



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I427098 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 02 月 21 日

(21)申請案號：098103773

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 02 月 05 日

(51)Int. Cl. : C08G61/12 (2006.01) H01L51/00 (2006.01)

(30)優先權：	2008/02/05	美國	61/026,322
	2008/02/05	美國	61/026,311
	2008/05/02	美國	61/050,010
	2008/08/12	美國	61/088,236
	2008/08/12	美國	61/088,246
	2008/08/12	美國	61/088,215
	2008/11/07	美國	61/112,478

(71)申請人：巴地斯顏料化工廠(德國) BASF SE (DE)

德國

保利艾拉公司(美國) POLYERA CORPORATION (US)

美國

(72)發明人：法奇提 安東尼歐 FACCHETTI, ANTONIO (IT)；陳志華 CHEN, ZHIHUA (CN)；
 顏河 YAN, HE (CN)；呂小芳 LU, SHAOFENG (CN)；馬克斯 湯平 J MARKS,
 TOBIN J. (US)；鄭焱 ZHENG, YAN (CN)；凱斯特勤 馬可 KASTLER, MARCEL
 (DE)；維黛安那森 沙布曼尼恩 VAIDYANATHAN, SUBRAMANIAN (IN)；朵茲
 芙羅拉 DOETZ, FLORIAN (DE)；庫勤 席克 阿尼卡 KOEHLER, SILKE
 ANNIKA (DE)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

Xiaorong He, et al., "Synthesis and Characterization of New Types of Perylene Bismide-Containing Conjugated Copolymer", Macromol. Rapid. Commun. 2005, 26, 721-727

Yang Liu, Chunhe et al., "Synthesis and Photovoltaic Characteristics of Novel Copolymers Containing Poly (phenylenevinylene) and Triphenylamine Moieties Connected at 1,7 Bay Positions of Perylene Bisimide", Macromolecules 2005, 38, 716-721

Xiaorong H et al., A New Copolymer Containing Perylene Bisimide and Porphyrin Moieties: Synthesis and Characterization, Macromol. Chem. Phys. 2005, 206, 2199-2205

審查人員：鍾文正

申請專利範圍項數：31 項 圖式數：10 共 0 頁

(54)名稱

由蒽- $(\pi$ -受體)共聚物製備之半導體材料SEMICONDUCTOR MATERIALS PREPARED FROM RYLENE- $(\pi$ -ACCEPTOR) COPOLYMERS

(57)摘要

本發明揭示自苜-(π -受體)共聚物製備的新穎半導體材料。此等共聚物可呈現高 n-型載流子遷移率及/或良好電流調變特徵。另外，本發明之聚合物在環境條件下可具有某些處理優勢，例如，溶液可處理性及/或良好穩定性。

Disclosed are new semiconductor materials prepared from rylene-(π -acceptor) copolymers. Such copolymers can exhibit high n-type carrier mobility and/or good current modulation characteristics. In addition, the polymers of the present teachings can possess certain processing advantages such as solution-processability and/or good stability at ambient conditions.

(無元件符號說明)

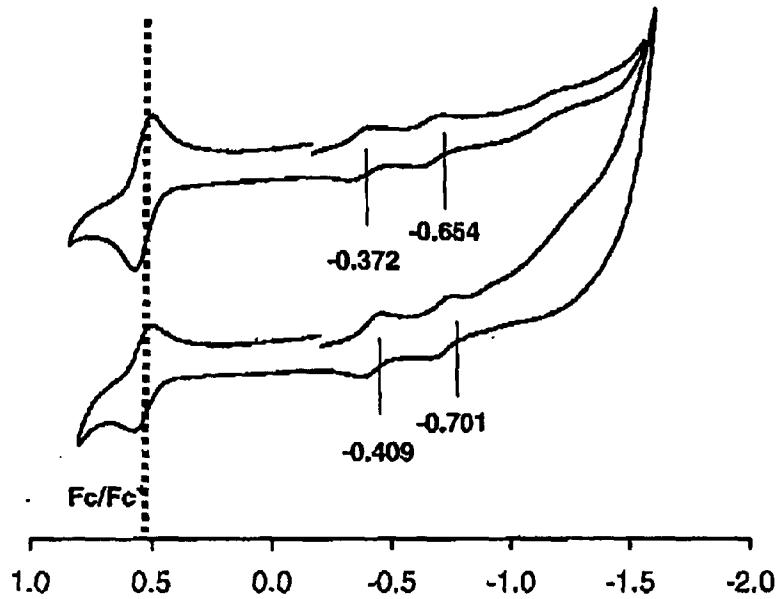


圖 1

發明專利說明書

公告本

(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：98103173

0086 61/12, 13

※ 申請日：98.2.5

※IPC 分類：H01L 51/00

一、發明名稱：(中文/英文)

由苳-(π -受體)共聚物製備之半導體材料

SEMICONDUCTOR MATERIALS PREPARED FROM RYLENE-(π -ACCEPTOR) COPOLYMERS

二、中文發明摘要：

本發明揭示自苳-(π -受體)共聚物製備的新穎半導體材料。此等共聚物可呈現高n-型載流子遷移率及/或良好電流調變特徵。另外，本發明之聚合物在環境條件下可具有某些處理優勢，例如，溶液可處理性及/或良好穩定性。

三、英文發明摘要：

Disclosed are new semiconductor materials prepared from rylene-(π -acceptor) copolymers. Such copolymers can exhibit high n-type carrier mobility and/or good current modulation characteristics. In addition, the polymers of the present teachings can possess certain processing advantages such as solution-processability and/or good stability at ambient conditions.

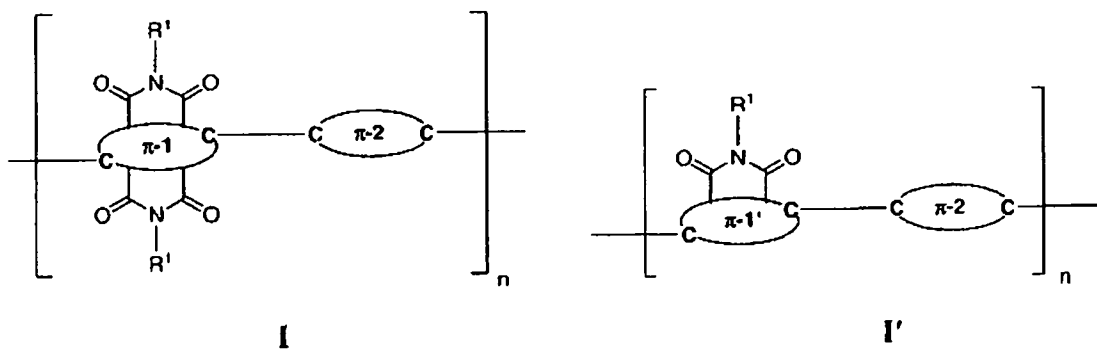
四、指定代表圖：

(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：



六、發明說明：

本申請案主張在2008年2月5日提出申請之美國臨時專利申請案第61/026,322號、在2008年2月5日提出申請之美國臨時專利申請案第61/026,311號、在2008年5月2日提出申請之美國臨時專利申請案第61/050,010號、在2008年8月12日提出申請之美國臨時專利申請案第61/088,236號、在2008年8月12日提出申請之美國臨時專利申請案第61/088,246號、在2008年8月12日提出申請之美國臨時專利申請案第61/088,215號、及在2008年11月7日提出申請之美國臨時專利申請案第61/112,478號之優先權及權利，該等案件各自之揭示內容全文以引用方式併入本文中。

【先前技術】

自進入電子時代以來，電子裝置及微電子裝置之主要結構單元已成為基於無機電極、絕緣體及半導體之場效應電晶體(FET)。已證實此等材料能夠可靠地及高效地提供符合穆爾定律(Moore's law)之連續不斷改良之性能。最近，有機材料已作為電子電路之主動材料及被動材料受到研發。代之以與習用矽技術進行競爭，基於分子及聚合物材料之有機FET (OFET)找到了需要其之適宜應用場合，例如，低端射頻技術、傳感器、及光發射、以及集成光電裝置(例如，顯示器中之像素驅動及開關元件)所需。該等分子及聚合物材料所提供優點為此等系統廣泛地所需求，該等優點包括藉由蒸氣/溶液-相製造之可處理性、與不同基材(例如，撓性塑膠)之良好相容性及有利於結構裁剪之可

能性。此趨勢進一步受到對低成本、大面積、撓性、及輕質裝置之持續需要的推動，且此等材料與無機半導體相比能夠在更低基材溫度下處理。

最簡單且最常見的 OFET 裝置組態係有機薄膜電晶體 (OTFT) 之組態，其中將有機半導體薄膜沈積在具有下伏閘極 (G) 電極之介電質之頂部。提供該等接觸之電荷注入汲極-源極 (D-S) 電極界定於該有機膜之頂部 (頂部組態) 或該 FET 介電質在沈積半導體前之表面 (底部組態)。當在 G 電極與 D 電極之間不施加電壓 (V_g) 時，S 電極與 D 電極間之電流較低且該裝置係處於所謂的 "關閉" 狀態。當施加 V_g 時，電荷可能在與介電質層之介面處引入半導體中。因此，當施加源極-汲極偏壓 (V_d) 時，電流 (I_d) 流入在 S 電極與 D 電極間之通道中，從而提供電晶體之 "開放" 狀態。表徵 FET 效能之關鍵參數係場效遷移率 (μ) (其定量每單位電場之平均電荷載流子漂移速度) 及電流開放/關閉比率 ($I_{\text{開放}} : I_{\text{關閉}}$) (其係 "開放" 狀態與 "關閉" 狀態間之 D-S 電流比率)。對於高效能 OFET 而言，該場效遷移率及開放/關閉比率應盡可能高，例如，具有至少 $\mu \sim 0.1\text{-}1\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 及 $I_{\text{開放}}/I_{\text{關閉}} \sim 10^6$ 。

大多數 OFET 以 p-型積聚模式作業，意味著半導體用作電洞傳輸材料。然而，亦需要高效能電子傳輸 (n-型) 材料。對於大部分實際應用而言，場感應電荷之遷移率應大於約 $0.01\text{-}1\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 。為達成高效能，該等有機半導體應滿足與注入及載流量相關之嚴格標準；具體而言，係：(i) 該材料之 HOMO/LUMO 能量應適合在實際電壓下之電洞/電

子注入；(ii)該材料之晶體機構應可提供足夠前沿軌道重疊(例如， π -堆積及邊-面接觸)以便於電荷在相鄰分子間遷移；(iii)該化合物應十分純淨，此乃因雜質可能會阻礙電荷載流子遷移之故；(iv)該材料之共軛核心應以較佳方式定向以利於電荷在TFT基材之平面上傳輸(最有效的電荷傳輸發生在分子間 π - π 堆積之方向上)；及(v)結晶半導體之功能域應均勻地覆蓋於源極觸點與閘極觸點間之區域上，因此該膜應具有單一結晶樣形態。

在用於OFET中之有機半導體中，最常研究者係寡聚噻吩類、聚噻吩類、並苯類、茚類及酞菁類。舉例而言，關於聚雜環基FET之首次報告係針對聚噻吩。另外，聚(3-己基)噻吩及 α,ω -二烷基寡聚噻吩分別係第一高遷移率聚合物及小分子。在過去幾年裏，此等化合物之化學改良形式(包括環對環連接與取代模式之變化形式)已產生諸多電致動材料。然而，除極少數外，所有此等材料均為p-型半導體。一個例外係茈二醯亞胺單元與二噻吩并噻吩單元之交替共聚物，據報導，該交替共聚物在真空中具有高達 $1.3 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 之電子遷移率及 $>10^4$ 之開放/關閉電流比率。參見，例如，Zhan, X. 等人，*J. Amer. Chem. Soc.* 129:7246-7247 (2007)。

除n-型半導體材料稀缺外，當該等裝置係於環境物質(例如，氧、水及二氧化碳)存在下運作時，OFET電子傳輸經常受到抑制或甚至完全中止。此對環境條件之敏感性嚴重阻礙了在沒有適當封裝的條件下運作此等裝置之能力。

其中需要電子傳輸(n-型)材料之另一類重要的基於有機半導體之裝置係本體異質結光電伏打裝置(或太陽能電池)。在此等裝置中，電子供體半導體(例如，聚(3-己基噻吩(P3HT))與電子受體半導體(例如，亞甲基富勒烯[6,6]-苯基-丁酸甲酯(PCBM))之組合共同發揮作用以分裂激發子(在吸收光時所形成電洞-電子配對)並產生電。電子-供體半導體與電子-受體半導體需要具有廣泛光吸收以便於其能夠自日光譜吸收盡可能多的光。舉例而言，PCBM之缺陷在於其不吸收日光譜之可見光/近IR光部分中之光。

最近已經闡述許多電子-受體(π -受體)羰基-官能團化寡聚噻吩之合成並與相應的烷基取代之及母體未經取代之寡聚噻吩的分子/固態性質比較。此等經取代寡聚噻吩各自呈現高化學/熱穩定性、相似堆積特徵、強 π - π 分子間相互作用及、低LUMO能量。而且，已發現寡聚噻吩核心之羰基官能團化對最終薄膜之電子、膜生長及半導體性質具有顯著影響，且已證明以此等系統作為主動層之TFT裝置可以n-型積聚模式作業，表明易達到電子至半導體材料中之注入。參見，例如，美國專利第6,585,914號、第6,608,323號、第6,991,749號及美國專利公開申請案第2006/0124909號及第2006/0186401號，該等案件各自之全部揭示內容均以引用方式併入本文中。

已證實另一類基於電子-受體-官能團化(例如，氰基取代之)苊醯亞胺基半導體呈現在空氣中之極佳穩定作業。得自相關研究之數據表明，倘若該分子之電子親和性(EA)或

第一還原電位(等效溶液狀態參數)分別得以足夠增加或具有足夠負性，則此等分子可能在空氣中發生電子傳輸。儘管十分難以指明引發此穩定性所需確切EA，但對於含有蒽之分子而言，在真空中引發此穩定性時，EA似應介於約-3.9 eV至約-4.4 eV之間。參見，例如，美國專利公開申請案第2005/0176970號，該案件之全部揭示內容以引用方式併入本文中。

除上文所述各種不足外，分子半導體通常具有有限可處理性。已報告具有約 $0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 之電洞遷移率的高效p-通道聚合物，但迄今為止用於OTFT之n-通道聚合物在環境條件下具有弱可處理性及/或可忽略的電子遷移率。

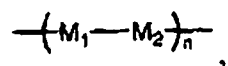
因此，此項技術需要具有半導體活性之新穎聚合物類別，尤其是彼等具有n-型半導體活性者在環境條件下穩定及/或可在溶液相中處理(例如，藉由印刷、澆注、噴塗、或旋轉塗佈)。

【發明內容】

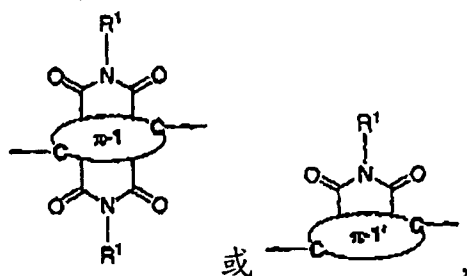
鑒於上文所述，本發明提供能夠解決先前技術之各種不足及缺點(包括彼等上文所概述者)的半導體聚合物。本發明亦提供用於製備及使用此等聚合物之有關裝置及相關方法。本發明聚合物能夠呈現諸如下列等性質：在環境條件中之極佳電荷傳輸特徵、化學穩定性、低溫可處理性、及在常見溶劑中之令人感到滿意的溶解性。因此，引入一種或多種本發明聚合物作為半導體層之諸如薄膜電晶體等場效應裝置在環境條件中能夠呈現高效能，例如，展現大電

子遷移率、低臨限電壓、及高電流開放-關閉比率中之一者或多者。相似地，可使用本文所述聚合物材料製作諸如 OPV、OLET 及 OLED 等其他基於有機半導體之裝置。

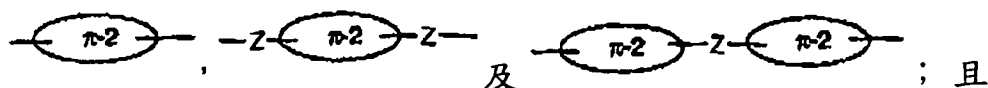
概言之，本發明提供可藉由下式表示之聚合物：



其中 M_1 係視情況經取代之芳香族鹽亞胺， M_2 係包括一個或多個視情況經取代之多環狀部分的重複單元，且 n 係大於或等於 2 之整數。舉例而言， M_1 可具有下式：



M_2 可具有選自下列之式：



n 可為介於 2 與 5,000 間之整數；

其中 $\pi-1$ 及 $\pi-1'$ 可為視情況經取代之稠合環部分， $\pi-2$ 可為視情況經取代之多環狀部分， Z 可為共軛線性連接基團，且 R^1 係如本文所定義。

本發明亦提供製備此等聚合物及半導體材料之方法以及引入本文所揭示聚合物及半導體材料之各種組合物、複合物及裝置。

自下列各圖、實施方式及申請專利範圍可更全面地理解本發明之上述以及其他特徵及優點。

【實施方式】

本發明提供包括一種或多種半導體聚合物之有機半導體材料及有關組合物、複合物及/或裝置。本發明之聚合物能夠呈現諸如下列等半導體行為：在場效應裝置中之高載流子遷移率及/或良好電流調變特徵、在光電伏打裝置中之光吸收/電荷分離、及/或在發光裝置中之電荷傳輸/再結合/光發射。另外，本發明聚合物可具有在環境條件中之諸如溶液可處理性及/或良好穩定性(舉例而言，空氣穩定性)等某些處理優勢。本發明之聚合物可用於製備p-型或n-型半導體材料，而該等半導體材料可用於製作各種有機電子物件、結構及裝置，包括場效應電晶體、單極電路、補償電路、光電伏打裝置、及發光裝置。

因此，本發明之一個態樣提供具有半導體活性之聚合物及自此等聚合物製備的半導體材料。更具體而言，該等聚合物可為包含第一重複單元(重複單元A或M₁)(包括芳香族(例如，苝)醯亞胺)及第二重複單元(重複單元B或M₂)(包括一個或多個多環狀部分)之A-B共聚物。在各個實施例中，重複單元A及重複單元B可包括芳香族或者高度共軛環狀(碳環或雜環)部分，其中此等環狀部分可能視情況經一個或多個吸電子或供電子基團取代或官能團化。重複單元A與B之配對、重複單元A之醯亞胺位置官能團化、及任一重複單元上之任一額外官能團化可受一個或多個下列考慮因素的影響：1)半導體在空氣中處理及穩定電荷傳輸作業中之吸電子能力；2)大多數載流子類型之調整，取決於重複單元A及B之電子結構；3)聚合之立體化學，可能提供立

體規則性聚合物；4)聚合物鏈之核心平面性及線性；5) π -共軛核心之額外官能團化之能力；6)供溶液處理之聚合物之溶解性增加的可能性；7)達成強 π - π 相互作用/分子間電子耦合；及8)藉由貧電子(受體)及富電子(供體)A-B或B-A重複單元之電子供體-受體耦合實施帶隙調變。所得聚合物及相關方法可用於改進有關裝置(例如，有機場效應電晶體、發光電晶體、太陽能電池、或諸如此類)之效能。

更具體而言，本發明聚合物之 M_1 通常包含視情況經取代之(核心-取代之及/或醯亞胺-取代之)芳香族二醯亞胺或單醯亞胺，而 M_2 通常包含一個或多個視情況經取代之芳香族(或者 π -共軛)多環狀部分。在某些實施例中， M_2 可包括一個或多個位於一個或多個多環狀部分之間及/或位於 M_1 與 M_2 之間的連接基團。該一個或多個多環狀部分通常係 π -共軛且可具有大於約-2.6 V之還原電位及/或視情況包括一個或多個吸電子基團。在各個實施例中， M_2 作為一個整體可包括高度共軛系統。

在通篇申請案中，當將組合物闡述為具有、包括或包含特定組份或者當將方法闡述為具有、包括或包含特定方法步驟時，可預計本發明組合物亦可基本上由所述及組份構成或由其構成且本發明方法亦可基本上由所述及方法步驟構成或者由其構成。

在本申請案中，當成份或組份被描述為包含於及/或選自所述及成份或組份列表時，應理解：該成份或組份可為所述及成份或組份之任一種且可選自由兩種或更多種所述

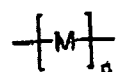
及成份或組份組成之群。進而言之，應理解本文所述組合物、設備、或方法之成份及/或特徵在不背離本發明之精神及範圍的情況下可以各種方式組合，無論本文直接抑或間接說明。

除非明確說明，否則所用術語"包括(include、includes、including)"、"具有(have、has或having)"通常應理解為具有廣義含義且不具限制性。

除非明確說明，否則本文所用單數形式包括複數形式(且反之亦然)。另外，當所用術語"約"在量值之前時，除非明確說明，否則在本發明中還包括該具體量值本身。除非另外說明或推斷，否則本文所用詞語"約"係指可自標稱數值變化 $\pm 10\%$ 。

應理解，各步驟之順序或實施某些動作之順序並不重要，只要本發明保持可操作。進言之，可同時實施兩個或更多個步驟或動作。

如本文所用"聚合物"或"聚合物化合物"係指包括複數個藉由共價化學鍵結連接之一個或多個重複單元的分子(例如，大分子)。一種聚合物可藉由如下通式來表示：



其中M係重複單元或單體，且n係該聚合物中之M的數量。舉例而言，倘若n係3，則上文所示聚合物應理解為：



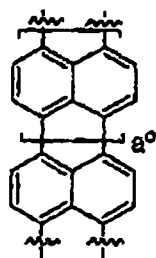
該聚合物或聚合物化合物可能只有一種重複單元以及兩種或更多種不同重複單元。在前一種情況下，該聚合物可稱

作均聚物。在後一種情況下，可使用術語"共聚物"或"共聚物化合物"代替，尤其是當該聚合物包括在化學上明顯不同的重複單元時。該聚合物或聚合物化合物可為直線型或具支鏈。具支鏈聚合物可包括樹枝狀聚合物，例如，樹突狀聚合物、多支鏈聚合物、刷狀聚合物(亦稱作瓶刷式聚合物)、及諸如此類。除非另外說明，否則共聚物中之重複單元的組合可為頭對尾、頭對頭、或尾對尾。另外，除非另外說明，否則該共聚物可為無規共聚物、交替共聚物、或嵌段共聚物。

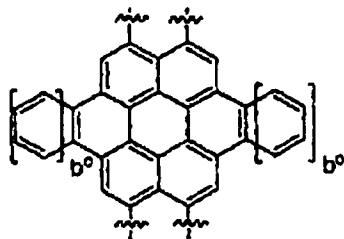
如本文所用"環狀部分"可包括一個或多個(例如，1-6個)碳環或雜環。該環狀部分可為環烷基、雜環烷基、芳基、或雜芳基(即，可只包括飽和鍵結，或可包括一個或多個不飽和鍵結，與芳香性無關)，各自包括(例如)3-24個環原子且可視情況按照本文所述經取代。在其中環狀部分係"單環狀部分"之實施例中，該"單環狀部分"可包括3-14員芳香族或非芳香族碳環或雜環。單環狀部分可包括(例如)苯基或5-或6-員雜芳基，該等基團各自可視情況按本文所述經取代。在其中環狀部分係"多環狀部分"之實施例中，該"多環狀部分"可包括兩個或更多個彼此稠合(即，共享一個共有鍵結)及/或藉由螺原子或一個或多個橋接原子彼此連接之環。多環狀部分可包括8-24員芳香族或非芳香族碳環或雜環(例如，C₈₋₂₄芳基)或8-24員雜芳基，該等基團各自可視情況按本文所述經取代。

如本文所用"稠合環"或"稠合環部分"係指具有至少兩個

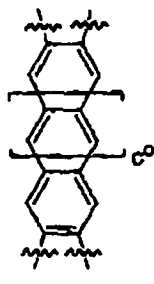
環之多環系統，其中該等環中之至少一個係芳香族且此芳香族環(碳環或雜環)與至少另一環(可為芳香族或非芳香族碳環或雜環)共有一個鍵結。此等多環系統可為高度 π -共軛且可包括多環狀芳香族烴，例如，具有下式之蒽(或其含有一個或多個雜原子之類似物)：



其中 a^0 可為介於0-3之間之整數；具有下式之蒽(或其含有一個或多個雜原子之類似物)：



其中 b^0 可為介於0-3之間之整數；及具有下式之線性並苯(或其含有一個或多個雜原子之類似物)：



其中 c^0 可為介於0-4之間之整數。稠合環部分可視情況按本文所述經取代。

本文所用"鹵代基"或"鹵素"係指氟、氯、溴及碘。

如本文所用"酮基"係指雙鍵氧(即，=O)。

如本文所用"烷基"係指直鏈或具支鏈飽和烴基團。烷基之實例包括甲基(Me)、乙基(Et)、丙基(例如，正丙基及異-丙基)、丁基(例如，正丁基、異-丁基、第二-丁基、第三-丁基)、戊基(例如，正戊基、異-戊基、新戊基)、己基、及諸如此類。在各個實施例中，烷基可具有1個至40個碳原子(即， C_{1-40} 烷基)，例如，1-20個碳原子(即， C_{1-20} 烷基)。在某些實施例中，烷基可具有1個至6個碳原子且可稱作"低碳數烷基"。低碳數烷基之實例包括甲基、乙基、丙基(例如，正丙基及異-丙基)、及丁基(例如，正丁基、異-丁基、第二-丁基、第三-丁基)。在某些實施例中，烷基可按照本文所述經取代。烷基通常未經另一烷基、烯基、或炔基取代。

如本文所用，"鹵代烷基"係指具有一個或多個鹵素取代基之烷基。在各個實施例中，鹵代烷基可具有1個至40個碳原子(即， C_{1-40} 鹵代烷基)，例如，1個至20個碳原子(即， C_{1-20} 鹵代烷基)。鹵代烷基之例包括 CF_3 、 C_2F_5 、 CHF_2 、 CH_2F 、 CCl_3 、 $CHCl_2$ 、 CH_2Cl 、 C_2Cl_5 、及諸如此類。全鹵代烷基，即，其中所有氫原子由鹵素原子代替之烷基(例如， CF_3 及 C_2F_5)屬於"鹵代烷基"之定義。舉例而言， C_{1-40} 鹵代烷基可具有式 $-C_zH_{2z+1-t}X^0_t$ ，其中 X^0 在每次出現時係F、Cl、Br或I， z 係介於1至40間之整數且 t 係介於1至81間之整數，限制條件為 t 係小於或等於 $2z+1$ 。不為全鹵代烷基之鹵代烷基可按照本文所述經取代。

如本文所用，"烷氧基"係指-O-烷基。烷氧基之實例包

括但不限於甲氧基、乙氧基、丙氧基(例如，正丙氧基及異丙氧基)、第三丁氧基、戊氧基、己氧基、及諸如此類。 $-O-$ 烷基中之烷基可按照本文所述經取代。

如本文所用"烷硫基"係指 $-S-$ 烷基(其在某些情況下可表示為 $-S(O)_m-$ 烷基，其中 m 係0)。烷硫基之實例包括但不限於甲硫基、乙硫基、丙硫基(例如，正丙硫基及異丙硫基)、第三丁硫基、戊硫基、己硫基、及諸如此類。 $-S-$ 烷基中之烷基可按照本文所述經取代。

如本文所用"芳基烷基"係指 $-$ 烷基-芳基，其中該芳基烷基藉由該烷基與指定化學結構共價連接。芳基烷基係在 $-Y-C_{6-14}$ 芳基之定義內，其中 Y 係如本文所定義。芳基烷基之一個實例係苄基($-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$)。芳基烷基可視情況經取代，即，該芳基及/或該烷基可按照本文所揭示經取代。

如本文所用，"烯基"係指具有一個或多個碳-碳雙鍵之直鏈或具支鏈烷基。烯基之實例包括乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、丁二烯基、戊二烯基、己二烯基及諸如此類。該一個或多個碳碳雙鍵結可為內鍵結(例如，2-丁烯)或端鍵結(例如，1-丁烯)。在各個實施例中，烯基可具有2個至40個碳原子(即， C_{2-40} 烯基)，例如，2個至20個碳原子(即， C_{2-20} 烯基)。在某些實施例中，烯基可按照本文所述經取代。烯基通常未經另一烯基、烷基、或炔基取代。

如本文所用，"炔基"係指具有一個或多個碳-碳三鍵之直鏈或具支鏈烷基。炔基之實例包括乙炔基、丙炔基、丁炔

基、戊炔基、己炔基、及諸如此類。該一個或多個碳碳三鍵可為內鍵結(例如，2-丁炔)或端鍵結(例如，1-丁炔)。在各個實施例中，炔基可具有2個至40個碳原子(即， C_{2-40} 炔基)，例如，2個至20個碳原子(即， C_{2-20} 炔基)。在某些實施例中，炔基可按照本文所述經取代。炔基通常未經另一炔基、烷基、或烯基取代。

如本文所用"環烷基"係指非芳香族碳環基團，包括環化烷基、烯基、及炔基。在各個實施例中，環烷基可具有3個至22個碳原子，例如，3個至20個碳原子(例如， C_{3-14} 環烷基)。環烷基可為單環(例如，環己基)或多環(例如，含有稠合、橋接及/或螺環系統)，其中碳原子可位於環系統之內部或外部。環烷基之任一適宜環位置可與指定化學結構共價連接。環烷基之實例包括環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環戊烯基、環己烯基、環己二烯基、環庚三烯基、去甲莖基、降莖烷基(norpinyl)、降莖烷基(norcaryl)、金剛烷基及螺[4.5]癸基以及其同系物、同分異構體及諸如此類。在某些實施例中，環烷基可按照本文所述經取代。

如本文所用"雜原子"係指除碳或氫外之任一元素的原子且包括(例如)氮、氧、矽、硫、磷及硒。

如本文所用"雜環烷基"係指含有至少一個選自O、S、Se、N、P及Si(例如，O、S及N)且視情況含有一個或多個雙鍵或三鍵之非芳香族環烷基。雜環烷基可具有3個至22個環原子，例如，3個至20個環原子(例如，3-14員雜環烷

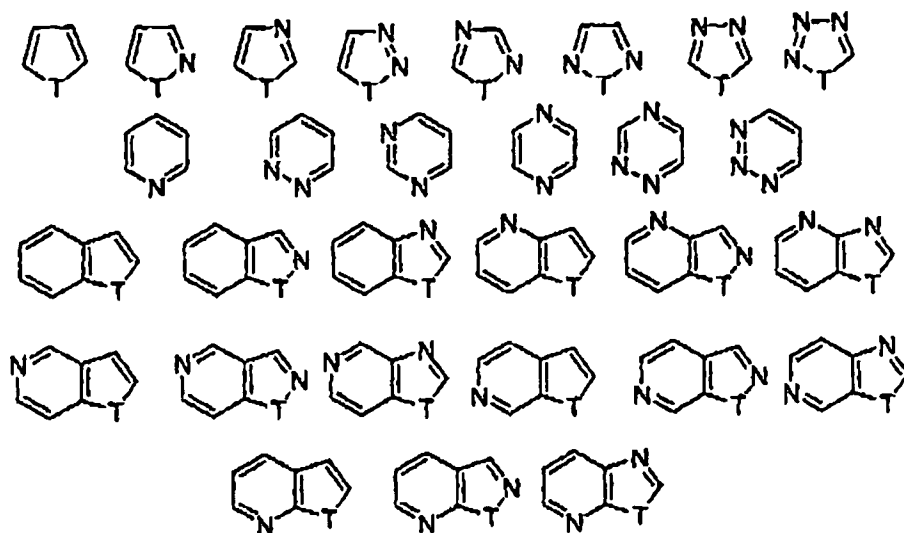
基)。存於雜環烷基環中之一個或多個N、P、S或Se原子(例如，N或S)可經氧化(例如，嗎啉N-氧化物、硫嗎啉S-氧化物、硫嗎啉S,S-二氧化物)。在某些實施例中，雜環烷基之氮或磷原子可具有取代基，例如，氫原子、烷基、或如本文所述其他取代基。雜環烷基亦可含有一個或多個酮基，例如，酮基六氫吡啶基、酮基噁唑啶基、二酮基-(1H,3H)-嘧啶基、酮基-2(1H)-吡啶基、及諸如此類。雜環烷基之實例尤其包括嗎啉基、硫嗎啉基、吡喃基、咪唑啶基、咪唑啉基、噁唑啶基、吡唑啶基、吡唑啉基、吡咯啶基、吡咯啉基、四氫呋喃基、四氫噻吩基、六氫吡啶基、哌嗪基、及諸如此類。在某些實施例中，雜環烷基可按照本文所述經取代。

如本文所用"芳基"係指其中兩個或更多個芳香族烴環稠合(即，共有一個鍵結)在一起或至少一個芳香族單環狀烴環與一個或多個環烷基及/或雜環烷基環稠合之芳香族烴單環狀環系統或多環狀環系統。芳基在其環系統中可具有6個至24個碳原子(例如，C₆₋₂₀芳基)，其可包括多個稠合環。在某些實施例中，多環狀芳基可具有8個至24個碳原子。芳基之任一適宜環位置可與指定化學結構共價連接。只具有芳香族碳環之芳基的實例包括苯基、1-萘基(二環)、2-萘基(二環)、蒽基(三環)、菲基(三環)、并五苯基(五環)及類似基團。其中至少一個芳香族碳環與一個或多個環烷基及/或雜環烷基環稠合之多環狀環系統的實例尤其包括環戊烷之苯基衍生物(即，二氫茚基，其係5,6-二環

狀環烷基/芳香族環系統)、環己烷之苯基衍生物(即, 四氫萘基, 其係6,6-二環狀環烷基/芳香族環系統)、咪唑啉之苯基衍生物(即, 苯并咪唑啉基, 其係5,6-二環狀雜環烷基/芳香族環系統)及吡喃之苯基衍生物(即, 苯并吡喃基, 其係6,6-二環狀雜環烷基/芳香族環系統)。芳基之其他實例包括苯并二噁烷基、苯并間二氧環戊烯基、苯并二氫吡喃基、二氫吲哚基、及諸如此類。在某些實施例中, 芳基可按照本文所述經取代。在某些實施例中, 芳基可具有一個或多個鹵素取代基且可稱作"鹵代芳基"基團。全鹵代芳基, 即, 其中所有氫原子由鹵素原子代替之芳基(例如, $-C_6F_5$)屬於"鹵代芳基"之定義。在某些實施例中, 芳基經另一芳基取代且可稱作聯芳基(例如, $-C_{6-22}$ 芳基- C_{6-22} 芳基)。聯芳基中之芳基各自可按照本文所揭示經取代。

如本文所用"雜芳基"係指含有至少1個選自氧(O)、氮(N)、硫(S)、矽(Si)及硒(Se)之環雜原子的芳香族單環狀環系統或者其中至少一個存於該環系統中之環係芳香族環且含有至少1個環雜原子的多環狀環系統。多環狀雜芳基包括彼等具有兩個或更多個稠合在一起之雜芳基環者以及彼等具有至少一個與一個或多個芳香族碳環、非芳香族碳環、及/或非芳香族雜環烷基環稠合之單環狀雜芳基環者。雜芳基作為一個整體可具有(例如)5個至24個環原子且含有1-5個環雜原子(即, 5-20員雜芳基)。該雜芳基可在會產生穩定結構之任一雜原子或碳原子處與指定化學結構連接。概言之, 雜芳基環不含O-O、S-S或S-O鍵結。然而,

存於雜芳基中之一個或多個N或S原子可經氧化(例如，吡啶N-氧化物、噻吩S-氧化物、噻吩S,S-二氧化物)。雜芳基之實例包括(例如)下文所示5員或6員單環及5-6二環狀環系統：



其中T係O、S、NH、N-烷基、N-芳基、N-(芳基烷基)(例如，N-苄基)、SiH₂、SiH(烷基)、Si(烷基)₂、SiH(芳基烷基)、Si(芳基烷基)₂、或Si(烷基)(芳基烷基)。此等雜芳基環之實例包括吡咯基、呋喃基、噻吩基、吡啶基、嘧啶基、噻嗪基、吡嗪基、三唑基、四唑基、吡唑基、咪唑基、異噻唑基、噻唑基、噻二唑基、異噁唑基、噁唑基、噁二唑基、吲哚基、異吲哚基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、喹啉基、2-甲基喹啉基、異喹啉基、喹喔啉基、喹唑基、苯并三唑基、苯并咪唑基、苯并噻唑基、苯并異噻唑基、苯并異噁唑基、苯并噁二唑基、苯并噁唑基、肉脞基、1H-吲唑基、2H-吲唑基、吲嗪基、異苯并呋喃基、蔡啶基、吡嗪基、喋啶基、嘌呤基、噁唑并吡啶基、噻唑并吡啶基、咪唑并吡啶基、呋喃并吡啶基、噻吩并吡啶基、

吡啶并嘧啶基、吡啶并吡嗪基、吡啶并噻嗪基、噻吩并噻唑基、噻吩并噁唑基、噻吩并咪唑基、及諸如此類。雜芳基之其他實例包括4,5,6,7-四氫吡啶基、四氫噻啉基、苯并噻吩并吡啶基、苯并呋喃并吡啶基、及諸如此類。在某些實施例中，雜芳基可按照本文所述經取代。

本發明之聚合物可包括在本文中定義為與兩個其他部分能夠形成共價鍵結之連接基團的"二價基團"。舉例而言，本發明之聚合物可包括二價C₁₋₂₀烷基(例如，亞甲基)、二價C₂₋₂₀烯基(例如，伸乙烯基)、二價C₂₋₂₀炔基(例如，伸乙炔基)、二價C₆₋₁₄芳基(例如，伸苯基)；二價3-14員雜環烷基(例如，伸吡咯啶基)、及/或二價5-14員雜芳基(例如，伸噻吩基)。概言之，化學基團(例如，-Ar-)應理解為包含該基團之前及之後的兩個鍵結之二價基團。

本文所述聚合物可含有不對稱原子(亦稱作對掌性中心)且某些化合物可含有兩個或多個不對稱原子或中心，因此其可產生光學異構體(對映異構體)及非對映異構體(幾何異構體)。本發明包括此等光學異構體及非對映異構體，包括其相應的拆分對映異構體純或非對映異構體純同分異構體(例如，(+)或(-)立體異構形式)及其外消旋混合物、以及該等對映異構體與非對映異構體之其他混合物。在某些實施例中，光學異構體可藉由彼等熟悉此項技術者已知的標準程序以富含對映異構體之形式或純淨形式獲得，該等標準程序包括(例如)對掌性分離、非對映異構體鹽形成、動力學拆分及不對稱合成。本發明亦涵蓋含有烯基部分(例

如，烯烴、偶氮及亞胺)之聚合物的順式及反式同分異構體。亦應理解，本發明之聚合物涵蓋呈純淨形式及其混合物之所有可能的區域異構體。在某些實施例中，本發明聚合物之製備可包括使用彼等熟習此項技術者已知之標準分離程序來分離此等同分異構體，舉例而言，藉由使用管柱層析、薄層層析、模擬移動床層析及高效液相層析中之一種或多種。然而，區域異構體之混合物可以與使用本文所述及/或熟習此項技術者已知之各本發明區域異構體相似之方式使用。

具體而言，預計，除非另外特別闡明，否則所描述一種區域異構體包括任何其他區域異構體及任何區域異構體混合物。

如本文所用"離去基團" ("LG")係指可藉由(例如)取代或消除反應置換為穩定物質之帶電荷或不帶電荷原子(或含若干原子之基團)。離去基團之實例包括但不限於鹵素(例如，Cl、Br、I)、疊氮化物(N_3)、硫氰酸根基(SCN)、硝基(NO_2)、氰酸根基(CN)、水(H_2O)、氨(NH_3)、及硫酸酯基團(例如， OSO_2-R ，其中R可為 C_{1-10} 烷基或 C_{6-14} 芳基，各自視情況經1-4個獨立地選自 C_{1-10} 烷基及吸電子基團之基團取代)，例如，甲苯磺酸酯基(tosylate，OTs)、甲磺酸酯基(甲烷磺酸根基，OMs)、對-溴苯磺酸酯基(brosylate，OBs)、4-硝基苯磺酸酯基(nosylate，ONs)、及三氟甲磺酸酯基(三氟甲烷磺酸酯基，OTf)。

如本文所用"p-型半導體材料"或"p-型半導體"係指其中

電洞作為主要載流子之半導體材料。在某些實施例中，當將p-型半導體材料沈積於基材上時，其可提供超出約 10^{-5} cm^2/Vs 之電洞遷移率。倘若為場效應裝置，則p-型半導體亦可呈現大於約10之電流開放/關閉比率。

如本文所用"n-型半導體材料"或"n-型半導體"係指其中電子作為主要載流子之半導體材料。在某些實施例中，當將n-型半導體材料沈積於基材上時，其可提供超出約 10^{-5} cm^2/Vs 之電子遷移率。倘若為場效應裝置，則n-型半導體亦可呈現大於約10之電流開放/關閉比率。

如本文所用"場效應遷移率"係指電荷載流子在受電場影響時移動經過材料之速度的量度，例如，倘若為p-型半導體材料，則該電荷載流子為電洞(或正電荷之單元)速度且倘若為n-型半導體材料，則該電荷載流子為電子速度。

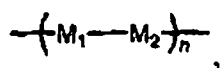
如本文所用，當化合物之載流子遷移率或還原電位在該化合物暴露於環境條件(例如，空氣、環境溫度及濕度)一段時間後保持在約其初始量測值時，該化合物可視為"環境溫定"或"在環境條件下穩定"。舉例而言，倘若化合物在暴露於環境條件(包括空氣、濕度及溫度)達3天、5天或10天時間後該化合物之載流子遷移率或還原電位自其初始數值變化不超過20%或不超過10%，則該化合物可闡述為環境穩定。

如本文所用"溶液可處理"係指可用於各種溶液相處理之化合物(例如，聚合物)、材料、或組合物，該等溶液相處理包括旋轉塗佈、印刷(例如，噴墨印刷、絲網印刷、移

動印刷、膠版印刷、凹版印刷、柔性版印刷、微影蝕刻印刷、大規模印刷及諸如此類)、噴霧塗佈、電噴霧塗佈、滴注、浸塗、及刮塗。

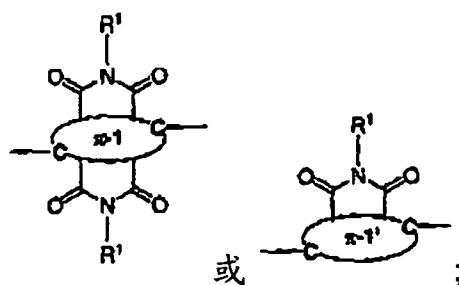
在通篇說明書中，結構可用化學名稱或可不用化學名稱表示。在因命名法而產生任何疑問時，應以結構為準。

本發明提供可藉由下式表示之聚合物：

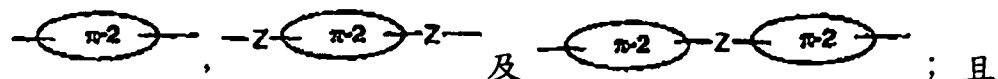


其中 M_1 係視情況經取代之芳香族醯亞胺， M_2 係包括一個或多個視情況經取代之多環狀部分的重複單元且 n 係大於或等於 2 之整數。

舉例而言， M_1 可具有下式：



M_2 可具有選自下列之式：



n 可為介於 2 與 5,000 間之整數；

其中：

$\pi-1$ 及 $\pi-1'$ 各自為視情況經取代之稠合環部分；

$\pi-2$ 在每次出現時獨立地為視情況經取代之多環狀部分；

Z 在每次出現時獨立地為直線型共軛連接基團；且

R^1 在每次出現時、獨立地選自 H、 C_{1-40} 烷基、 C_{2-40} 烯基、

C_{1-40} 鹵代烷基及 1-4 環狀部分，

其中：

該 C_{1-40} 烷基、該 C_{2-40} 烯基及該 C_{1-40} 鹵代烷基各自可視情況經 1-10 個獨立地選自下列之取代基取代：鹵素、
 $-\text{CN}$ 、 NO_2 、 OH 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NH}(C_{1-20} \text{ 烷基})$ 、 $-\text{N}(C_{1-20} \text{ 烷基})_2$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2\text{OH}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{C}(\text{O})-C_{1-20} \text{ 烷基}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ 、
 $-\text{C}(\text{O})-\text{OC}_{1-20} \text{ 烷基}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-C_{1-20} \text{ 烷基}$ 、
 $-\text{C}(\text{O})\text{N}(C_{1-20} \text{ 烷基})_2$ 、 $-\text{OC}_{1-20} \text{ 烷基}$ 、 $-\text{SiH}_3$ 、 $-\text{SiH}(C_{1-20} \text{ 烷基})_2$ 、 $-\text{SiH}_2(C_{1-20} \text{ 烷基})$ 、及 $-\text{Si}(C_{1-20} \text{ 烷基})_3$ ；

該 C_{1-40} 烷基、該 C_{2-40} 烯基及該 C_{1-40} 鹵代烷基各自可藉由可選連接基團與醯亞胺氮原子共價鍵結；且

該 1-4 個環狀部分各自可為相同或不同、可彼此共價鍵結或可藉由可選連接基團與醯亞胺氮鍵結，且可視情況經 1-5 個獨立地選自下列之取代基取代：鹵素、酮基、
 $-\text{CN}$ 、 NO_2 、 OH 、 $=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NH}(C_{1-20} \text{ 烷基})$ 、
 $-\text{N}(C_{1-20} \text{ 烷基})_2$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2\text{OH}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ 、 $-\text{C}(\text{O})-C_{1-20} \text{ 烷基}$ 、
 $-\text{C}(\text{O})-\text{OC}_{1-20} \text{ 烷基}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-C_{1-20} \text{ 烷基}$ 、
 $-\text{C}(\text{O})\text{N}(C_{1-20} \text{ 烷基})_2$ 、 $-\text{SiH}_3$ 、 $-\text{SiH}(C_{1-20} \text{ 烷基})_2$ 、
 $-\text{SiH}_2(C_{1-20} \text{ 烷基})$ 、 $-\text{Si}(C_{1-20} \text{ 烷基})_3$ 、 $-\text{O}-C_{1-20} \text{ 烷基}$ 、 $-\text{O}-C_{1-20} \text{ 烯基}$ 、
 $-\text{O}-C_{1-20} \text{ 鹵代烷基}$ 、 $C_{1-20} \text{ 烷基}$ 、 $C_{1-20} \text{ 烯基}$ 、及 $C_{1-20} \text{ 鹵代烷基}$ 。

在某些實施例中， $\pi-1$ 及 $\pi-1'$ 各自可為視情況經 1-6 個 R^a 基團取代之稠合環部分，且 $\pi-2$ 可為視情況經 1-6 個 R^a 基團取代之多環狀部分，其中：

R^a 在每次出現時獨立地為 a) 鹵素，b) $-\text{CN}$ ，c) $-\text{NO}_2$ ，d)

酮基， e) $-\text{OH}$ ， f) $=\text{C}(\text{R}^b)_2$ ， g) C_{1-40} 烷基， h) C_{2-40} 烯基， i) C_{2-40} 炔基， j) C_{1-40} 烷氧基， k) C_{1-40} 烷硫基， l) C_{1-40} 鹵代烷基， m) $-\text{Y}-\text{C}_{3-10}$ 環烷基， n) $-\text{Y}-\text{C}_{6-14}$ 芳基， o) $-\text{Y}-\text{C}_{6-14}$ 鹵代芳基， p) $-\text{Y}-3-12$ 員雜環烷基， 或 q) $-\text{Y}-5-14$ 員雜芳基， 其中該 C_{1-40} 烷基、 該 C_{2-40} 烯基、 該 C_{2-40} 炔基、 該 C_{3-10} 環烷基、 該 C_{6-14} 芳基、 該 C_{6-14} 鹵代芳基、 該 $3-12$ 員雜環烷基， 及該 $5-14$ 員雜芳基各自可視情況經 1-4 個 R^b 基團取代；

R^b 在每次出現時獨立地為 a) 鹵素， b) $-\text{CN}$ ， c) $-\text{NO}_2$ ， d) 酮基， e) $-\text{OH}$ ， f) $-\text{NH}_2$ ， g) $-\text{NH}(\text{C}_{1-20} \text{ 烷基})$ ， h) $-\text{N}(\text{C}_{1-20} \text{ 烷基})_2$ ， i) $-\text{N}(\text{C}_{1-20} \text{ 烷基})-\text{C}_{6-14} \text{ 芳基}$ ， j) $-\text{N}(\text{C}_{6-14} \text{ 芳基})_2$ ， k) $-\text{S}(\text{O})_m\text{H}$ ， l) $-\text{S}(\text{O})_m-\text{C}_{1-20} \text{ 烷基}$ ， m) $-\text{S}(\text{O})_2\text{OH}$ ， n) $-\text{S}(\text{O})_m-\text{OC}_{1-20} \text{ 烷基}$ ， o) $-\text{S}(\text{O})_m-\text{OC}_{6-14} \text{ 芳基}$ ， p) $-\text{CHO}$ ， q) $-\text{C}(\text{O})\text{C}_{1-20} \text{ 烷基}$ ， r) $-\text{C}(\text{O})-\text{C}_{6-14} \text{ 芳基}$ ， s) $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ ， t) $-\text{C}(\text{O})-\text{OC}_{1-20} \text{ 烷基}$ ， u) $-\text{C}(\text{O})-\text{OC}_{6-14} \text{ 芳基}$ ， v) $-\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$ ， w) $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-\text{C}_{1-20} \text{ 烷基}$ ， x) $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{C}_{1-20} \text{ 烷基})_2$ ， y) $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-\text{C}_{6-14} \text{ 芳基}$ ， z) $-(\text{O})\text{N}(\text{C}_{1-20} \text{ 烷基})-\text{C}_{6-14} \text{ 芳基}$ ， aa) $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{C}_{6-14} \text{ 芳基})_2$ ， ab) $-\text{C}(\text{S})\text{NH}_2$ ， ac) $-\text{C}(\text{S})\text{NH}-\text{C}_{1-20} \text{ 烷基}$ ， ad) $-\text{C}(\text{S})\text{N}(\text{C}_{1-20} \text{ 烷基})_2$ ， ae) $-\text{C}(\text{S})\text{N}(\text{C}_{6-14} \text{ 芳基})_2$ ， af) $-\text{C}(\text{S})\text{N}(\text{C}_{1-20} \text{ 烷基})-\text{C}_{6-14} \text{ 芳基}$ ， ag) $-\text{C}(\text{S})\text{NH}-\text{C}_{6-14} \text{ 芳基}$ ， ah) $-\text{S}(\text{O})_m\text{NH}_2$ ， ai) $-\text{S}(\text{O})_m\text{NH}(\text{C}_{1-20} \text{ 烷基})$ ， aj) $-\text{S}(\text{O})_m\text{N}(\text{C}_{1-20} \text{ 烷基})_2$ ， ak) $-\text{S}(\text{O})_m\text{NH}(\text{C}_{6-14} \text{ 芳基})$ ， al) $-\text{S}(\text{O})_m\text{N}(\text{C}_{1-20} \text{ 烷基})-\text{C}_{6-14} \text{ 芳基}$ ， am) $-\text{S}(\text{O})_m\text{N}(\text{C}_{6-14} \text{ 芳基})_2$ ， an) $-\text{SiH}_3$ ， ao) $-\text{SiH}(\text{C}_{1-20} \text{ 烷基})_2$ ， ap) $-\text{SiH}_2(\text{C}_{1-20}$

烷基)，aq) $-\text{Si}(\text{C}_{1-20}\text{烷基})_3$ ，ar) C_{1-20} 烷基，as) C_{2-20} 烯基，at) C_{2-20} 炔基，au) C_{1-20} 烷氧基，av) C_{1-20} 烷硫基，aw) C_{1-20} 鹵代烷基，ax) C_{3-10} 環烷基，ay) C_{6-14} 芳基，az) C_{6-14} 鹵代芳基，ba) 3-12員雜環烷基，或bb) 5-14員雜芳基；

Y在每次出現時獨立地為二價 C_{1-20} 烷基、二價 C_{1-20} 鹵代烷基、或共價鍵結；且

m每次出現時均獨立地為0、1或2。

在某些實施例中， R^1 在每次出現時可獨立地選自H、 C_{1-40} 烷基、 C_{2-40} 烯基、 C_{1-40} 鹵代烷基、 $-\text{L}-\text{Ar}^1$ 、 $-\text{L}-\text{Ar}^1-\text{Ax}^1$ 、 $-\text{L}-\text{Ar}^1-\text{R}^2$ 、 $-\text{L}-\text{Ar}^1-\text{Ar}^1-\text{R}^2$ 、 $-\text{L}-\text{Cy}^1$ 、 $-\text{L}-\text{Cy}^1-\text{Cy}^1$ 、 $-\text{L}-\text{Cy}^1-\text{R}^2$ 、及 $-\text{L}-\text{Cy}^1-\text{Cy}^1-\text{R}^2$ ；

其中：

L在每次出現時獨立地選自 $-\text{Y}-\text{O}-\text{Y}-$ 、 $-\text{Y}-[\text{S}(\text{O})_m]-\text{Y}-$ 、 $-\text{Y}-\text{C}(\text{O})-\text{Y}-$ 、 $-\text{Y}-[\text{NR}^c\text{C}(\text{O})]-\text{Y}-$ 、 $-\text{Y}-[\text{C}(\text{O})\text{NR}^c]-$ 、 $-\text{Y}-\text{NR}^c-$ 、 $-\text{Y}-[\text{SiR}^c_2]-\text{Y}-$ 、二價 C_{1-20} 烷基、二價 C_{1-20} 烯基、二價 C_{1-20} 鹵代烷基、及共價鍵結；

其中：

R^c 在每次出現時獨立地為H、 C_{1-6} 烷基、或 $-\text{Y}-\text{C}_{6-14}$ 芳基；

Ar^1 在每次出現時獨立地為單價或二價 C_{6-14} 芳基或5-14員雜芳基，各自視情況經1-5個獨立地選自下列之取代基取代：鹵素、 $-\text{CN}$ 、酮基、 $=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 C_{1-6} 烷基、 C_{1-6} 烷氧基、及 C_{1-6} 鹵代烷基；且

Cy^1 在每次出現時獨立地為單價或二價 C_{3-14} 環烷基或3-14-員雜環烷基，各自視情況經1-5個獨立地選自下列之取代基取代：鹵素、 $-CN$ 、酮基、 $=C(CN)_2$ 、 C_{1-6} 烷基、 C_{1-6} 烷氧基、及 C_{1-6} 鹵代烷基；

R^2 在每次出現時獨立地選自 C_{1-40} 烷基、 C_{2-40} 烯基、 C_{1-40} 鹵代烷基、 C_{1-40} 烷氧基、 $-L'-Ar^2$ 、 $-L'-Ar^2-Ar^2$ 、 $-L'-Ar^2-R^3$ 、 $-L'-Ar^2-Ar^2-R^3$ 、 $-L'-Cy^2$ 、 $-L'-Cy^2-Cy^2$ 、 $-L'-Cy^2-Cy^2$ 、 $-L'-Cy^2-R^3$ ；

其中：

L' 在每次出現時獨立地選自 $-Y-O-Y-$ 、 $-Y-[S(O)_m]-Y-$ 、 $-Y-C(O)-Y-$ 、 $-Y-[NR^cC(O)]-Y-$ 、 $-Y-[C(O)NR^c]-$ 、 $-Y-NR^c-$ 、 $-Y-[SiR^c_2]-Y-$ 、二價 C_{1-20} 烷基、二價 C_{1-20} 烯基、二價 C_{1-20} 鹵代烷基、及共價鍵結；

Ar^2 在每次出現時獨立地為單價或二價 C_{6-14} 芳基或5-14員雜芳基，各自視情況經1-5個獨立地選自下列之取代基取代：鹵素、酮基、 $-CN$ 、 $=C(CN)_2$ 、 C_{1-6} 烷基、 C_{1-6} 烷氧基、及 C_{1-6} 鹵代烷基；

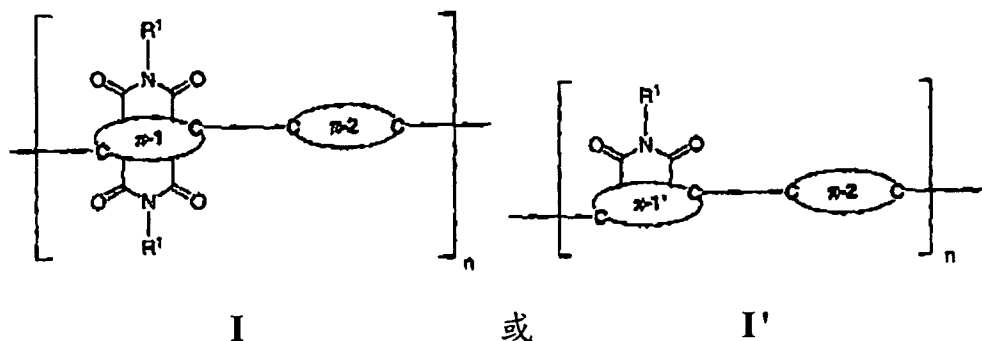
Cy^2 在每次出現時獨立地為單價或二價 C_{3-14} 環烷基或3-14員雜環烷基，各自視情況經1-5個獨立地選自下列之取代基取代：鹵素、酮基、 $-CN$ 、 $=C(CN)_2$ 、 C_{1-6} 烷基、 C_{1-6} 烷氧基、及 C_{1-6} 鹵代烷基；

R^3 在每次出現時係 C_{1-40} 烷基、 C_{2-40} 烯基、 C_{1-40} 鹵代烷基、或 C_{1-40} 烷氧基；且

Y 及 m 係如本文所界定。

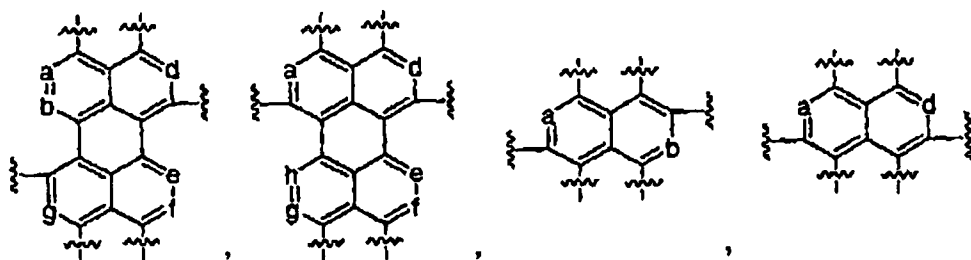
因此，本發明提供 A-B 共聚物，其中重複單元 A 或 M_1 包括 π -1 核心或 π -1' 核心且重複單元 B 或 M_2 包括 π -2 核心。重複單元 A 之 π -1 核心或 π -1' 核心及重複單元 B 之 π -2 核心通常藉由碳原子彼此鍵結。

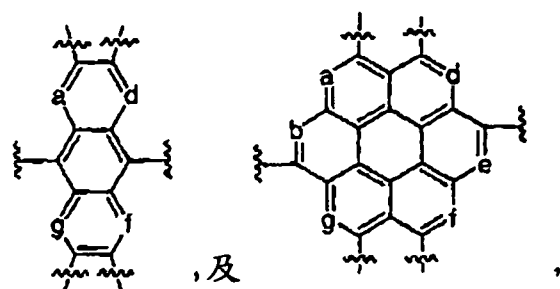
因此，本發明聚合物之某些實施例可具有式 I 或式 I'：



其中 π -1、 π -1'、 π -2、 R^1 及 n 係如本文所界定。

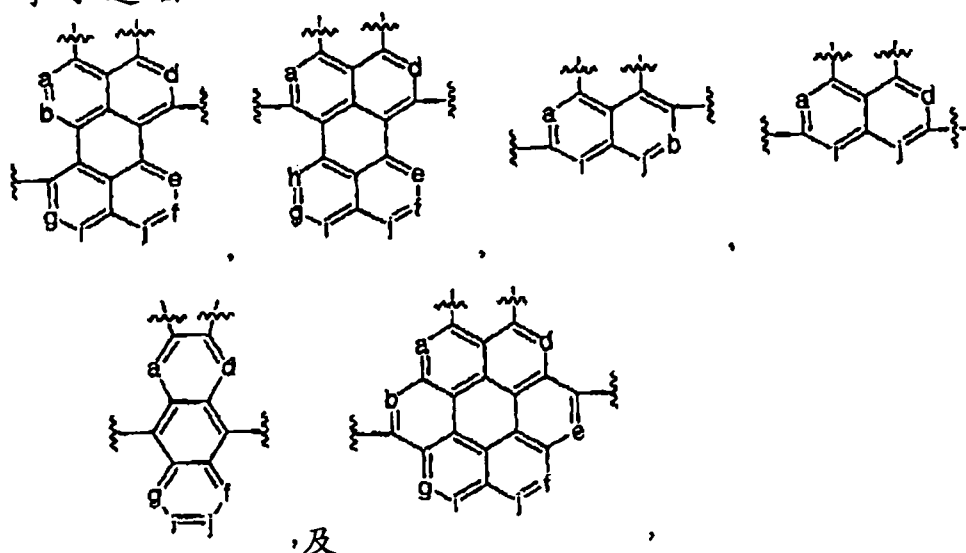
在各實施例中， π -1 可為芳香族烴(例如，苯、萘、蒽、并四苯、并五苯、芘、芘、蒽)，其係四價並可與兩個二羧酸醯亞胺基團形成共價鍵結且其可視情況經 1-4 個 R^a 基團取代，其中 R^a 係如本文所定義。在某些實施例中，芳香族烴之一個或多個(例如，1-4 個)碳環原子可經諸如等 Si、N、或 P 等雜原子代替(即，雜芳基)。在某些實施例中， π -1 可選自：





其中 a、b、d、e、f、g、及 h 獨立地為 CH、CR^a、SiH、SiR^a、N、或 P，且 R^a 係如本文所定義。

在各個實施例中， π -1' 可為芳香族烴(例如，苯、萘、蒽、并四苯、并五苯、芘、芘、蒽)，其係二價並可與一個二羧酸鹽亞胺基團形成共價鍵結，且可視情況經 1-4 個 R^a 基團取代，其中 R^a 係如本文所定義。在某些實施例中，芳香族烴之一個或多個(例如，1-4)碳環原子可經諸如等 Si、N、或 P 等雜原子代替(即，雜芳基)。在某些實施例中，式 I' 化合物之各 π -1' 可為不同。舉例而言， π -1' 在每次出現時可選自：

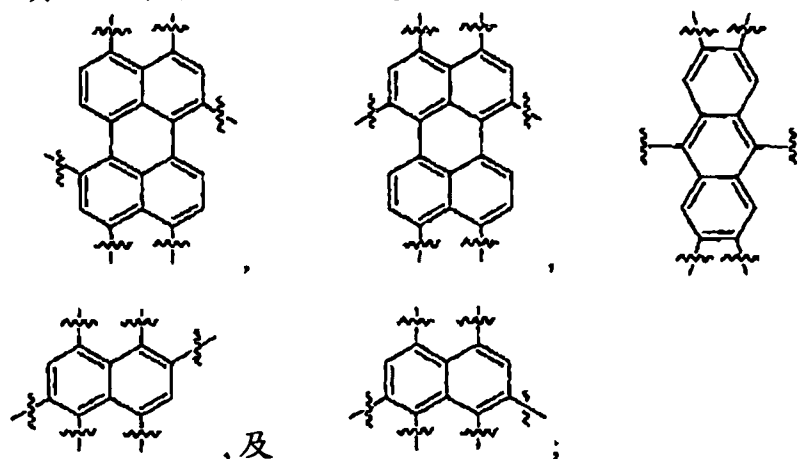


其中 a、b、d、e、f、g、h、i、及 j 獨立地為 CH、CR^a、SiH、SiR^a、N、或 P，且 R^a 係如本文所定義。

為了改進聚合物之物理及/或電化學性質， π -1、 π -1' 及 π -

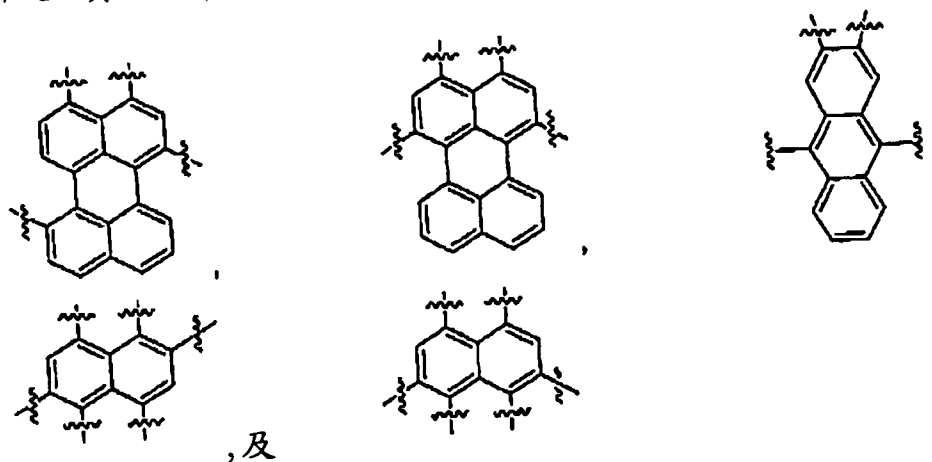
2核心上之一個或多個吸電子基團可經取代。因此，在某些實施例中，a、b、d、e、f、g、h、i、及j可獨立地為CH或CR^a。

在特殊實施例中， $\pi-1$ 可選自：



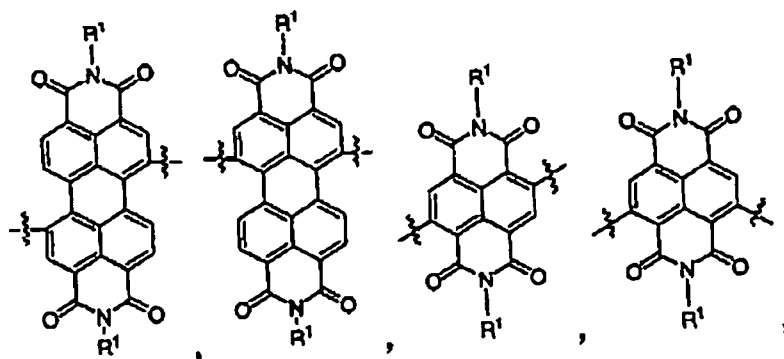
其中此等基團各自可視情況經1-4個R^a取代且R^a係如本文所定義。舉例而言， $\pi-1$ 可為可視情況按本文所述經取代之蒽(例如，芘或蔡)核心。

在某些實施例中， $\pi-1'$ 在每次出現時可選自：

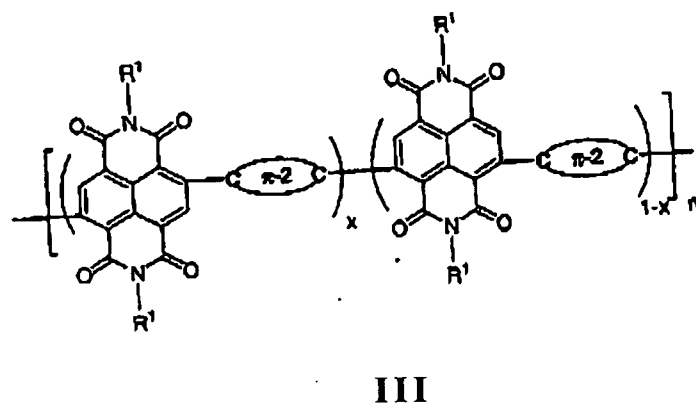
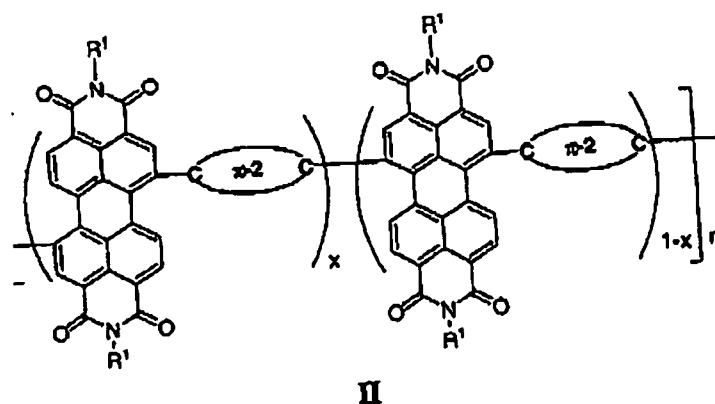


其中此等基團各自可視情況經1-4個R^a取代，且R^a係如本文所界定。舉例而言， $\pi-1'$ 可為可視情況按本文所述經取代之蒽(例如，芘或蔡)核心。

在各個實施例中，M₁可選自：



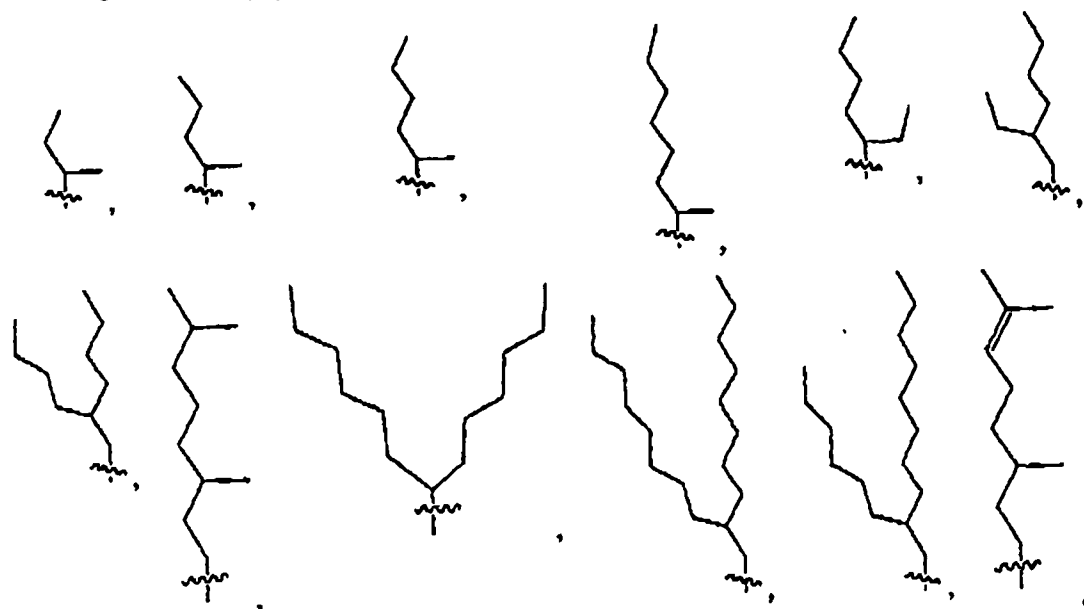
其中 R^1 係如本文所界定。因此，本發明之聚合物可具有式 II 或式 III：



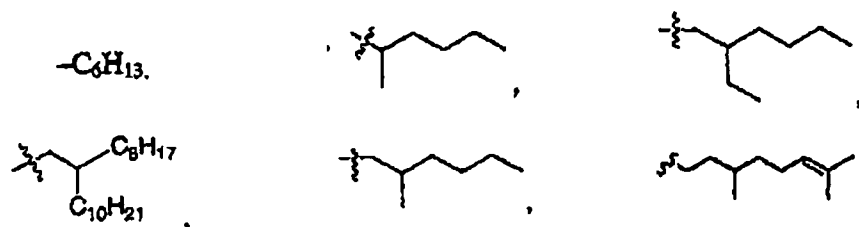
其中 x 係實數且 $0 < x \leq 1$ ；且 $\pi-2$ 、 R^1 及 n 係如本文所界定。

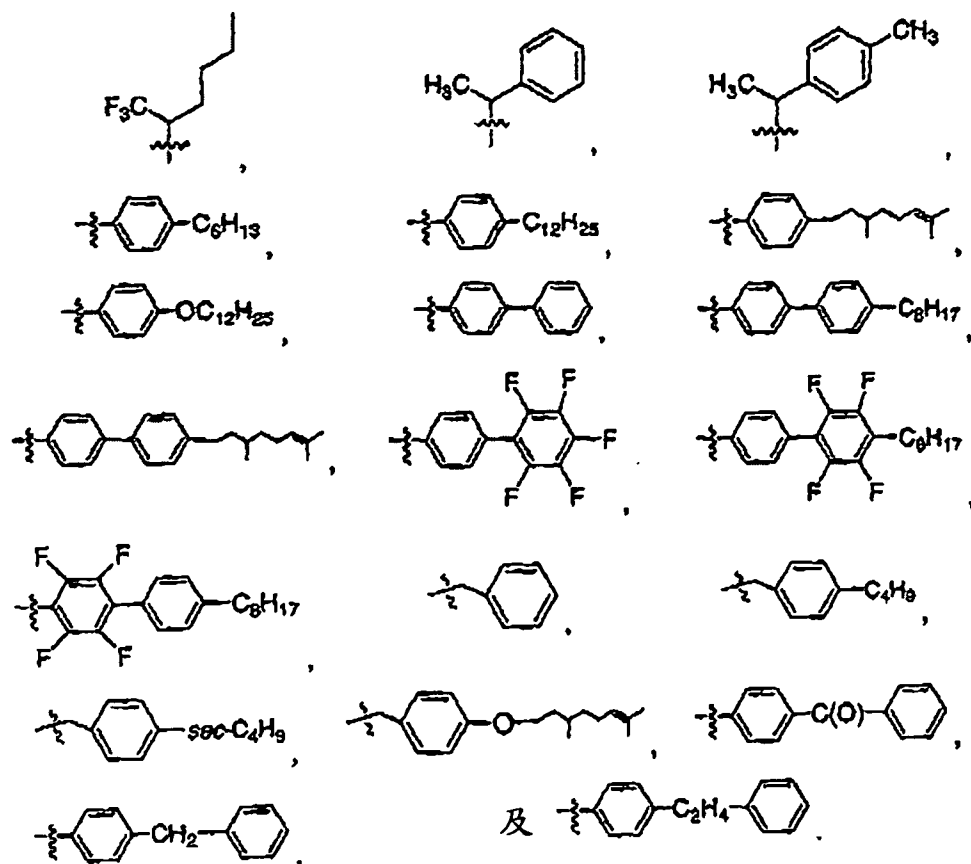
在某些實施例中，一個或兩個醯亞胺氮原子上之烷基鏈（及諸如鹵代烷基、芳基烷基、雜芳基烷基等等之相似基團）之取代可改善該聚合物在有機溶劑中之溶解性。因此，在某些實施例中， R^1 可為直線型或具支鏈 C_{3-40} 烷基，其實例包括正己基、1-甲基丙基、1-甲基丁基、1-甲基戊基、1-甲基己基、1-乙基丙基、1-乙基丁基、1-3,二甲基

丁基及2-辛基十二烷基。在某些實施例中， R^1 可為直線型或具支鏈 C_{3-40} 烯基。在特殊實施例中， R^1 可為具支鏈 C_{3-20} 烷基或具支鏈 C_{3-20} 烯基。舉例而言， R^1 在每次出現時可獨立地選自下列基團：

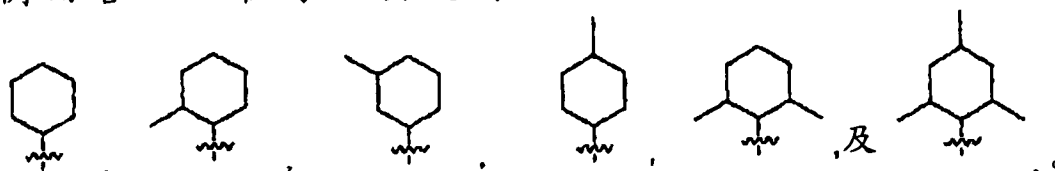


在某些實施例中， R^1 在每次出現時可為直線型或具支鏈 C_{6-40} 烷基或烯基、視情況經直線型或具支鏈 C_{6-40} 烷基或烯基取代之芳基烷基、經直線型或具支鏈 C_{6-40} 烷基或烯基取代之芳基(例如，苯基)、或視情況經直線型或具支鏈 C_{6-40} 烷基或烯基取代之聯芳基(例如，聯苯基)，其中此等基團各自可視情況經1-5個鹵代基(例如，F)取代。在某些實施例中， R^1 可為聯芳基，其中該兩個芳基可藉由連接基團(L')共價連接。舉例而言，該連接基團可為二價 C_{1-6} 烷基或羰基。在特殊實施例中， R^1 在每次出現時可獨立地選自：





在某些實施例中， R^1 可為視情況經取代之 C_{6-14} 環烷基。
舉例而言， R^1 在每次出現時可獨立地選自：



在某些實施例中， M_2 可具有下式：



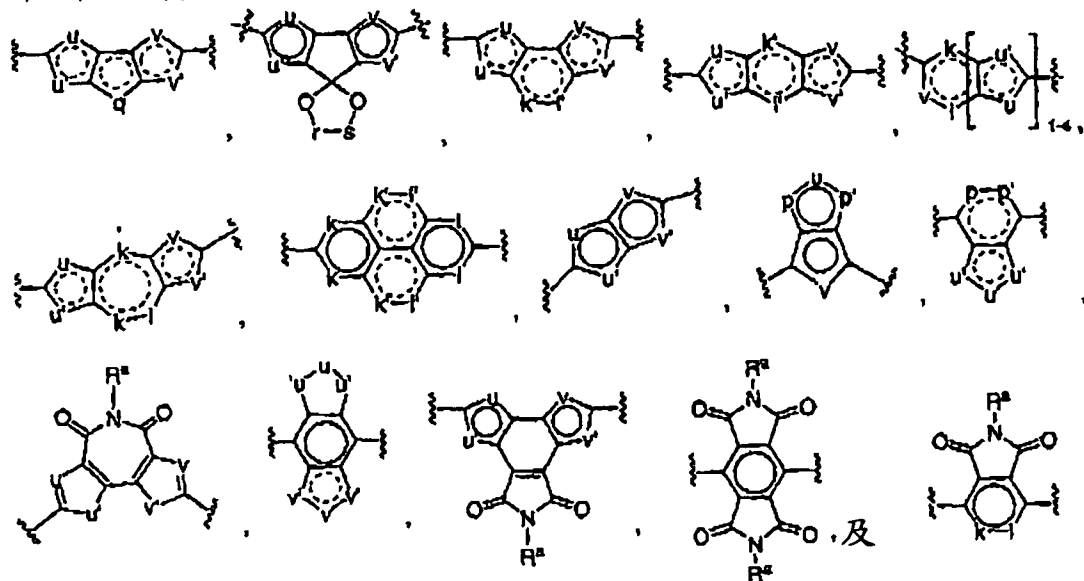
其中 $\pi-2$ 係如本文所定義。在某些實施例中， $\pi-2$ 可具有高度共軛之平面環狀核心。適宜環狀核心之實例包括萘、蒽、并四苯、并五苯、芘、芘、蒽、芘、引達省(indacene)、茚并芘、及四鄰亞苯(tetraphenylene)、以及其類似物，其中一個或多個碳原子可經諸如O、S、Si、Se、N、或P等雜原子代替。

在某些實施例中， π -2可為具有兩個或更多個(例如，2、3、或4個) 5員、6員及/或7員環之多環狀部分，該等環各自視情況經1-6個 R^a 基團取代，其中 R^a 係如本文所定義。在某些實施例中， π -2可包括一個或多個獨立地選自鹵素基團、羰基、氰基及二氰基亞乙烯基之吸電子基團。

在各個實施例中， π -2可具有大於(即，更具正性)約-2.6 V之還原電位。在某些實施例中， π -2可具有大於或等於約-2.2 V之還原電位。在特殊實施例中， π -2可具有大於或等於約-1.2 V之還原電位。在特殊實施例中， π -2可包括至少一個吸電子基團。

在某些實施例中， π -2可為包括藉由螺原子(例如，螺碳原子)與第二單環狀環或多環狀系統共價鍵結之單環狀環(例如，包括可選取代基及/或環雜原子之1,3-二氧戊環基團或其衍生物)的多環狀部分。

在某些實施例中， π -2可選自：



其中：

k、k'、l 及 l' 可獨立地選自 $-\text{CR}^{\text{d}}=$ 、 $=\text{CR}^{\text{d}}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ 及 $-\text{C}(\text{C}(\text{CN})_2)-$ ；

p、p'、q 及 q' 可獨立地選自 $-\text{CR}^{\text{d}}=$ 、 $=\text{CR}^{\text{d}}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{C}(\text{C}(\text{CN})_2)-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{N}=$ 、 $=\text{N}-$ 、 $-\text{N}(\text{R}^{\text{d}})$ 、 $-\text{SiR}^{\text{d}}=$ 、 $=\text{SiR}^{\text{d}}-$ 、及 $-\text{SiR}^{\text{d}}\text{R}^{\text{d}}-$ ；

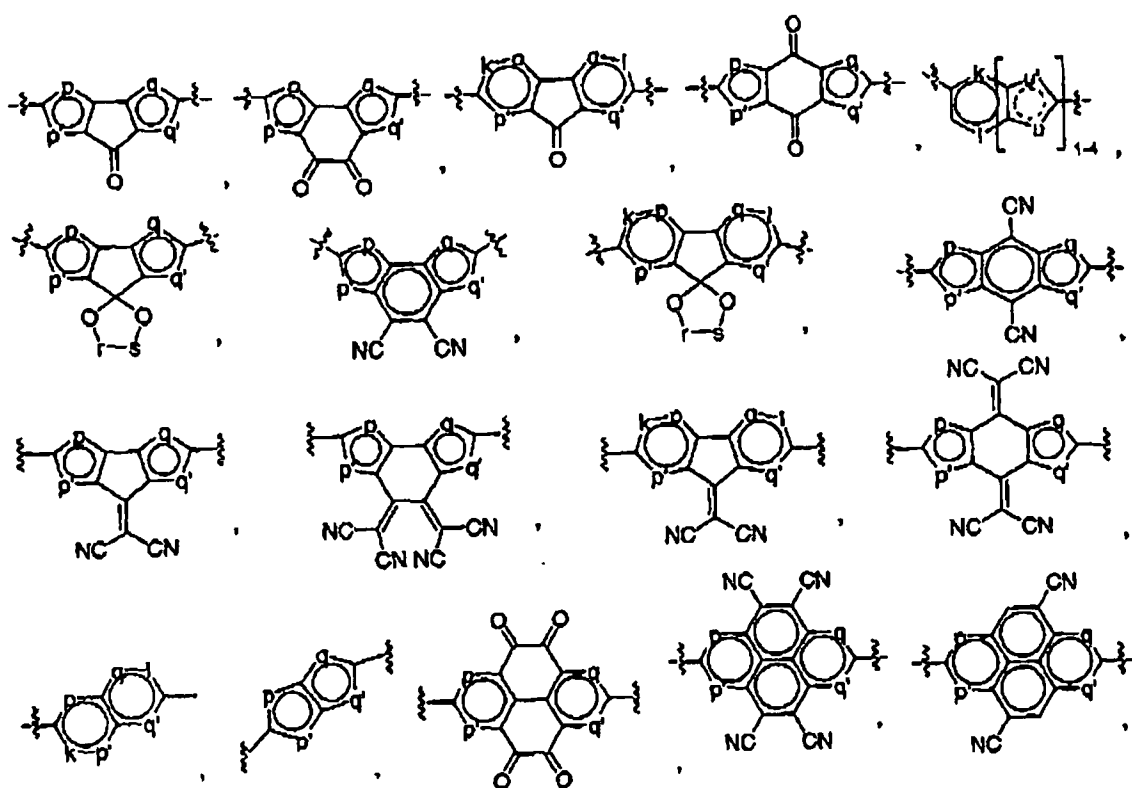
r 及 s 可獨立地為 $-\text{CR}^{\text{d}}\text{R}^{\text{d}}-$ 或 $-\text{C}(\text{C}(\text{CN})_2)-$ ；

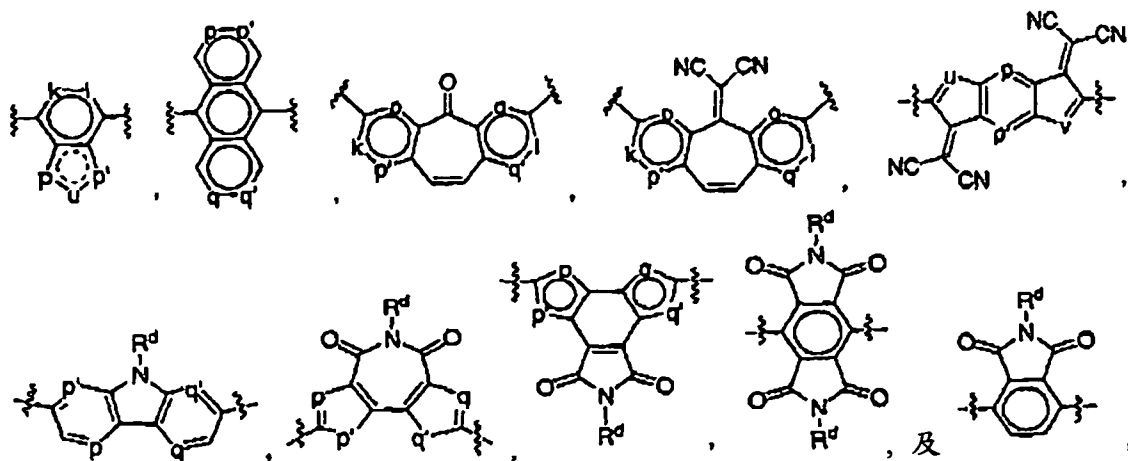
u、u'、v 及 v' 可獨立地選自 $-\text{CR}^{\text{d}}=$ 、 $=\text{CR}^{\text{d}}-$ 、 $-\text{O}(\text{O})-$ 、 $-\text{C}(\text{C}(\text{CN})_2)-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}(\text{O})-$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{N}=$ 、 $=\text{N}-$ 、 $-\text{SiR}^{\text{d}}=$ 、 $=\text{SiR}^{\text{d}}-$ 、 $-\text{SiR}^{\text{d}}\text{R}^{\text{d}}-$ 、 $-\text{CR}^{\text{d}}\text{R}^{\text{d}}-\text{CR}^{\text{d}}\text{R}^{\text{d}}-$ 、及 $-\text{CR}^{\text{d}}=\text{CR}^{\text{d}}-$ ；

R^{d} 在每次出現時可獨立地為 H 或 R^{a} ；且

R^{a} 係如本文所界定。

在特殊實施例中， $\pi-2$ 可選自：

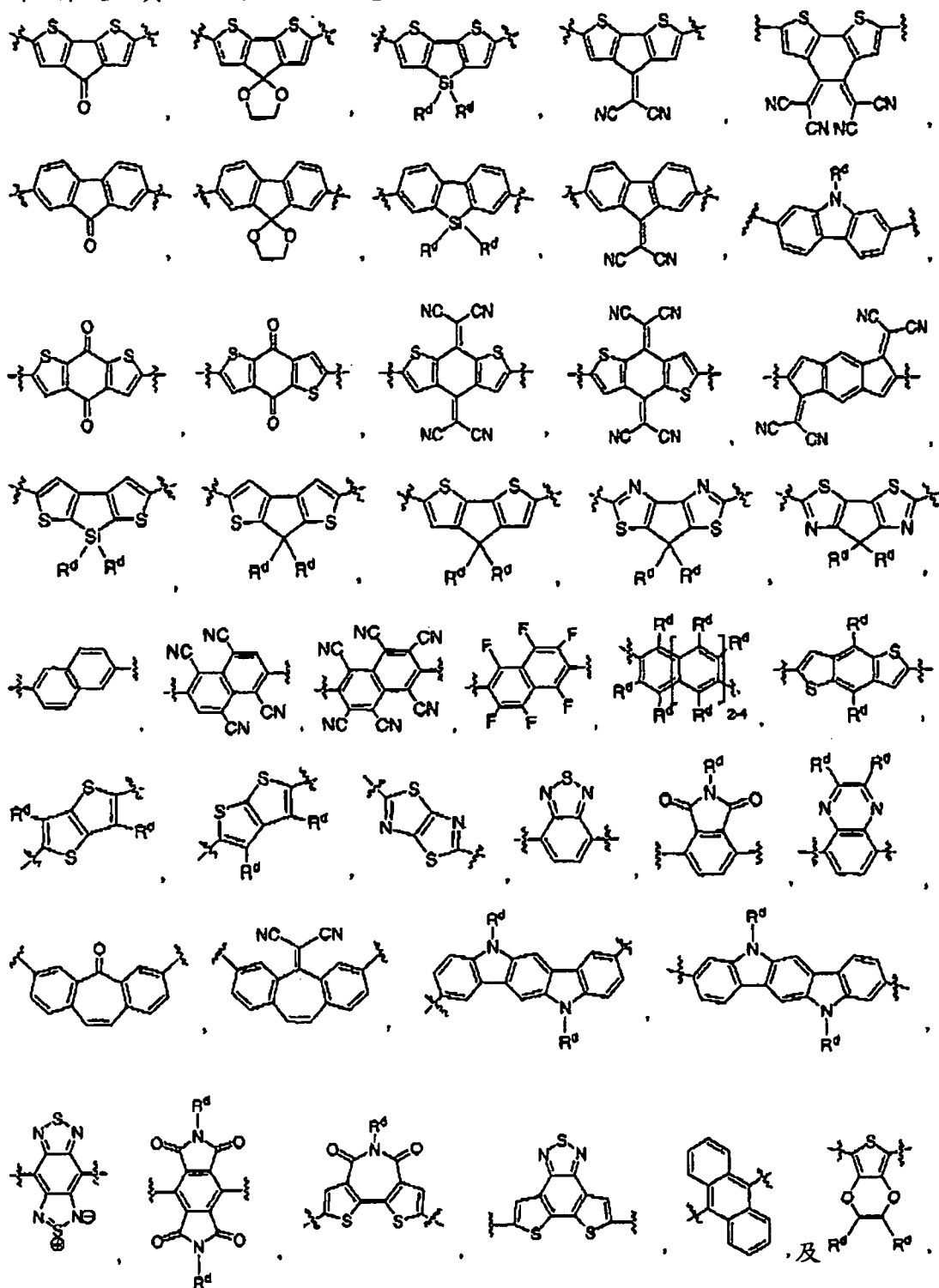




其中 k 、 l 、 p 、 p' 、 q 、 q' 、 r 、 s 及 R^d 係如本文所界定。在某些實施例中， k 及 l 可獨立地選自 $-\text{CR}^d=$ 、 $=\text{CR}^d-$ 、及 $-\text{C}(\text{O})-$ ； p 、 p' 、 q 、及 q' 可獨立地選自 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{N}(\text{R}^d)-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{CR}^d=$ 、及 $=\text{CR}^d-$ ； u 及 v 可獨立地選自 $-\text{CR}^d=$ 、 $=\text{CR}^d-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{C}(\text{C}(\text{CN})_2)-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{CR}^d\text{R}^d-$ 、 CR^dR^d- 、及 $-\text{CR}^d=\text{CR}^d-$ ；其中 R^d 係如本文所界定。舉例而言， R^d 在每次出現時可獨立地選自 H 、鹵素、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{OR}^c$ 、 $-\text{N}(\text{R}^c)_2$ 、 C_{1-20} 烷基、及 C_{1-20} 鹵代烷基，其中 R^c 係如本文所定義。 r 及 s 各自可為 CH_2 。

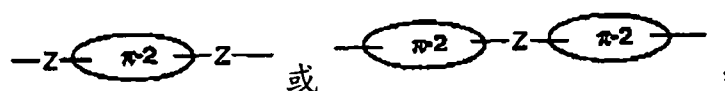
在某些實施例中， M_2 可具有包括一個或多個噻吩基或苯基之多環狀核心 ($\pi-2$)，其中此等基團各自可視情況經 1-6 個 R^a 基團取代且其中 R^a 係如本文所定義。舉例而言，在上文所述各個實施例中， R^a 可為吸電子基團。舉例而言， R^a 可為鹵素、 $-\text{CN}$ 、酮基、 $=\text{C}(\text{R}^b)_2$ 、 C_{1-20} 烷氧基、 C_{1-20} 烷硫基、或 C_{1-20} 鹵代烷基。在某些實施例中， R^a 可為鹵素 (例如， F 、 Cl 、 Br 、或 I)、 $-\text{CN}$ 、 C_{1-6} 烷氧基、 $-\text{OCF}_3$ 、或 $-\text{CF}_3$ 。在特殊實施例中， R^a 可為 $=\text{O}$ ； $-\text{CN}$ 、 $=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 F 、 Cl 、 Br 、或 I 。

在某些實施例中， M_2 可選自：

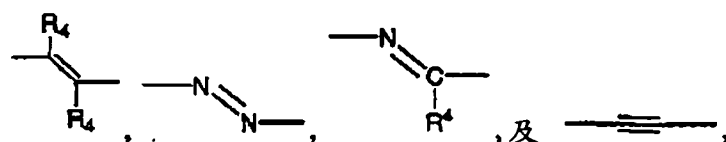


其中 R^d 係如本文所界定。舉例而言， R^d 可選自H、 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 烷氧基及 C_{1-20} 鹵代烷基。

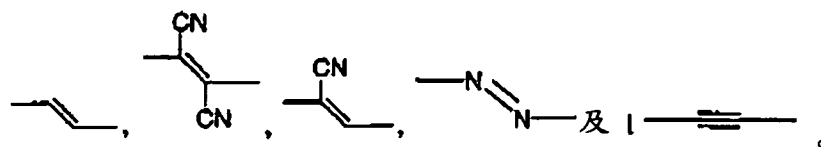
在其他實施例中， M_2 可具有下式：



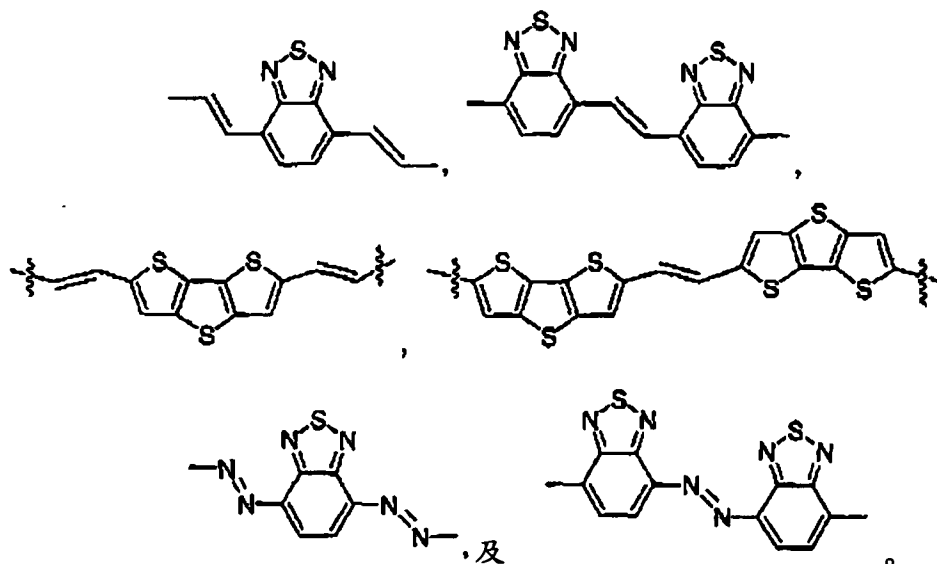
其中 π -2及Z係如本文所界定。舉例而言，在各個實施例中，該連接基團Z自身可為共軛系統(例如，包括兩個或更多個雙鍵或三鍵)或可與其相鄰組份形成共軛系統。舉例而言，在其中Z係線性連接基團之實施例中，Z可為二價乙烯基(即，具有一個雙鍵)、二價乙炔基(即，具有一個三鍵)、可包括兩個或更多個共軛雙鍵或三鍵之 C_{4-40} 烯基或炔基，或可包括諸如Si、N、P及諸如此類等雜原子之某些其他非環狀共軛系統。舉例而言，Z可選自：



其中 R^4 如本文所定義。在某些實施例中，Z可選自：



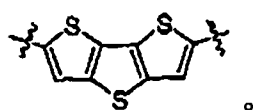
在特殊實施例中， M_2 可選自：



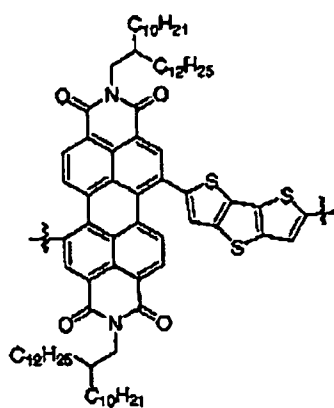
對於上文所述各聚合物而言， n 可為介於2-5,000間之整數。舉例而言， n 可為2-1,000、2-500、2-400、2-300、或2-200。在某些實施例中， n 可為2-100。在某些實施例中，

n可為介於3與1,000間之整數。在某些實施例中，n可為4-1,000、5-1,000、6-1,000、7-1,000、8-1,000、9-1,000、或10-1,000。舉例而言，n可為8-500、8-400、8-300、或8-200。在某些實施例中，n可為8-100。

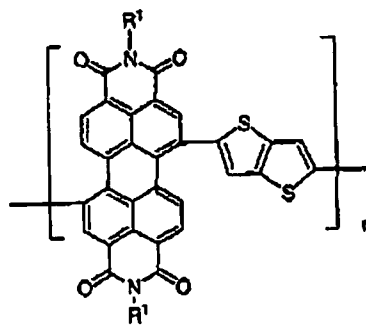
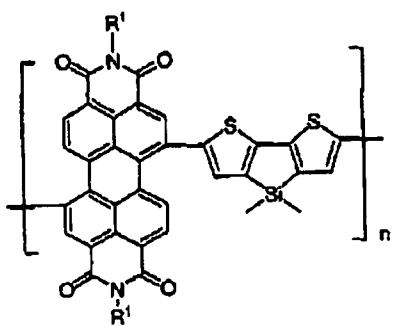
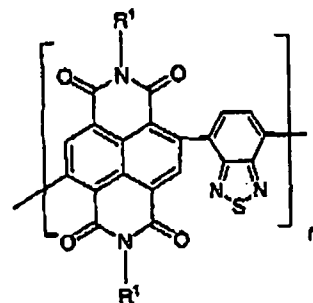
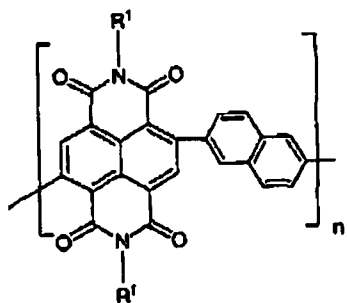
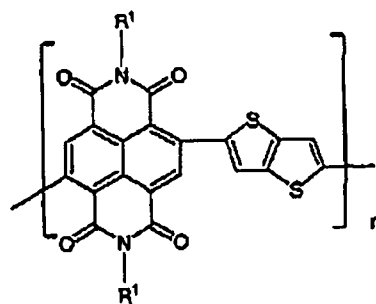
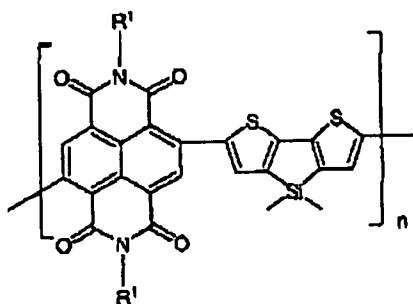
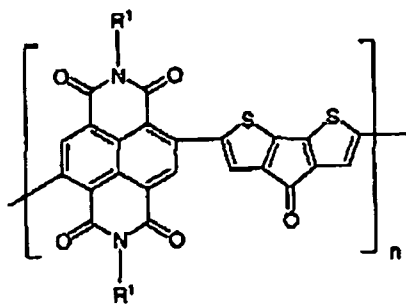
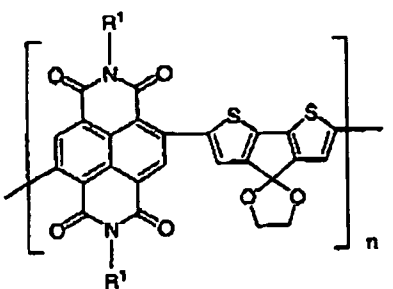
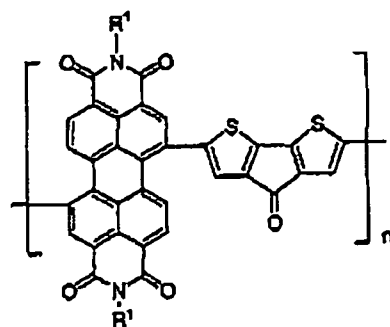
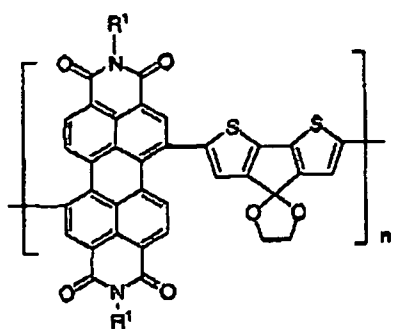
應理解，本發明可能不包括屬於上述式I化合物類屬之某些化合物實施例。在某些實施例中，本發明可能不包括其中 π -2係未經取代多環狀部分之某些式I聚合物。作為另一實例，本發明之某些實施例可能不包括其中 π -2係富電子部分(例如，由於該核心自身之芳香性及/或由於該核心經一個或多個供電子基團取代而具有高電子密度之部分)之式I聚合物。作為又一實例，本發明之某些實施例可能不包括其中M₂具有下式之式I聚合物

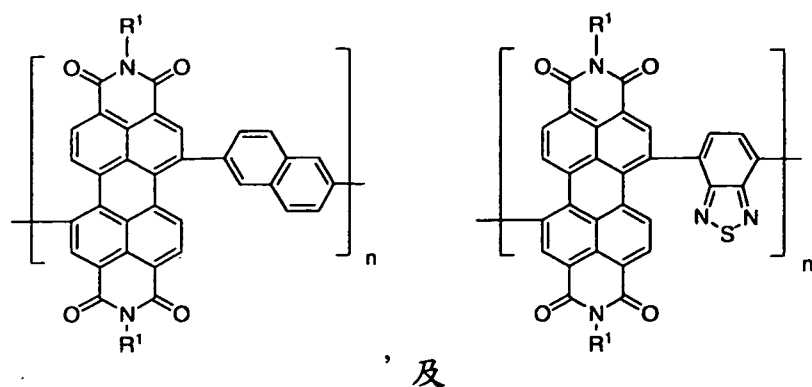


在特殊實施例中，本發明之聚合物不具有下式之重複單元：



本發明之例示性聚合物包括：





其中 R^1 及 n 係如本文所界定。

本發明之聚合物可按照在下文反應圖 1 中所概述程序來製備，自按照類似於彼等於同在申請中之美國臨時專利申請案第 61/026,311 號(標題為 "Perylene Semiconductors and Methods of Preparation and Use thereof," 在 2008 年 2 月 5 日提出申請)中所述者之程序製得化合物、或市售初始材料、在文獻中已知之化合物、或可容易地製備之中間體開始，藉由採用彼等熟習此項技術者已知之標準合成方法及程序來製備。用於製備有機分子之標準合成方法及程序以及官能團轉化及操控可自相關科技文獻或自業內標準教科書容易地獲知。應瞭解：其中給出典型或較佳處理條件(即，反應溫度、時間、反應物之莫耳比、溶劑、壓力等)；除非另有說明，否則亦可使用其他處理條件。最佳反應條件可隨所用特定反應物或溶劑而變，但此等條件可由一名熟習此項技術者藉由常規最優化程序來確定。彼等熟習有機合成技術者應知，所提出合成步驟之屬性及順序可出於最優化本文所述化合物形成之目的而有所變化。

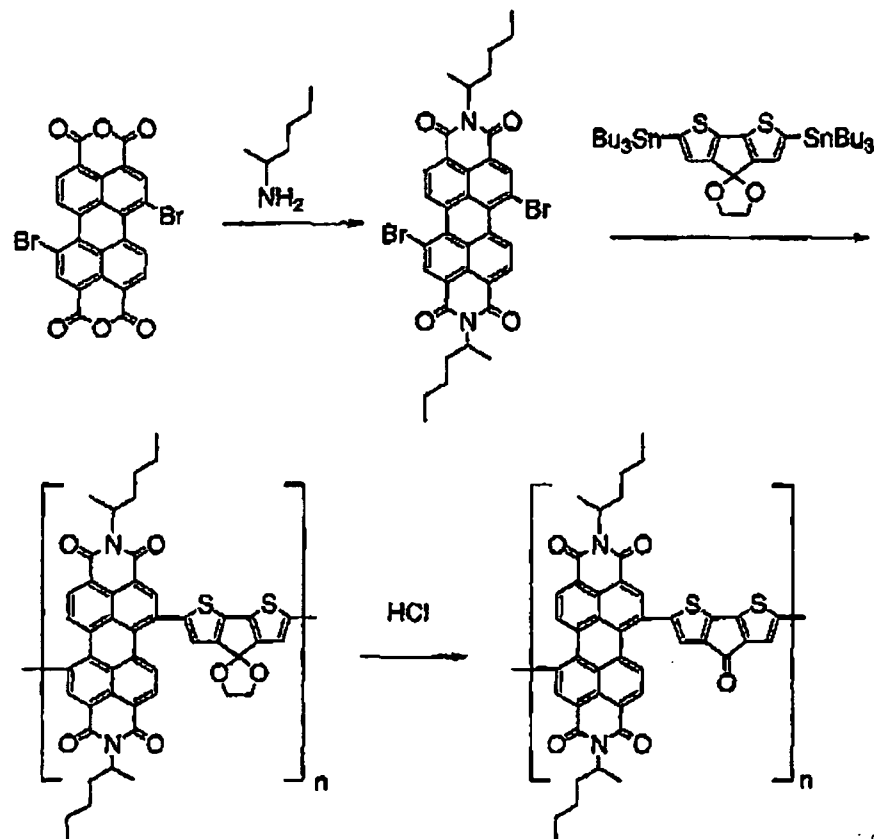
本文所述方法可按照業內已知之任一適宜方法來監測。舉例而言，產物形成可藉由光譜方法(例如，核磁共振譜(NMR，例如， ^1H 或 ^{13}C)、紅外光譜(IR)、分光光度測定法

(例如，UV-可見光)、質譜法(MS))或藉由層析法(例如，高效液相層析(HPLC)、氣相層析(GC)、凝膠滲透層析(GPC)、或薄層層析(TLC))來監測。

本文所述反應或方法可在可由一名熟習有機合成技術之人員容易地選擇的適宜溶劑中實施。適宜溶劑通常為與反應物、中間體及/或產物在實施反應之溫度下(即，可介於溶劑之凝固溫度至該溶劑之沸點溫度之間的溫度)實質上不反應者。一給定反應可在一種溶劑或一種以上溶劑之混合物中實施。視具體反應步驟而定，可選擇用於該具體反應步驟之適宜溶劑。

式I聚合物(例如，P(PDIMP-DTDiox)及P(PDIMP-DTCO))通常可按照下文反應圖1來製備。

反應圖1



如在反應圖1中所示，1,7-二溴芘-3,4:9,10-雙(四羧酸二酐)(PDA-Br₂)可與2-己基胺反應以獲得單體N,N'-雙[1-甲基戊基]-1,7-二溴芘-3,4:9,10-雙(二甲醯亞胺)(PDIMP-Br₂)。其他結構單元，螺[4H-環戊[2,1-b:3,4-b']二噻吩-4,2'-[1,3]二氧戊環]-2,6-雙(三-正丁基甲錫烷基)(DTDiox-Su)可藉由相應前體之甲錫烷基化反應來獲得。PDIMP-Br₂與DTDiox-Sn之Pd-催化的Stille偶合反應可提供二氧戊環保護之聚合物P(PDIMP-DTDiox)。舉例而言，可使用諸如Pd(PPh₃)₄等具有式Pd(0)L₄之鈀觸媒，其中L係適宜配體。聚合物P(PDIMP-DTCO)可藉由用CHCl₃-AcOH-HCl混合物對P(PDIMP-DTDiox)之二氧戊環保護基團實施水解來獲得。所得聚合物之端基，例如，P(PDIMP-DTDiox)及P(PDIMP-DTCO)之Br及/或-SnBu₃可經R^a代替，其中R^a係如本文所界定。

本文所揭示某些實施例可在環境條件中穩定("環境穩定")且在常見溶劑中溶解。如本文所用，當聚合物之載流子遷移率或還原電位在該聚合物暴露於環境條件(例如，空氣、環境溫度、及濕度)一段時間後可保持在約其初始量測值，則該聚合物在電學上可視為"環境穩定"或"在環境條件下穩定"。舉例而言，倘若本發明之聚合物在暴露於環境條件(包括空氣、濕度及溫度)達3天、5天或10天時間後該化合物之載流子遷移率或氧化還原電位自其初始數值變化不超過20%或不超過10%，則該聚合物可闡述為環境穩定。另外，倘若一聚合物在暴露於環境條件(包括空

氣、濕度及溫度)達3天、5天或10天時間後相應膜之光吸收自其初始數值變化不超過20%(較佳地，變化不超過10%)，則該聚合物可視為環境穩定。

不希望受限於任一具體理論，據信，倘若需要n-通道傳輸，則藉由 M_1 與強電子空乏之 M_2 重複單元共聚合而達成之強電子空乏電子結構以及本發明聚合物之立體規則性高度 π -共軛聚合主鏈可使本發明聚合物在不需額外 π -核心官能團化(即，芳香族鹽亞胺部分之核心取代)及強吸電子官能團的情況下成為環境穩定的n-通道半導體材料。倘若需要較大光吸收(消光係數)，則本發明聚合物可用高度 π -共軛之聚合主鏈並藉由使 M_1 單元與供電子 M_2 共單體共聚合以促成推挽結構來提供。倘若需要雙極性聚合物，例如，在發光電晶體應用中，則本發明聚合物可具有包含 M_1 與電子-中性或供電子(富電子) M_2 單元之共聚物的高度 π -共軛聚合主鏈。

基於本發明聚合物之OTFT在環境條件中可具有長期可操作性及持久高效能。舉例而言，基於本發明聚合物之某些實施例之OTFT可在高濕度環境中維持令人感到滿意的裝置效能。本發明聚合物之某些實施例亦可在寬範圍之退火溫度下呈現極佳熱穩定性。光電伏打裝置可在長時期內維持令人感到滿意的功率轉換效率。

本發明之聚合物在一種或多種常見溶劑中可具有良好溶解性。如本文所用，當至少0.1 mg該化合物可溶於1 mL溶劑中時，則該化合物可視為可溶於該溶劑中。常見有機溶

劑之實例包括石油醚；乙腈；芳香族烴類，例如，苯、甲苯、二甲苯、及三甲苯；酮類，例如，丙酮及甲基乙基酮；醚類，例如，四氫呋喃、二噁烷、雙(2-甲氧基乙基)醚、二乙醚、二異丙醚、及第三-丁基甲基醚；醇類，例如，甲醇、乙醇、丁醇、及異丙醇；脂肪族烴，例如，己烷；酯類，例如，乙酸甲酯、乙酸乙酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、乙酸異丙酯、及乙酸丁酯；鹽胺類，例如，二甲基甲鹽胺及二甲基乙鹽胺；硫氧化物類，例如，二甲基亞砷；鹵化脂肪族及芳香族烴類，例如，二氯甲烷、氯仿、氯乙烯、氯苯、二氯苯、及三氯苯；及含環溶劑類，例如，環戊酮、環己酮、及2-甲基吡咯啉酮。

本發明聚合物可使用溶液處理技術以及諸如蒸氣沈積等其他更昂貴的方法來製成各種製造物件。各種溶液處理技術已用於有機電子裝置。常見溶液處理技術包括(例如)旋轉塗佈、滴注、區域澆注、浸塗、刮塗、或噴塗。溶液處理技術之另一實例係印刷。如本文所用"印刷"包括非接觸製程，例如，噴墨印刷、微噴印刷(microdispensing)及諸如此類；及接觸製程，例如，絲網印刷、凹版印刷、膠版印刷、柔性版印刷、微影蝕刻印刷、移動印刷、微接觸印刷及諸如此類。

本發明之聚合物可用於製備半導體材料(例如，組合物及複合物)，而該等半導體材料又可用於製作各種製造物件、結構及裝置。在某些實施例中，引入一種或多種本發明聚合物之半導體材料可呈現n-型半導體活性、雙極性活

性、光吸收、及/或光發射。

因此，本發明進一步提供製備半導體材料之方法。該等方法可包括製備包括一種或多種溶於或分散於諸如溶劑或溶劑混合物等液體介質中之本文所揭示聚合物的組合物，在基材上沈積該組合物以提供半導體材料前體，並處理(例如，加熱)該半導體前體以提供包括本文所揭示聚合物之半導體材料(例如，薄膜半導體)。在各個實施例中，該液體介質可為有機溶劑、諸如水等無機溶劑、或其組合。在某些實施例中，該組合物可進一步包括一種或多種獨立地選自下列之添加劑：黏度調變劑、清潔劑、分散劑、黏合劑、促容劑、固化劑、起始劑、潤濕劑、消泡劑、濕潤劑、pH調節劑、殺生物劑、及抑菌劑。舉例而言，表面活性劑及/或聚合物(例如，聚苯乙烯、聚乙烯、聚- α -甲基苯乙烯、聚異丁烯、聚丙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、及諸如此類)可作為分散劑、黏合劑、促容劑及/或消泡劑引入。在某些實施例中，該沈積步驟可藉由印刷來實施，包括噴墨印刷及各種接觸印刷技術(例如，絲網印刷、凹版印刷、膠版印刷、移動印刷、微影蝕刻印刷、柔性版印刷、及微接觸印刷)。在其他實施例中，沈積步驟可藉由旋轉塗佈、滴注、區域澆注、浸塗、刮塗、或噴塗來實施。

可使用本文所揭示聚合物之各種製造物件(包括電子裝置；光學裝置；及光電子裝置，例如，薄膜半導體、場效應電晶體(例如，薄膜電晶體)、光電伏打、光檢測器；有機發光裝置，例如，有機發光二極體(OLED)及有機發光

電晶體(OLET)、互補金屬氧化物半導體(CMOS)、互補倒相器、二極體、電容器、傳感器、D型正反器、整流器、及環形振盪器)以及製備該等之方法均屬於本發明之範圍。本發明聚合物在製造及/或使用此等裝置方面可提供處理及作業優勢。

舉例而言，諸如本文所述各種裝置等製造物件可包括具有本發明半導體材料及基材組份及/或介電質組份之複合物。基材組份可選自經摻雜矽、氧化銦錫(ITO)、塗佈有ITO之玻璃、塗佈有ITO之聚醯亞胺或其他塑膠、單獨的或塗佈於聚合物或其他基材上之鋁或其他金屬、經摻雜聚噻吩、及諸如此類。介電質組份可自下列物質來製備：諸如各種氧化物(例如， SiO_2 、 Al_2O_3 、 HfO_2)等無機介電質材料、諸如各種聚合物材料(例如，聚碳酸酯、聚酯、聚苯乙烯、聚鹵乙烯、聚丙烯酸酯)等有機介電質材料、及自組裝超晶格/自組裝納米介電質(SAS/SAND)材料(例如，闡述於Yoon, M-H.等人，*PNAS*, 102 (13): 4678-4682 (2005中)，該文獻之全部揭示內容以引用方式併入本文中)、以及雜合之有機/無機介電質材料(例如，如在美國專利申請案第11/642,504號中所述，該案件之全部揭示內容以引用方式併入本文中)。在某些實施例中，介電質組份可包括闡述於美國專利申請案第11/315,076號、第60/816,952號及第60/861,308號中之交聯聚合物摻合物，該等案件各自之全部揭示內容均以引用方式併入本文中。複合物亦可包括一個或多個電觸點。適用於源極、汲極及閘極電極之材料

包括金屬(例如, Au、Al、Ni、Cu)、透明導電氧化物(例如, ITO、IZO、ZITO、GZO、GIO、GITO)、及導電聚合物(例如, 聚(3,4-伸乙基二氧基噻吩)聚(苯乙烯磺酸酯)(PEDOT:PSS)、聚苯胺(PANI)、聚吡咯(PPy))。一種或多種本文所述複合物可嵌入各種有機電子、光學及光電子裝置中, 例如, 有機薄膜電晶體(OTFT)(尤其是有機場效應電晶體(OFET))以及傳感器、電容器、單極電路、補償電路(例如, 反相電路)、及諸如此類。

因此, 本發明之一個態樣係關於製造可引入本發明半導體材料之有機場效應電晶體的方法。本發明之半導體材料可用於製作各種有機場效應電晶體, 包括頂部閘極頂部觸點電容器結構、頂部閘極底部觸點電容器結構、底部閘極頂部觸點電容器結構、及底部閘極底部觸點電容器結構。圖5闡明四種常見OFET結構:(左上方)底部閘極頂部觸點結構、(右上方)底部閘極底部觸點結構、(左下方)頂部閘極底部觸點結構、及(右下方)頂部閘極頂部觸點結構。如在圖5中所示, OFET可包括介電質層(例如, 示為8、8'、8''、及8''')、半導體層(例如, 示為6、6'、6''、及6''')、閘極觸點(例如, 示為10、10'、10''、及10''')、基板(例如, 示為12、12'、12''、及12''')、以及源極及汲極觸點(例如, 示為2、2'、2''、2'''、4、4'、4''、及4''')。

在某些實施例中, 可用本發明聚合物在經摻雜之矽基板上製作OTFT裝置, 在頂部觸點幾何結構中使用SiO₂作為介電質。在特殊實施例中, 可在室溫下或在高溫下沈積可

引入至少一種本發明聚合物之主動半導體層。在其他實施例中，可藉由如本文所述旋轉塗佈或印刷來塗施該可引入至少一種本發明聚合物之主動半導體層。對於頂部觸點裝置而言，可在該等膜上使用陰罩對金屬觸點實施圖案化。

在某些實施例中，可用本發明聚合物在塑性箔上製作OTFT裝置，在頂部閘極底部觸點幾何結構中使用聚合物作為介電質。在特殊實施例中，可在室溫下或在高溫下沈積可引入至少一種本發明聚合物之主動半導體層。在其他實施例中，可藉由如本文所述旋轉塗佈或印刷來塗施該可引入至少一種本發明聚合物之主動半導體層。閘極及源極/汲極觸點可由Au、其他金屬、或導電聚合物製成且可藉由蒸氣沈積及/或印刷實施沈積。

其中可使用本發明之聚合物之其他製造物件係光電伏打或太陽能電池。本發明之聚合物可呈現廣泛光吸收及/或調節之氧化還原性質及體載流子遷移率，使其適用於此等應用。因此，視在光電伏打設計中之 M_2 單元的性質而定，本文所述聚合物可用作受體(n-型)半導體或供體(p-型)半導體，其分別包括可形成p-n結之毗鄰p-型或n-型半導體材料。該等聚合物可呈薄膜半導體形式，其可沈積在基板上以形成複合物。在此等裝置中採用本發明之聚合物屬於熟習此項技術者之知識範圍。

因此，本發明之另一態樣係關於製造可引入一種或多種本發明半導體材料之有機發光電晶體、有機發光二極體(OLED)、或有機光電伏打裝置的方法。圖9闡明可引入一

種或多種本發明聚合物作為供體及/或受體材料之本體異質結合有機光電伏打裝置(亦稱作太陽能電池)的代表性結構。如圖中所示，代表性太陽能電池通常包括基板20(例如，玻璃)、陽極22(例如，ITO)、陰極26(例如，鋁或鈣)、及在該陽極與該陰極間之主動層24，該主動層可引入一種或多種本發明聚合物作為電子供體(p-通道)及/或電子受體(n-通道)材料。圖10闡明可引入一種或多種本發明聚合物作為電子傳輸及/或放射及/或電洞傳輸材料之OLED的代表性結構。如在圖中所示，OLED通常包括基板30(未示出)、透明陽極32(例如，ITO)、陰極40(例如，金屬)、及一個或多個有機層，該等層可引入一種或多種本發明聚合物作為電洞-傳輸(n-通道)(如在圖中所示層34)及/或放射(如在圖中所示層36)及/或電子傳輸(p-通道)材料(如在圖中所示層38)。

提供下列實例以進一步闡明本發明及方便理解本發明且並非欲以任何方式限制本發明。

所有試劑均自商業來源購得且除非另外注明，否則該等試劑未經進一步純化即可使用。自Na/二苯甲酮蒸餾無水四氫呋喃(THF)。使用習用Schlenk，否則在N₂中實施反應。實例1-8闡述某些本發明化合物及相關中間體之製備。在某些情況下，藉由¹H NMR、¹³C NMR、元素分析、及/或電子電離/電噴霧電離(EI/ESI)質譜來提供特徵分析數據。使用Varian Unity Plus 500光譜計(¹H, 500 MHz; ¹³C, 125 MHz)記錄NMR譜。使用Thermo Finnegan型LCQ

Advantage質譜計實施電噴霧質譜。

實例 1：螺[4H-環戊[2,1-b:3,4-b']二噻吩-4,2'-[1,3]二氧戊環]-2,6-雙(三-正丁基甲錫烷基)之合成

在氮中，將螺[4H-環戊[2,1-b:3,4-b']二噻吩-4,2'-[1,3]二氧戊環] (Brzezinski, J. Z.等人；*Synthesis*, 8: 1053 (2002)) (1.71 g, 7.35 mmol)溶於乾燥 THF (20 mL)中並冷卻至 -78°C。逐滴添加2當量 *n*-Buli (5.92 mL, 14.85 mmol)並將該反應混合物攪拌30分鐘。隨後將該溶液升溫至室溫並再攪拌1.5小時(h)。將所得褐色濃稠懸浮液再冷卻至 -78°C 並添加三-正丁基氯化錫(4.78 g, 14.7 mmol)。隨後將該溶液在室溫下攪拌4 h。用100 mL H₂O中止該反應並用己烷萃取。有機層用H₂O (6 x 50 mL)洗滌並經MgSO₄乾燥。在過濾後，蒸發溶劑，留下褐色油狀物(5.7 g)，對該油狀物實施矽膠層析，使用己烷作為洗脫劑(並用Et₃N洗滌)以獲得純淨產物，產率為~70%。¹H NMR (CDCl₃): δ 6.96 (s, 2H), 4.33 (s, 4H), 1.57 (m, 12H), 1.33 (m, 12H), 1.10 (m, 12H), 0.91 (t, 18H, *J*= 6.8 Hz); HRMS (ACPI, CH₂Cl₂) *m/z*: ((M+H)⁺)計算得C₃₅H₆₀S₂O₂Sn₂: 814.4；實驗值：815.2。

實例 2：N,N'-雙[1-甲基戊基]-1,7-二溴芘-3,4:9,10-雙(二甲鹽亞胺) (PDIMP-Br₂)之合成

將1,7-二溴芘-3,4:9,10-二酸酐(550 mg, 1.0 mmol)及2-胺基己烷(0.32 mL, 2.40 mmol)存於三乙二醇二甲基醚(5 mL)中之混合物密封於處於氮氛圍之試管中並在165°C下攪拌1 h。在冷卻後，藉由真空蒸餾去除溶劑，留下680 mg深紅

色固體。對此固體實施矽膠層析，使用 CHCl_3 作為洗脫劑以獲得紅色粉末狀純淨產物 (400 mg, 0.56 mmol, 產率 55.8%)。 ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): δ 9.50 (d, 2H, $J = 8.0$ Hz), 8.92 (s, 2H), 8.70 (d, 2H, $J = 8.0$ Hz), 5.31-5.26 (m, 2H), 2.27-2.22 (m, 2H), 1.95-1.89 (m, 2H), 1.60 (d, 6H, $J = 7.0$ Hz), 1.40-1.30 (m, 6H), 1.28-1.20 (m, 2H), 0.88 (t, 6H, $J = 7.0$ Hz); 元素分析 (EA); 計算得 C, 60.35; H, 4.50; N, 3.91; 實驗值: C, 60.22; H, 4.62; N, 3.47。

實例 3: 聚{[N,N'-雙(1-甲基戊基)-3,4,9,10-茱二醯亞胺-1,7-二基]-高-(螺[4H-環戊[2,1-b:3,4-b']二噻吩-4,2'-[1,3]二氧戊環]-2,6-二基)}[P(PDIMP-DTDiox)]之合成

將 PDIMP- Br_2 (實例 2, 0.39 g, 0.54 mmol)、螺[4H-環戊[2,1-b:3,4-b']二噻吩-4,2'-[1,3]二氧戊環]-2,6-雙(三-正丁基甲錫烷基) (實例 1, 0.42 g, 0.54 mmol) 及 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (29 mg, 0.025 mmol) 存於乾燥甲苯 (20 mL) 中之混合物在 90°C 下攪拌 2 天。將該深色溶液冷卻至室溫並倒入 MeOH (60 mL) 中。形成深色沈澱並藉由過濾收集之 (~400 mg)。將固體溶於 CHCl_3 (25 mL) 中並與 KF (5 g) 存於水 (10 mL) 中之溶液一起攪拌 2 h。在經由 Celite[®] 過濾該混合物後，收集有機相，用 H_2O (2 x 10 mL) 洗滌並乾燥之。將在蒸發溶劑 (360 mg) 後所獲得粗製聚合物溶於 CHCl_3 (10 mL) 中。過濾該溶液並用 MeOH (3 x 25 mL) 使之沈澱以提供 340 mg 深綠色固體狀產物 (產率為 80%)。 ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 8.69 (br, ~12H), 8.44 (br, ~20H), 7.38 (br, ~10H), 5.30 (br,

~10H), 4.38 (br, ~20H), 2.25 (br, ~10H), 1.90 (br, ~10H), 1.60 (br, 30H), 1.32 (br, 30H), 1.27 (br, 10H), 0.89 (br, 30H)。

實例 4：聚{[N,N'-雙(1-甲基戊基)-3,4,9,10-花二噻亞胺-1,7-二基]-高-(4H-環戊[2,1-b:3,4-b']-二噻吩-4-酮-2,6-二基)}[P(PDIMP-DTCO)]之合成

將 P(PDIMP-DTDiox)(實例 3, 170 mg)溶於 2 mL CHCl_3 中。添加 AcOH(5 mL)及 37% HCl(0.2 mL)並將該反應混合物在 80°C 下攪拌 2 h。在冷卻後，添加 MeOH(15 mL)並藉由過濾收集沈澱(160 mg)。將該固體溶於 CHCl_3 (5 mL)中並過濾該溶液且藉由添加 MeOH(3 x 10 mL)沈澱之。使用 Soxhlet 裝置藉由丙酮(2天)、MeOH(1天)及 CHCl_3 萃取所得固體(130 mg)以獲得 110 mg 產物(產率為 68%)。 ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 8.72 (br, ~12H), 8.46 (br, ~20H), 7.53 (br, ~10H), 5.32 (br, ~10H), 2.26 (br, ~10H), 1.90 (br, ~10H), 1.60 (br, 30H), 1.32 (br, 30H), 1.27 (br, 10H), 0.89 (br, 30H)。

當比較 P(PDIMP-DTDiox)與 P(PDTMP-DTCO)在 CDCl_3 中之 ^1H NMR 譜時，可見：在 4.38 ppm 下之伸乙基質子消失，證實該反應定量發生。兩種聚合物可溶於大部分有機溶劑中且相應膜可用其相應溶液容易地處理。兩種聚合物之平均分子量均大於 5000 kD 且高達 50000 kD，如藉由 GPC (聚苯乙烯標樣)及 ^1H NMR 所評定。聚合物端基在合成期間未終止反應且聚合物鏈可能會以 Br(在 M_1 側)及

SnBu₃ (在M₂側)為端基。使用其他試劑、觸媒及/或反應條件可改變分子量以及端基。舉例而言，端基，包括Br及SnBu₃可經H、鹵素(例如，F)、C₁₋₁₀烷基(例如，甲基、乙基、丙基、丁基、及諸如此類)、或C₆₋₁₄芳基(例如，苯基、萘基、或諸如此類)代替。進而言之，合成P(PDIMP-DTDiox)或直接合成P(PDIMP-DTCO)之其他途徑屬於本發明之範圍。熱重量分析(TGA)表明極佳熱穩定性，在氮中開始分解之溫度係~400°C。

實例5. 聚{[N,N'-雙(2-辛基十二烷基)1,4,5,8-萘二鹽亞胺-2,6-二基]-高-2,5-噻吩并[3,2-b]噻吩}[P(NDI2OD-TT)]之製備

在氬氣中，將NDI2OD-Br₂ (145.1 mg, 0.147 mmol)、2,5-雙(三甲基甲錫烷基)-噻吩并[3,2-b]噻吩(68.6 mg, 0.147 mmol)、及Pd(PPh₃)₂Cl₂ (5.0 mg, 0.007 mmol)存於無水甲苯(8 mL)中之混合物在90°C下攪拌3天。添加溴苯(0.3 mL)並將該反應混合物在90°C下再維持12小時。在冷卻至室溫後，添加氟化鉀(1 g)存於水(2 mL)中之溶液。將此混合物在室溫下攪拌並振盪1小時，然後用氯仿(150 mL)稀釋之。所得混合物用水(60 mL x 3)洗滌，經無水Na₂SO₄乾燥且使用旋轉蒸發儀濃縮。使殘留物吸收於氯仿(30 mL)中並使之在甲醇(100 mL)中沈澱。使用氯仿及丙酮重複此程序，產生深藍色固體狀粗製產物。所獲得藍色固體進一步藉由Soxhlet純化，用丙酮萃取72小時。將所分離得固體殘留物重新溶於氯仿(50 mL)並將所得混合物加熱至沸騰。在冷卻至室溫後，此氯仿溶液經由唧筒過濾器(5 μm)過濾

並使濾液在甲醇(50 mL)中沈澱。藉由過濾收集沈澱，用甲醇洗滌並在真空中乾燥，產生深藍色固體狀產物(134 mg，產率為94.4%)。 ^1H NMR ($\text{CDCl}_2\text{CDCl}_2$, 500 MHz): δ : 8.62-9.00 (m, br, 2H), 7.55-7.80 (m, br, 2H), 4.00-4.35 (m, br, 4H), 2.02 (br, 2H), 1.10-1.50 (br, 64H) 0.80-0.95 (br, 12H)。GPC: $M_n = 102.5$ K Da, $M_w = 297.6$ K Da, PDI = 2.9。元素分析(計算得 C, 74.80; H, 9.00; N, 2.91): 實驗值 C, 74.82; H, 8.89; N, 2.93。

實例 6. 聚{[N,N'-雙(2-辛基十二烷基)-1,4,5,8-萘二醯亞胺-2,6-二基]-高-5,5'-(3,3'-二甲基亞甲矽烷基-2,2'-聯噻吩)} [P(NDI2OD-SL)]之製備

在氬氣中，將NDI2OD-Br₂ (126.4 mg, 0.128 mmol)、5,5'-雙(三-正丁基甲錫烷基)-3,3'-二甲基亞甲矽烷基-2,2'-聯噻吩(102.7 mg, 0.128 mmol)及Pd(PPh₃)₂Cl₂ (4.4 mg, 0.006 mmol)存於無水甲苯(8 mL)中之混合物在90°C下攪拌4天。隨後添加溴苯(0.3 mL)並將所得混合物再攪拌12小時。在冷卻至室溫後，將該反應混合物逐滴添加至甲醇(35 mL)中並將所得反應混合物在室溫下攪拌10分鐘。藉由過濾收集沈澱，重新溶於氯仿(3 mL)中並使之在甲醇(35 mL)中沈澱。將此沈澱程序再重複一次，獲得深藍色固體(45.0 mg, 33.5%)。 ^1H NMR ($\text{CDCl}_2\text{CDCl}_2$, 500 MHz): δ 8.60-8.91 (m, br, 2H), 7.00-7.52 (m, br, 2H), 3.40-4.30 (m, br, 4H), 1.95 (br, 2H), 1.05-1.50 (m, br, 64H), 0.50-0.95 (m, br, 18H)。元素分析(計算得 C, 73.51; H, 8.87; N,

2.68)：實驗值 C, 71.18; H, 9.12; N, 2.36。

實例 7. 聚{[N,N'-雙(2-辛基十二烷基)-1,4,5,8-萘二醯亞胺-2,6-二基]-高-4,7-(2,1,3-苯并噻二唑基)}[P(NDI2OD-BT)]之製備

在氬氣中，將 NDI2OD-Br₂ (86.5 mg, 0.088 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 (34.1 mg, 0.088 mmol)、碳酸鉀 (97 mg, 0.702 mmol)、及 Pd(PPh₃)₄ (2.0 mg, 0.002 mmol) 存於無水甲苯 (4 mL) 及無水 DMF (2 mL) 中之混合物在 90°C 下攪拌 68 小時。添加溴苯 (0.3 mL) 並將所得混合物再攪拌 12 小時。在冷卻至室溫後，用氯仿 (150 mL) 稀釋該反應混合物且所得混合物用水 (80 mL×3) 洗滌，經無水 Na₂SO₄ 乾燥並濃縮。使殘留物吸收於氯仿 (10 mL) 中並在甲醇 (50 mL) 中沈澱兩次，產生褐色固體狀產物 (62.0 mg, 73.5%)。¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ 8.46-9.15 (m, 2H), 7.50-8.18 (m, 2H), 3.84-4.28 (m, br, 4H), 1.75-2.10 (m, br, 2H), 1.05-1.50 (br, 64H) 0.70-0.95 (br, 12H)。元素分析 (計算得 C, 75.11; H, 9.03; N, 5.84)：實驗值 C, 71.09; H, 8.47; N, 5.39。

實例 8. 聚{[N,N'-雙(2-辛基十二烷基)-1,4,5,8-萘二醯亞胺-2,6-二基]-高-2,6-萘}[P(NDI2OD-N)]之製備

在氬氣中，將 NDI2OD-Br₂ (76.5 mg, 0.078 mmol)、2,6-雙(三甲基甲錫烷基)萘 (35.2 mg, 0.078 mmol) 及 Pd(PPh₃)₂Cl₂ (2.7 mg, 0.004 mmol) 存於無水甲苯 (7 mL) 中之混合物在 90°C 下攪拌 4 天。隨後添加溴苯 (0.3 mL) 並將該

反應混合物在 90°C 再保持 12 小時。在冷卻至室溫後，添加氯化鉀 (1 g) 存於水 (2 mL) 中之溶液。將此混合物在室溫下攪拌及振盪 1 小時，然後用氯仿 (100 mL) 稀釋之。所得混合物用水 (80 mL × 3) 洗滌、經無水 Na₂SO₄ 乾燥並使用旋轉蒸發儀濃縮。使殘留物吸收於氯仿 (5 mL) 中並在甲醇 (50 mL) 中沈澱。將所得混合物在冰箱中保持過夜。藉由過濾收集沈澱，用甲醇洗滌並在真空中乾燥，產生紅色固體狀產物 (64.1 mg，產率為 86.8%)。¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ: 8.85 (m, br, 2H), 7.90-8.10 (m, br, 4H), 7.50-7.59 (m, br, 2H), 4.10 (br, 4H), 2.00 (s, br, 2H), 1.05-1.50 (m, br, 64H), 0.80-0.94 (m, br, 12H)。元素分析 (計算得 C, 80.79; H, 9.53; N, 2.94): 實驗值 C, 77.41; H, 9.43; N, 2.55。

實例 9: 循環伏安法

使用 Epsilon 單通道電位計及 BAS C3 單元台 (cell stand) (一種具有 C 盤工作電極、裸 Ag 參考電極及 Pt 金屬絲反電極之單室單元) 實施循環伏安法實驗。應採取適當防範措施以在量測期間消除水及氧。所有量測均在 N₂ 中藉由將單體 (1-3 mg) 溶於 0.1 M THF/TBAPF₆ 溶液中來實施，其中掃描速率係介於 60 mV/s 至 150 mV/s 之間。當伏安圖 (近乎) 逆轉時，可取表觀電位 ($E^{1/2}$) 作為在正向掃描與逆向掃描峰值電位間之中點。

聚合物 P(PDIMP-DTDiox) 及 P(PDIMP-DTCO) 在 THF 中之循環伏安圖 (圖 1) 揭示兩個可逆轉單一電子還原製程分別定

位於 -0.41/-0.70 V 及 -0.37/-0.56 V，該等聚合物較諸如 N,N'-雙辛基-芘-3,4:9,10-雙(二羧醯亞胺) (PDI8) (-0.46/-0.65 V) 等核心-未經取代 N-烷基芘電位更正。該等還原電位數值亦較對芘-二噻吩并噻吩共聚物所報導彼等為低。在所記錄電位窗口中並未觀測到氧化製程。圖 2 展現聚合物 P(PNDI2OD-TT) 之循環伏安圖。

實例 9: UV-Vis 光譜

藉由溶液及薄膜 UV-vis 數據(圖 3)來證明在單體 PDIMP 與 DTDiox/DTCO 聚合後之核心 π -共軛之擴展。與 PDI8 在 THF 中之光吸收 ($\lambda_{abs}=221$ nm) 相比，該兩種聚合物在位於 642 nm(P(PDIMP-DTDiox)) 及 589 nm(P(PDIMP-DTCO)) 之更長波長下呈現實質紅移吸收。不希望受限於任一具體理論，據信，P(PDIMP-DTDiox) 之吸收波長較 P(PDIMP-DTCO) 更長可能係由於該兩種共聚物之核心 (DTDiox 與 DTCO 核心) 的電子學特性不同造成的。前一共單體較後一共單體富集有更多電子，其中所得聚合物 P(PDIMP-DTDiox) 呈現紅移/增強的芘-二噻吩電荷轉移躍遷。另一方面，在 P(PDIMP-DTCO) 中，兩種共單體係電子空乏體且電荷轉移 (CT) 帶大大地減小。P(PDIMP-DTDiox) 及 P(PDIMP-DTCO) 之兩個額外高能量光躍遷分別位於 490/410 nm 及 482/301 nm。儘管相對波段之強度不同，但薄膜譜反映自溶液獲得的譜，其中光吸收位置變化最小。此等結果證實聚合物薄膜之非晶型特性，如由 XRD 反射不存在所證明。

亦獲得聚合物 P(NDI2OD-TT) 之例示性 UV-vis 光譜 (圖

4)。

表 1. P(PDIMP-DTDiox)及 P(PDIMP-DTCO)在溶液 (THF) 中及作為薄膜之光吸收數據(以 nm 計)。

P(PDIMP-CPTDiox)		P(PDIMP-DTCO)	
溶液	薄膜	溶液	薄膜
642	640	589	576
490	487	482	488
410	402	301	289

藉由光吸收邊界測得此等聚合物之能隙 (E_g) 為 ~ 1.55 eV，而 PDI8 為 ~ 2.4 eV。根據關係式 $E_{LUMO} = -4.4$ eV - E_{HOMO} 及 $E_{HOMO} = E_{LUMO} - E_g$ ，評定得 HOMO/LUMO 能量為 $-5.54/ -3.90$ eV(P(PDIMP-DTDiox)) 及 $-5.68/-4.13$ eV(P(PDIMP-DTCO))，而 PDI8 為 $-6.38/-3.99$ eV。

實例10: OFET裝置製造及量測

有機場效應電晶體 (OFET) 提供可藉由評定電流-電壓響應來詳細地分析材料之電荷傳輸特徵的簡單裝置結構。OFET 之功能係隨閘極電壓變化來調變源極與汲極電極間之半導體導電性。在此實例中使用其中在半導體膜上蒸氣沈積源極與汲極之頂部觸點/底部閘極組態裝置(圖 5，左上方)，選擇 OEET 結構以實現聚合物導電能力但不限制此類材料之適用領域。

對於在此實例中所製作及研究的裝置而言，閘極摻雜有大量矽，而介電質係厚度為 100-300-nm 之 SiO_2 膜。藉由以 3000 rpm 旋轉速率將一種或多種本發明聚合物在 $CHCl_3$ 中之溶液 (10 mg/mL) 旋轉塗佈在經 HMDS 處理之基板上來製備該半導體聚合物膜。藉由透過蔭罩在該半導體薄膜上蒸

氣沈積 Au(3×10^{-6} 托, $0.3 \text{ \AA/s}$, $\sim 50 \text{ nm}$ 厚) 以獲得通道寬度介於 $25\text{-}200 \text{ }\mu\text{m}$ 之間且長度為約 $1\text{-}5 \text{ mm}$ 之裝置來製作頂部觸點 TFT。使用 Keithley 6430 亞毫微微電錶及 Keithley 2400 電源電錶在環境條件下或在真空探測台(在 10^{-6} 托下) 中實施電量測。對於所有裝置而言, 使用 I_d 對 V_g 之轉換圖來計算飽和遷移率、臨限電壓及電流開放關閉比率。為了比較整個系列裝置之電性質, 計算與 V_d 相關之所有參數, 確保裝置係在飽和狀態 ($V_d > V_g$) 下運作。圖 6-8 展現在真空中量測得此等裝置之例示性轉移及輸出繪圖。發現在真空中載流子遷移率高達 $0.3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 且 $I_{\text{開放}}/I_{\text{關閉}} > 10^4$ 以及在環境條件下載流子遷移率高達 $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 且 $I_{\text{開放}}/I_{\text{關閉}} > 10^3$ 。

在不背離本發明之精神或基本特徵的情況下, 本發明涵蓋呈其他具體形式之實施例。因此, 應將上述實施例之所有態樣視為闡釋性而非限制本文所述本發明。因此, 本發明範圍由隨附申請專利範圍而非由上述說明書指定, 且本發明意欲涵蓋屬於申請專利範圍等效內容之含義及範圍內的所有變化。

【圖式簡單說明】

應理解, 下文所述各圖示僅出於說明目的。該等圖示不一定按比例繪出且不欲以任一方式限制本發明之範圍。

圖 1 展現本發明之兩種代表性聚合物, 即, P(PDIMP-DTCO)(上方)及 P(PDIMP-DTDiox)(下方)在溶液 (THF) 中之循環伏安圖。

圖 2 展現本發明之代表性聚合物 (P(ND2OD-TT)) 在溶液

(THF)中之循環伏安圖。

圖3展現兩種代表性聚合物，即，P(PDIMP-DTDiox)(作為薄膜(a)且在氯仿(b)中)及P(PDIMP-DTCO)(作為薄膜(c)且在氯仿(d)中)之UV-vis光譜

圖4展現本發明之代表性聚合物(P(ND2OD-TT))之UV-vis光譜。

圖5闡明薄膜電晶體之不同組態。

圖6展現在環境條件下量測的基於本發明聚合物(P(PDIMP-DTCO))之代表性電晶體之例示性轉移(上方)及輸出(下方)繪圖。

圖7展現基於本發明聚合物(P(ND2OD-TT))之代表性頂部閘極底部觸點(TGBC)電晶體之例示性轉移(上方)及輸出(下方)繪圖。

圖8展現基於本發明聚合物(P(ND2OD-TT))之代表性底部閘極頂部觸點(BGTC)電晶體之例示性轉換圖。

圖9闡明可引入一種或多種本發明聚合物作為供體及/或受體材料之本體異質結合有機光電伏打裝置(亦稱作太陽能電池)的代表性結構。

圖10闡明可引入一種或多種本發明聚合物作為電子傳輸及/或放射及/或電洞傳輸材料之有機發光裝置的代表性結構。

【主要元件符號說明】

2 源極觸點

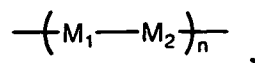
2' 源極觸點

2"	源極觸點
2'"	源極觸點
4	汲極觸點
4'	汲極觸點
4"	汲極觸點
4'"	汲極觸點
6	半導體層
6'	半導體層
6"	半導體層
6'"	半導體層
8	介電質層
8'	介電質層
8"	介電質層
8'"	介電質層
10	閘極觸點
10'	閘極觸點
10"	閘極觸點
10'"	閘極觸點
12	基板
12'	基板
12"	基板
12'"	基板
20	基板
22	陽極

24	主動層
26	陰極
32	透明陽極
34	電洞傳輸(n-通道)層
36	放射層
38	電子傳輸(p-通道)層
40	陰極

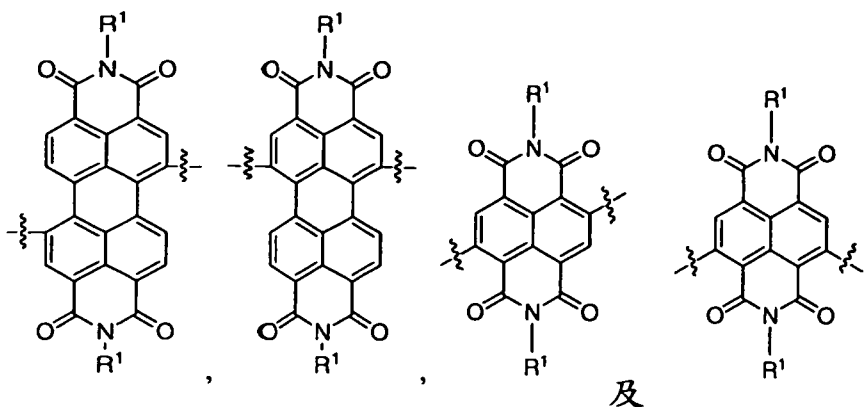
七、申請專利範圍：

1. 一種下式之聚合物，



其中：

M₁係選自下列之視情況經取代之芳香族鹽亞胺：



其中：

R¹在每次出現時獨立地選自H、C₁₋₄₀烷基、C₂₋₄₀烯基、C₁₋₄₀鹵代烷基及1-4個環狀部分，

其中：

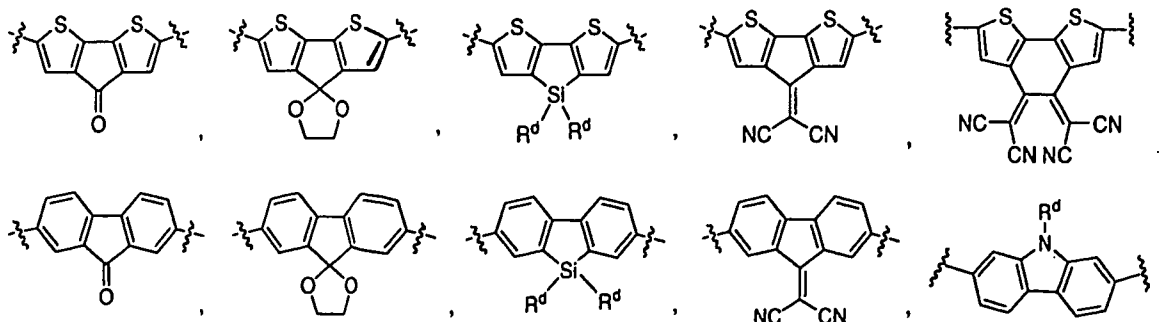
該C₁₋₄₀烷基、該C₂₋₄₀烯基及該C₁₋₄₀鹵代烷基各自可視情況經1-10個獨立地選自下列之取代基取代：鹵素、-CN、NO₂、OH、-NH₂、-NH(C₁₋₂₀烷基)、-N(C₁₋₂₀烷基)₂、-S(O)₂OH、-CHO、-C(O)-C₁₋₂₀烷基、-C(O)OH、-C(O)-OC₁₋₂₀烷基、-C(O)NH₂、-C(O)NH-C₁₋₂₀烷基、-C(O)N(C₁₋₂₀烷基)₂、-OC₁₋₂₀烷基、-SiH₃、-SiH(C₁₋₂₀烷基)₂、-SiH₂(C₁₋₂₀烷基)及-Si(C₁₋₂₀烷基)₃；

該C₁₋₄₀烷基、該C₂₋₄₀烯基及該C₁₋₄₀鹵代烷基各自可藉

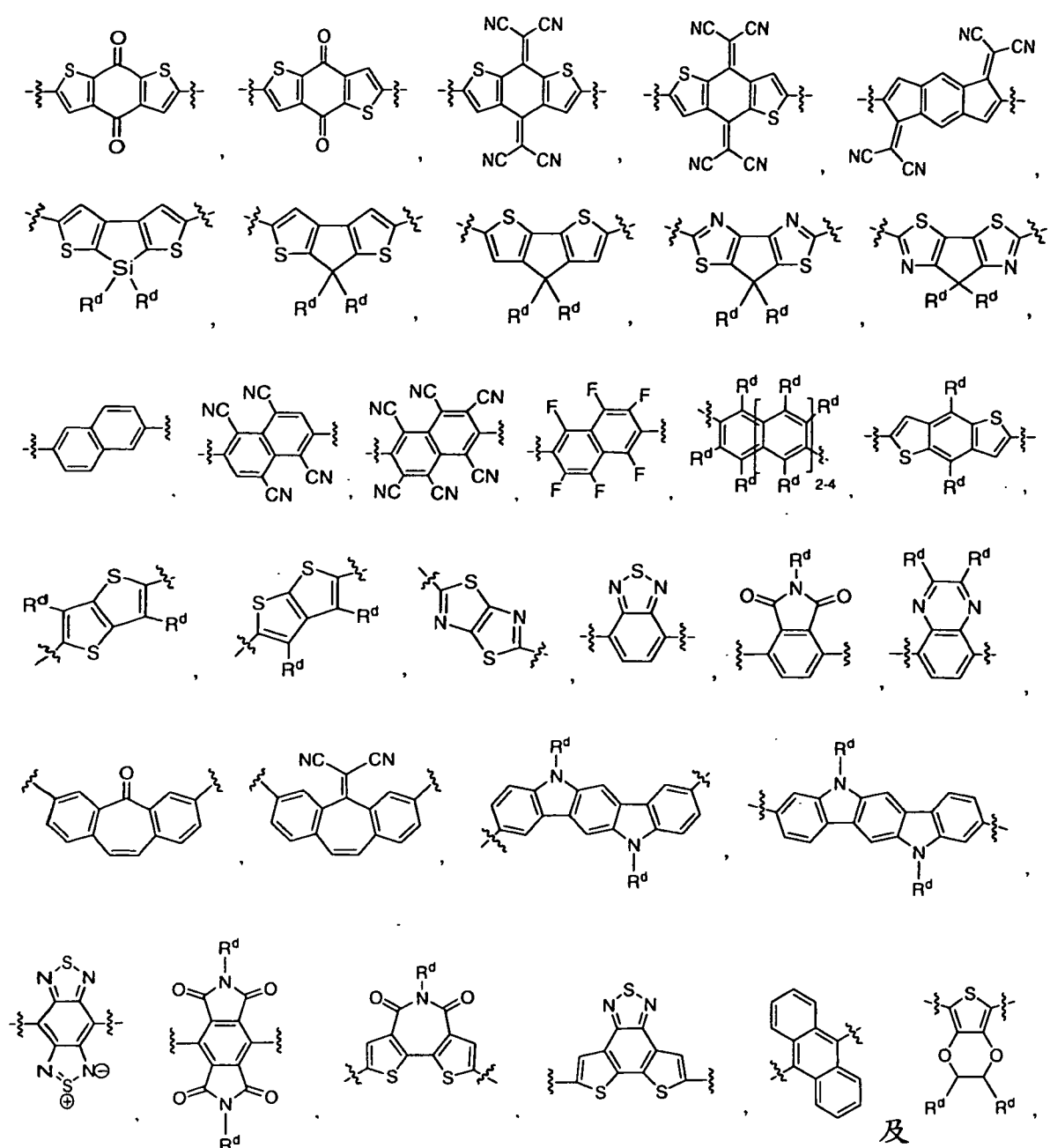
該1-4個環狀部分各自可相同或不同、可彼此共價鍵結或可藉由可選連接基團與鹽亞胺氮共價鍵結，且可視情況經1-5個獨立地選自下列之取代基取代：鹵素、酮基、 $-\text{CN}$ 、 NO_2 、 OH 、 $=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NH}(\text{C}_{1-20}\text{烷基})$ 、 $-\text{N}(\text{C}_{1-20}\text{烷基})_2$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2\text{OH}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ 、 $-\text{C}(\text{O})-\text{C}_{1-20}\text{烷基}$ 、 $-\text{C}(\text{O})-\text{OC}_{1-20}\text{烷基}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-\text{C}_{1-20}\text{烷基}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{C}_{1-20}\text{烷基})_2$ 、 $-\text{SiH}_3$ 、 $-\text{SiH}(\text{C}_{1-20}\text{烷基})_2$ 、 $-\text{SiH}_2(\text{C}_{1-20}\text{烷基})$ 、 $-\text{Si}(\text{C}_{1-20}\text{烷基})_3$ 、 $-\text{O}-\text{C}_{1-20}\text{烷基}$ 、 $-\text{O}-\text{C}_{1-20}\text{烯基}$ 、 $-\text{O}-\text{C}_{1-20}\text{鹵代烷基}$ 、 $\text{C}_{1-20}\text{烷基}$ 、 $\text{C}_{1-20}\text{烯基}$ 及 $\text{C}_{1-20}\text{鹵代烷基}$ ；且

$\text{---} \pi\text{---} \text{---} \pi\text{---} \text{---}$, $\text{---} \pi\text{---} \text{---} \pi\text{---} \text{---}$, 及 $\text{---} \pi\text{---} \text{---} \pi\text{---} \text{---}$

π -2 在每次出現時獨立地為視情況經取代之多環狀部分，其係選自：



102年5月24日修(更)正替換頁



其中 R^d 在每次出現時獨立地為 H 或 R^a ；及

R^a 在每次出現時係 a) 鹵素、b) $-\text{CN}$ 、c) $-\text{NO}_2$ 、d) 酮基、e) $-\text{OH}$ 、f) $=\text{C}(\text{R}^b)_2$ 、g) C_{1-40} 烷基、h) C_{2-40} 烯基、i) C_{2-40} 炔基、j) C_{1-40} 烷氧基、k) C_{1-40} 烷硫基、l) C_{1-40} 鹵代烷基、m) $-\text{Y}-\text{C}_{3-10}$ 環烷基、n) $-\text{Y}-\text{C}_{6-14}$ 芳基、o) $-\text{Y}-\text{C}_{6-14}$ 鹵代芳基、p) $-\text{Y}-3-12$ 員雜環烷基或 q) $-\text{Y}-5-14$ 員雜芳基，其中該 C_{1-40} 烷基、該 C_{2-40} 烯基、該 C_{2-40} 炔

2022年5月24日修(更)正替換頁

基、該 C_{3-10} 環烷基、該 C_{6-14} 芳基、該 C_{6-14} 鹵代芳基、該 3-12 員雜環烷基及該 5-14 員雜芳基各自視情況經 1-4 個 R^b 基團取代；

R^b 在每次出現時係 a) 鹵素、b) $-CN$ 、c) $-NO_2$ 、d) 酮基、e) $-OH$ 、f) $-NH_2$ 、g) $-NH(C_{1-20} \text{ 烷基})$ 、h) $-N(C_{1-20} \text{ 烷基})_2$ 、i) $-N(C_{1-20} \text{ 烷基})-C_{6-14} \text{ 芳基}$ 、j) $-N(C_{6-14} \text{ 芳基})_2$ 、k) $-S(O)_mH$ 、l) $-S(O)_m-C_{1-20} \text{ 烷基}$ 、m) $-S(O)_2OH$ 、n) $-S(O)_m-OC_{1-20} \text{ 烷基}$ 、o) $-S(O)_m-OC_{6-14} \text{ 芳基}$ 、p) $-CHO$ 、q) $-C(O)C_{1-20} \text{ 烷基}$ 、r) $-C(O)-C_{6-14} \text{ 芳基}$ 、s) $-C(O)OH$ 、t) $-C(O)-OC_{1-20} \text{ 烷基}$ 、u) $-C(O)-OC_{6-14} \text{ 芳基}$ 、v) $-C(O)NH_2$ 、w) $-C(O)NH-C_{1-20} \text{ 烷基}$ 、x) $-C(O)N(C_{1-20} \text{ 烷基})_2$ 、y) $-C(O)NH-C_{6-14} \text{ 芳基}$ 、z) $-C(O)N(C_{1-20} \text{ 烷基})-C_{6-14} \text{ 芳基}$ 、aa) $-C(O)N(C_{6-14} \text{ 芳基})_2$ 、ab) $-C(S)NH_2$ 、ac) $-C(S)NH-C_{1-20} \text{ 烷基}$ 、ad) $-C(S)N(C_{1-20} \text{ 烷基})_2$ 、ae) $-C(S)N(C_{6-14} \text{ 芳基})_2$ 、af) $-C(S)N(C_{1-20} \text{ 烷基})-C_{6-14} \text{ 芳基}$ 、ag) $-C(S)NH-C_{6-14} \text{ 芳基}$ 、ah) $-S(O)_mNH_2$ 、ai) $-S(O)_mNH(C_{1-20} \text{ 烷基})$ 、aj) $-S(O)_mN(C_{1-20} \text{ 烷基})_2$ 、ak) $-S(O)_mNH(C_{6-14} \text{ 芳基})$ 、al) $-S(O)_mN(C_{1-20} \text{ 烷基})-C_{6-14} \text{ 芳基}$ 、am) $-S(O)_mN(C_{6-14} \text{ 芳基})_2$ 、an) $-SiH_3$ 、ao) $-SiH(C_{1-20} \text{ 烷基})_2$ 、ap) $-SiH_2(C_{1-20} \text{ 烷基})$ 、aq) $-Si(C_{1-20} \text{ 烷基})_3$ 、ar) $C_{1-20} \text{ 烷基}$ 、as) $C_{2-20} \text{ 烯基}$ 、at) $C_{2-20} \text{ 炔基}$ 、au) $C_{1-20} \text{ 烷氧基}$ 、av) $C_{1-20} \text{ 烷硫基}$ 、aw) $C_{1-20} \text{ 鹵代烷基}$ 、ax) $C_{3-10} \text{ 環烷基}$ 、ay) $C_{6-14} \text{ 芳基}$ 、az) $C_{6-14} \text{ 鹵代芳基}$ 、ba) 3-12 員雜環烷基或 bb) 5-14 員雜芳基；

(12年 5月24日修(更)正替換頁)

Y在每次出現時係二價 C_{1-20} 烷基、二價 C_{1-20} 鹵代烷基或共價鍵結；且

m在每次出現時係0、1或2；

且

Z在每次出現時獨立地為線性共軛連接基團；且

n係介於2與5,000間之整數。

2. 如請求項1之聚合物，其中 R^1 在每次出現時獨立地選自 H、 C_{1-40} 烷基、 C_{2-40} 烯基、 C_{1-40} 鹵代烷基、 $-L-Ar^1$ 、 $-L-Ar^1-Ar^1$ 、 $-L-Ar^1-R^2$ 、 $-L-Ar^1-Ar^1-R^2$ 、 $-L-Cy^1$ 、 $-L-Cy^1-Cy^1$ 、 $-L-Cy^1-R^2$ 、及 $-L-Cy^1-Cy^1-R^2$ ；

其中：

L在每次出現時獨立地選自 $-Y-O-Y-$ 、 $-Y-[S(O)_m]-Y-$ 、 $-Y-C(O)-Y-$ 、 $-Y-[NR^cC(O)]-Y-$ 、 $-Y-[C(O)NR^c]-Y-$ 、 $-Y-NR^c-$ 、 $-Y-[SiR^c_2]-Y-$ 、二價 C_{1-20} 烷基、二價 C_{1-20} 烯基、二價 C_{1-20} 鹵代烷基、及共價鍵結；

其中：

R^c 在每次出現時獨立地為 H、 C_{1-6} 烷基、或 $-Y-C_{6-14}$ 芳基；

Ar^1 在每次出現時獨立地為單價或二價 C_{6-14} 芳基或5-14員雜芳基，其各自視情況經1-5個獨立地選自下列之取代基取代：鹵素、 $-CN$ 、酮基、 $=C(CN)_2$ 、 C_{1-6} 烷基、 C_{1-6} 烷氧基、及 C_{1-6} 鹵代烷基；且

Cy^1 在每次出現時獨立地為單價或二價 C_{3-14} 環烷基或3-14員雜環烷基，各自視情況經1-5個獨立地選自下列之

取代基取代：鹵素、 $-\text{CN}$ 、酮基、 $=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 C_{1-6} 烷基、 C_{1-6} 烷氧基、及 C_{1-6} 鹵代烷基；

R^2 在每次出現時獨立地選自 C_{1-40} 烷基、 C_{2-40} 烯基、 C_{1-40} 鹵代烷基、 C_{1-40} 烷氧基、 $-\text{L}'\text{-Ar}^2$ 、 $-\text{L}'\text{-Ar}^2\text{-Ar}^2$ 、 $-\text{L}'\text{-Ar}^2\text{-R}^3$ 、 $\text{L}'\text{-Ar}^2\text{-Ar}^2\text{-R}^3$ 、 $-\text{L}'\text{-Cy}^2$ 、 $-\text{L}'\text{-Cy}^2\text{-Cy}^2$ 、 $-\text{L}'\text{-Cy}^2\text{-R}^3$ 、 $-\text{L}'\text{-Cy}^2\text{-Cy}^2\text{-R}^3$ ；

其中：

L' 在每次出現時獨立地選自 $-\text{Y-O-Y-}$ 、 $-\text{Y}[\text{S}(\text{O})_m]\text{-Y-}$ 、 $-\text{Y-C}(\text{O})\text{-Y-}$ 、 $-\text{Y}[\text{NR}^c\text{C}(\text{O})]\text{-Y-}$ 、 $-\text{Y}[\text{C}(\text{O})\text{NR}^c]\text{-}$ 、 $-\text{Y-NR}^c\text{-}$ 、 $-\text{Y}[\text{SiR}^c_2]\text{-Y-}$ 、二價 C_{1-20} 烷基、二價 C_{1-20} 烯基、二價 C_{1-20} 鹵代烷基、及共價鍵結；

Ar^2 在每次出現時獨立地為單價或二價 C_{6-14} 芳基或5-14員雜芳基，各自視情況經1-5個獨立地選自下列之取代基取代：鹵素、酮基、 $-\text{CN}$ 、 $=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 C_{1-6} 烷基、 C_{1-6} 烷氧基、及 C_{1-6} 鹵代烷基；

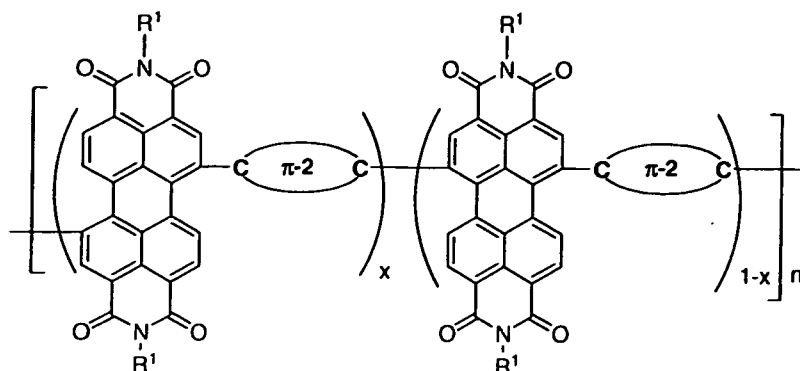
Cy^2 在每次出現時獨立地為單價或二價 C_{3-14} 環烷基或3-14員雜環烷基，其各自視情況經1-5個獨立地選自下列之取代基取代：鹵素、酮基、 $-\text{CN}$ 、 $=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 C_{1-6} 烷基、 C_{1-6} 烷氧基、及 C_{1-6} 鹵代烷基；

R^3 在每次出現時係 C_{1-40} 烷基、 C_{2-40} 烯基、 C_{1-40} 鹵代烷基、或 C_{1-40} 烷氧基；

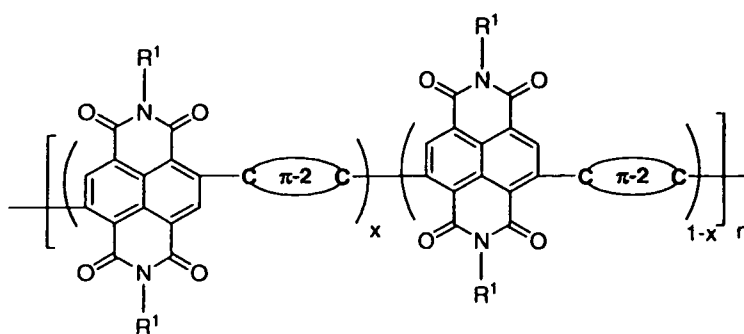
Y 在每次出現時係二價 C_{1-20} 烷基、二價 C_{1-20} 鹵代烷基、或共價鍵結；且

m 在每次出現時係0、1或2。

3. 如請求項1或2之聚合物，其具有下式：



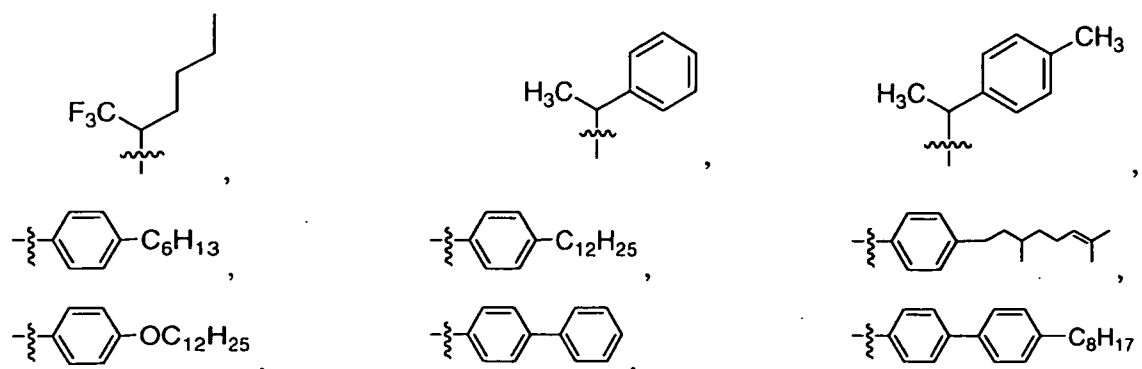
或

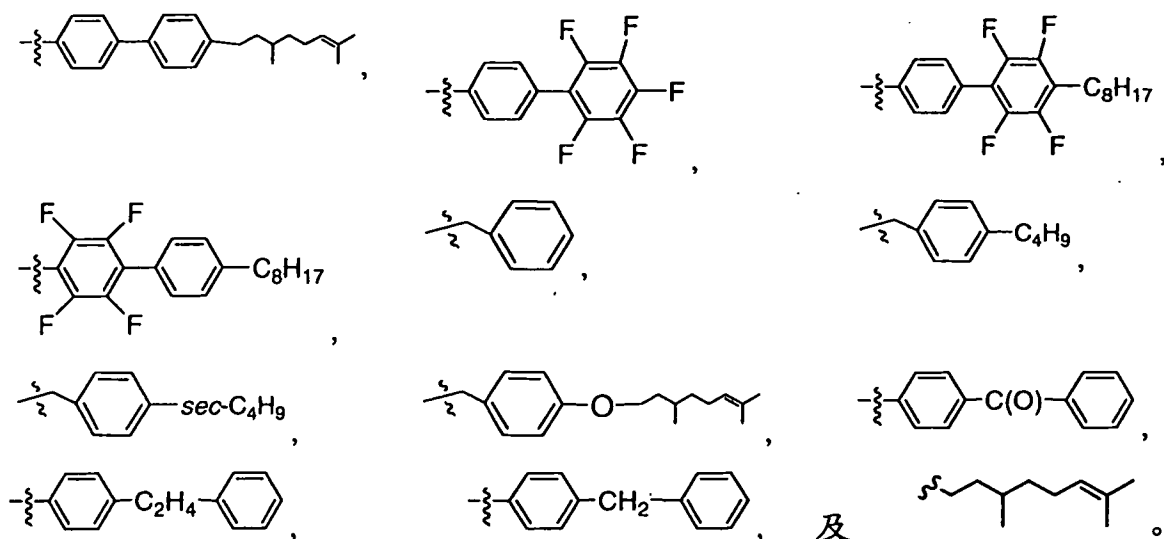


其中n係介於5與1,000間之整數；x係實數且 $0 < x \leq 1$ ；且 $\pi-2$ 及 R^1 係如請求項1中所界定。

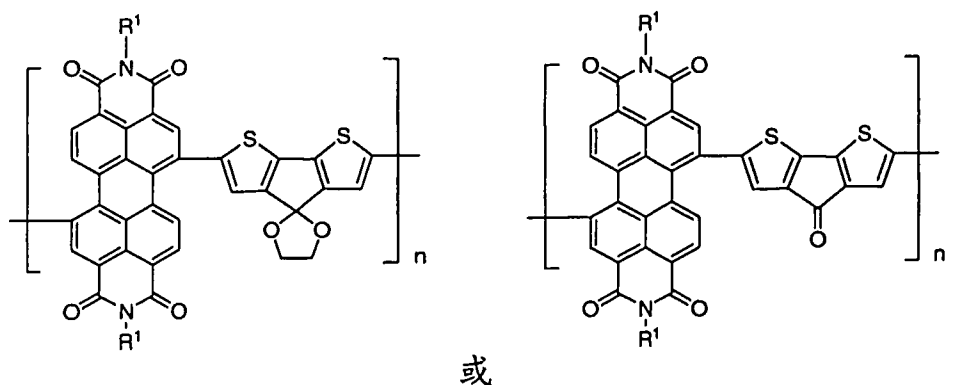
4. 如請求項1或2之聚合物，其中 R^1 係選自正己基、1-甲基丙基、1-甲基丁基、1-甲基戊基、1-甲基己基、1-乙基丙基、1-乙基丁基、1-3,二甲基丁基、及2-辛基十二烷基之直線型或具支鏈 C_{3-40} 烷基。

5. 如請求項1或2之聚合物，其中 R^1 係選自



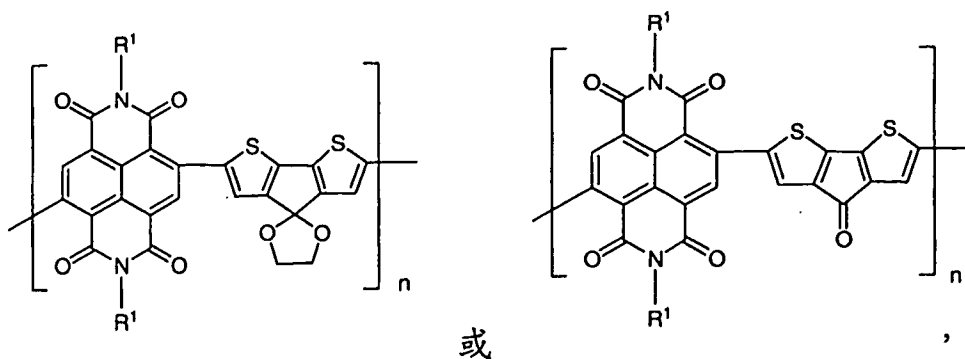


6. 如請求項1之聚合物，其中該聚合物係



其中R¹及n係如請求項1中所定義。

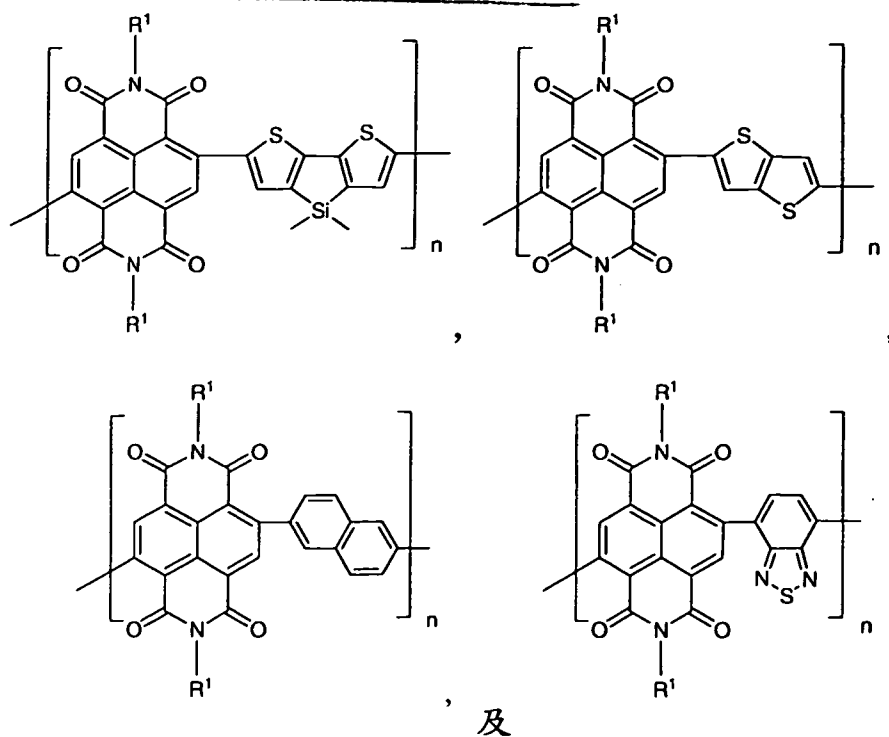
7. 如請求項1之聚合物，其中該聚合物係



其中R¹及n係如請求項1中所定義。

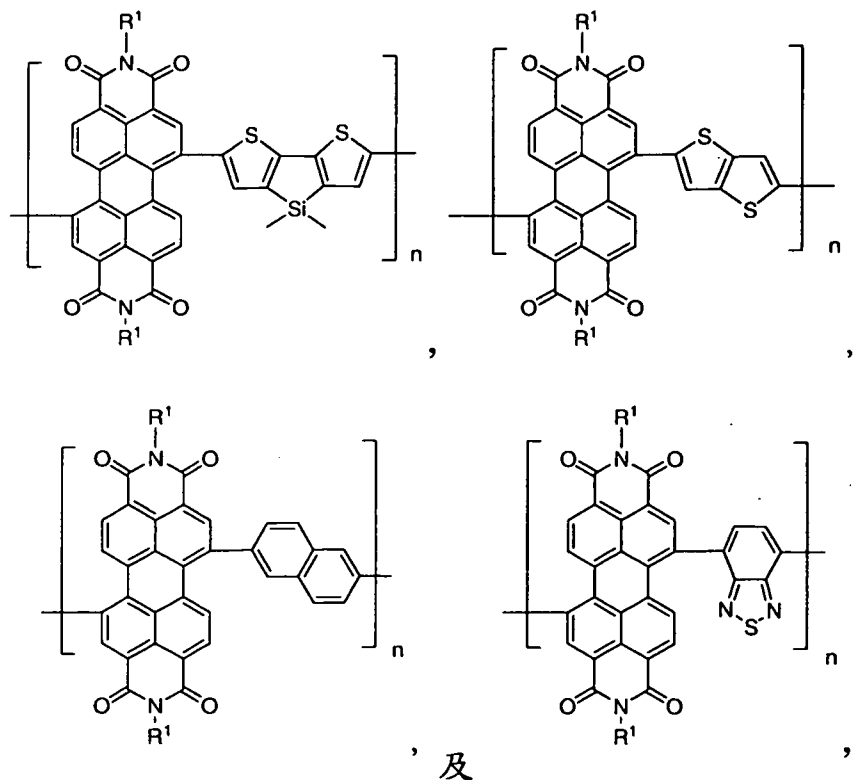
8. 如請求項1之聚合物，其中該聚合物係選自：

102年5月24日修(更)正替換頁



其中 R^1 及 n 係如請求項 1 中所定義。

9. 如請求項 1 之聚合物，其中該聚合物係選自：



其中 R^1 及 n 係如請求項 1 中所定義。

10. 如請求項 1 之聚合物，其中 π -2 具有大於或等於約 -2.2 V

102年5月24日修(更)正替換頁

之還原電位。

11. 如請求項10之聚合物，其中 π -2具有大於或等於約-1.2 V之還原電位。
12. 一種用於製備半導體材料之組合物，其包含一種或多種溶於或分散於液體介質中之如請求項1-11中任一項之聚合物。
13. 如請求項12之組合物，其中該液體介質包含水或有機溶劑。
14. 如請求項12或請求項13之組合物，該組合物進一步包含一種或多種添加劑。
15. 如請求項14之組合物，其中該等添加劑獨立地選自清潔劑、分散劑、黏合劑、促容劑、固化劑、起始劑、潤濕劑、消泡劑、濕潤劑、pH調節劑、殺生物劑、及抑菌劑。
16. 一種製造物件，其包含一種或多種如請求項1至11中任一項之聚合物。
17. 如請求項16之製造物件，其中該製造物件係電子裝置、光學裝置、或光電子裝置。
18. 一種薄膜半導體，其包含一種或多種如請求項1至11中任一項之聚合物。
19. 一種複合物，其包含基板及沈積於該基板上之如請求項18之薄膜半導體。
20. 一種場效應電晶體裝置，其包含如請求項18之薄膜半導體。

102年5月24日修(復)正替換頁

21. 一種場效應電晶體裝置，其包含如請求項19之複合物。
22. 如請求項20或21之場效應電晶體裝置，其中該場效應電晶體具有選自頂部閘極底部觸點結構、底部閘極頂部觸點結構、頂部閘極頂部觸點結構及底部閘極底部觸點結構之結構。
23. 如請求項20或21之場效應電晶體裝置，其包含介電質材料，其中該介電質材料包含有機介電質材料、無機介電質材料、或雜合之有機/無機介電質材料。
24. 一種光電伏打裝置，其包含如請求項18之薄膜半導體。
25. 一種光電伏打裝置，其包含如請求項19之複合物。
26. 如請求項24或請求項25之光電伏打裝置，其包含與一種或多種聚合物毗鄰之p-型半導體材料。
27. 一種有機發光裝置，其包含如請求項18之薄膜半導體。
28. 一種有機發光裝置，其包含如請求項19之複合物。
29. 一種製造如請求項16或請求項17之製造物件的方法，該方法包括在基板上沈積如請求項12至14之組合物。
30. 如請求項29之方法，其中沈積該組合物包含印刷、旋轉塗佈、滴注、區域澆注、浸塗、刮塗及噴塗中的至少一種方法。
31. 如請求項30之方法，其中印刷係選自凹版印刷、噴墨印刷、柔性版印刷、網版印刷、移動印刷、膠版印刷、及微影蝕刻印刷。

八、圖式：

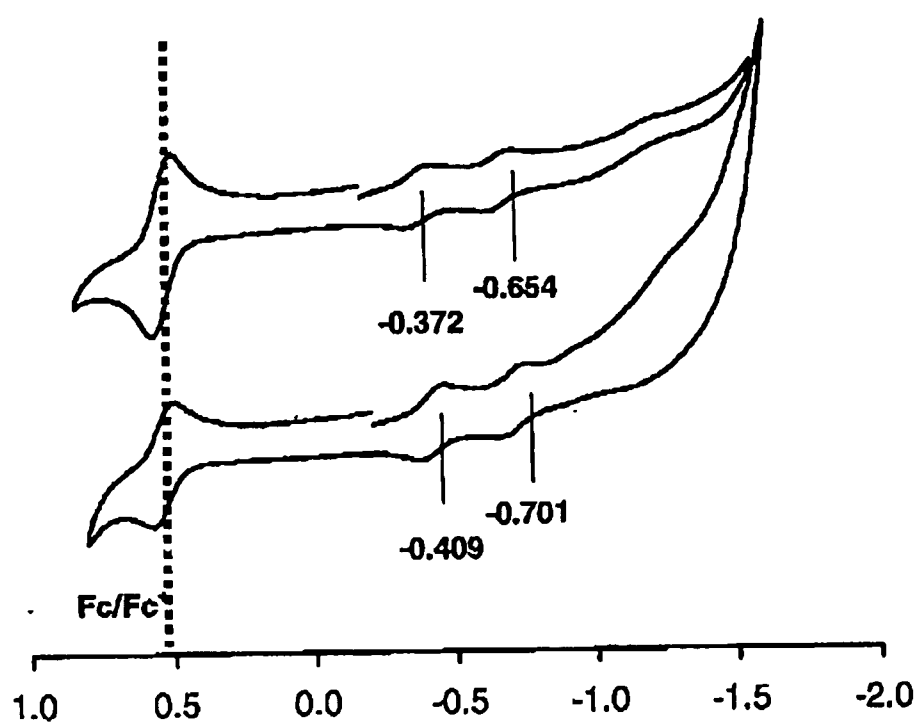


圖 1

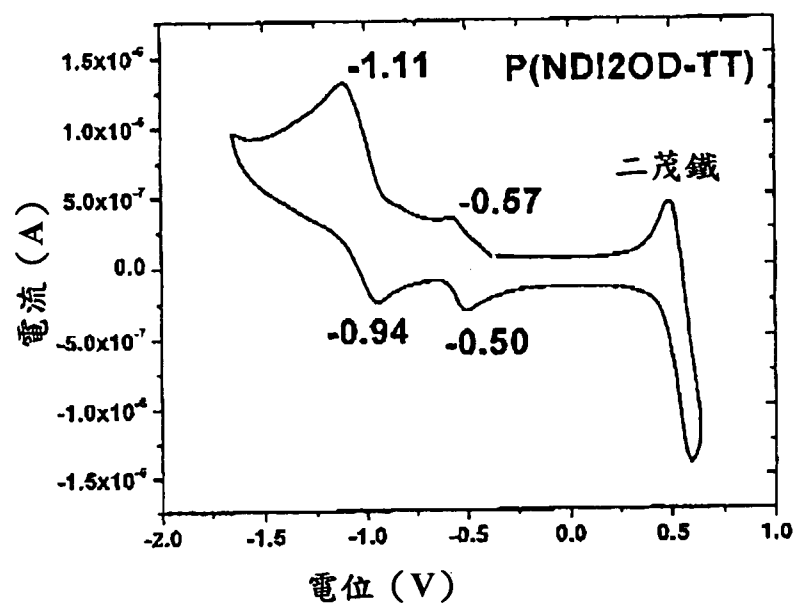


圖 2

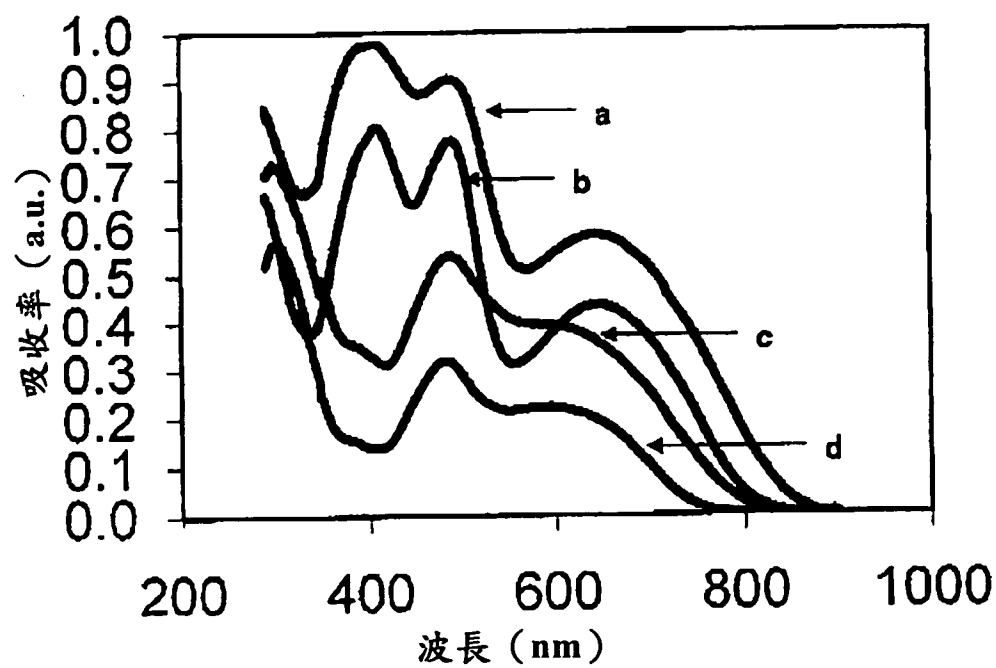


圖 3

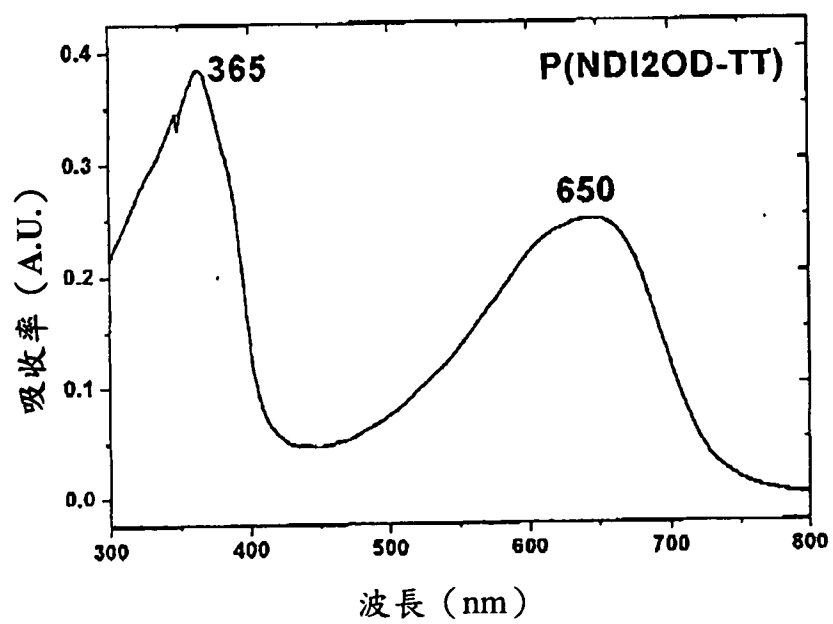


圖 4

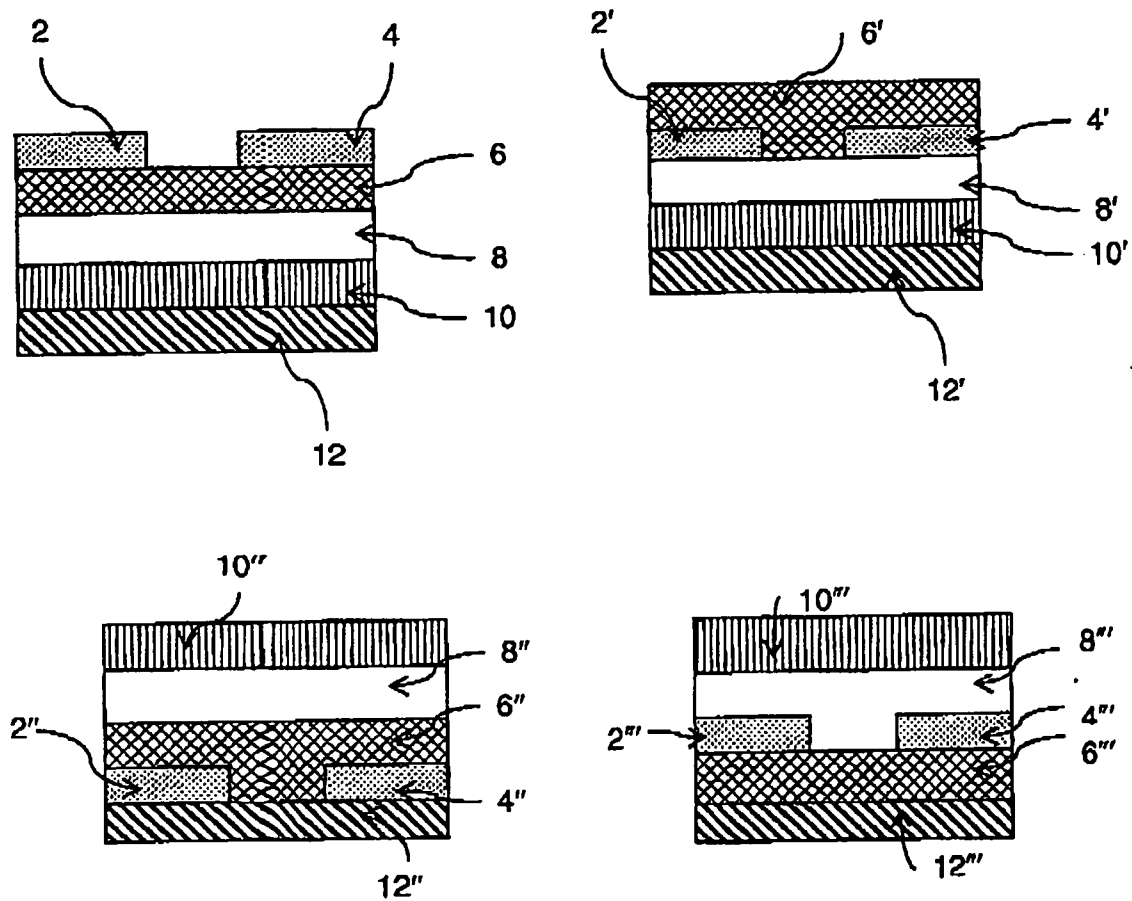


圖5

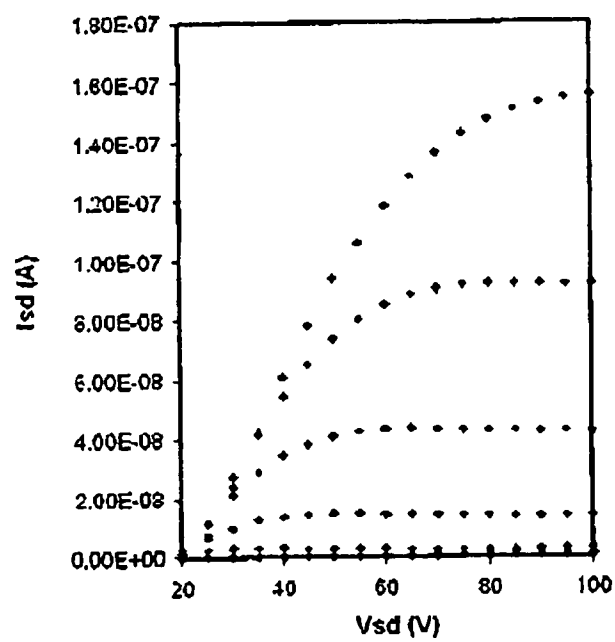
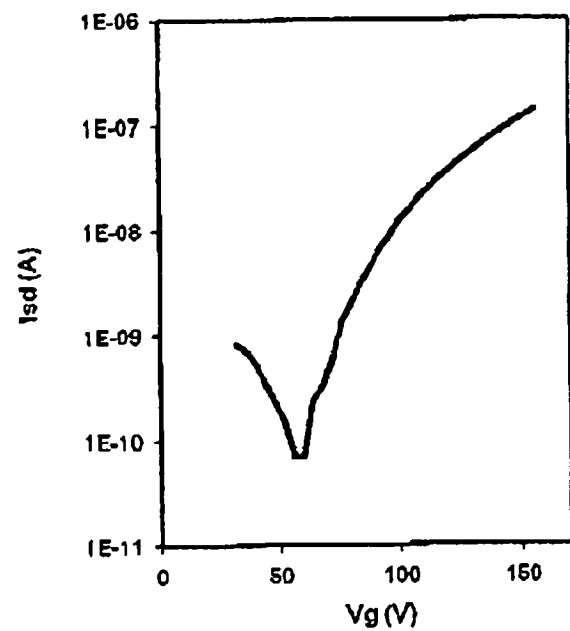


圖6

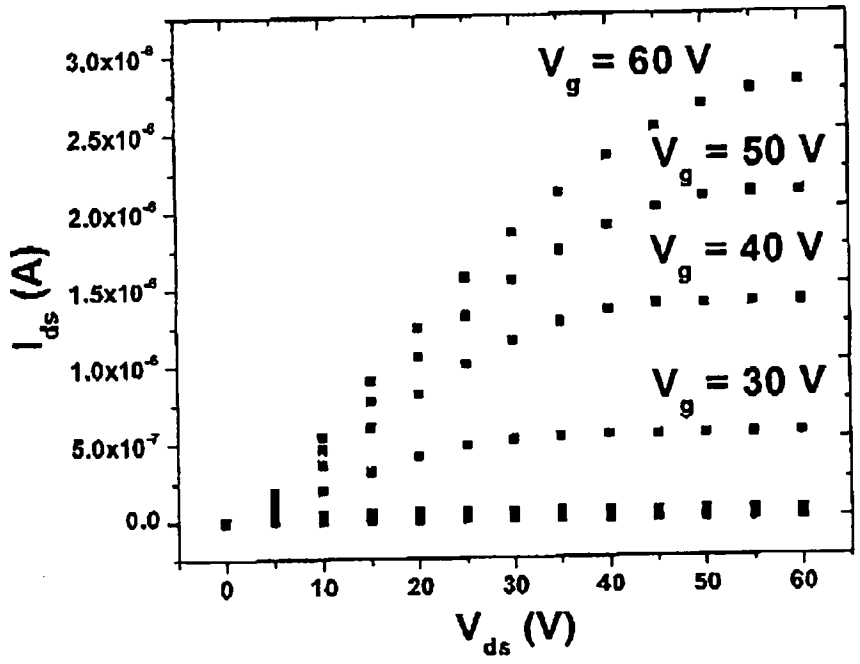
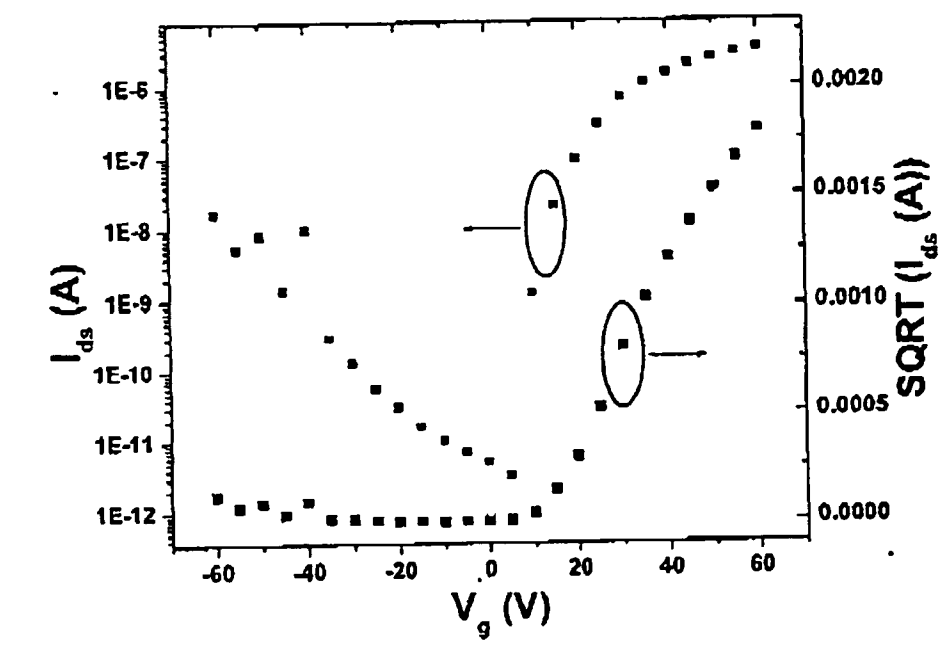


圖 7

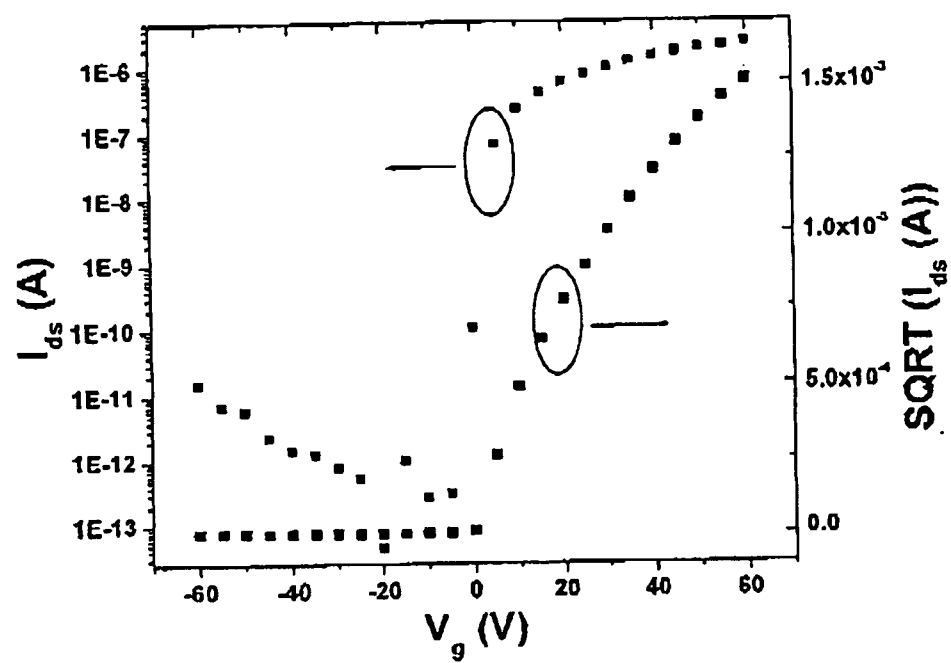


圖 8

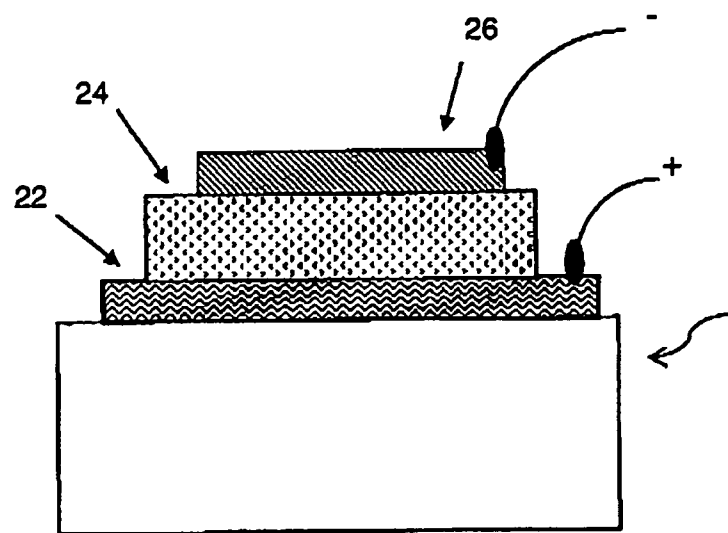


圖 9

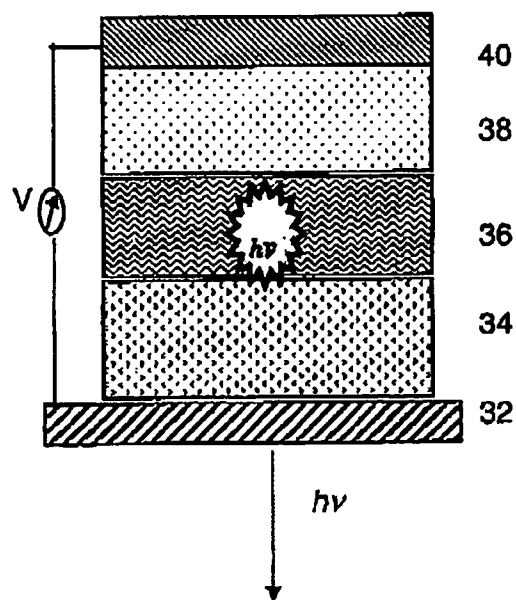


圖 10