物時,較佳使用至少一個反應性基團為酮酸或酮酸衍生物基團的如上文所述之單體。

鈴木聚合可用來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例如由上述式 Ia 之單體製備,在該等單體中,一個反應性基團為鹵素且另一反應性基團為酮酸或酮酸衍生物基團。統計、交替及嵌段共聚物之合成詳細描述於例如 WO 03/048225 A2 或 WO 2005/014688 A2 中。

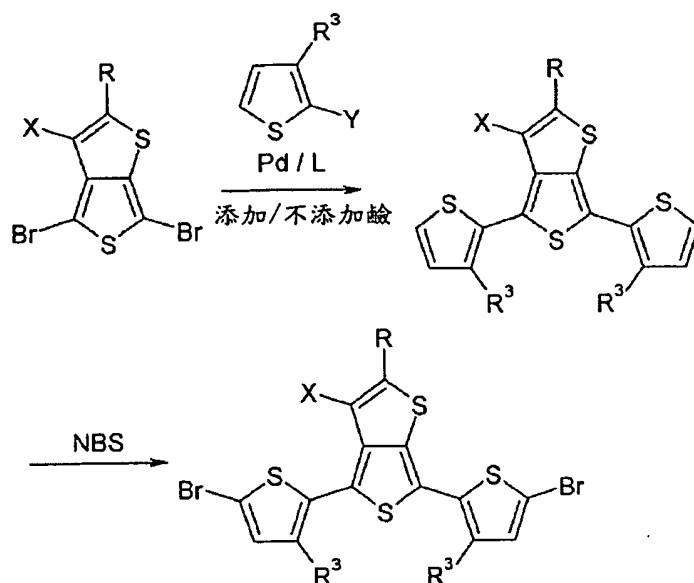
鈴木聚合使用 Pd(0)錯合物或 Pd(II)鹽。較佳之 Pd(0)錯合物為帶有至少一個膦配位體者,諸如 Pd(Ph₃P)₄。另一較佳之膦配位體為參(鄰甲苯基)膦,即 Pd(o-Tol)₄。較佳之 Pd(II)鹽包括乙酸鈣,即 Pd(OAc)₂。鈴木聚合係在例如碳酸鈉、磷酸鉀或有機鹼(諸如碳酸四乙基銨)之鹼存在下進行。山本聚合使用 Ni(0)錯合物,例如雙(1,5-環辛二烯基)鎳(0)。

作為上文所述鹵素之替代物,可使用式 -O-SO₂Z¹ 之離去基團,其中 Z¹ 如上文所述。該等離去基團之特定實例為甲磺酸酯基、甲磺酸酯基及三氟甲磺酸酯基。

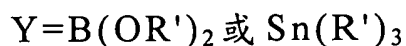
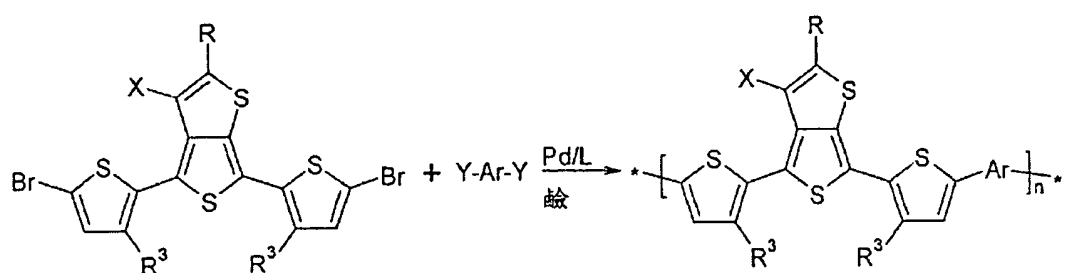
下文所示之合成流程中說明特別適合且較佳之合成本發明重複單元、單體及聚合物的方法。

其中，R及R³較佳為H、C_mH_{2m+1}(烷基)、COC_mH_{2m+1}(酮)或COOC_mH_{2m+1}(酯)，X較佳為H或F，m較佳為1至20之整數，Y為B(OR')₂、Sn(R')₃或ZnBr，且Ar及R'如式III及IIIa中所定義。

流程1：合成4,6-二-噻吩-2-基-噻吩并[3,4-b]噻吩



流程2：合成4,6-二-噻吩-2-基-噻吩并[3,4-b]噻吩之交替共聚物



製備如上下文所述之單體及聚合物之新穎方法為本發明之另一態樣。

所用本發明之聚合物亦可為例如與單體化合物，或與具有電荷輸送、半導導性、導電性、光傳導性及/或發光半

傳導性之其他聚合物，或者例如與適用作OLED裝置中之夾層或電荷阻擋層之具有電洞阻擋或電子阻擋特性的聚合物之混合物或聚合物摻合物。因此，本發明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提及之特性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描述且熟習此項技術者已知之習知方法製備。通常，將該等聚合物彼此混合，或溶解於適合的溶劑中並合併溶液。

本發明另一態樣係關於包含一或多種如上下文所述之聚合物、混合物或聚合物摻合物以及一或多種有機溶劑之調配物。

較佳之溶劑為脂族烴、氯化烴、芳族烴、酮、醚及其混合物。其他可用溶劑包括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、2,6-二甲基吡啶、2-氟-間二甲苯、3-氟-鄰二甲苯、2-氟三氟甲苯、二甲基甲醯胺、2-氟-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-氟藜蘆醚、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-甲基吡咯啶酮、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-氯氟苯、1-氯-2,5-二氟苯、4-氯氟苯、氯苯、鄰二氯苯、2-氯氟苯、對二甲苯、間二甲苯、鄰二甲苯，或鄰位、間位及對位異構體之混合物。極性相對較低之溶劑一般較佳。對於噴墨印刷，具有高沸點溫度之溶劑及溶劑混合物較佳。對於旋塗，如二甲苯及甲苯之烷基化苯較佳。

尤佳溶劑之實例包括(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、二甲亞砷、四氫萘、十氫萘、茚烷、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、均三甲苯及/或其混合物。

溶液中聚合物之濃度較佳為0.1重量%至10重量%，更佳為0.5重量%至5重量%。溶液視情況亦包含一或多種黏合劑以調整流變特性，如例如WO 2005/055248 A1中所述。

在適當混合且老化後，將溶液評價為以下類別中之一類：完全溶液(complete solution)、邊界溶液(borderline solution)或不溶物。繪製等高線以描繪溶解度參數-劃分溶解與不溶之氫鍵結限制。在溶解區域範圍內之『完全』溶劑可選自諸如「Crowley, J.D., Teague, G.S. Jr及Lowe, J.W.

Jr., Journal of Paint Technology, 38, 第 496 期, 296 (1966)」中公開之文獻值。亦可使用溶劑摻合物且可如「Solvents, W.H.Ellis, Federation of Societies for Coatings Technology, 第 9-10 頁, 1986」中所述加以鑑別。此類程序可能會產生將溶解兩種本發明聚合物之『非』溶劑之摻合物, 但摻合物中需要具有至少一種真溶劑。

本發明聚合物亦可用於如上下文所述之裝置中之圖案化 OSC 層中。對於現代微電子裝置中之應用, 一般需要產生較小結構或圖案以降低成本(每單位面積更多裝置)及功率損耗。包含本發明聚合物之薄層的圖案化可例如藉由光微影技術、電子束微影技術或雷射圖案化技術進行。

對於用作電子或電光學裝置中之薄層, 可藉由任何適合之方法沈積本發明之聚合物、聚合物摻合物或調配物。裝置之液體塗覆技術比真空沈積技術更合乎需要。溶液沈積法尤佳。本發明調配物能夠使用多種液體塗覆技術。較佳之沈積技術包括(不限於)浸塗、旋塗、噴墨印刷、印字機印刷、網版印刷、刮刀塗覆、滾筒印刷、反向式滾筒印刷、平版印刷(offset lithography printing)、彈性凸版印刷、捲筒印刷(web printing)、噴塗、刷塗或移印技術。噴墨印刷尤佳, 因為其允許製備高解析度層及裝置。

所選本發明調配物可藉由噴墨印刷或微量分配施用於預先製造之裝置基板。較佳可使用工業壓電列印頭, 諸如(但不限於)由 Aprion、Hitachi-Koki、InkJet Technology、On Target Technology、Picojet、Spectra、Trident、Xaar 所

供應者，來將有機半導體層施用於基板。另外，可使用半工業頭，諸如由 Brother、Epson、Konica、Seiko Instruments Toshiba TEC製造者，或單噴嘴微量分配器，諸如由 Microdrop及 Microfab製造者。

為藉由噴墨印刷或微量分配來施用聚合物，首先應將該等聚合物溶解於適合的溶劑中。溶劑必須滿足上述要求，且不應對所選列印頭有任何有害作用。此外，溶劑之沸點應 $>100^{\circ}\text{C}$ ，較佳 $>140^{\circ}\text{C}$ 且更佳 $>150^{\circ}\text{C}$ ，以防止由列印頭內溶液變乾所引起之操作性問題。除上文提及之溶劑外，適合的溶劑亦包括經取代及未經取代之二甲苯衍生物、二- C_{1-2} 烷基甲醯胺、經取代及未經取代之苯甲醚及其他苯酚醚衍生物、經取代之雜環(諸如經取代之吡啶、吡嗪、嘧啶、吡咯啉酮)、經取代及未經取代之 N,N -二- C_{1-2} 烷基苯胺及其他氟化或氯化芳族溶劑。

用於藉由噴墨印刷沈積本發明聚合物之較佳溶劑包含苯環經一或多個取代基取代之苯衍生物，其中該一或多個取代基中的碳原子總數為至少3。舉例而言，苯衍生物可經丙基或三個甲基取代，在任一情況下均總計存在至少3個碳原子。此類溶劑使得包含該溶劑及聚合物之噴墨流體能夠形成，其可減少或防止在噴射期間噴口堵塞以及組分分離。溶劑可包括選自以下實例清單者：十二烷基苯、1-甲基-4-第三丁基苯、松香醇檸檬烯、異杜烯(isodurene)、異松油烯(terpinolene)、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，其中各溶劑

之沸點較佳 $>100^{\circ}\text{C}$ ，更佳 $>140^{\circ}\text{C}$ 。該等溶劑亦增進所沈積層中膜之形成且減少層中缺陷。

噴墨流體(即，溶劑、黏合劑及半傳導性化合物之混合物)在 20°C 下之黏度較佳為 $1\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 至 $100\text{ mPa}\cdot\text{s}$ ，更佳為 $1\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 至 $50\text{ mPa}\cdot\text{s}$ ，且最佳為 $1\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 至 $30\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。

本發明之聚合物或調配物可另外包含一或多種選自例如以下之其他組分或添加劑：表面活性化合物、潤滑劑、潤濕劑、分散劑、疏水劑、黏附劑、流動性改良劑、消泡劑、脫氣劑、反應性或非反應性稀釋劑、助劑、著色劑、染料或顏料、敏化劑、穩定劑、奈米粒子或抑制劑。

本發明聚合物適用作光學、電光學、電子、電致發光或光致發光組件或裝置中之電荷輸送、半傳導性、導電性、光傳導性或發光材料。在該等裝置中，所施用之本發明聚合物通常呈薄層或薄膜形式。

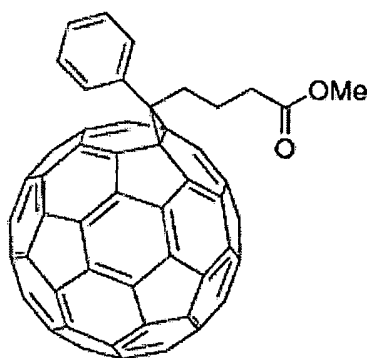
因此，本發明亦提供半傳導性聚合物、聚合物摻合物、調配物或層在電子裝置中之用途。調配物可在各種裝置及設備中用作高移動力半傳導性材料。所用調配物可例如為半傳導性層或膜之形式。因此，在另一態樣中，本發明提供用於電子裝置中之半傳導性層，該層包含本發明之聚合物、聚合物摻合物或調配物。該層或膜可小於約 $30\text{ }\mu\text{m}$ 。對於各種電子裝置應用，厚度可小於約 $1\text{ }\mu\text{m}$ 厚。該層可藉由上文提及之溶液塗覆或印刷技術中之任一者沈積於例如電子裝置之一部分上。

本發明另外提供包含本發明之聚合物、聚合物摻合物、

調配物或有機半傳導性層之電子裝置。尤佳之裝置為 OFET、TFT、IC、邏輯電路、電容器、RFID 標籤、OLED、OLET、OPED、OPV、太陽電池、雷射二極體、光導體、光偵測器、電子照像裝置、電子照像記錄裝置、有機記憶體裝置、感測器裝置、電荷注入層、肖特基二極體、平坦化層、抗靜電膜、傳導性基板及傳導性圖案。

尤佳之電子裝置為 OFET、OLED 及 OPV 裝置，尤其塊材異質接面 (bulk heterojunction, BHJ) OPV 裝置。舉例而言，在 OFET 中，汲極與源極之間的啟用半導體通道可包含本發明之層。再舉個例子，在 OLED 裝置中，電荷(電洞或電子)注入或輸送層可包含本發明之層。

對於用於 OPV 裝置中，所用本發明之聚合物較佳為包含或含有 p 型(電子供體)半導體及 n 型(電子受體)半導體，更佳基本上由該等半導體組成，極佳僅由該等半導體組成之調配物的形式。p 型半導體係由本發明之聚合物構成。n 型半導體可為無機材料，諸如氧化鋅或硒化鎘；或有機材料，諸如芴衍生物，例如 (6,6)-苯基-丁酸甲酯衍生化之亞甲基 C₆₀ 芴，亦稱為「PCBM」或「C₆₀PCBM」，如例如 G. Yu, J. Gao, J.C. Hummelen, F. Wudl, A.J. Heeger, *Science* 1995, 第 270 卷, 第 1789 頁及以後中所揭示且具有下文所示之結構；或具有例如 C₇₀ 芴基團 (C₇₀PCBM) 之結構類似的化合物，或聚合物(例如參見 Coakley, K. M. 及 McGehee, M. D. *Chem. Mater.* 2004, 16, 4533)。

C₆₀PCBM

此類材料較佳為本發明聚合物與 C₆₀ 或 C₇₀ 芡或者如 PCBM 之經改質芡的摻合物或混合物。聚合物：芡之比率較佳以重量計為 2:1 至 1:2，更佳以重量計為 1.2:1 至 1:1.2，最佳以重量計為 1:1。對於摻合之混合物，可能需要視情況使用退火步驟以優化摻合物之形態且最終優化 OPV 裝置之效能。

OPV 裝置可例如為文獻中已知之任何類型 [例如參見 Waldauf 等人, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 233517 (2006)]。

本發明之第一較佳 OPV 裝置包含：

- 低功函數電極 (11) (例如金屬，諸如鋁) 及高功函數電極 (12) (例如 ITO)，其中一者為透明電極，
- 位於電極 (11、12) 之間的包含電洞輸送材料及電子輸送材料 (較佳選自 OSC 材料) 之層 (13) (亦稱為「作用層」)；該作用層可例如以 p 型及 n 型半導體之雙層或兩個不同層或摻合物或混合物的形式存在，由此形成塊材異質界面 (BHJ) (例如參見 Coakley, K. M. 及 McGehee, M. D. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4533)，
- 位於作用層 (13) 與高功函數電極 (12) 之間的視情況存在

之傳導性聚合物層(14)，用以改變高功函數電極之功函數以便為電洞提供歐姆接觸，該聚合物層(14)例如包含PEDOT:PSS(聚(3,4-伸乙基二氧基噻吩):聚(苯乙烯磺酸酯))之摻合物，

- 在低功函數電極(11)側上面向作用層(13)之視情況存在之塗層(15)(例如LiF塗層)，用以為電子提供歐姆接觸。
- 本發明之第二較佳OPV裝置為反轉式OPV裝置且包含：
- 低功函數電極(21)(例如金屬，諸如金)及高功函數電極(22)(例如ITO)，其中一者為透明電極，
 - 位於電極(21、22)之間的包含電洞輸送材料及電子輸送材料(較佳選自OSC材料)之層(23)(亦稱為「作用層」)；該作用層可例如以p型及n型半導體之雙層或兩個不同層或摻合物或混合物的形式存在，由此形成BHJ，
 - 位於作用層(23)與低功函數電極(21)之間的視情況存在之傳導性聚合物層(24)，用以為電子提供歐姆接觸，其例如包含PEDOT:PSS之摻合物，
 - 在高功函數電極(22)側上面向作用層(23)之視情況存在之塗層(25)(例如TiO_x塗層)，用以為電洞提供歐姆接觸。

在本發明之OPV裝置中，p型及n型半導體材料較佳選自如上文所述之聚合物/芴系統之材料。若該雙層為摻合物，則可能需要視情況使用退火步驟以優化裝置效能。

本發明之化合物、調配物及層亦適用於OFET中作為半傳導性通道。因此，本發明亦提供一種OFET，其包含開

電極、絕緣(或閘極絕緣)層、源電極、汲電極以及連接源電極與汲電極之有機半導性通道，其中該有機半導性通道包含本發明之聚合物、聚合物摻合物、調配物或有機半導性層。熟習此項技術者熟知OFET之其他特徵。

一般已知OSC材料以薄膜形式佈置於閘極介電質與汲電極及源電極之間的OFET，且其描述於例如US 5,892,244、US 5,998,804、US 6,723,394以及先前技術部分中所引用之參考文獻中。歸因於如使用本發明化合物之溶解特性進行低成本製造且由此得到較大表面之可加工性之優點，該等FET之較佳應用為諸如積體電路、TFT顯示器及保全應用。

OFET裝置中之閘電極、源電極及汲電極以及絕緣層及半導性層可按任何次序佈置，只要源電極及汲電極由絕緣層與閘電極分開，閘電極及半導性層均接觸絕緣層，且源電極及汲電極均接觸半導性層即可。

本發明之OFET裝置較佳包含：

- 源電極，
- 汲電極，
- 閘電極，
- 半導性層，
- 一或多個閘極絕緣層，
- 視情況使用之基板。

其中半導體層較佳包含如上下文所述之聚合物、聚合物摻合物或調配物。

OFET裝置可為頂閘極裝置或底閘極裝置。熟習此項技術者已知OFET裝置之適合結構及製造方法，且描述於文獻中，例如US 2007/0102696 A1中。

閘極絕緣層較佳包含含氟聚合物，如例如市售之Cytop 809M®或Cytop 107M®(來自Asahi Glass公司)。較佳例如藉由旋塗、刀片刮抹、環棒式塗覆、噴塗或浸塗，或者其他已知方法，由包含絕緣材料及一或多種帶有一或多個氟原子之溶劑(含氟溶劑，較佳全氟溶劑)的調配物沈積閘極絕緣層。適合的全氟溶劑為例如FC75®(購自Acros，目錄號12380)。其他適合的含氟聚合物及含氟溶劑為先前技術中已知，如例如全氟聚合物Teflon AF® 1600或2400(來自DuPont公司)或Fluoropel®(來自Cytonix)，或全氟溶劑FC 43®(Acros，編號12377)。尤佳為具有1.0至5.0，極佳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。

在保全應用中，OFET及具有本發明之半傳導性材料的其他裝置，如電晶體或二極體，可用於RFID標籤或保全標誌，以對如紙幣、信用卡或身分證、國家身分證明、護照之具有價值之證明，或如郵票、票據、股票、支票等具有貨幣價值之任何產品進行鑑定及防偽。

或者，本發明之材料可用於OLED中，例如作為平板顯示器應用中之主動式顯示器材料，或作為如例如液晶顯示器之平板顯示器之背光。常見OLED係使用多層結構實

現。發射層一般夾於一或多個電子輸送及/或電洞輸送層之間。藉由施加電壓，電子及電洞隨電荷載流子朝向發射層移動，在發射層中，電子與電洞再結合引起發射層中所含發光團單元激發且因此發光。本發明化合物、材料及膜可用於一或多個電荷輸送層中及/或發射層中，與其電學及/或光學特性相對應。此外，若本發明化合物、材料及膜本身顯示電致發光特性或包含電致發光基團或化合物，則將其用於發射層內將尤為有益。適用於OLED中之單體、寡聚及聚合化合物之選擇、表徵以及加工一般為熟習此項技術者所知，例如參見Meerholz, Synthetic Materials, 111-112, 2000, 31-34, Alcala, J. Appl. Phys., 88, 2000, 7124-7128，以及其中引用的文獻。

根據另一用途，本發明材料，尤其顯示光致發光特性者，可用作例如顯示器裝置中之光源材料，如EP 0 889 350 A1或C. Weder等人，Science, 279, 1998, 835-837中所述。

本發明另一態樣係關於本發明化合物之氧化及還原形式。電子之損失或增加會導致形成高度離域之離子形式，該形式具有高傳導性。此情形可在暴露於常見摻雜劑時發生。適合的摻雜劑及摻雜方法為熟習此項技術者所知，例如由EP 0 528 662、US 5,198,153或WO 96/21659可知。

摻雜製程通常意味在氧化還原反應中用氧化劑或還原劑處理半導體材料，以在該材料中形成離域之離子中心，及衍生自所用摻雜劑之相應相對離子。適合的摻雜方法包含

例如在大氣壓力中或在減壓下暴露於摻雜蒸汽、在含有摻雜劑之溶液中進行電化學摻雜、使摻雜劑與待熱擴散之半導體材料接觸，及藉由離子植入法將摻雜劑植入半導體材料中。

當電子用作載流子時，適合的摻雜劑為例如鹵素(例如， I_2 、 Cl_2 、 Br_2 、 ICl 、 ICl_3 、 IBr 及 IF)、路易斯酸(Lewis acid)(例如， PF_5 、 AsF_5 、 SbF_5 、 BF_3 、 BCl_3 、 $SbCl_5$ 、 BBr_3 及 SO_3)、丙酸、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 為鐳系元素))、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^- 、 $FeCl_4^-$ 、 $Fe(CN)_6^{3-}$ ，及各種磺酸之陰離子，諸如芳基- SO_3^-)。當電洞用作載流子時，摻雜劑之實例為陽離子(例如， H^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 及 Cs^+)、鹼金屬(例如， Li 、 Na 、 K 、 Rb 及 Cs)、鹼土金屬(例如， Ca 、 Sr 及 Ba)、 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 為烷基)、 R_4P^+ (R 為烷基)、 R_6As^+ (R 為烷基)及 R_3S^+ (R 為烷基)。

本發明化合物之傳導形式可用於多項應用中作為有機「金屬」，包括(但不限於)OLED應用中之電荷注入層及

ITO平坦化層、平板顯示器及觸控螢幕之膜、抗靜電膜、印刷傳導性基板，諸如印刷電路板及電容器之電子應用中之圖案或軌道(tract)。

本發明之化合物及調配物亦適用於有機電漿子發射二極體(OPED)中，如例如Koller等人，Nature Photonics 2008 (2008年9月28日在線公開)中所述。

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裝置中之配向層中或用作LCD或OLED裝置中之配向層，如例如US 2003/0021913中所述。使用本發明之電荷輸送化合物可增加配向層之導電性。當用於LCD中時，此導電性之增加可減少可切換LCD單元中不利之殘餘直流電位(residual dc)效應且抑制殘影，或例如在鐵電式LCD中，減少由鐵電式LC之自發極化電荷切換所產生的殘餘電荷。當用於包含發光材料提供於配向層上之OLED裝置中時，此導電性之增加可增強發光材料之電致發光。具有液晶原基或液晶特性之本發明化合物或材料可形成如上文所述之定向各向異性膜，其尤其適用作配向層，用以誘導或增進提供於該各向異性膜上之液晶介質的配向。本發明之材料亦可與光致異構化合物及/或發色團組合用於光配向層中或用作光配向層，如US 2003/0021913中所述。

根據另一用途，本發明材料，尤其是其水溶性衍生物(例如帶有極性或離子性側基者)或離子摻雜形式，可用作化學感測器或材料以偵測及辨別DNA序列。該等用途描述

於例如以下文獻中：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。

除非上下文另作清楚指示，否則如本文中所使用，本文中各術語之複數形式應解釋為包括單數形式，反之亦然。

在本說明書整個描述及申請專利範圍中，「包含」及「含有」等詞意謂「包括(但不限於)」，且不欲(且不)排除其他組分。

應理解，可對本發明之前述實施例作出變更，但其仍在本發明之範疇內。除非另作規定，否則本說明書中揭示之各個特徵可置換為用於相同、相當或類似目的之替代性特徵。因此，除非另作規定，否則所揭示之各個特徵僅為一系列通用的相當或類似特徵之一個實例。

本說明書中揭示之所有特徵可組合成任何組合，但該等特徵及/或步驟中至少一些相互排斥之組合除外。特定而言，本發明之較佳特徵適用於本發明之所有態樣且可以任何組合形式使用。同樣，以非必需之組合描述之特徵可單獨(不以組合形式)使用。

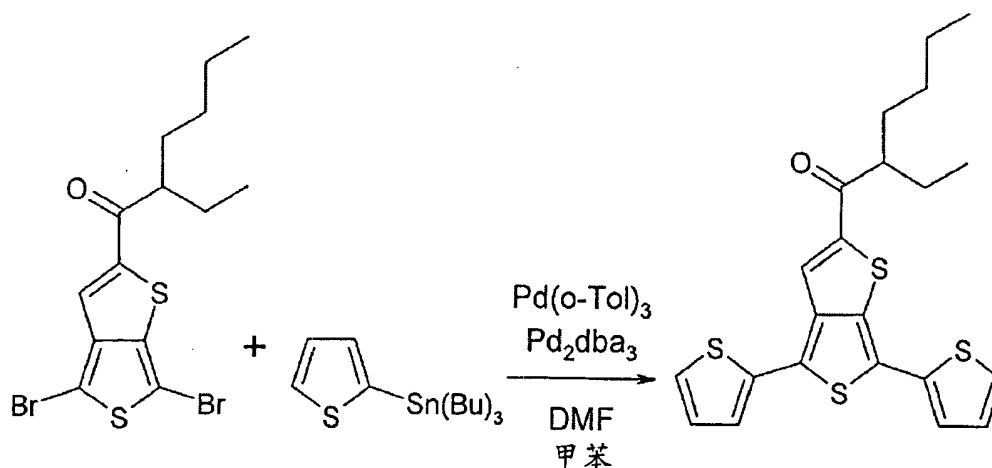
應理解，上述許多特徵，尤其較佳實施例中所述之許多

特徵，本身就具有創造性且不僅僅作為本發明實施例之一部分。除目前主張之任何發明外或替代目前主張之任何發明，該等特徵亦尋求獨立保護。

現將參照以下實例更為詳細地描述本發明，該等實例僅為說明性的且不限制本發明之範疇。

實例 1

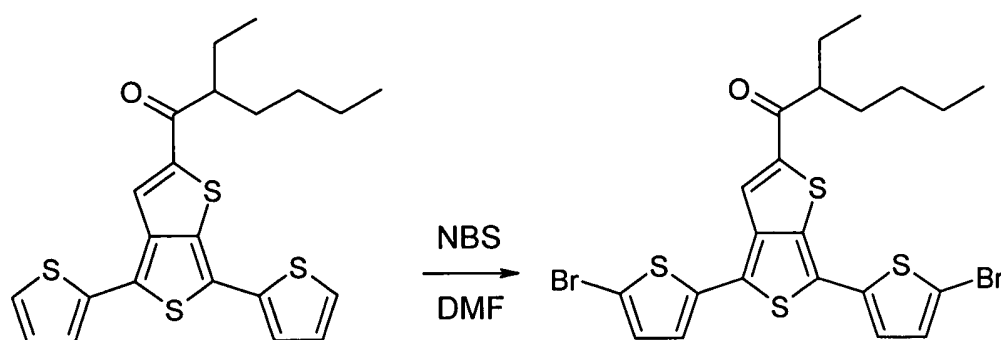
1-(4,6-二-噻吩-2-基-噻吩并[3,4-b]噻吩-2-基)-2-乙基-己-1-酮



將 1-(4,6-二溴-噻吩并[3,4-b]噻吩-2-基)-2-乙基-己-1-酮 (6.500 g, 15.32 mmol)、三丁基-噻吩-2-基-錫烷 (10.70 cm³, 33.71 mmol)、三(鄰甲苯基)膦 (0.373 g, 1.22 mmol)、甲苯 (180 cm³) 及二甲基甲醯胺 (20 cm³) 添加至三頸燒瓶中。小心地使所得混合物脫氣 30 分鐘，隨後添加參(二亞苳基丙酮)二鈹(0)(0.140 g, 0.153 mmol)。隨後在 110°C 下攪拌混合物 16 小時，接著冷卻到 23°C，並在真空中移除溶劑。藉由管柱層析法(溶離劑為 50:50:1 比率之石油醚 40-60/二氯甲烷/三乙胺)純化，得到呈紅色油狀之產

物，靜置後再結晶(4.99 g，產率：76%)。NMR (^1H , 300 MHz, CDCl_3) : δ 7.86 (s, 1H); 7.38 (dd, $J_1=4.6$ Hz, $J_2=1.2$ Hz, 1H); 7.32 (m, 2H), 7.38 (dd, $J_1=3.4$ Hz, $J_2=1.2$ Hz, 1H); 7.12 (m, 2H); 3.21 (m, 1H); 1.81 (m, 2H); 1.59 (m, 3H); 1.30 (m, 3H); 0.90 (m, 6H)

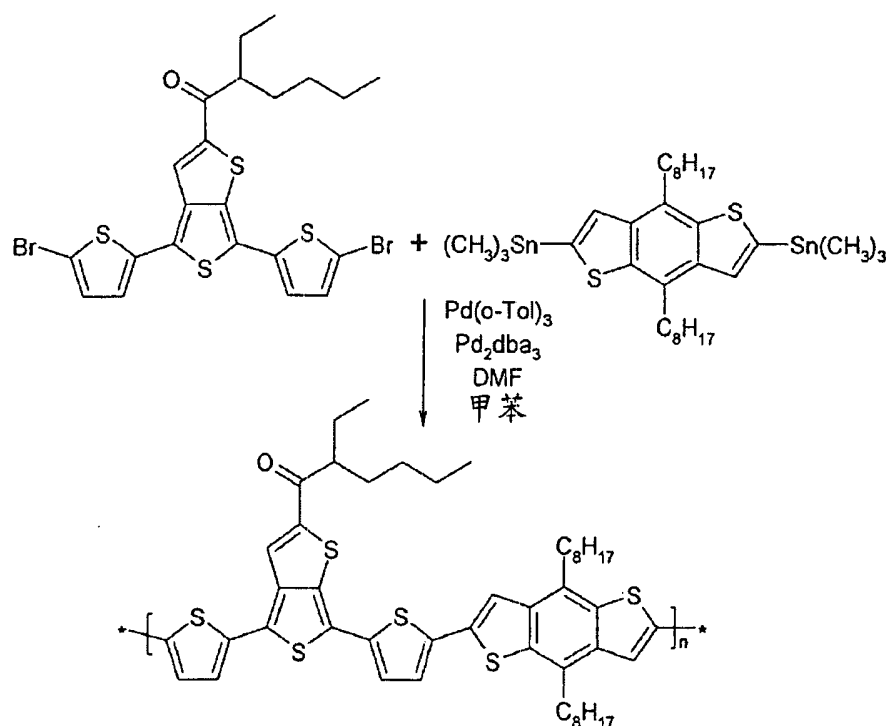
1-[4,6-雙-(5-溴-噻吩-2-基)-噻吩并[3,4-b]噻吩-2-基]-2-乙基-己-1-酮



將1-(4,6-二-噻吩-2-基-噻吩并[3,4-b]噻吩-2-基)-2-乙基-己-1-酮(3.184 g, 7.393 mmol)溶解於DMF(35 cm^3)中。避光下，一次性添加NBS(2.500 g, 14.05 mmol)。攪拌反應物20分鐘，隨後在冰存在下，傾入100 cm^3 5%硫代硫酸鈉溶液中。將混合物萃取至乙醚中。藉由管柱層析法(溶離劑：50:50:1比率之石油醚40-60/二氯甲烷/三乙胺)純化，隨後在甲醇/甲苯混合物中再結晶(3.470 g，產率：80%)。NMR (^1H , 300 MHz, CDCl_3) : δ 7.74 (s, 1H); 7.08 (d, $J=4.0$ Hz, 1H); 7.03 (m, 2H), 7.38 (d, $J=4.0$ Hz, 1H); 3.21 (m, 1H); 1.81 (m, 2H); 1.59 (m, 3H); 1.30 (m, 3H); 0.90 (m, 6H)

聚(2,6-[4,8-二辛基-苯并{1,2-b;4,5-b'}二噻吩]-交替-[1-

{4,6-雙-(5-噻吩-2-基)-噻吩并[3,4-b]噻吩-2-基}-2-乙基-己-1-酮)



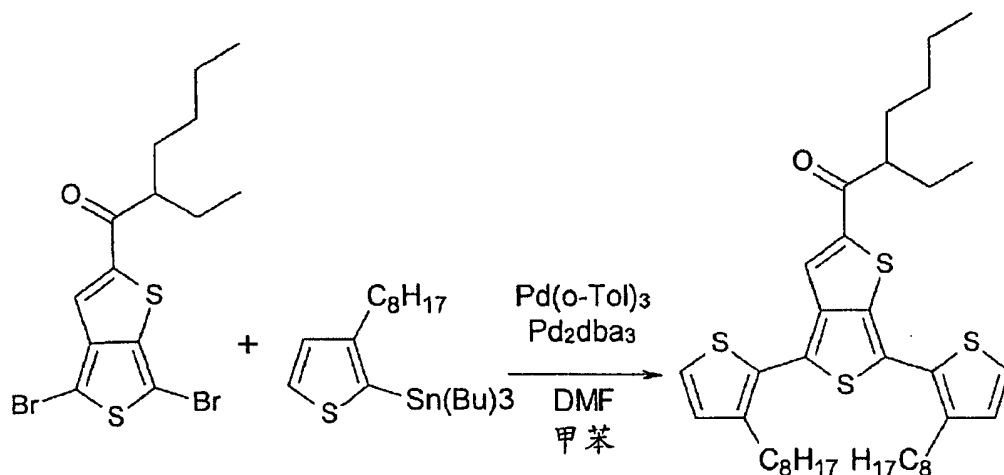
在 50 cm³ 圓底燒瓶中，將 1-[4,6-雙-(5-溴-噻吩-2-基)-噻吩并[3,4-b]噻吩-2-基]-2-乙基-己-1-酮 (294.2 mg, 0.500 mmol)、4,8-二辛基-2,6-雙-三甲基錫烷基-苯并[1,2-b;4,5-b']二噻吩 (370.2 mg, 0.500 mmol)、參(二亞苄基丙酮)二鈦(0) (4.6 mg, 0.005 mmol) 及三(鄰甲苯基)膦 (6.1 mg, 0.020 mmol) 溶解於經脫氣之甲苯 (12.0 cm³) 及經脫氣之二甲基甲醯胺 (3.0 cm³) 中。使反應混合物進一步脫氣，並在 100°C 下加熱反應混合物 120 分鐘。藉由在甲醇：水 (10:1) 中沈澱來純化聚合物，過濾，並經由索氏萃取法 (Soxhlet extraction)，依次用丙酮、石油醚 (40-60°C)、氯仿及氯苯洗滌。在真空中將氯苯部分縮減至較小體積，並在甲醇 (200 cm³) 中沈澱。過濾沈澱之聚合物，並在 25°C 下真空乾

燥隔夜，得到標題化合物(35 mg，產率8%)。

$M_n=2.9 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ， $M_w=5.3 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

實例 2

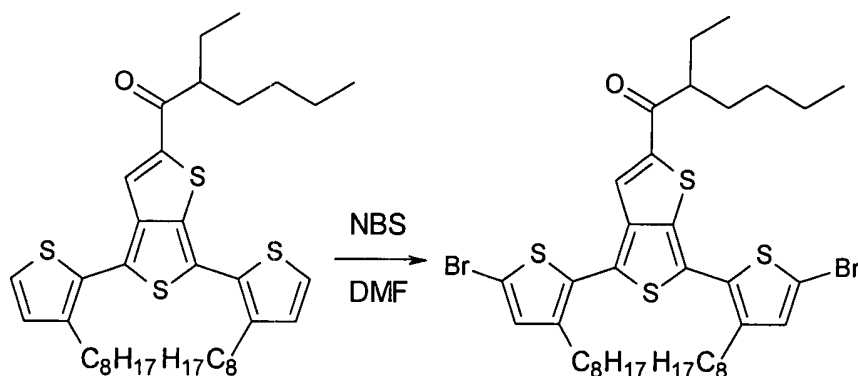
1-[4,6-雙-(3-辛基-噻吩-2-基)-噻吩并[3,4-b]噻吩-2-基]-2-乙基-己-1-酮



稱取 1-(4,6-二溴-噻吩并[3,4-b]噻吩-2-基)-2-乙基-己-1-酮(6.150 g, 14.50 mmol)放入 500 cm³三頸燒瓶中，隨後添加 2-三丁基錫-3-辛基-噻吩(*Chem. Mater.* 2000, 12, 1611-1621)(18.21 g, 31.89 mmol)、三鄰甲基苯基膦(353 mg, 1.16 mmol)、N,N-二甲基甲醯胺(18.0 cm³)及甲苯(160 cm³)。小心地使所得混合物脫氣 10 分鐘，隨後添加參(二亞苄基丙酮)二鈦(0)(133 mg, 0.145 mmol)。在氮氣保護下，在 110°C 下加熱反應混合物 16 小時，隨後在真空中移除溶劑。藉由管柱層析法(石油醚：二氯甲烷，70:30 至 60:40)純化粗產物，得到橙紅色油狀物(5.243 g，產率：57%)。NMR (¹H, 300 MHz, CDCl₃)：δ 7.76 (s, 1H); 7.36 (d, *J*=5.2 Hz, 1H); 7.32 (d, *J*=5.2 Hz, 1H); 7.06 (d, *J*=5.3

Hz, 1H); 7.00 (d, $J=5.3$ Hz, 1H); 3.17 (m, 1H); 2.81 (m, 4H); 1.67 (m, 8H); 1.24 (m, 24 H); 0.86 (m, 12H)。

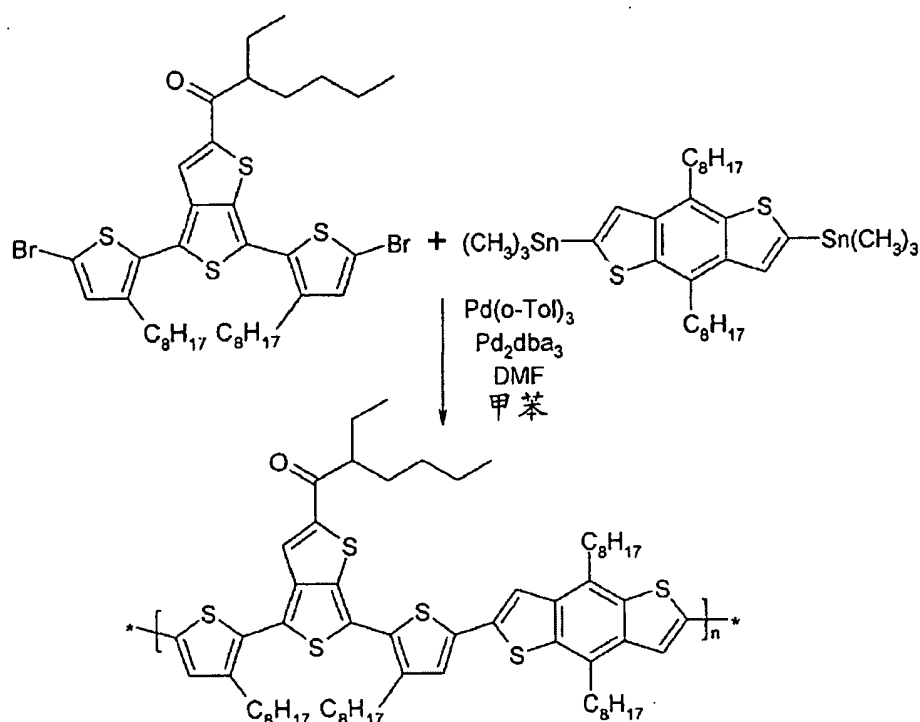
1-[4,6-雙-(5-溴-3-辛基-噻吩-2-基)-噻吩并[3,4-b]噻吩-2-基]-2-乙基-己-1-酮



將 1-[4,6-雙-(3-辛基-噻吩-2-基)-噻吩并[3,4-b]噻吩-2-基]-2-乙基-己-1-酮(4.000 g, 6.106 mmol)溶解於無水N,N-二甲基甲醯胺(80 cm³)中。在惰性氛圍保護下，緩慢一次性添加N-溴代琥珀醯亞胺(2.065 g, 11.60 mmol)。攪拌反應物20分鐘，隨後在冰存在下，傾入100 cm³ 5%硫代硫酸鈉溶液中。用乙醚萃取混合物，經硫酸鈉乾燥且降低真空度。藉由管柱層析法，使用石油醚：DCM(65:35)作為溶離劑純化粗產物若干次，得到紅色固體(2.950 g, 產率：59%)。NMR (¹H, 300 MHz, CDCl₃): δ NMR (¹H, 300 MHz, CDCl₃): δ 7.76 (s, 1H); 7.02 (s, 1H); 6.96 (s, 1H); 3.17 (m, 1H); 2.73 (m, 4H); 1.65 (m, 8H); 1.24 (m, 24 H); 0.85 (m, 12H)。

聚(2,6-[4,8-二辛基-苯并{1,2-b;4,5-b'}二噻吩]-交替-5,5'-[4,6-雙-(3-辛基-噻吩-2-基)-2-(2-乙基-己-1-酮)-噻吩并

[3,4-b]噻吩])

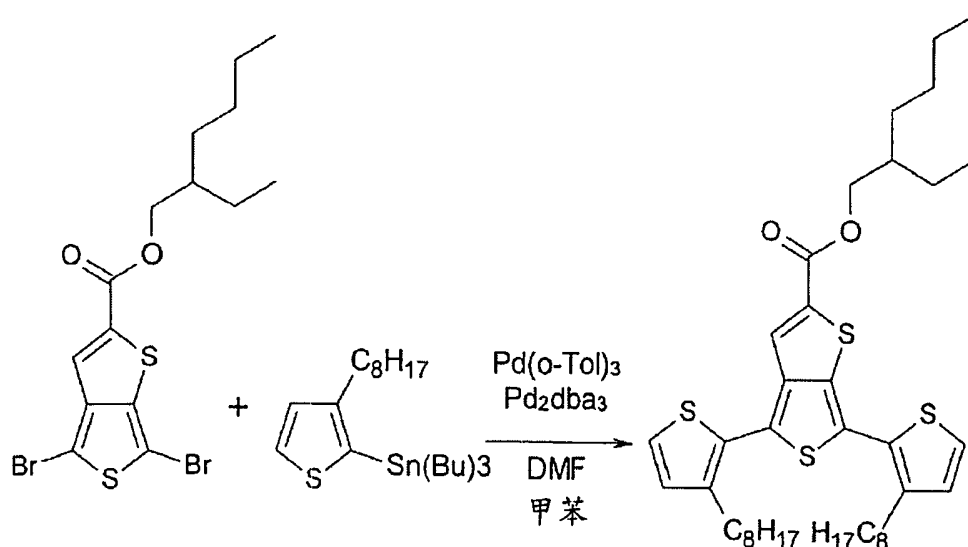


在 50 cm^3 圓底燒瓶中，將 1-[4,6-雙-(5-溴-3-辛基-噻吩-2-基)-噻吩并[3,4-b]噻吩-2-基]-2-乙基-己-1-酮 (516.6 mg, 0.6355 mmol)、4,8-二辛基-2,6-雙-三甲基錫烷基-苯并[1,2-b;4,5-b']二噻吩 (470.5 mg, 0.6355 mmol)、參(二亞苄基丙酮)二鈀(0) (2.9 mg, 3.2 μmol) 及三(鄰甲苯基)膦 (7.7 mg, 25 μmol) 溶解於經脫氣之甲苯 (12.0 cm^3) 及經脫氣之二甲基甲醯胺 (3.0 cm^3) 中。使反應混合物進一步脫氣，並在 110°C 下加熱反應混合物 120 分鐘。藉由在甲醇中沈澱來純化聚合物，過濾，並經由索氏萃取法，依次用丙酮、石油醚 ($40\text{-}60^\circ\text{C}$) 及氯仿洗滌。在真空中將氯仿部分縮減至較小體積，並在甲醇 (200 cm^3) 中沈澱。過濾沈澱之聚合物，並在 25°C 下真空乾燥隔夜，得到標題化合物 (650 mg, 產率 96%)。GPC (140°C , 1,2,4-三氯苯) : $M_n = 40.5 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$,

$M_w=93.0 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

實例 3

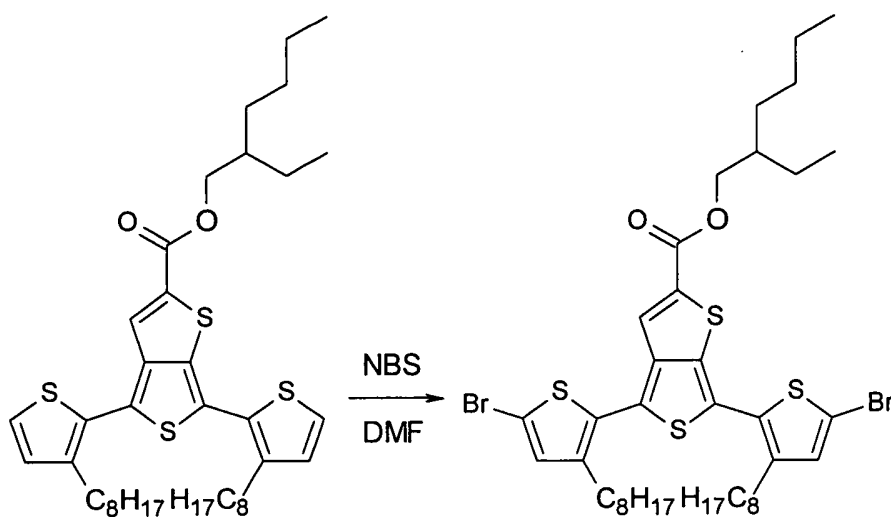
4,6-雙-(3-辛基-噻吩-2-基)-噻吩并[3,4-b]噻吩-2-甲酸2-乙基-己酯



稱取 4,6-二溴-噻吩并[3,4-b]噻吩-2-甲酸2-乙基-己酯 (4.000 g, 8.806 mmol) 放入 250 cm³ 三頸燒瓶中，隨後添加 2-三丁基錫-3-辛基-噻吩 (*Chem. Mater.* 2000, 12, 1611-1621) (11.063 g, 19.373 mmol)、三鄰甲苯基膦 (214 mg, 0.704 mmol)、N,N-二甲基甲醯胺 (11.0 cm³) 及甲苯 (95 cm³)。小心地使所得混合物脫氣 10 分鐘，隨後添加參(二亞苈基丙酮)二鈹(0) (80.637 mg, 0.088 mmol, 0.010 當量)。在氮氣保護下，在 110°C 下加熱反應混合物 16 小時，隨後在真空中移除溶劑。藉由管柱層析法(石油醚：二氯甲烷，60:40)純化粗產物若干次，得到橙紅色油狀物 (1.350 g, 產率：22%)。NMR (¹H, 300 MHz, CDCl₃) : δ 7.85 (s, 1H); 7.34 (d, *J*=4.8 Hz, 1H); 7.32 (d, *J*=4.9 Hz,

1H); 7.02 (d, $J=5.3$ Hz, 1H); 7.00 (d, $J=5.3$ Hz, 1H); 4.24 (d, $J=5.4$ Hz, 2H); 2.80 (m, 4H); 1.67 (m, 5H); 1.24 (m, 28 H); 0.90 (m, 12H)。

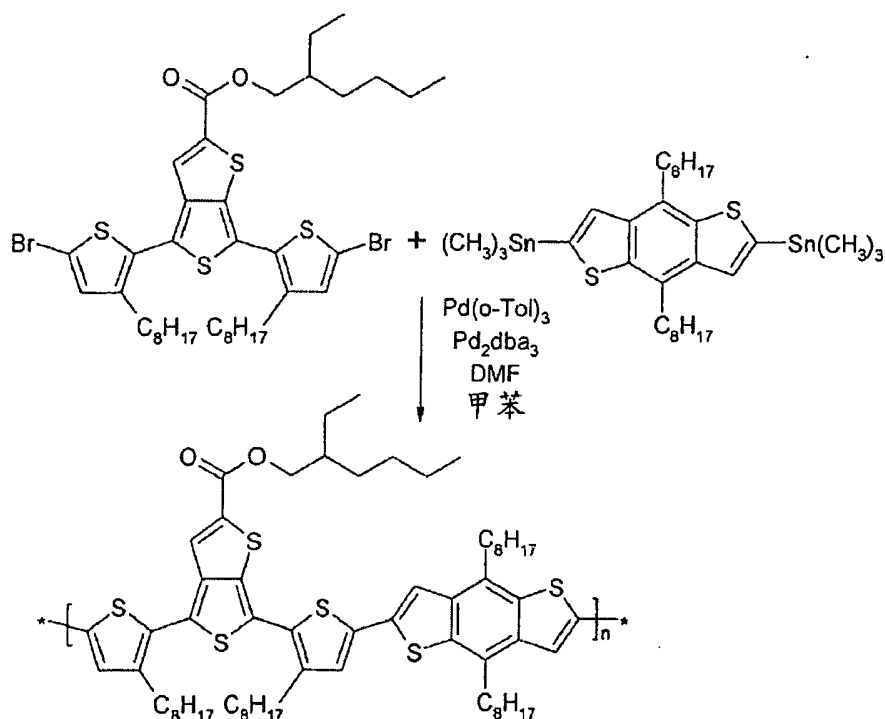
4,6-雙-(5-溴-3-辛基-噻吩-2-基)-噻吩并[3,4-b]噻吩-2-甲酸 2-乙基-己酯



將 4,6-雙-(3-辛基-噻吩-2-基)-噻吩并[3,4-b]噻吩-2-甲酸 2-乙基-己酯 (1.350 g, 1.970 mmol, 1.000 當量) 溶解於無水 *N,N*-二甲基甲醯胺 (40 cm³) 中。在惰性氛圍保護下，緩慢一次性添加 *N*-溴代琥珀醯亞胺 (0.666 g, 3.74 mmol, 1.90 當量)。攪拌反應物 20 分鐘，隨後在冰存在下，傾入 50 cm³ 5% 硫代硫酸鈉溶液中。用乙醚萃取混合物，經硫酸鈉乾燥且降低真空度。藉由管柱層析法，使用石油醚與二氯甲烷 (80:20) 之混合物作為溶離劑純化粗產物，得到紅色固體 (1.243 g, 產率：75%)。NMR (¹H, 300 MHz, CDCl₃): δ 7.77 (s, 1H); 6.99 (s, 1H); 6.96 (s, 1H); 4.24 (d, $J=5.8$ Hz, 2H); 2.72 (m, 4H); 1.63 (m,

5H); 1.24 (m, 28 H); 0.86 (m, 12H)。

聚(2,6-[4,8-二辛基-苯并{1,2-*b*;4,5-*b'*}二噻吩]-交替-5,5'-[4,6-雙-(3-辛基-噻吩-2-基)-噻吩并[3,4-*b*]噻吩-2-甲酸2-乙基己酯])



在 50 cm³ 圓底燒瓶中，將 4,6-雙-(5-溴-3-辛基-噻吩-2-基)-噻吩并[3,4-*b*]噻吩-2-甲酸2-乙基-己酯 (421.5 mg, 0.5000 mmol)、4,8-二辛基-2,6-雙-三甲基錫烷基-苯并[1,2-*b*;4,5-*b'*]二噻吩 (370.1 mg, 0.5000 mmol)、參(二亞苄基丙酮)二鈀(0) (2.3 mg, 2.5 μmol) 及三(鄰甲苯基)膦 (6.1 mg, 20 μmol) 溶解於經脫氣之甲苯 (12.0 cm³) 及經脫氣之二甲基甲醯胺 (3.0 cm³) 中。使反應混合物進一步脫氣，並在 110°C 下加熱反應混合物 120 分鐘。藉由在甲醇中沈澱來純化聚合物，過濾，並經由索氏萃取法，依次用丙酮、石油醚 (40-60°C)、氯仿及氯苯洗滌。在真空中將氯苯部分縮減

至較小體積，並在甲醇(200 cm³)中沈澱。過濾沈澱之聚合物，並在25°C下真空乾燥隔夜，得到標題化合物(325 mg，產率59%)。GPC(140°C，1,2,4-三氯苯)：M_n=43.6 kg.mol⁻¹，M_w=91.6 kg.mol⁻¹。

應用實例A

塊材異質接面有機光伏(BHJ OPV)裝置

在購自LUMTEC公司之ITO玻璃基板(13Ω/□)上製造BHJ-OPV裝置。在超音波浴中，使用常用溶劑(丙酮、IPA、去離子(DI)水)清潔基板，隨後進行習知光微影製程以確定底部電極(陽極)。

按1:1比率將摻雜有聚(苯乙烯磺酸)[Clevios VPAI 4083 (H.C. Starck)]之傳導性聚合物聚(伸乙基二氧基噻吩)與去離子水混合。用音波處理此溶液20分鐘，以確保充分混合，且使用0.2 μm過濾器過濾，隨後進行旋塗，達到20 nm厚度。在進行旋塗製程前，將基板暴露於臭氧，以確保良好之潤濕特性。隨後在惰性氛圍中，在130°C下對膜進行退火處理30分鐘，該等膜在該製程之剩餘時期保持在惰性氛圍中。

使用實例2或3之聚合物分別與芴化合物PCBM-C₆₀之混合物作為光敏性材料。按表1中所示之濃度及組分比率製備光敏性材料之溶液，並攪拌隔夜。在惰性氛圍中，旋塗或刮塗該溶液之薄膜，達到介於100 nm與200 nm之間之厚度(使用輪廓儀量測)。隨後進行短時間乾燥，以確保移除過量溶劑。通常，旋塗之膜在23°C下乾燥10分鐘。刮塗之

膜在加熱板上於70°C下乾燥3分鐘。

作為裝置製造之最後一個步驟，透過遮蔽罩熱蒸發鈣(30 nm)/Al(200 nm)陰極，以確定單元。

在23°C下，使用購自Newport Ltd之太陽模擬器(Solar Simulator)(91160型)作為光源，且使用經校準之Si單元作為參照物，來量測樣品。

實例2及實例3之聚合物的裝置效能顯示於表1中。

表1：對於實例2與PCBM-C₆₀比率以及實例3與PCBM-C₆₀比率之平均斷路電位(V_{oc})、電流密度(J_{sc})、填充因數(fill factor, FF)、功率轉換效率(power conversion efficiency, PCE)及最佳功率轉換效率。

材料	比率	濃度	Voc	Jsc	FF	PCE	PCE SD	最佳PCE
	聚合物: PCBM	mg·ml ⁻¹	mV	mA·cm ⁻²	%	%		%
實例2	1.0:1.5	30	605	-6.877	44.6	1.86	0.21	2.26
實例2	1.0:2.0	30	500	-8.373	29.0	1.16	0.41	1.50
實例2	1.0:2.5	30	620	-4.436	42.1	1.15	0.24	1.54
實例3	1.0:1.5	30	557	-6.266	58.5	2.02	0.48	3.04
實例3	1.0:2.0	30	542	-8.233	46.6	2.08	0.25	2.55
實例3	1.0:2.5	30	518	-6.207	46.0	1.45	0.48	2.06

【圖式簡單說明】

圖1繪示含有實例2聚合物之裝置(虛線)及含有實例3聚合物之裝置(實線)的典型J-V曲線，兩種裝置各具有1.0:1.5之聚合物：PCBM比率。

發明專利說明書

C08G 61/12 (2006.01)

(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：(0012409)

C07D 495/04 (2006.01)

※申請日：100.7.7

H01B 1/12 (2006.01)

※IPC 分類：

H01L 51/56 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

半導性聚合物

SEMICONDUCTING POLYMERS

二、中文發明摘要：

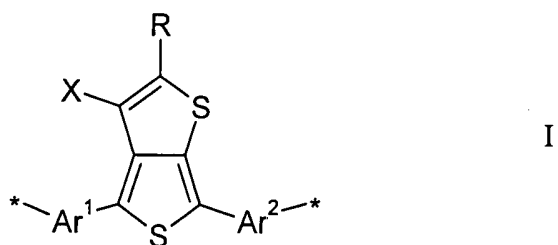
本發明係關於含有基於噻吩并[3,4-b]噻吩之重複單元的新穎聚合物、單體及其製備方法，其作為有機電子(OE)裝置，尤其有機光伏(OPV)裝置中之半導體的用途，以及包含該等聚合物之OE及OPV裝置。

三、英文發明摘要：

The invention relates to novel polymers containing repeating units based on thieno[3,4-b]thiophene, monomers and methods for their preparation, their use as semiconductors in organic electronic (OE) devices, especially in organic photovoltaic (OPV) devices, and to OE and OPV devices comprising these polymers.

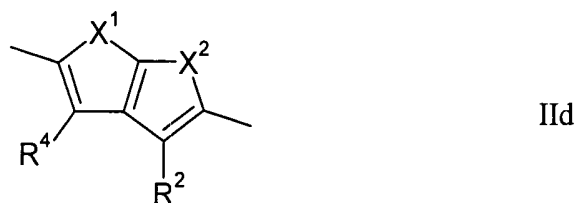
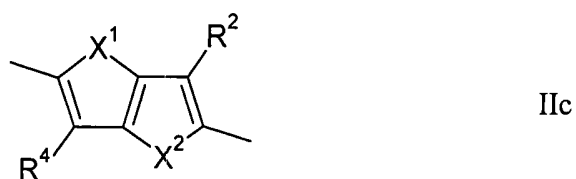
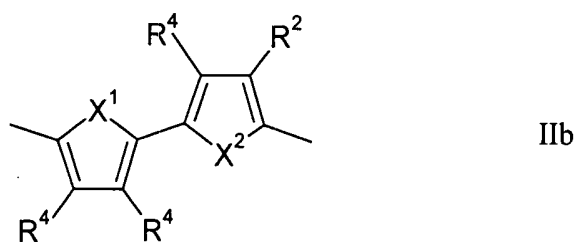
七、申請專利範圍：

1. 一種共軛聚合物，其包含一或多個相同或不同之式I重複單元

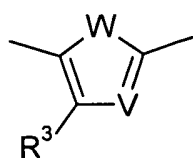


其中星號表示與相鄰基團之連接，

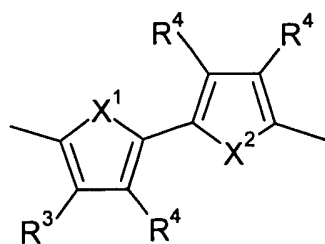
Ar¹ 在每次出現時相同或不同地為選自下式之基團



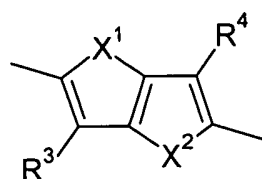
Ar² 在每次出現時相同或不同地為選自下式之基團



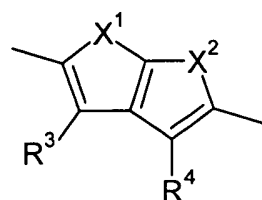
IIe



IIff



IIgg



IIhh

W 為 S、Se 或 O，

V 為 CH 或 N，

X¹及 X²在每次出現時係相同或不同，且彼此獨立地為 O、S 或 Se，

X 為 H 或 F，

R 在每次出現時相同或不同地表示 F、Cl、Br、I、CN，或具有 1 至 35 個 C 原子之直鏈、分支鏈或環狀烷基，其中一或多個不相鄰 C 原子視情況經 -O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-O-CO-O-、-CR⁰=CR⁰⁰- 或 -C≡C- 置換，且其中一或多個 H 原子視情況經 F、Cl、Br、I 或 CN 置換；或者表示具有 4 至 30 個環原子之未經取代或經一或多個非芳族

基團 R^1 取代之芳基、雜芳基、芳氧基、雜芳氧基、芳基羰基、雜芳基羰基、芳基羰氧基、雜芳基羰氧基、芳氧基羰基或雜芳氧基羰基，

R^0 及 R^{00} 彼此獨立地為 H，或視情況包含一或多個雜原子之視情況經取代之碳基或烴基，

R^1 在每次出現時相同或不同地為 H、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、視情況經取代之矽烷基、具有 1 至 40 個 C 原子之視情況經取代且視情況包含一或多個雜原子的碳基或烴基，或者 P-Sp-

R^2 及 R^3 在每次出現時係相同或不同，且彼此獨立地具有關於 R 或 R^1 所給出之含義中的一者，其較佳不為 H，

R^4 在每次出現時相同或不同地具有關於 R 或 R^1 所給出之含義中的一者，

P 為可聚合或可交聯基團，

Sp 為間隔基或單鍵，

X⁰ 為鹵素。

2. 如請求項 1 之聚合物，其係選自式 III



其中

U 在每次出現時相同或不同地為如請求項 1 所定義

之式I之單元，

Ar 在每次出現時相同或不同地為視情況經取代之芳基或雜芳基，

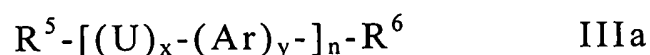
Y^1 及 Y^2 彼此獨立地為H、F、Cl或CN，

x 在每次出現時相同或不同地為0、1或2，其中在至少一個重複單元中，即在至少一個單元 $-[(U)_x-(Ar)_y]-$ 中，x為1，

y 在每次出現時相同或不同地為0、1或2，

n 為大於1之整數。

3. 如請求項2之聚合物，其係選自式IIIa



其中U、Ar、n、x及y具有請求項2之含義，且

R^5 及 R^6 彼此獨立地具有請求項1中 R^1 含義中之一者，或表示H、 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{SiR}'\text{R}''\text{R}'''$ 、 $-\text{SnR}'\text{R}''\text{R}'''$ 、 $-\text{BR}'\text{R}''$ 、 $-\text{B}(\text{OR}')(\text{OR}'')$ 、 $-\text{B}(\text{OH})_2$ 或P-Sp，其中P及Sp係如上文所定義，且 R' 、 R'' 及 R''' 彼此獨立地具有請求項1中 R^0 含義中之一者，且 R' 、 R'' 及 R''' 中的兩者亦可與其所連接之雜原子一起形成環。

4. 如請求項2或3之聚合物，其中x為1且y為0或1。

5. 如請求項2或3之聚合物，其中Ar係選自由以下組成之群：1,4-伸苯基、噻吩-2,5-二基、噻吩-2,5-二基、噻吩并[3,2-b]噻吩-2,5-二基、噻吩并[2,3-b]噻吩-2,5-二基、噻吩并[3,2-b]噻吩-2,5-二基、噻吩并[2,3-b]噻吩-2,5-二

基、噻吩并[3,2-b]噻吩-2,5-二基、噻吩并[2,3-b]噻吩-2,5-二基、苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩-2,6-二基、2,2-二噻吩、2,2-二噻吩、二噻吩并[3,2-b:2',3'-d]矽羅(silole)-5,5-二基、4*H*-環戊[2,1-b:3,4-b']二噻吩-2,6-二基、呋唑-2,7-二基、萸-2,7-二基、二環戊二烯并苯并(indaceno)[1,2-b:5,6-b']二噻吩-2,7-二基、苯并[1'',2'':4,5;4'',5'':4',5']雙(矽羅并[3,2-b:3',2'-b']噻吩)-2,7-二基、菲并[1,10,9,8-*c,d,e,f,g*]呋唑-2,7-二基、苯并[2,1,3]噻二唑-4,7-二基、苯并[2,1,3]噻二唑-4,7-二基、苯并[2,1,3]噻二唑-4,7-二基、2*H*-苯并三唑-4,7-二基、3,4-二氟噻吩-2,5-二基、噻吩并[3,4-b]吡嗪-2,5-二基、喹啉-5,8-二基、噻吩并[3,4-b]噻吩-4,6-二基、噻吩并[3,4-b]噻吩-6,4-二基、3,6-二噻吩-2-基-吡咯并[3,4-*c*]吡咯-1,4-二酮或[1,3]噻唑并[5,4-*d*][1,3]噻唑-2,5-二基，

所有該等基團係未經取代，或者經如請求項1中所定義之R或R¹單取代或多取代。

6. 如請求項1至3中任一項之聚合物，其中R為-CO-R^y、-CO-O-R^y或-O-CO-R^y，極佳為-CO-R^y或-CO-O-R^y，其中R^y為具有1至30個C原子之直鏈、分支鏈或環狀烷基，其中一或多個不相鄰C原子視情況經-O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-O-CO-O-、-CR⁰=CR⁰⁰-或-C≡C-置換，且其中一或多個H原子視情況經F、Cl、Br、I或CN置換，或者R^y為具有4至30個環原子之芳基、芳氧基、雜芳基或雜芳氧基，其未經取代或者經一或多個如請求項1中

所定義之非芳族基團 R^1 取代。

7. 如請求項1至3中任一項之聚合物，其中 R^2 、 R^3 及 R^4 當不為H時係選自具有1至20個C原子之直鏈烷基、烷氧基及硫烷基；或係選自具有3至20個C原子之分支鏈烷基、烷氧基及硫烷基，較佳為具有3至20個C原子之二級烷基、烷氧基或硫烷基，或具有4至20個C原子之三級烷基、烷氧基或硫烷基，其中在所有上文提及之基團中，一或多個H原子視情況經F置換；或係選自視情況經烷基化或烷氧基化且具有4至30個環原子之芳氧基、雜芳基或雜芳氧基。
8. 一種混合物或摻合物，其包含一或多種如請求項1至7中任一項之聚合物，及一或多種具有半傳導性、電荷輸送特性、電洞/電子輸送特性、電洞/電子阻擋特性、導電性、光傳導性或發光特性之化合物或聚合物。
9. 一種調配物，其包含一或多種如請求項1至8中任一項之聚合物、混合物或摻合物，以及一或多種溶劑，較佳選自有機溶劑。
10. 一種如請求項1至9中任一項之聚合物、混合物、摻合物或調配物的用途，其係作為光學、電光學、電子、電致發光或光致發光組件或裝置中之電荷輸送、半傳導性、導電性、光傳導性或發光材料。
11. 一種光學、電光學或電子組件或裝置，其包含一或多種如請求項1至10中任一項之聚合物、混合物、摻合物或調配物。

12. 如請求項11之組件或裝置，其係選自由以下組成之群：
 有機場效電晶體(OFET)；薄膜電晶體(TFT)；積體電路(IC)；邏輯電路；電容器；射頻識別(RFID)標籤、裝置或組件；有機發光二極體(OLED)；有機發光電晶體(OLET)；平板顯示器；顯示器之背光；有機光伏裝置(OPV)；太陽電池；雷射二極體；光導體；光偵測器；電子照像裝置；電子照像記錄裝置；有機記憶體裝置；感測器裝置；聚合物發光二極體(PLED)中之電荷注入層、電荷輸送層或夾層；肖特基二極體(Schottky diode)；平坦化層；抗靜電膜；聚合物電解質膜(PEM)；傳導性基板；傳導性圖案；電池組中之電極材料；配向層；生物感測器；生物晶片；保全標誌；保全裝置；以及用於偵測及辨別DNA序列之組件或裝置。

13. 如請求項11或12之組件或裝置，其為OFET或塊材異質界面OPV裝置。

14. 一種式Ia之單體



其中U為如請求項1、6或7中所定義之式I單元，且 R^5 及 R^6 具有請求項3中給出之含義。

15. 一種製備如請求項1至7中任一項之聚合物的方法，其係藉由在芳基-芳基偶合反應中，使一或多個如請求項14之單體彼此偶合及/或與一或多個下式之單體偶合來實現



其中 R^5 、 R^6 及Ar係如請求項3或5所定義。

八、圖式：

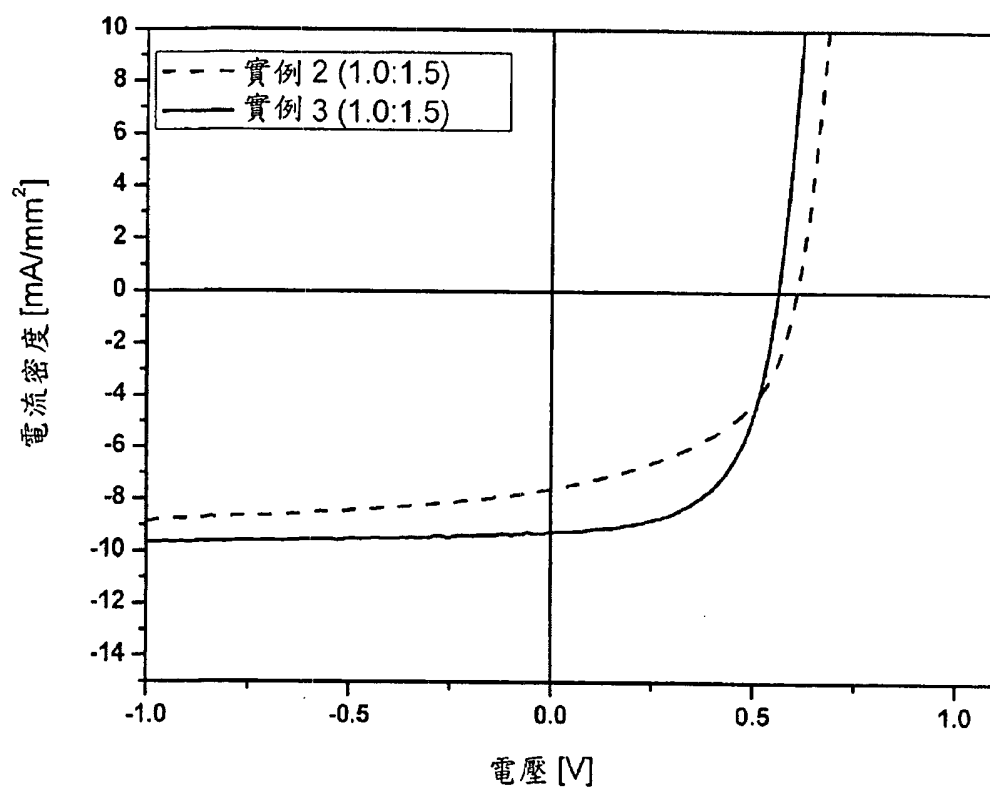


圖 1

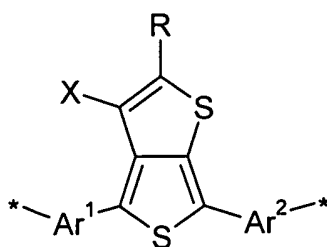
四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



I