

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-533509

(P2004-533509A)

(43) 公表日 平成16年11月4日(2004.11.4)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08G 61/10	C08G 61/10	3K007
H05B 33/14	H05B 33/14	A 4J032
H05B 33/22	H05B 33/22	B
	H05B 33/22	D

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 60 頁)

(21) 出願番号	特願2002-587489 (P2002-587489)	(71) 出願人	390023674
(86) (22) 出願日	平成14年5月3日 (2002.5.3)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(85) 翻訳文提出日	平成15年10月31日 (2003.10.31)		アンド・カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/014094		E. I. DU PONT DE NEMO
(87) 国際公開番号	W02002/090415		URS AND COMPANY
(87) 国際公開日	平成14年11月14日 (2002.11.14)		アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
(31) 優先権主張番号	60/288, 314		ントン、マーケット・ストリート 100
(32) 優先日	平成13年5月3日 (2001.5.3)		7
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100077481
			弁理士 谷 義一
		(74) 代理人	100088915
			弁理士 阿部 和夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気活性フルオレン共重合体およびかかるポリマーで製造されたデバイス

(57) 【要約】

本発明は一般にフルオレンの共重合体を指向し、さらに該共重合体で製造されるデバイスに関する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも1種の第1モノマー単位と少なくとも1種の第2モノマー単位とを含む共重合体であって、該少なくとも1種の第1モノマー単位が図1に示される式Iを有し、かつ、該少なくとも1種の第2モノマー単位が(i)図2に示される式IIを有する芳香族基、(ii)図6に示される式IIIを有する6員環複素芳香族基、(iii)図7に示される式IVを有する5員環複素芳香族基、(iv)図8に示される式Vを有する芳香族基、(v)図9に示される式VI、図10に示される式VII、および図11に示される式VIIIから式XIを有する縮合環芳香族基、ならびに(vi)それらの組合せから選択され、

10

ここで、式I、II、III、IV、V、VI、VII、VIII~XIの各々において、

Rは、各出現において同じまたは異なるものであり得る炭素原子上の置換基であり、かつ、水素、アルキル、アリール、ヘテロアルキル、ヘテロアリール、F、 $-CN$ 、 $-OR^1$ 、 $-CO_2R^1$ 、 $-C(H)F$ 、 $-OC(H)F$ 、 $-SR^1$ 、 $-N(R^1)_2$ 、 $-P(R^1)_2$ 、 $-SOR^1$ 、 $-SO_2R^1$ 、 $-NO_2$ 、および図12に示される式XIIを有しかつ「式XII」のもとで以下にさらに記載されるベータ-ジカルボニルから選択され、または隣接するR基は一緒になって5もしくは6員環シクロアルキル、アリール、またはヘテロアリール環を形成することができ、

(ここで R^1 は、各出現において同じまたは異なるものであり得るヘテロ原子上の置換基であり、かつ、アルキル、アリール、ヘテロアルキルおよびヘテロアリールから選択され、

20

は1~20の間の整数であり、かつ、およびは、下の方程式A1

$$+ = 2 + 1 \quad (\text{方程式 A 1})$$

を満足する整数である)、

式II、III、IV、V、VI、VII、VIII、およびIXの各々において、

Eは、各出現において同じまたは異なるものであることができ、かつ、単結合またはアリーレンおよびヘテロアリーレンから選択された連結基であり、

式IVにおいて、

Aは各出現において独立してCまたはNであり、そして、両AがNである場合、は0であり、またはAの1つがNであり、かつ、Aの1つがCである場合、は1であり、または両AがCである場合、は2であるように、は0、または1もしくは2から選択される整数であり、

30

QはO、S、 SO_2 または NR^1 であり、

(ここで、 R^1 は、各出現において同じまたは異なるものであり得るヘテロ原子上の置換基であり、かつ、アルキル、アリール、ヘテロアルキルおよびヘテロアリールから選択される)、

式Vにおいて、

Q^1 はカルボニル基、O、S、 SO_2 、または NR^1 であり

(ここで、 R^1 は、各出現において同じまたは異なるものであり得るヘテロ原子上の置換基であり、かつ、アルキル、アリール、ヘテロアルキルおよびヘテロアリールから選択される)、

40

WはH、アルキルもしくはヘテロアルキルであり、またはWの両方が一緒になって1つの単結合を表すことができ、

式VIにおいて、

2つのEは1,4-、1,5-、1,8-、2,3-、または2,6-位にあり、

式VIIにおいて、

2つのEは1,4-、1,5-、1,8-、2,3-、2,6-、または9,10-位にあり、

式VIIIにおいて、

50

第 1 の E は 1、2、または 3 位にあり、第 2 の E は 6、7、または 8 位にあり、
式 I X において、

第 1 の E は 2、3、または 4 位にあり、第 2 の E は 7、8、または 9 位にあり、および、
式 X I I において、

R^2 は水素、アルキル、アリール、ヘテロアルキルおよびヘテロアリールから選択され、
は 0 または 1 ~ 12 の整数である

ことを特徴とする共重合体。

【請求項 2】

少なくとも 1 種の第 1 モノマー単位の 1 つ以上における R 基が独立して 1 ~ 30 個の炭素
原子を有するアルキル基、1 ~ 30 個の炭素原子と S、N、または O のうち 1 個以上のヘ
テロ原子とを有するヘテロアルキル基、6 ~ 20 個の炭素原子を有するアリール基、およ
び 2 ~ 20 個の炭素原子と S、N、または O のうち 1 個以上のヘテロ原子とを有するヘテ
ロアリール基から選択されることを特徴とする請求項 1 に記載の共重合体。

10

【請求項 3】

あらゆるビニレンモノマー単位を排除することを特徴とする請求項 1 に記載の共重合体。

【請求項 4】

式 I、式 I I、式 I I I、式 I V、式 V I、式 V I I、式 V I I I、式 I X、式 X
、および式 X I の各々における各 R 基が、

水素、

アルキル、

アリール、

ヘテロアルキル、

ヘテロアリール、

F、

- C N、

- $P(R^1)_2$ および - S O R¹ (ここで、R¹ は、各出現において同じまたは異なるもので
あり得るヘテロ原子上の置換基であり、かつ、アルキル、アリール、ヘテロアルキルおよ
びヘテロアリールから選択されるヘテロ原子上の置換基である)、

- N O₂、

図 12 に示される式 X I I を有するベータ - ジカルボニル、

- C H F、

- O C H F、

- O R¹、- C O₂ R¹、- S R¹、- N (R¹)₂、および - S O₂ R¹ (ここで、R¹ は 20
個よりも大きい炭素の直鎖もしくは分枝アルキルまたは直鎖もしくは分枝ヘテロアルキル
である)

30

から選択されることを特徴とする請求項 1 に記載の共重合体。

【請求項 5】

少なくとも 1 種の第 1 モノマー単位の 1 つ以上における R 基の少なくとも 1 個が独立して
直鎖および分枝の n - ブチル基、直鎖および分枝のイソ - ブチル基、直鎖および分枝のペ
ンチル基、オレフィン性不飽和ありおよびなしのヘキシル基およびオクチル基、フェニル
基、チオフェン基、カルバゾール基、アルコキシ基、フェノキシ基ならびにシアノ基から
選択されることを特徴とする請求項 1 に記載の共重合体。

40

【請求項 6】

少なくとも 1 種の第 1 モノマー単位の 1 つ以上における R 基の少なくとも 1 個が独立して
H、C₆ ~ C₁₂ アルコキシ、フェノキシ、C₆ ~ C₁₂ アルキル、フェニルおよびシアノから
選択されることを特徴とする請求項 1 に記載の共重合体。

【請求項 7】

少なくとも 1 種の第 2 モノマー単位の 1 つ以上が式 I I (a) ~ I I (z)、I I I (a)
~ I I I (g)、I V (a) ~ I V (h)、V (a) ~ V (e)、V I (a) ~ V I (d)
および V I I (a) から選択され、

50

ここで、式 I I (v) ~ I I (y)、I V (a)、V (a)、および V I (b) において、

R は、式 I、I I、I I I、I V、V、V I、V I I、V I I I ~ X I の各々については上記の通りであり、

式 I V (h) において、

R¹ は、各出現において同じまたは異なるものであり得るヘテロ原子上の置換基であり、かつ、アルキル、アリール、ヘテロアルキルおよびヘテロアリールから選択され、ならびに、

式 V (e) において、

R¹ は、各出現において同じまたは異なるものであり得るヘテロ原子上の置換基であり、かつ、アルキル、アリール、ヘテロアルキルおよびヘテロアリールから選択されることを特徴とする請求項 1 に記載の共重合体。

10

【請求項 8】

少なくとも 1 種の第 2 モノマー単位の 1 つ以上が式 I I を有し、

式中、R は、

水素、

アルキル、

アリール、

ヘテロアルキル、

ヘテロアリール、

20

F、

- C N、

- N O₂、

図 1 2 に示される式 X I I を有するベータ - ジカルボニル、

- C H F、

- O C H F、および

- P (R¹)₂、- S O R¹、- O R¹、- C O₂ R¹、- S R¹、- N (R¹)₂、および - S O₂ R¹ (ここで、R¹ は、炭素数 1 ~ 2 0 個の直鎖もしくは分枝アルキルまたは直鎖もしくは分枝ヘテロアルキルである)

から選択される

30

ことを特徴とする請求項 1 に記載の共重合体。

【請求項 9】

少なくとも 1 種の第 2 モノマー単位の 1 つ以上が式 I I を有し、

式中、R は、

1 ~ 1 2 個の炭素原子を有する部分的にまたは完全にフッ素化されたアルキル基、

1 ~ 1 2 個の炭素原子を有するアルコキシ基、

3 ~ 1 5 個の炭素原子を有するエステル、

- S R¹、- N (R¹)₂、- P (R¹)₂、- S O R¹、- S O₂ R¹ (ここで、R¹ は 1 ~ 1 2 個の炭素原子を有するアルキル基である)、

- N O₂、および

40

図 1 2 に示される式 X I I を有するベータ - ジカルボニル

(ここで、式 X I I において、

R² は 1 ~ 1 2 個の炭素原子を有するアルキル基であり、かつ、は 0、1、または 2 である)

ことを特徴とする請求項 1 に記載の共重合体。

【請求項 1 0】

請求項 1 ~ 9 のうちのいずれか 1 項以上の共重合体を含む少なくとも 1 つの電子活性層 (1 2 0、1 3 0、1 4 0) を含むことを特徴とする電子デバイス。

【請求項 1 1】

少なくとも 1 つの正孔注入 / 輸送層を含む電子デバイスであって、前記少なくとも 1 つの

50

正孔注入 / 輸送層の 1 層以上が請求項 1 ~ 9 のうちのいずれか 1 項以上の共重合体を含むことを特徴とするデバイス。

【請求項 1 2】

少なくとも 1 つの電子注入 / 輸送層を含む電子デバイスであって、前記少なくとも 1 つの電子注入 / 輸送層の 1 層以上が請求項 1 ~ 9 のうちのいずれか 1 項以上の共重合体を含むことを特徴とするデバイス。

【請求項 1 3】

芳香族基を含むエンドキャッピング基をさらに含むことを特徴とする請求項 1 ~ 9 のうちのいずれか 1 項以上に記載の共重合体。

【請求項 1 4】

発光デバイス、光検出器、およびは光起電性デバイスからなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 0 に記載のデバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電気活性フルオレン共重合体に関する。本発明はさらに、活性層がかかるポリマー材料を含む電子デバイスに関する。

【背景技術】

【0002】

ディスプレイを構成する発光ダイオードのような、発光するデバイスなどの有機電子デバイスは、多数の異なる種類の電子機器中に存在する。すべてのかかるデバイスにおいて、光活性層が 2 つの電気接触層の間に挟まっている。電気接触層の少なくとも 1 つは、光が電気接触層を通過できるように光透過性である。光活性層は、電気接触層にわたって電気を印可すると、光透過性の電気接触層を通して光を発する。

【0003】

発光ダイオードの活性構成成分として有機エレクトロルミネセンス化合物を使用することはよく知られている。アントラセン、チアジアゾール誘導体、およびクマリン誘導体のような簡単な有機分子がエレクトロルミネセンスを示すことが知られている。幾つかのクラスのルミネセンスポリマーもまた開示された。これらには、例えば、ポリ(1,4-フェニレンビニレン)および誘導体、ポリチオフェン、特に、ポリ(3-アルキルチオフェン)、ならびにポリ(p-フェニレン)が含まれる。米国特許公報(特許文献1)および米国特許公報(特許文献2)などに、ポリフルオレンのアルキルおよびジアルキル誘導体もまた開示された。

【0004】

改善された効率を有する光活性化合物とそれらを調製する方法とを求める継続的的要求がある。

【0005】

【特許文献 1】

米国特許第 5,708,130 号明細書

【特許文献 2】

米国特許第 5,900,327 号明細書

【特許文献 3】

米国特許第 5,962,631 号明細書

【特許文献 4】

国際公開第 00/53565 号パンフレット

【特許文献 5】

米国特許第 4,356,429 号明細書

【特許文献 6】

米国特許第 4,539,507 号明細書

【特許文献 7】

10

20

30

40

50

米国特許第 5, 247, 190 号明細書

【特許文献 8】

米国特許第 5, 408, 109 号明細書

【特許文献 9】

米国特許第 5, 317, 169 号明細書

【非特許文献 1】

化学および物理学の CRC ハンドブック (CRC Handbook of Chemistry and Physics) 第 81 版、2000 年。

【非特許文献 2】

ヤマモト (Yamamoto) 著、「ポリマー科学の進歩 (Progress in Polymer Science)」第 17 巻、1992 年、1153 ページ。

【非特許文献 3】

コロン (Colon) ら著、「ポリマー科学雑誌、パート A、ポリマー化学編 (Journal of Polymer Science, Part A, Polymer Chemistry Edition)」第 28 巻、1990 年、367 ページ。

【非特許文献 4】

「可溶性導電性ポリマーから製造された柔軟な発光ダイオード (Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymer)」、Nature 第 357 巻、1992 年 6 月 11 日、477-479 ページ。

【非特許文献 5】

ジョン・マルクス (Markus, John) 著、「電子工学および核工学辞典 (Electronics and Nucleonics Dictionary)」、マックグロウ-ヒル (McGraw-Hill) 社、1966 年、470 および 476 ページ。

【非特許文献 6】

G. ユ (G. Yu)、K. パクバズ (K. Pakbaz)、および A. J. ヒーガー (A. J. Heeger) 著、「半導体ポリマーから製造されたオプトカプラー (Optocoupler made from semiconducting polymers)」、Journal of Electronic Materials 第 23 巻、1994 年、925-928 ページ。

【非特許文献 7】

J. J. M. ホール (J. J. M. Hall) ら (ケンブリッジグループ) 著、「相互透過性ポリマーネットワーク製の効率のよいフォトダイオード (Efficient Photodiodes from Interpenetrating Polymer Networks)」、Nature 第 376 巻、1995 年、498-500 ページ。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、少なくとも 1 種の第 1 モノマー単位と少なくとも 1 種の第 2 モノマー単位とを含む共重合体であって、該少なくとも 1 種の第 1 モノマー単位が図 1 に示される式 I を有し、該少なくとも 1 種の第 2 モノマー単位が (i) 図 2 に示される式 II を有する芳香族基、(ii) 図 6 に示される式 III を有する 6 員環複素芳香族基、(iii) 図 7 に示される式 IV を有する 5 員環複素芳香族基、(iv) 図 8 に示される式 V を有する芳香族基、(v) 図 9 に示される式 VI、図 10 に示される式 VII、および図 11 に示される式 VIII ~ XI を有する縮合環芳香族基、ならびに (vi) それらの組合せから選択され、

ここで、式 I、II、III、IV、V、VI、VII、VIII ~ XI の各々において R は、各出現において同じまたは異なるものであり得る炭素原子上の置換基であり、かつ、水素、アルキル、アリール、ヘテロアルキル、ヘテロアリール、F、-CN、-OR¹、-CO₂R¹、-CHF、-OCHF、-SR¹、-N(R¹)₂、-P(R¹

10

20

30

40

50

)₂、-SOR¹、-SO₂R¹、-NO₂、および図12に示される式XIIを有しかつ「式XII」のもとで以下にさらに記載されるようなベータ-ジカルボニルから選択され、または隣接するR基は一緒になって5もしくは6員環シクロアルキル、アリアル、またはヘテロアリアル環を形成することができ、

(ここでR¹は、各出現において同じまたは異なるものであり得るヘテロ原子上の置換基であり、かつ、アルキル、アリアル、ヘテロアルキルおよびヘテロアリアルから選択され、

は1~20の間の整数であり、かつ、およびは、下の方程式A1

$$+ = 2 + 1 \quad (\text{方程式 A 1})$$

を満足する整数である)、

式II、III、IV、V、VI、VII、VIII、およびIXの各々において、

Eは、各出現において同じまたは異なるものであることができ、かつ、単結合またはアリーレンおよびヘテロアリーレンから選択された連結基であり、

式IVにおいて、

Aは各出現において独立してCまたはNであり、そして、両AがNである場合、は0であり、またはAの1つがNであり、かつ、Aの1つがCである場合、は1であり、または両AがCである場合、は2であるように、は0または1もしくは2から選択される整数であり、

QはO、S、SO₂またはNR¹であり、

(ここで、R¹は、各出現において同じまたは異なるものであり得るヘテロ原子上の置換基であり、かつ、アルキル、アリアル、ヘテロアルキルおよびヘテロアリアルから選択される)、

式Vにおいて、

Q¹はカルボニル基、O、S、SO₂、またはNR¹であり

(ここで、R¹は、各出現において同じまたは異なるものであり得るヘテロ原子上の置換基であり、かつ、アルキル、アリアル、ヘテロアルキルおよびヘテロアリアルから選択される)、

WはH、アルキルもしくはヘテロアルキルであり、またはWの両方が一緒になって1つの単結合を表すことができ、

式VIにおいて、

2つのEは1,4-、1,5-、1,8-、2,3-、または2,6-位にあり、

式VIIにおいて、

2つのEは1,4-、1,5-、1,8-、2,3-、2,6-、または9,10-位にあり、

式VIIIにおいて、

第1のEは1,2、または3位にあり、第2のEは6,7、または8位にあり、

式IXにおいて、

第1のEは2,3、または4位にあり、第2のEは7,8、または9位にあり、および、

式XIIにおいて、

R²は水素、アルキル、アリアル、ヘテロアルキルおよびヘテロアリアルから選択され、

は0または1~12の整数である

共重合体を指向する。

【0007】

本発明は、上の共重合体を含む少なくとも1つの電気活性層を有する有機電子デバイスをさらに指向する。

【0008】

本明細書で用いられるように、用語「アルキル」は、脂肪族炭化水素に由来する基を意味することを意図され、非置換であってもまたは置換されていてもよい直鎖、分枝および環状基を含む。用語「ヘテロアルキル」は、主鎖中に少なくとも1個のヘテロ原子を有する脂肪族炭化水素に由来する基であって、非置換であってもまたは置換されていてもよい基

10

20

30

40

50

を意味することを意図される。用語「アリール」は、非置換であってもまたは置換されていてよい、芳香族炭化水素に由来する基を意味することを意図される。用語「ヘテロアリール」は、少なくとも1個のヘテロ原子を含む芳香族基に由来する基であって、非置換であってもまたは置換されていてよい基を意味することを意図される。用語「アリーレン」は、結合の2点を有する芳香族炭化水素に由来する基であって、非置換であってもまたは置換されていてよい基を意味することを意図される。用語「ヘテロアリーレン」は、少なくとも1個のヘテロ原子を有し、かつ結合の2点を有する芳香族基に由来する基であって、非置換であってもまたは置換されていてよい基を意味することを意図される。句「～に隣接する」は、デバイス中の層に言及するのに用いられる場合、一層がもう1つの層の直ぐ隣にあることを必ずしも意味しない。これに反して、句「隣接するR基」は、化学式で互いに隣にあるR基（すなわち、結合によって結ばれた原子上にあるR基）に言及するのに用いられる。用語「光活性の」は、エレクトロルミネセンスおよび/または感光性を示すあらゆる材料に関係する。用語「電気活性の」は、正孔輸送/注入特性、電子輸送/注入特性、エレクトロルミネセンス、および/または感光性を示すあらゆる材料に関係する。用語「モノマー単位」は、ポリマー中の繰り返し単位を示す。さらに、周期表の族が左から右へ1～18として番号を付けるIUPAC付番方式が全体にわたって用いられる（非特許文献1）。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明の共重合体は、上に記載された少なくとも1種の第1モノマー単位と少なくとも1種の第2モノマー単位とを含む。

20

【0010】

第1の好ましい実施形態において、共重合体はビニレンモノマー単位を含まない。第2の好ましい実施形態において、共重合体は、あらゆる好適なエンドキャッピング基と式Iを有する少なくとも1種の第1モノマー単位と式II、式III、式IV、式V、式VI、式VII、式VIII、式IX、式X、および式XIから選択された少なくとも1種の第2モノマー単位とからなる。

【0011】

第3の好ましい実施形態において、式I、式II、式III、式IV、式V、式VI、式VII、式VIII、式IX、式X、および式XIの各々における各R基が、

30

水素、

アルキル、

アリール、

ヘテロアルキル、

ヘテロアリール、

F、

-CN、

-P(R¹)₂、-SOR¹（ここで、R¹は各出現において同じまたは異なるものであり得るヘテロ原子上の置換基であり、かつ、アルキル、アリール、ヘテロアルキルおよびヘテロアリールから選択される）、

40

-NO₂、

図12に示される式XIIを有し、さらに上に記載されるようなベータ-ジカルボニル。

-C(H)(F)、

-OC(H)(F)、

-OR¹、-CO₂R¹、-SR¹、-N(R¹)₂、および-SO₂R¹（ここで、R¹は1～20個の炭素の直鎖もしくは分枝アルキルまたは直鎖もしくは分枝ヘテロアルキルである）

から選択され、または

隣接するR基が一緒になって、シクロアルキル環、アリール環およびヘテロアリール環から選択される5もしくは6員環を形成することができる。R基が一緒になって、アリール

50

環およびヘテロアリアル環から選択される5または6員環を形成する実施形態では、アリアル環およびヘテロアリアル環は好ましくは非置換である。

【0012】

(第1モノマー単位)

第1モノマー単位は、図1に示される式Iを有するフルオレン系単位である。好ましいR基は、1~30個の炭素原子を有するアルキル基、1~30個の炭素原子とS、N、またはOのうち1個以上のヘテロ原子とを有するヘテロアルキル基、6~20個の炭素原子を有するアリアル基、および2~20個の炭素原子とS、N、またはOのうち1個以上のヘテロ原子とを有するヘテロアリアル基である。好適なR基の例には、n-およびイソ-ブチル、ペンチル、直鎖および分枝の両方の、ヘキシル、2-エチルヘキシルをはじめとするオクチル、ヘキサデシルまでのおよびそれより上の、オレフィン性不飽和ありおよびなしのもの、フェニル、チオフェン、カルバゾール、アルコキシ、フェノキシおよびシアノ基が含まれる。フルオレンモノマー単位の9-位における炭素原子上のより好ましいR基は、直鎖および分枝のC₆~C₁₂アルキルである。フルオレンモノマー単位のフェニル環上のより好ましいR基は、H、C₆~C₁₂アルコキシ、フェノキシ、C₆~C₁₂アルキル、フェニルまたはシアノである。

10

【0013】

好適な第1モノマー単位の例は、図1で式I(a)として示される。

(第2モノマー単位)

第2モノマー単位は、下に記載されるような式II~XIから選択することができる。

20

【0014】

(式II:)

第2モノマー単位は、図2、式IIに示される構造を有する芳香族基であり得る。R基は好ましくは、

水素、

アルキル、

アリアル、

ヘテロアルキル、

ヘテロアリアル、

F、

30

-CN、

-NO₂、

図12に示される式XIIを有し、さらに上に記載されたベータ-ジカルボニル、

-C(H)(F)、

-OC(H)(F)、および

-P(R¹)₂、-SOR¹、-OR¹、-CO₂R¹、-SR¹、-N(R¹)₂および-SO₂

R¹(ここで、R¹は炭素数1~20個の直鎖もしくは分枝アルキルまたは直鎖もしくは分枝ヘテロアルキルである)

から選択され、または

隣接するR基は一緒になって、シクロアルキル環、アリアル環およびヘテロアリアル環から選択される5もしくは6員環を形成することができる。

40

【0015】

あるいはまた、式IIのR基は、

1~12個の炭素原子を有する部分的にもしくは完全にフッ素化されたアルキル基、特にCF₃、

1~12個の炭素原子を有するアルコキシ基、

3~15個の炭素原子を有するエステル、

-SR¹、-N(R¹)₂、-P(R¹)₂、-SOR¹、-SO₂R¹(ここで、R¹は1~12個の炭素原子を有するアルキル基である)、

-NO₂、および

50

図 12 に示される式 X I I を有するベータ - ジカルボニル (ここで、
式 X I I において

R^2 は 1 ~ 12 個の炭素原子を有するアルキル基であり、 n は 0、1、または 2 である)
から選択される。

【 0 0 1 6 】

式 I I の好適な第 2 モノマー単位の例は、図 3 ~ 5 で式 I I (a) ~ I I (z) (ここで、

式 I I (v) ~ I I (y) において

R は、式 I、I I、I I I、I V、V、V I、V I I、V I I I ~ X I の各々については
上の通りである)

10

として示される。

【 0 0 1 7 】

(式 I I I :)

あるいはまた、第 2 モノマー単位は、図 6、式 I I I に示される構造を有する二価の 6 員
環複素芳香族基であり得る。好ましい R 基は水素、 $C_6 \sim C_{12}$ アルキル基、 $C_6 \sim C_{20}$ アリ
ール基、および $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリアル基である。好適な E 連結基の例には、ピリジン
ジイル ($- C_5 H_4 N -$) およびピピリジンジイル ($- C_5 H_4 N - C_5 H_4 N -$) が含まれる
。

【 0 0 1 8 】

式 I I I を有する好適な第 2 モノマー単位の例は、図 6 で式 I I I (a) ~ I I I (g)

20

として示される。

【 0 0 1 9 】

(式 I V :)

あるいはまた、第 2 モノマー単位は、図 7、式 I V に示される構造を有する 5 員環複素芳
香族基であり得る。好ましい R 基は水素、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基 (あるいはまた、 $C_1 \sim C_5$
 $C_6 \sim C_{12}$ アルキル基)、 $C_6 \sim C_{20}$ アリアル基、および $C_2 \sim C_{20}$ ヘテ
ロアリアル基、より好ましくは $C_6 \sim C_{12}$ アリアル基である。好適な E 連結基の例には、
ピロールジイル ($- C_4 H_3 N -$) およびチオフエンジイル ($- C_4 H_3 S -$) が含まれる。

【 0 0 2 0 】

式 I V の好適な第 2 モノマー単位の例は、図 7 で式 I V (a) ~ I V (h) (ここで、

30

式 I V (a) において

R は、式 I、I I、I I I、I V、V、V I、V I I、V I I I ~ X I の各々については
上の通りであり、および

式 I V (h) において

R^1 は、各出現において同じまたは異なるものであり得るヘテロ原子上の置換基であり、
アルキル、アリアル、ヘテロアルキルおよびヘテロアリアルから選択される)

として示される。

【 0 0 2 1 】

(式 V :)

あるいはまた、第 2 モノマー単位は、図 8、式 V に示される構造を有する芳香族であり得
る。R 基は好ましくは水素、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基 (あるいはまた、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基
または $C_6 \sim C_{12}$ アルキル基)、 $C_6 \sim C_{20}$ アリアル基、および $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリアル
基である。好ましくは 2 つの W は 1 つの単結合を表す。

40

【 0 0 2 2 】

このタイプの好適な第 2 モノマー単位の例は、式 V (a) ~ 式 V (c) の構造 (ここで、
式 V (a)、V (b) において

R は式 I、I I、I I I、I V、V、V I、V I I、V I I I ~ X I の各々については上
の通りであり、および

式 V (e) において

R^1 は、各出現において同じまたは異なるものであり得るヘテロ原子上の置換基であり、

50

アルキル、アリール、ヘテロアルキルおよびヘテロアリールから選択される)を有するものである。

【0023】

(式VI~XI:)

あるいはまた、第2モノマー単位は、図9、式VI、図10、式VII、および図11、式VIIIからXIに示される構造を有する二価の縮合環芳香族基であり得る。R基は好ましくは水素、 $C_6 \sim C_{12}$ アルキル基、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール基、および $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリール基である。

【0024】

式VIにおいて、Eは好ましくは1,4-, 1,5-, 1,8-, 2,3-, または2,6-位にある。式VIを有する好適な第2モノマー単位の例は、図9、式VI(a)~VI(d)に示される。

【0025】

式VIIにおいて、Eは好ましくは1,4-, 1,5-, 1,8-, 2,3-, 2,6-, または9,10-位にある。式VIIを有する好適な第2モノマー単位の例は、図10、式VII(a)に示される。

【0026】

本発明の共重合体において、R基は本質的にポリマー主鎖からの側鎖である。従って、R基の最終的な選択は、これらの側鎖が最終ポリマーの特性で果たすかもしれない役割を考慮すべきである。これらの特性には、鎖間相互作用を高めるまたは減らすための、有機溶剤への溶解性を誘発するための、ブレンド中でホストポリマーとの相溶性を誘発するための、イオンを溶媒和するように高い誘電率を誘発するための、イオン移動度を高めるための、などの電子特性、溶解度特性、加工特性、フィルム形成特性が含まれる。さらに、R基が置換されている場合、かかる置換基の立体効果が置換基選択の際に考慮されるべきである。

【0027】

本発明の共重合体において、第2モノマー単位の2種以上が第1モノマー単位と共に存在することができる。第1モノマー単位対少なくとも1種の第2モノマー単位の相対的モル割合は、99.9:0.1~1:99または99.5:0.5~10:90、あるいはまた99:1~20:80、およびさらにあるいはまた99:1~50:50であり得る。ポリマーの形成でのモノマーの組入れは、ランダムであるまたは制御することができ、ランダム共重合体、交互共重合体およびブロック共重合体を含むが、これらに限定されない共重合体をもたらす。

【0028】

(合成)

本発明の共重合体は、一般に3つの公知の合成ルートによって調製することができる。(非特許文献2)に記載されるような第1の合成方法では、モノマー単位のジハロ誘導体は、化学量論量の、ビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0)のようなゼロ価のニッケル化合物と反応させられる。(非特許文献3)に記載されているような第2の方法では、モノマー単位のジハロ誘導体は、二価のニッケルイオンをゼロ価のニッケルに還元することができる化学量論量の物質の存在下に触媒量のNi(II)化合物と反応させられる。好適な物質には、亜鉛、マグネシウム、カルシウムおよびリチウムが含まれる。米国特許公報(特許文献3)および公開された(特許文献4)に記載されているような第3の合成方法では、1モノマー単位のジハロ誘導体は、テトラキス(トリフェニルホスフィン)Pdのような、ゼロ価のパラジウム触媒の存在下に、ホウ酸、ホウ酸エステル、およびボランから選択される2個の反応性基を有する別のモノマー単位の誘導体と反応させられる。

【0029】

本発明の幾つかの実施形態において、共重合体は、反応性末端基を非反応性末端基に変換するためにエンドキャッピング化合物と反応させることができる。エンドキャッピング化

合物は、一般に前もって形成されたポリマーに加えられ、重合反応を終わらせる。エンドキャッピング化合物は、一般に、たった一つのハライド基またはホウ酸またはエステル基を有する芳香環のような、たった一つの反応性基を有する芳香族化合物である。好適なエンドキャッピング化合物の例には、9-プロモアントラセン、4-プロモ-1,2-ジメトキシベンゼン、1-プロモピレン、ヨードベンゼン、プロモベンゼン、2-プロモ-9-フルオレノン、およびベンゼンホウ酸が含まれる。エンドキャッピング基はまた、電荷輸送特性および色ずれのような官能性を追加するようにデザインされてもよい。それはまた鎖間凝集に影響を及ぼすかもしれない。

【0030】

(電子デバイス)

本発明はまた、2つの電気接触層の間に置かれた少なくとも1つの光活性層を含む電子デバイスであって、その少なくとも1つの電気活性層が本発明の共重合体を含むデバイスにも関する。図13に示されるように、典型的なデバイス100は、アノード層110およびカソード層150と、アノード110とカソード150との間に電気活性層120、130および任意に140とを有する。アノードに正孔注入/輸送層120が隣接している。カソードに、電子注入/輸送材料を含むあらゆる層140が隣接している。正孔注入/輸送層120とカソード(またはあらゆる電子輸送層)との間に光活性層130がある。本発明の共重合体は、正孔注入/輸送層120においておよび/または光活性層130および/またはあらゆる電子注入/輸送層140において有用であり得る。

【0031】

デバイスは一般にまた、アノードまたはカソードに隣接し得る支持体(図示せず)をも含む。もっとも頻繁には、支持体はアノードに隣接する。支持体は、柔軟または硬質である、有機または無機であることができる。一般に、ガラスまたは柔軟な有機フィルムが支持体として使用される。アノード110は、正電荷キャリアを注入するまたは集めるのに特に効率のよい電極である。アノードは好ましくは金属、混合金属、合金、金属酸化物または混合金属酸化物を含む材料から製造される。好適な金属には、11族金属、4、5、および6族の金属、ならびに8~10族遷移金属が含まれる。アノードが光透過性であるべきである場合には、インジウム-スズ-酸化物のような、12、13および14族金属の混合金属酸化物が一般に使用される。アノード110はまた、(非特許文献4)に記載されているようなポリアニリンなどの有機材料を含んでもよい。

【0032】

アノード層110は、通常、物理蒸着法またはスピン-コート法によって付着される。用語「物理蒸着」は、真空で実施される様々な蒸着方法を示す。従って、例えば、物理蒸着には、電子ビーム蒸発および抵抗蒸発のような全形態の蒸着だけでなく、イオンビームスパッタリングをはじめとする全形態のスパッタリングも含まれる。有用である物理蒸着の具体的な形態は、無線周波数マグネトロンスパッタリングである。

【0033】

本発明の共重合体は、層120で正孔輸送材料として機能を果たしてもよい。正孔注入/輸送を促進するかもしれない他の材料には、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-[1,1'-ピフェニル]-4,4'-ジアミン(TPD)およびビス[4-(N,N-ジエチルアミノ)-2-メチルフェニル](4-メチルフェニル)メタン(MPMP)、ならびにポリビニルカルバゾール(PVK)、(フェニルメチル)ポリシラン、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)(PEDOT)、およびポリアニリン(PANI)のような正孔輸送ポリマー、4,4'-N,N'-ジカルバゾールピフェニル(BCP)のような電子および正孔輸送材料、またはトリス(8-ヒドロキシキノラト)アルミニウム(Alq₃)のような、キレート化オキシノイド(oxinoid)化合物などの良好な電子および正孔輸送特性の発光材料が含まれる。

【0034】

正孔注入/輸送層120は、スピン-コーティング、キャストリング、およびグラビア印刷のような印刷をはじめとするあらゆる従来法を用いて付着することができる。層はまた

10

20

30

40

50

、インクジェット印刷、熱パターン化、または物理蒸着によって付着することができる。

【0035】

一般に、アノード110および正孔注入/輸送層120はパターン化される。パターンは所望のように変わってもよいことが理解される。層は、例えば、第1の電気接触層材料を付着するに先立って、第1の柔軟性複合バリア構造体上にパターン化マスクまたはフォトレジストを置くことによってパターンで付着することができる。あるいはまた、層は、全面的な層として付着し、次に、例えば、フォトレジストおよび湿式化学エッチングを用いてパターン化することができる。正孔注入/輸送層はまた、インクジェット印刷、リソグラフィまたは熱転写パターン化によってパターンで付着することもできる。当該技術で周知であるパターン化のための他の方法もまた用いることができる。

10

【0036】

デバイス100の用途に依存して、光活性層130は、印可電圧によって活性化される発光層（発光ダイオードまたは発光電気化学電池におけるような）、印可バイアス電圧ありまたはなしで放射エネルギーに反応して信号を発生する材料の層（光検出器におけるような）であり得る。光検出器の例には、これらの用語が（非特許文献5）に記載されるような、光導電セル、フォトレジスター、光スイッチ、フォトトランジスター、および光電管、ならびに光電池が含まれる。

【0037】

デバイス100が発光デバイスである場合、光活性層130は、十分なバイアス電圧が電気接触層に印可される時に発光するであろう。本発明の共重合体は、発光活性層130に使用されてもよい。他の公知の発光材料には、例えば、その関係部分が参照により本明細書に援用される、タン（Tang）による米国特許公報（特許文献5）、ファン スライク（Van Slyke）らによる米国特許公報（特許文献6）に記載されているもののような小分子材料が含まれる。あるいはまた、かかる材料は、その関係部分が参照により本明細書に援用される、フレンド（Friend）らによる米国特許公報（特許文献7）、ヒーガー（Heeger）らによる米国特許公報（特許文献8）、ナカノ（Nakano）らによる米国特許公報（特許文献9）に記載されているもののようなポリマー材料であり得る。発光材料は、添加物ありまたはなしで、別の材料のマトリックス中に分散されてもよいが、好ましくは層のみを形成する。活性な有機層は一般に50～500nmの範囲の厚さを有する。

20

30

【0038】

電子デバイス100が光検出器である場合、光活性層130は、バイアス化電圧ありまたはなしのいずれかで放射エネルギーに反応して信号を生み出す。バイアス化電圧ありで放射エネルギーに反応して信号を発生することができる材料には（光導電セル、フォトレジスター、光スイッチ、フォトトランジスター、光電管の場合のような）、例えば、多共役ポリマーおよびエレクトロルミネセンス材料が含まれる。バイアス化電圧なしで放射エネルギーに反応して信号を発生することができる材料には（光導電セルまたは光電池の場合のような）、光に化学的に反応し、それによって信号を発生する材料が含まれる。かかる光電性の化学的反応性材料には、例えば、多共役ポリマーならびにエレクトロ-および光-ルミネセンス材料が含まれる。具体例には、MEH-PPV（（非特許文献6））、およびCN-PPVとのMEH-PPV複合材（（非特許文献7））が含まれるが、これらに限定されない。

40

【0039】

活性有機材料を含む光活性層130は、スピン-コーティング、キャストリング、および印刷をはじめとするあらゆる従来法によって溶液から塗布することができる。活性有機材料は、材料の性質に依存して、蒸着法によって直接付着することができる。活性ポリマー前駆体を塗布して次に典型的には加熱することによって、ポリマーに変換することもまた可能である。

【0040】

カソード150は、電子または負電荷キャリアを注入するまたは集めるのに特に効率のよ

50

い電極である。カソードは、第1電気接触層（この場合には、アノード）よりも低い仕事関数を有するあらゆる金属または非金属であり得る。第2電気接触層用の材料は、1族のアルカリ金属（例えば、Li、Cs）、2族（アルカリ土類）金属、12族金属、希土類、ランタニド、およびアクチニドから選択することができる。アルミニウム、インジウム、カルシウム、バリウム、およびマグネシウムならびに組合せのような材料を使用することができる。

【0041】

カソード層150は通常物理蒸着法によって付着される。一般に、カソード層は、アノード層110および導電性ポリマー層120に関して上に議論したようにパターン化される。カソード層をパターン化するために同様な加工技術を用いることができる。

10

【0042】

あらゆる層140は、電子輸送の促進、および層界面での失活反応の防止のためのバッファ層または閉込め層としてもまた役立つ、両方の機能を果たすことができる。好ましくは、この層は、電子移動度を助長し、失活反応を減らす。あらゆる層140用の電子輸送材料の例には、トリス（8-ヒドロキシキノラト）アルミニウム（Alq₃）のような金属キレート化オキシノイド化合物、2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン（DDPA）または4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン（DPA）のようなフェナントロリン系化合物、ならびに2-(4-ピフェニル)-5-(4-t-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール（PBD）および3-(4-ピフェニル)-4-フェニル-5-(4-t-ブチルフェニル)-1,2,4-トリアゾール（TAZ）のようなアゾール化合物が含まれる。

20

【0043】

有機電子デバイスに他の層を有することは公知である。例えば、層の正電荷輸送および/またはバンド-ギャップ整合（band-gap matching）を促進するために、または保護層としての機能を果たすために、導電性ポリマー層120と活性層130との間に層（示されていない）が存在し得る。同様に、層間の負電荷輸送および/またはバンド-ギャップ整合を促進するために、または保護層としての機能を果たすために、活性層130とカソード層150との間に追加の層（図示せず）が存在し得る。当該技術で公知である層を使用することができる。さらに、上に記載された層のいずれも、2つ以上の層から製造することができる。あるいはまた、無機アノード層110、導電性ポリマー層120、活性層130、およびカソード層150の幾つかまたはすべては、電荷キャリア輸送効率を増やすために表面処理されてもよい。構成成分層のそれぞれのための材料の選択は、好ましくは、デバイスを提供することの目標と高デバイス効率とを比較検討することによって決定される。

30

【0044】

デバイス100は、好適な基材上に個々の層を順次付着させることによって調製することができる。ガラスおよびポリマーフィルムのような基材を使用することができる。ほとんどの場合、アノードが基材に付着され、そこから層が増成される。しかしながら、先ずカソードを基材に付着させ、逆の順序で層を追加することが可能である。一般に、異なる層は次の範囲の厚さ、すなわち、無機アノード110、500~5000、好ましくは1000~2000；導電性ポリマー層120、50~2500、好ましくは200~2000；発光層130、10~1000、好ましくは100~800；あらゆる電子輸送層140、50~1000、好ましくは200~800；カソード150、200~10000、好ましくは300~5000を有する。

40

【実施例】

【0045】

次の実施例は、本発明の確かな特徴と利点とを例示する。それらは、本発明を例示することを意図されるが、限定するものではない。すべての百分率は、特に明記しない限り重量による。

【0046】

50

(実施例 1 ~ 5 および実施例 1 A ~ 5 A)

実施例 1 ~ 5 は、ジハロモノマーとゼロ価ニッケルとを用いる本発明の共重合体の調製を例示する。共重合体は、核磁気共鳴 (NMR) によって特性決定し、数平均分子量 (M_n) は、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) によって測定した。

【0047】

(実施例 1)

不活性条件下、撹拌棒を備えた、ビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0) (1.23 g、4.48 ミリモル)、2,2'-ビピリジル(0.70 g、4.48 ミリモル)、および 1,5-シクロオクタジエン(0.48 g、4.48 ミリモル)を含む 50 ml シュレンク (Schlenk) 管に DMF (5 ml) を加えた。生じた深青/パー
10
ブル溶液を 60 で 30 分間撹拌し、次にトルエン(20 ml)中の第 1 モノマー、2,7-ジヨード-9,9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレン(1.08 g、1.68 ミリモル)と第 2 モノマー、2,5-ビス(p-プロモフェニル)-N-(p-ヘキシルフェニル)ピロール(0.30 g、0.56 ミリモル)との溶液をシリンジによって添加した。次に反応混合物を 75 で 5 日間撹拌した。混合物を室温に冷却し、メタノール(100 ml)、アセトン(100 ml)および濃塩酸(5 ml)の溶液中へ加えて沈殿させた。2 時間撹拌した後、混合物を濾過した。次に固体残渣をクロロホルムに溶解し、メタノール(100 ml)、アセトン(100 ml)および濃塩酸(5 ml)の溶液中へ加えて再沈殿させた。1 時間撹拌した後、混合物を濾過した。最後に残渣を、メタノール、
20
水およびメタノールで順次洗浄し、真空で乾燥した。分子量は下の表 1 に示す。

【0048】

(実施例 1 A)

反応混合物を 75 で 5 日間の代わりに 24 時間撹拌した以外は、実施例 1 の手順を繰り返した。さらに、混合物を濾過した後、残渣をメタノール、水およびメタノールで順次洗浄し、真空で乾燥する前に、得られた固体をクロロホルム再溶解し、純メタノール中で沈殿させた。本質的に下の表 1 に与えられたものと同じ分子量が得られた。

【0049】

(実施例 2 ~ 5)

第 1 モノマーとしての 2,7-ジプロモ-9,9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレンと異なる第 2 モノマーとを用い、エンドキャッピング基としてヨードベンゼンを加えて
30
実施例 1 の手順を繰り返した。エンドキャッパーなしで反応混合物を撹拌しながら 4 日間撹拌し、ヨードベンゼンエンドキャッパーを加え、混合物を 75 でもう 1 日撹拌した。共重合体を下の表 1 にまとめる。

【0050】

(実施例 2 A ~ 5 A)

エンドキャッピング基としてヨードベンゼンの代わりにプロモベンゼンを加えた以外は、実施例 2 ~ 5 の手順を繰り返した。プロモベンゼンエンドキャッパーを加える前に、反応混合物を 4 日の代わりに 24 時間撹拌しながら加熱し、混合物をもう 1 日の代わりにもう 1 時間撹拌した。得られたポリマーは下の表 1 にまとめたものに似ていた。

【0051】

【表 1】

10

20

30

40

表1 フルオレン共重合体

実施例	第1モノマー	第2モノマー	比* 第1対第2対 エンドキャップ	M _n
1	ジヨード	2,5-ビス(p-ブロモフェニル)-N-(p-ヘキシルフェニル)ピロール	3:1:0	47,200
2	ジブロモ	3,5-ジブロモ安息香酸メチル	10:1:1.1	68,700
3	ジブロモ	2,5-ジブロモ安息香酸メチル	10:1:1.1	98,400
4	ジブロモ	2,5-ビス(4-ブロモフェニル)オキサジアゾール	10:1:1.1	67,300
5	ジブロモ	2,7-ジブロモ-9-フルオレノン	10:1:1.1	60,900

*比は出発原料のモル比である

10

20

【0052】

(実施例6および6A)

本実施例は、ジハロモノマー、ジホウ酸エステルモノマーおよびパラジウム触媒を用いるフルオレン共重合体の調製を例示する。

【0053】

(実施例6)

アルゴン雰囲気下、攪拌棒を備えた、2,7-ジヨード-9,9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレン(1.07g、1.66ミリモル)と1,4-ベンゼンジホウ酸ビス(ネオペンチルグリコール)環状エステル(0.50g、1.66ミリモル)とを含む50mlシュレンク(Schlenk)管にトルエン(10ml)を加えた。次にテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)(19mg、0.0166ミリモル)と脱ガスした炭酸カリウム水溶液(2M、7.0ml)とをシュレンク管に加えた。溶液を激しく攪拌しながら油浴中100で48時間加熱した。エンドキャッパー、4-メチルベンゼンホウ酸(50mg、0.33ミリモル)を加え、混合物を攪拌しながらさらに12時間加熱した。混合物を室温に冷却し、次にメタノール(100ml)、アセトン(100ml)および濃塩酸(5ml)の溶液中へ加えて沈殿させた。2時間攪拌した後、混合物を濾過した。次に固体残渣をクロロホルムに溶解し、メタノール(100ml)、アセトン(100ml)および濃塩酸(5ml)の溶液中へ加えて再沈殿させた。1時間攪拌した後、混合物を濾過した。最後に残渣を、メタノール、水およびメタノールで順次洗浄し、真空で乾燥した。得られた共重合体は8800の分子量(M_n)を有した。

30

40

【0054】

(実施例6A)

アルゴン雰囲気下、攪拌棒を備えた、2,7-ジヨード-9,9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレン(1.07g、1.66ミリモル)と1,4-ベンゼンジホウ酸ビス(ネオペンチルグリコール)環状エステル(0.50g、1.66ミリモル)とを含む50mlシュレンク(Schlenk)管にトルエン(10ml)を加えた。次にテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)(19mg、0.0166ミリモル)と脱ガスした炭酸カリウム水溶液(2M、7.0ml)とをシュレンク管に加えた。溶液を激しく攪拌しながら油浴中100で48時間加熱した。第1エンドキャッパー、ベンゼンホウ酸(50mg、0.33ミリモル)を加え、混合物を攪拌しながらさらに1時間加

50

熱した。第2エンドキャップ、プロモベンゼン(50 mg)を加え、混合物をさらに1時間加熱し攪拌した。次に混合物を室温に冷却し、次にメタノールの溶液中へ加えて沈殿させた。混合物を濾過し、残渣をメタノールで洗浄し、真空で乾燥した。得られた共重合体は8800の分子量(M_n)を有した。

【0055】

(実施例7~17)

アノードを支持する基材を改質した、図13に例示された層を有する発光ダイオード中の発光体として、上の実施例1~5の共重合体を試験した。使用したアノードは、ガラス基材で支持されたインジウムスズ酸化物(ITO)であった。正孔注入/輸送層をガラス基材上のITO上へスピンコートした。正孔注入/輸送層は、約2000の厚さのポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)、PEDOT、(ドイツのバイエル製のバイترون(Baytron)(登録商標)P)または約2000の総厚さのPEDOTとポリビニルカルバゾール、PVKとの二層であった。共重合体をトルエンに溶解して2.0%(重量/体積)溶液を形成し、0.22ミクロンフィルターを通して濾過し、正孔注入/輸送層一面にスピンコートした。共重合体層の目標厚さは800であり、実際の厚さは典型的には500~1000の範囲内であった。

10

【0056】

カソードについては、 1×10^{-6} トルの真空下にEL層の上面上にBaおよびAl層を順次蒸着させた。Ba層の最終厚さは30であり、Al層の厚さは3000であった。較正Siフォトダイオードを用いてドライボックス内でデバイス性能を試験した。結果を下の表2に示す。

20

【0057】

【表2】

表2

実施例	EL ポリマー	正孔注入/輸送	100Cd/m ² での電圧	25mA での Cd/A	Cd/A (mA での)	Cd/m ² (Vでの)	QE % (Vでの)
7	実施例 1	PEDOT				849 (12 V)	0.18 (12 V)
8	実施例 1	PEDOT/PVK				669 (14 V)	0.11 (14 V)
9	実施例 1	PVK				3970 (14 V)	0.62 (14 V)
10	実施例 2	PEDOT/PVK	8.6	0.76	0.86 (34 mA)		
11	実施例 2	PVK	6.6	0.06	0.068 (55 mA)		
12	実施例 3	PEDOT/PVK	9.1	1.19	1.22 (35 mA)		
13	実施例 3	PVK	6.9	0.2	0.22 (20 mA)		
14	実施例 4	PEDOT/PVK	>10	0.68	0.87 (3 mA)		
15	実施例 4	PVK	9.1	0.46	0.50 (50 mA)		
16	実施例 5	PEDOT/PVK	>10	1.14	3.74 (0.04mA)		
17	実施例 5	PVK	>10	1.2	1.5 (8 mA)		

10

20

30

【0058】

好ましい実施形態であると今のところ考えられるものに関して本発明を記載してきたが、本発明が開示された実施形態に限定されないことは理解されるべきである。それとは反対に、本発明は、添付の特許請求の精神および範囲内に含まれる様々な修正および同等な手はずを包含することを意図される。次の特許請求の範囲は、すべてのかかる修正ならびに同等な処方および機能を包含するように最も広範な解釈を授けられるべきである。

【図面の簡単な説明】

40

【0059】

【図1】本発明で有用な第1モノマー単位についての式Iおよび式I(a)を示す。

【図2】本発明で有用な第2モノマー単位についての式IIを示す。

【図3】本発明で有用な第2モノマー単位についての式II(a)~II(j)を示す。

【図4】本発明で有用な第2モノマー単位についての式II(k)~II(s)を示す。

【図5】本発明で有用な第2モノマー単位についての式II(t)~II(z)を示す。

【図6】本発明で有用な第2モノマー単位についての式IIIおよび式III(a)~III(g)を示す。

【図7】本発明で有用な第2モノマー単位についての式IVおよび式IV(a)からIV(h)を示す。

50

【図 8】本発明で有用な第 2 モノマー単位についての式 V および式 V (a) ~ V (e) を示す。

【図 9】本発明で有用な第 2 モノマー単位についての式 V I および式 V I (a) ~ V I (d) を示す。

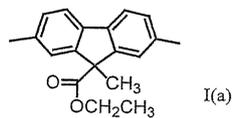
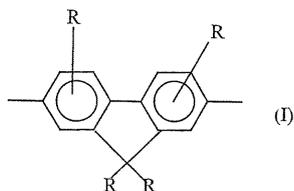
【図 10】本発明で有用な第 2 モノマー単位についての式 V I I および式 V I I (a) を示す。

【図 11】本発明で有用な第 2 モノマー単位についての式 V I I I ~ X I を示す。

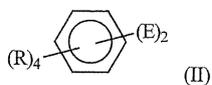
【図 12】本発明で有用な第 2 モノマー単位用の置換基についての式 X I I を示す。

【図 13】本発明の共重合体を組み入れることができる電子デバイスの略図である。

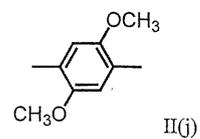
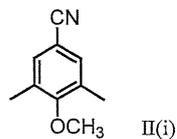
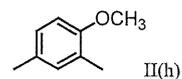
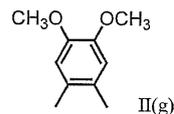
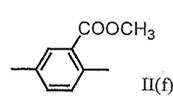
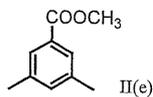
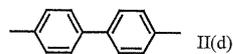
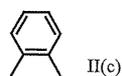
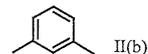
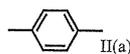
【図 1】



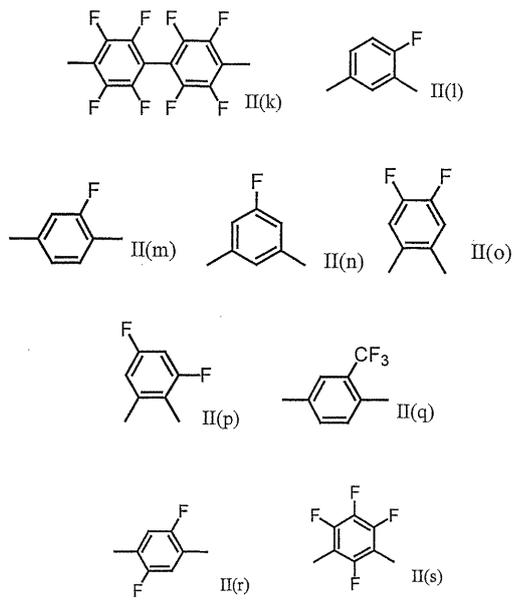
【図 2】



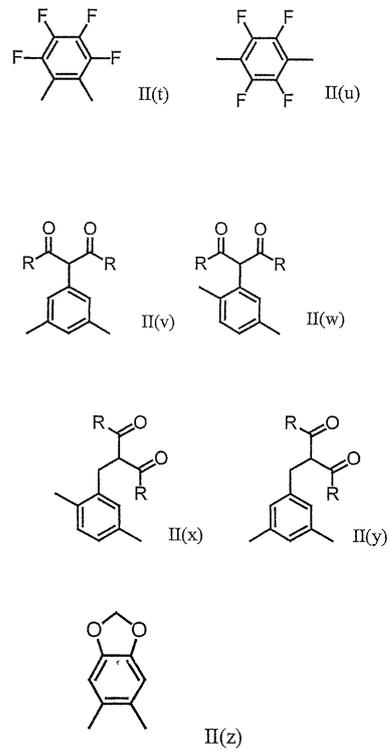
【図 3】



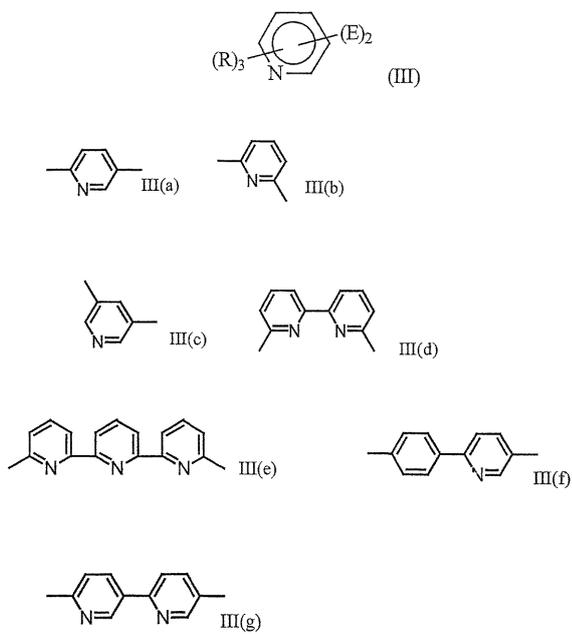
【 図 4 】



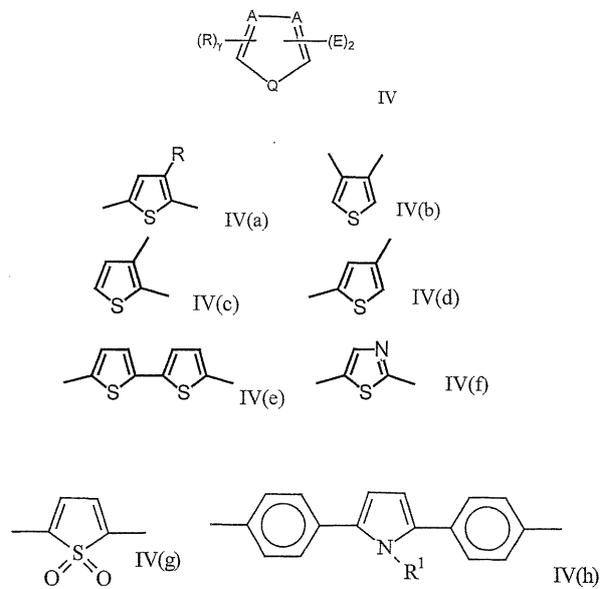
【 図 5 】



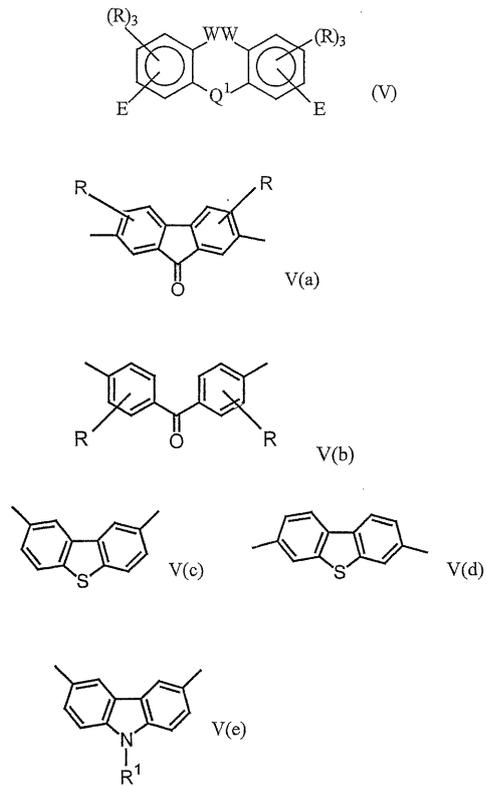
【 図 6 】



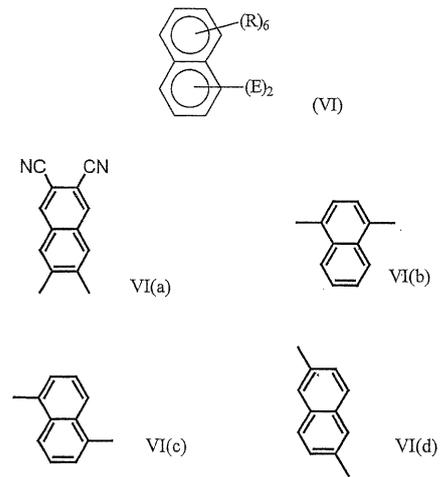
【 図 7 】



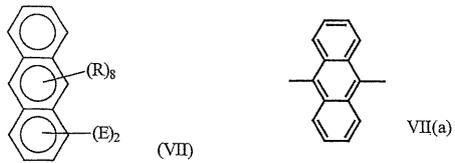
【 図 8 】



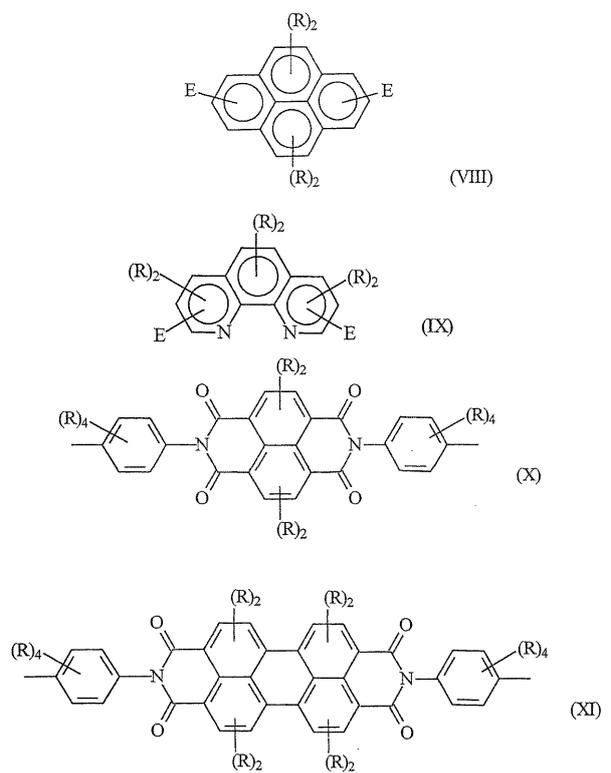
【 図 9 】



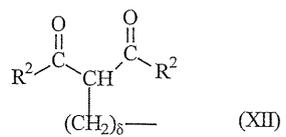
【 図 10 】



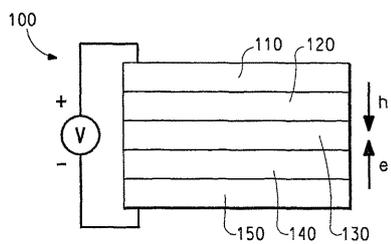
【 図 11 】



【 図 1 2 】



【 図 1 3 】



【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
14 November 2002 (14.11.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/090415 A1

- (51) International Patent Classification: C08G 61/00, C08F 14/18, 214/18 (81) Designated States (national): AI, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GI, GM, GR, GU, HT, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (21) International Application Number: PCT/US02/14094 (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CI, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NI, SN, TD, TG).
- (22) International Filing Date: 3 May 2002 (03.05.2002)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 60/288,314 3 May 2001 (03.05.2001) US
- (71) Applicant: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY [US/US]; 1007 Market Street, Wilmington, DE 19898 (US).
- (72) Inventors: UCKERT, Frank, P.; 129 West 13th Street, Wilmington, DE 19801 (US); SIMMONS, Howard, E.; 9 E. Mozart Street, Wilmington, DE 19807 (US).
- (74) Agent: WANG, Chen, I.I. Du Pont de Nemours and Company, Legal Patent Records Center, 4417 Lancaster Pike, Wilmington, DE 19805 (US).
- Published:
with international search report
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guide Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 02/090415 A1

(54) Title: ELECTROACTIVE FLUORENE COPOLYMERS AND DEVICES MADE WITH SUCH POLYMERS

(57) Abstract: The present invention is generally directed to copolymers of fluorene. It further relates to devices that are made with the copolymers.

WO 02/090415

PCT/US02/14094

TITLEELECTROACTIVE FLUORENE COPOLYMERS
AND DEVICES MADE WITH SUCH POLYMERSBACKGROUND OF THE INVENTION5 Field of the Invention

This invention relates to electroactive fluorene copolymers. The invention further relates to electronic devices in which the active layer includes such polymeric materials.

Description of the Related Art

10 Organic electronic devices such as devices that emit light, such as light-emitting diodes that make up displays, are present in many different kinds of electronic equipment. In all such devices, a photoactive layer is sandwiched between two electrical contact layers. At least one of the electrical contact layers is light-transmitting so that light can pass through
15 the electrical contact layer. The photoactive layer emits light through the light-transmitting electrical contact layer upon application of electricity across the electrical contact layers.

It is well known to use organic electroluminescent compounds as the active component in light-emitting diodes. Simple organic molecules
20 such as anthracene, thiazole derivatives, and coumarin derivatives are known to show electroluminescence. Several classes of luminescent polymers have also been disclosed. These include, for example, poly(1,4-phenylene vinylene) and derivatives; polythiophenes, especially, poly(3-alkylthiophenes); and poly(p-phenylenes). Alkyl and dialkyl derivatives of
25 polyfluorene have also been disclosed, as in US Patents 5,708,130 and 5,900,327.

There is a continuing need for photoactive compounds having improved efficiency and processes for preparing them.

SUMMARY OF THE INVENTION

30 The present invention is directed to copolymers comprising at least one first monomeric unit and at least one second monomeric unit, wherein the at least one first monomeric unit has a Formula I shown in Figure 1, and the at least one second monomeric unit is selected from (i) aromatic groups having Formula II shown in Figure 2, (ii) 6-membered-ring
35 heteroaromatic groups having Formula III, shown in Figure 6; (iii) 5-membered-ring heteroaromatic groups having Formula IV, shown in Figure 7; (iv) aromatic groups having Formula V, shown in Figure 8, (v) fused ring aromatic groups having Formula VI, shown in Figure 9, Formula

WO 02/090415

PCT/US02/14094

VII, shown in Figure 10, and Formula VIII through Formula XI, shown in Figure 11, and (vi) combinations thereof, where:

in each of Formulae I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII through XI:

5 R is a substituent on a carbon atom which can be the same or different at each occurrence and is selected from hydrogen, alkyl, aryl, heteroalkyl, heteroaryl, F, -CN, -OR¹, -CO₂R¹, C_ψH_θF_λ, -OC_ψH_θF_λ, -SR¹, -N(R¹)₂, -P(R¹)₂, -SOR¹, -SO₂R¹, -NO₂, and beta-dicarbonyls having Formula XII shown in Figure 12 and as further described below under "Formula XII"; or adjacent R groups together can form a 5- or 6-membered cycloalkyl, aryl, or heteroaryl ring,

10

such that:

R¹ is a substituent on a heteroatom which can be the same or different at each occurrence and is selected from alkyl, aryl, heteroalkyl and heteroaryl; and

15

ψ is an integer between 1 and 20, and θ and λ are integers satisfying Equation A1 below:

$$\theta + \lambda = 2\psi + 1; \quad (\text{Equation A1});$$

20

in each of Formulae II, III, IV, V, VI, VII, VIII, and IX:

E can be the same or different at each occurrence and is a single bond or a linking group selected from arylene and heteroarylene;

25

in Formula IV:

A is independently at each occurrence C or N and γ is 0 or an integer selected from 1 or 2, such that when both A are N, then γ is 0; or when one of A is N and one of A is C, then γ is 1; or when both A are C, then γ is 2;

30

Q is O, S, SO₂, or NR¹ where:

R¹ is a substituent on a heteroatom which can be the same or different at each occurrence and is selected from alkyl, aryl, heteroalkyl and heteroaryl;

35

in Formula V:

Q¹ is a carbonyl group, O, S, SO₂, or NR¹ where:

R¹ is a substituent on a heteroatom which can be the same or different at each occurrence and is selected from alkyl, aryl, heteroalkyl and heteroaryl;

WO 02/090415

PCT/US02/14094

W is H, alkyl or heteroalkyl; or both of W together can represent one single bond;

in Formula VI:

the two E's are in the 1,4-, 1,5-, 1,8-, 2,3-, or 2,6- positions;

5

in Formula VII:

the two E's are in the 1,4-, 1,5-, 1,8-, 2,3-, 2,6-, or 9,10- positions;

in Formula VIII:

a first E is in the 1, 2, or 3 position, a second E is in the 6, 7, or 8 position;

10

in Formula IX:

a first E is in the 2, 3, or 4 position; a second E is in the 7, 8, or 9 position; and

in Formula XII:

R² is selected from hydrogen, alkyl, aryl, heteroalkyl and heteroaryl;

15

δ is 0 or an integer from 1 to 12.

The invention is further directed to an organic electronic device having at least one electroactive layer comprising the above copolymer.

As used herein, the term "alkyl" is intended to mean a group

20

derived from an aliphatic hydrocarbon, and includes, linear, branched and cyclic groups, which may be unsubstituted or substituted. The term

"heteroalkyl" is intended to mean a group derived from an aliphatic hydrocarbon having at least one heteroatom in the main chain, which

group may be unsubstituted or substituted. The term "aryl" is intended to

25

mean a group derived from an aromatic hydrocarbon, which may be unsubstituted or substituted. The term "heteroaryl" is intended to mean a

group derived from an aromatic group containing at least one heteroatom, which group may be unsubstituted or substituted. The term "arylene" is

30

intended to mean a group derived from an aromatic hydrocarbon having two points of attachment, which group may be unsubstituted or

substituted. The term "heteroarylene" is intended to mean a group derived from an aromatic group having at least one heteroatom and having two

points of attachment, which group may be unsubstituted or substituted. The phrase "adjacent to," when used to refer to layers in a device, does

35

not necessarily mean that one layer is immediately next to another layer. On the other hand, the phrase "adjacent R groups," is used to refer to R

groups that are next to each other in a chemical formula (i.e., R groups that are on atoms joined by a bond). The term "photoactive" refers to any

WO 02/090415

PCT/US02/14094

material that exhibits electroluminescence and/or photosensitivity. The term "electroactive" refers to any material that exhibits hole transport/injection property, electron transport/injection property, electroluminescence, and/or photosensitivity. The term "monomeric unit" refers to a repeating unit in a polymer. In addition, the IUPAC numbering system is used throughout, where the groups from the Periodic Table are numbered from left to right as 1-18 (CRC Handbook of Chemistry and Physics, 81st Edition, 2000).

DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

10 Figure 1 shows Formula I and Formula I(a) for the first monomeric unit useful in the invention.

Figure 2 shows Formula II for the second monomeric unit useful in the invention.

15 Figure 3 shows Formulae II(a) through II(j) for a second monomeric unit useful in the invention.

Figure 4 shows Formulae II(k) through II(s) for a second monomeric unit useful in the invention.

Figure 5 shows Formulae II(t) through II(z) for a second monomeric unit useful in the invention.

20 Figure 6 shows Formula III and Formulae III(a) through III(g) for a second monomeric unit useful in the invention.

Figure 7 shows Formula IV and Formulae IV(a) through IV(h) for a second monomeric unit useful in the invention.

25 Figure 8 shows Formula V and Formulae V(a) through V(e) for a second monomeric unit useful in the invention.

Figure 9 shows Formulae VI and Formulae VI(a) through VI(d) for a second monomeric unit useful in the invention.

Figure 10 shows Formula VII and Formula VII(a) for a second monomeric unit useful in the invention.

30 Figure 11 shows Formulae VIII through XI for a second monomeric unit useful in the invention.

Figure 12 shows Formula XII for a substituent for a second monomeric unit useful in the invention.

35 Figure 13 is a schematic diagram of an electronic device that can incorporate the copolymer of the invention.

WO 02/090415

PCT/US02/14094

DETAILED DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

The copolymers of the invention contain at least one of the first monomeric units and at least one of the second monomeric units described above.

5 In a first preferred embodiment, the copolymer does not include a vinylene monomeric unit. In a second preferred embodiment, the copolymer consists of optional suitable end-capping groups and at least one first monomeric units having Formula I and at least one second monomeric unit selected from Formula II, Formula III, Formula IV, Formula
10 V, Formula VI, Formula VII, Formula VIII, Formula IX, Formula X, and Formula XI.

In a third preferred embodiment, each R group in each of Formula I, Formula II, Formula III, Formula IV, Formula V, Formula VI, Formula VII,
15 Formula VIII, Formula IX, Formula X, and Formula XI is selected from:

hydrogen;
alkyl;
aryl;
heteroalkyl;
heteroaryl;
20 F;
-CN;
-P(R¹)₂-SOR¹, where R¹ is a substituent on a heteroatom which can be the same or different at each occurrence and is selected from alkyl, aryl, heteroalkyl and heteroaryl;
25 -NO₂;
a beta-dicarbonyl having Formula XII shown in Figure 12 and as further described above;
-C_ψH_θF_λ;
-OC_ψH_θF_λ;
30 -OR¹, -CO₂R¹, -SR¹, -N(R¹)₂, and -SO₂R¹ where R¹ is a straight chain or branched alkyl of between 1 and 20 carbons or a straight chain or branched heteroalkyl; or
adjacent R groups together can form a 5- or 6-membered ring selected from cycloalkyl rings, aryl rings and heteroaryl rings. In an embodiment
35 where adjacent R groups together form a 5- or 6-membered rings selected from aryl rings and heteroaryl rings, the aryl rings and heteroaryl rings are preferably unsubstituted.

WO 02/090415

PCT/US02/14094

First Monomeric Unit

The first monomeric unit is a fluorene-based unit having a Formula I shown in Figure 1. The preferred R groups are alkyl groups having 1 to 30 carbon atoms, heteroalkyl groups having 1-30 carbon atoms and one or more heteroatoms of S, N, or O, aryl groups having from 6 to 20 carbon atoms, and heteroaryl groups having from 2 to 20 carbon atoms and one or more heteroatoms of S, N, or O. Examples of suitable R groups include n- and iso-butyl, pentyls, both linear and branched, hexyls, octyls, including 2-ethylhexyl, up through hexadecyls and above, with and without olefinic unsaturation; phenyl, thiophene, carbazole, alkoxy, phenoxy and cyano groups. More preferred R groups on the carbon atom in the 9-position of the fluorene monomeric unit are linear and branched C₆ through C₁₂ alkyls. More preferred R groups on the phenyl rings of the fluorene monomeric unit are H, C₆-C₁₂ alkoxy, phenoxy, C₈-C₁₂ alkyl, phenyl or cyano.

An example of a suitable first monomeric unit is shown in Figure 1 as Formula I(a).

Second Monomeric Unit

The second monomeric unit can be selected from Formulae II through XI as described below.

Formula II:

The second monomeric unit can be an aromatic group having the structure shown in Figure 2, Formula II. The R groups are preferably selected from:

hydrogen;
alkyl;
aryl;
heteroalkyl;
heteroaryl;

F;
-CN;
-NO₂;

a beta-dicarbonyl having Formula XII shown in Figure 12 and as further described above;

-C_ψH_θF_λ;
-OC_ψH_θF_λ; and
-P(R¹)₂, -SOR¹, -OR¹, -CO₂R¹, -SR¹, -N(R¹)₂, and -SO₂R¹

where R¹ is a straight chain or branched alkyl of from 1 to 20 carbons or a

WO 02/090415

PCT/US02/14094

straight chain or branched heteroalkyl; or adjacent R groups together can form a 5- or 6-membered ring selected from cycloalkyl rings, aryl rings and heteroaryl rings.

Alternatively, R groups in Formula II are selected from:

- 5 partially or fully fluorinated alkyl groups having from 1 to 12 carbon atoms, especially CF_3 ;
- alkoxy groups having from 1 to 12 carbon atoms; esters having from 3 to 15 carbon atoms;
- 10 $-\text{SR}^1$, $-\text{N}(\text{R}^1)_2$, $-\text{P}(\text{R}^1)_2$, $-\text{SOR}^1$, $-\text{SO}_2\text{R}^1$, where R^1 is an alkyl group having from 1 to 12 carbon atoms;
- $-\text{NO}_2$; and
- beta-dicarbonyls having Formula XII shown in Figure 12, where:
- 15 in Formula XII:
 R is an alkyl group having from 1 to 12 carbon atoms and δ is 0, 1, or 2.

Examples of suitable second monomeric units with Formula II are shown in Figures 3 through 5 as Formulae II(a) through II(z) where:

in Formulae II(v) through II(y):

- 20 R is as described above for each of Formulae I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII through XI.

Formula III:

- Alternatively, the second monomeric unit can be a divalent 6-membered-ring heteroaromatic group having the structure shown in Figure 6, Formula III. Preferred R groups are hydrogen, C_6 - C_{12} alkyl groups, C_6 - C_{20} aryl groups, and C_2 - C_{20} heteroaryl groups. Examples of suitable E linking groups include pyridinediyl ($-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-$) and bipyridinediyl ($-\text{C}_8\text{H}_4\text{N}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-$).

- 30 Examples of suitable second monomeric units having Formula III are shown in Figure 6 as Formulae III(a) through III(g).

Formula IV:

- Alternatively, the second monomeric unit can be a 5-membered-ring heteroaromatic group having the structure shown in Figure 7, Formula IV. Preferred R groups are hydrogen, C_1 - C_{12} alkyl groups (alternatively, C_1 - C_8 alkyl groups or C_6 - C_{12} alkyl groups), C_6 - C_{20} aryl groups, and C_2 - C_{20} heteroaryl groups, more preferably C_6 - C_{12} aryl groups. Examples of suitable E linking groups include pyrrolediyl ($-\text{C}_4\text{H}_3\text{N}-$) and thiophenediyl ($-\text{C}_4\text{H}_3\text{S}-$).

WO 02/090415

PCT/US02/14094

Examples of suitable second monomeric units with Formula IV are shown in Figure 7 as Formulae IV(a) through IV(h), where:

in Formula IV(a):

R is as described above for each of Formulae I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII through XI; and

in Formula IV(b):

R¹ is a substituent on a heteroatom which can be the same or different at each occurrence and is selected from alkyl, aryl, heteroalkyl and heteroaryl.

Formula V:

Alternatively the second monomeric unit can be an aromatic having the structure shown in Figure 8, Formula V. The R groups are preferably hydrogen, C₁-C₁₂ alkyl groups (alternatively, C₁-C₄ alkyl groups or C₆-C₁₂ alkyl groups), C₆-C₂₀ aryl groups, and C₂-C₂₀ heteroaryl groups. Preferably the two W represent one single bond.

Examples of suitable second monomeric units of this type are those having the structure of Formulae V(a) through Formula V(e) where:

in Formulae V(a), V(b):

R is as described above for each of Formulae I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII through XI; and

In Formula V(e):

R¹ is a substituent on a heteroatom which can be the same or different at each occurrence and is selected from alkyl, aryl, heteroalkyl and heteroaryl.

Formulae VI through XI:

Alternatively the second monomeric unit can be a divalent fused ring aromatic group having the structure shown in Figure 9, Formula VI, Figure 10, Formula VII, and Figure 11, Formulae VIII through XI. The R groups are preferably hydrogen, C₆-C₁₂ alkyl groups, C₆-C₂₀ aryl groups, and C₂-C₂₀ heteroaryl groups.

In Formula VI, the E's are preferably in the 1,4-, 1,5-, 1,8-, 2,3-, or 2,6- positions. Examples of suitable second monomeric units having Formula VI are shown in Figure 9, Formulae VI(a) through VI(d).

In Formula VII, the E's are preferably in the 1,4-, 1,5-, 1,8-, 2,3-, 2,6-, or 9,10- positions. An example of a suitable second monomeric unit having Formula VII is shown in Figure 10, Formula VII(a).

WO 02/090415

PCT/US02/14094

In the copolymers of the invention, the R groups are essentially side chains off the polymeric backbone. Thus, the final selection of the R groups should take into account the role these side chains may play in the properties of the final polymer. These properties include electronic
5 properties, solubility properties, processibility properties, film-forming properties, to enhance or to reduce interchain interaction, to induce solubility in organic solvents, to induce compatibility in blends with host polymers, to induce high dielectric constant so as to solvate ions, to enhance ionic mobility, etc. In addition, where the R groups are
10 substituted, steric effects of such substituents should be considered in substituent selection.

In the copolymer of the invention, more than one of the second monomeric units can be present with the first monomeric unit. The relative molar proportion of first monomeric unit to the at least one second
15 monomeric unit(s) can be from 99.9:0.1 to 1:99 or 99.5:0.5 to 10:90; alternatively 99:1 to 20:80, and further alternatively 99:1 to 50:50. The incorporation of the monomers in the formation of the polymer can be random or controlled, resulting in copolymers which include, but are not limited to, random copolymers, alternating copolymers and block
20 copolymers.

Synthesis

The copolymers of the invention can generally be prepared by three known synthetic routes. In the first synthetic method, as described in Yamamoto, Progress in Polymer Science, Vol. 17, p 1153 (1992), the
25 dihalo derivatives of the monomeric units are reacted with a stoichiometric amount of a zerovalent nickel compound, such as bis(1,5-cyclooctadiene)nickel(0). In the second method, as described in Colon et al., Journal of Polymer Science, Part A, Polymer chemistry Edition, Vol. 28, p. 367 (1990). The dihalo derivatives of the monomeric units are
30 reacted with catalytic amounts of Ni(II) compounds in the presence of stoichiometric amounts of a material capable of reducing the divalent nickel ion to zerovalent nickel. Suitable materials include zinc, magnesium, calcium and lithium. In the third synthetic method, as described in US Patent 5,962,631, and published PCT application WO
35 00/53565, a dihalo derivative of one monomeric unit is reacted with a derivative of another monomeric unit having two reactive groups selected from boronic acid, boronic acid esters, and boranes, in the presence of a zerovalent palladium catalyst, such as tetrakis(triphenylphosphine)Pd.

WO 02/090415

PCT/US02/14094

In some embodiments of the invention, the copolymer can be reacted with an end-capping compound to convert the reactive end group to a non-reactive end group. The end-capping compound is generally added to a preformed polymer and ends the polymerization reaction. The

5 end-capping compound is generally an aromatic compound having a single reactive group, such as an aromatic ring having a single halide group or boronic acid or ester group. Examples of suitable end-capping compounds include 9-bromoanthracene, 4-bromo-1,2-dimethoxybenzene, 1-bromopyrene, iodobenzene, bromobenzene, 2-bromo-9-fluorenone, and

10 benzeneboronic acid. The end-capping group may also be designed to add functionality, such as charge transport properties and color shifting. It may also affect interchain aggregation.

Electronic Device

The present invention also relates to an electronic device

15 comprising at least one photoactive layer positioned between two electrical contact layers, wherein at least one of the electroactive layers of the device includes the copolymer of the invention. As shown in Figure 13, a typical device 100 has an anode layer 110 and a cathode layer 150 and electroactive layers 120, 130 and optionally 140 between the anode 110

20 and cathode 150. Adjacent to the anode is a hole injection/transport layer 120. Adjacent to the cathode is an optional layer 140 comprising an electron injection/transport material. Between the hole injection/transport layer 120 and the cathode (or optional electron transport layer) is the photoactive layer 130. The copolymers of the invention can be useful in

25 the hole injection/transport layer 120 and/or in the photoactive layer 130 and/or the optional electron injection/transport layer 140.

The device generally also includes a support (not shown) which can be adjacent to the anode or the cathode. Most frequently, the support is adjacent the anode. The support can be flexible or rigid, organic or

30 inorganic. Generally, glass or flexible organic films are used as a support. The anode 110 is an electrode that is particularly efficient for injecting or collecting positive charge carriers. The anode is preferably made of materials containing a metal, mixed metal, alloy, metal oxide or mixed-metal oxide. Suitable metals include the Group 11 metals, the metals in

35 Groups 4, 5, and 6, and the Group 8-10 transition metals. If the anode is to be light-transmitting, mixed-metal oxides of Groups 12, 13 and 14 metals, such as indium-tin-oxide, are generally used. The anode 110 may also comprise an organic material such as polyaniline as described in

WO 02/090415

PCT/US02/14094

"Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymer,"
Nature vol. 357, pp 477-479 (11 June 1992).

The anode layer is 110 usually applied by a physical vapor
deposition process or spin-cast process. The term "physical vapor
5 deposition" refers to various deposition approaches carried out in vacuo.
Thus, for example, physical vapor deposition includes all forms of
sputtering, including ion beam sputtering, as well as all forms of vapor
deposition such as e-beam evaporation and resistance evaporation. A
specific form of physical vapor deposition which is useful is rf magnetron
10 sputtering.

The copolymers of the invention may function as hole transport
materials in layer 120. Other materials which may facilitate hole
injection/transport include N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-[1,1'-
biphenyl]-4,4'-diamine (TPD) and bis[4-(N,N-diethylamino)-2-
15 methylphenyl](4-methylphenyl)methane (MPMP), and hole transport
polymers such as polyvinylcarbazole (PVK), (phenylmethyl)polysilane,
poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT), and polyaniline
(PANI); electron and hole transporting materials such as 4,4'-N,N'-
dicarbazole biphenyl (BCP); or light-emitting materials with good electron
20 and hole transport properties, such as chelated oxinoid compounds, such
as tris(8-hydroxyquinolato)aluminum (Alq₃).

The hole injection/transport layer 120 can be applied using any
conventional means, including spin-coating, casting, and printing, such as
gravure printing. The layer can also be applied by ink jet printing, thermal
25 patterning, or physical vapor deposition.

In general, the anode 110 and the hole injection/transport layer 120
is patterned. It is understood that the pattern may vary as desired. The
layers can be applied in a pattern by, for example, positioning a patterned
mask or photoresist on the first flexible composite barrier structure prior to
30 applying the first electrical contact layer material. Alternatively, the layers
can be applied as an overall layer and subsequently patterned using, for
example, a photoresist and wet chemical etching. The hole
injection/transport layer can also be applied in a pattern by ink jet printing,
lithography or thermal transfer patterning. Other processes for patterning
35 that are well known in the art can also be used.

Depending upon the application of the device 100, the photoactive
layer 130 can be a light-emitting layer that is activated by an applied
voltage (such as in a light-emitting diode or light-emitting electrochemical

WO 02/090415

PCT/US02/14094

cell), a layer of material that responds to radiant energy and generates a signal with or without an applied bias voltage (such as in a photodetector). Examples of photodetectors include photoconductive cells, photoresistors, photoswitches, phototransistors, and phototubes, and photovoltaic cells, as these terms are describe in Markus, John, *Electronics and Nucleonics Dictionary*, 470 and 476 (McGraw-Hill, Inc. 1966).

5

Where the device 100 is a light-emitting device, the photoactive layer 130 will emit light when sufficient bias voltage is applied to the electrical contact layers. The copolymers of the invention may be used in the light-emitting active layer 130. Other known light-emitting materials include small molecule materials such as those described in, for example, Tang, U.S. Patent 4,356,429, Van Slyke et al., U.S. Patent 4,539,507, the relevant portions of which are incorporated herein by reference.

10

Alternatively, such materials can be polymeric materials such as those described in Friend et al. (U.S. Patent 5,247,190), Heeger et al. (U.S. Patent 5,408,109), Nakano et al. (U.S. Patent 5,317,169), the relevant portions of which are incorporated herein by reference. The light-emitting materials may be dispersed in a matrix of another material, with and without additives, but preferably form a layer alone. The active organic layer generally has a thickness in the range of 50-500 nm.

15

20

Where the electronic device 100 is a photodetector, the photoactive layer 130 responds to radiant energy and produces a signal either with or without a biased voltage. Materials that respond to radiant energy and is capable of generating a signal with a biased voltage (such as in the case of a photoconductive cells, photoresistors, photoswitches, phototransistors, phototubes) include, for example, many conjugated polymers and electroluminescent materials. Materials that respond to radiant energy and are capable of generating a signal without a biased voltage (such as in the case of a photoconductive cell or a photovoltaic cell) include materials that chemically react to light and thereby generate a signal. Such light-sensitive chemically reactive materials include for example, many conjugated polymers and electro- and photo-luminescent materials. Specific examples include, but are not limited to, MEH-PPV ("Optocoupler made from semiconducting polymers", G. Yu, K. Pakbaz, and A. J. Heeger, *Journal of Electronic Materials*, Vol. 23, pp 925-928 (1994); and MEH-PPV Composites with CN-PPV ("Efficient Photodiodes from Interpenetrating Polymer Networks", J. J. M. Halls et al. (Cambridge group) *Nature* Vol. 376, pp. 498-500, 1995).

25

30

35

WO 02/090415

PCT/US02/14094

The photoactive layer 130 containing the active organic material can be applied from solutions by any conventional means, including spin-coating, casting, and printing. The active organic materials can be applied directly by vapor deposition processes, depending upon the nature of the materials. It is also possible to apply an active polymer precursor and then convert to the polymer, typically by heating.

The cathode 150 is an electrode that is particularly efficient for injecting or collecting electrons or negative charge carriers. The cathode can be any metal or nonmetal having a lower work function than the first electrical contact layer (in this case, an anode). Materials for the second electrical contact layer can be selected from alkali metals of Group 1 (e.g., Li, Cs), the Group 2 (alkaline earth) metals, the Group 12 metals, the rare earths, the lanthanides, and the actinides. Materials such as aluminum, indium, calcium, barium, and magnesium, as well as combinations, can be used.

The cathode layer 150 is usually applied by a physical vapor deposition process. In general, the cathode layer will be patterned, as discussed above in reference to the anode layer 110 and conductive polymer layer 120. Similar processing techniques can be used to pattern the cathode layer.

Optional layer 140 can function both to facilitate electron transport, and also serve as a buffer layer or confinement layer to prevent quenching reactions at layer interfaces. Preferably, this layer promotes electron mobility and reduces quenching reactions. Examples of electron transport materials for optional layer 140 include metal chelated oxinoid compounds, such as tris(8-hydroxyquinolato)aluminum (Alq₃); phenanthroline-based compounds, such as 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (DDPA) or 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (DPA), and azole compounds such as 2-(4-biphenyl)-5-(4-t-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole (PBD) and 3-(4-biphenyl)-4-phenyl-5-(4-t-butylphenyl)-1,2,4-triazole (TAZ).

It is known to have other layers in organic electronic devices. For example, there can be a layer (not shown) between the conductive polymer layer 120 and the active layer 130 to facilitate positive charge transport and/or band-gap matching of the layers, or to function as a protective layer. Similarly, there can be additional layers (not shown) between the active layer 130 and the cathode layer 150 to facilitate negative charge transport and/or band-gap matching between the layers,

WO 02/090415

PCT/US02/14094

or to function as a protective layer. Layers that are known in the art can be used. In addition, any of the above-described layers can be made of two or more layers. Alternatively, some or all of inorganic anode layer 110, the conductive polymer layer 120, the active layer 130, and cathode layer 150, may be surface treated to increase charge carrier transport efficiency. The choice of materials for each of the component layers is preferably determined by balancing the goals of providing a device with high device efficiency.

The device 100 can be prepared by sequentially depositing the individual layers on a suitable substrate. Substrates such as glass and polymeric films can be used. In most cases the anode is applied to the substrate and the layers are built up from there. However, it is possible to first apply the cathode to a substrate and add the layers in the reverse order. In general, the different layers will have the following range of thicknesses: inorganic anode 110, 500-5000 Å, preferably 1000-2000 Å; conductive polymer layer 120, 50-2500 Å, preferably 200-2000 Å; light-emitting layer 130, 10-1000 Å, preferably 100-800 Å; optional electron transport layer 140, 50-1000 Å, preferably 200-800 Å; cathode 150, 200-10000 Å, preferably 300-5000 Å.

EXAMPLES

The following examples illustrate certain features and advantages of the present invention. They are intended to be illustrative of the invention, but not limiting. All percentages are by weight, unless otherwise indicated.

EXAMPLES 1-5 and EXAMPLES 1A-5A

Examples 1-5 illustrate the preparation of the copolymers of the invention using dihalo monomers and zerovalent nickel. The copolymers were characterized by Nuclear Magnetic Resonance (NMR) and the number average molecular weights (M_n) determined by Gel Permeation Chromatography (GPC).

EXAMPLE 1

Under inert conditions, DMF (5 ml) was added to a 50 ml Schlenck tube equipped with a stirring bar and containing *bis*(1,5-cyclooctadiene)nickel(0) (1.23 g, 4.48 mmol), 2,2'-bipyridyl (0.70 g, 4.48 mmol), and 1,5-cyclooctadiene (0.48 g, 4.48 mmol). The ensuing deep blue/purple solution was stirred at 60 °C for 30 minutes, and then a solution of a first monomer, 2,7-diiodo-9,9-*bis*(2-ethylhexyl)fluorene (1.08 g, 1.68 mmol) and a second monomer, 2,5-*bis*(*p*-bromophenyl)-*N*-(*p*-

WO 02/090415

PCT/US02/14094

hexylphenyl)pyrrole (0.30 g, 0.56 mmol) in toluene (20 ml) was added via syringe. The reaction mixture was then stirred at 75 °C for 5 days. The mixture was cooled to room temperature and precipitated into a solution of methanol (100 ml), acetone (100 ml) and concentrated hydrochloric acid (5 ml). After stirring for 2 hours, the mixture was filtered. The solid residue was then dissolved in chloroform, and again precipitated into a solution of methanol (100 ml), acetone (100 ml) and concentrated hydrochloric acid (5 ml). After stirring for 1 hour, the mixture was filtered. Finally the residue was successively washed with methanol, water and methanol and dried in vacuo. The molecular weight is given in Table 1 below.

EXAMPLE 1A

The procedure of Example 1 was repeated, except that the reaction mixture was stirred at 75 °C for 24 hours, instead of for 5 days. In addition, after the mixture was filtered, the resulting solid was again dissolved in chloroform and precipitated in pure methanol, before the residue was successively washed with methanol, water and methanol and dried in vacuo. Essentially the same molecular weight provided in Table 1 below were obtained.

EXAMPLES 2-5

The procedure of Example 1 was repeated using 2,7-dibromo-9,9-bis(2-ethylhexyl)fluorene as the first monomer and different second monomers, and with the addition of iodobenzene as an endcapping group. The reaction mixture without endcapper was heated with stirring for 4 days, the iodobenzene endcapper was added, and the mixture was stirred at 75°C for another day. The copolymers are summarized in Table 1 below.

EXAMPLES 2A-5A

The procedure of Examples 2-5 was repeated, except that bromobenzene was added instead of iodobenzene as an endcapping group. The reaction mixture was heated with stirring for 24 hours instead of 4 days before the bromobenzene endcapper was added, and the mixture was stirred for another hour, instead of another day. The copolymers obtained were similar to those summarized in Table 1 below.

WO 02/090415

PCT/US02/14094

methanol (100 ml), acetone (100 ml) and concentrated hydrochloric acid (5 ml). After stirring for 1 hour, the mixture was filtered. Finally the residue was successively washed in methanol, water and methanol and dried in vacuo. The resulting copolymer had a molecular weight (M_n) of 8800.

5

EXAMPLE 6A

Under an argon atmosphere, toluene (10 ml) was added to a 50 ml Schlenk tube equipped with a stirring bar and containing 2,7-diiodo-9,9-bis(2-ethylhexyl) fluorene (1.07 g, 1.66 mmol) and 1,4-benzenediboronic acid bis(neopentyl glycol) cyclic ester (0.50 g, 1.66 mmol). Then *tetrakis*(triphenylphosphine)palladium(0) (19 mg, 0.0166 mmol) and a degassed aqueous potassium carbonate solution (2M, 7.0 ml) were added to the tube. The solution was heated in an oil bath at 100°C for 48 hours with vigorous stirring. The first end-capper, benzenboronic acid (50 mg, 0.33 mmol), was added and the mixture heated with stirring for an additional 1 hour. The second end-capper, bromobenzene (50 mg), was added and the mixture was heated and stirred for an additional hour. The mixture was then cooled to room temperature, and then precipitated into a solution of methanol. The mixture was filtered and the residue was washed with methanol and dried in vacuum. The resulting copolymer had a molecular weight (M_n) of 8800.

10

15

20

EXAMPLE 7-17

The copolymers of Examples 1-5 above were tested as light-emitters in a light emitting diode having the layers illustrated in Figure 13, with the modification of a substrate supporting the anode. The anode used was indium tin oxide (ITO), supported by a glass substrate. The hole injection/transport layer was spin-coated onto the ITO on glass substrate. The hole injection/transport layer was poly(3,4-ethylenedioxythiophene), PEDOT, (Baytron® P from Bayer, Germany) at a thickness of about 2000 Å or a bilayer of PEDOT and polyvinylcarbazole, PVK, at a total thickness of about 2000 Å. The copolymer was dissolved in toluene to form a 2.0% (w/v) solution, filtered through a 0.22 micron filter, and spin-coated over the hole injection/transport layer. The target thickness of the copolymer layer was 800 Å, with actual thicknesses typically in the range of 500 to 1000 Å.

25

30

35

For the cathode, Ba and Al layers were sequentially vapor deposited on top of the EL layers under a vacuum of 1×10^{-6} torr. The final thickness of the Ba layer was 30 Å; the thickness of the Al layer was

WO 02/090415

PCT/US02/14094

3000 Å. Device performance was tested inside a dry box using a calibrated Si photodiode. The results are given in Table 2 below.

Table 2.

5

Example	EL Polymer	Hole Injection/Transport	Voltage at 100 Cd/m ²	Cd/A at 25 mA	Cd/A (at mA)	Cd/m ² (at V)	QE % (at V)
7	Ex. 1	PEDOT				849 (12 V)	0.18 (12 V)
8	Ex. 1	PEDOT/PVK				669 (14 V)	0.11 (14 V)
9	Ex. 1	PVK				3970 (14 V)	0.62 (14 V)
10	Ex. 2	PEDOT/PVK	8.6	0.76	0.86 (34 mA)		
11	Ex. 2	PVK	6.6	0.06	0.068 (55 mA)		
12	Ex. 3	PEDOT/PVK	9.1	1.19	1.22 (35 mA)		
13	Ex. 3	PVK	6.9	0.2	0.22 (20 mA)		
14	Ex. 4	PEDOT/PVK	>10	0.68	0.87 (3 mA)		
15	Ex. 4	PVK	9.1	0.46	0.50 (50 mA)		
16	Ex. 5	PEDOT/PVK	>10	1.14	3.74 (0.04 mA)		
17	Ex. 5	PVK	>10	1.2	1.5 (8 mA)		

While this invention has been described with respect to what is at present considered to be the preferred embodiments, it is to be understood that the invention is not limited to the disclosed embodiments. To the contrary, the invention is intended to cover various modifications and equivalent arrangements included within the spirit and scope of the appended claims. The scope of the following claims is to be accorded the

10

WO 02/090415

PCT/US02/14094

broadest interpretation so as to encompass all such modifications and equivalent formulations and functions.

WO 02/090415

PCT/US02/14094

What is claimed is:

1. A copolymer comprising at least one first monomeric unit and at least one second monomeric unit, wherein the at least one first monomeric unit has a Formula I shown in Figure 1, and the at least one second monomeric unit is selected from (i) aromatic groups having Formula II shown in Figure 2, (ii) 6-membered-ring heteroaromatic groups having Formula III, shown in Figure 6; (iii) 5-membered-ring heteroaromatic groups having Formula IV, shown in Figure 7; (iv) aromatic groups having Formula V, shown in Figure 8, (v) fused ring aromatic groups having Formula VI, shown in Figure 9, Formula VII, shown in Figure 10, and Formula VIII through Formula XI, shown in Figure 11, and (vi) combinations thereof, where:

in each of Formulae I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII through XI:

R is a substituent on a carbon atom which can be the same or different at each occurrence and is selected from hydrogen, alkyl, aryl, heteroalkyl, heteroaryl, F, -CN, -OR¹, -CO₂R¹, C_ψH_θF_λ, -OC_ψH_θF_λ, -SR¹, -N(R¹)₂, -P(R¹)₂, -SOR¹, -SO₂R¹, -NO₂, and beta-dicarbonyls having Formula XII shown in Figure 12 and as further described below under "Formula XII"; or adjacent R groups together can form a 5- or 6-membered cycloalkyl, aryl, or heteroaryl ring, such that:

R¹ is a substituent on a heteroatom which can be the same or different at each occurrence and is selected from alkyl, aryl, heteroalkyl and heteroaryl; and

ψ is an integer between 1 and 20, and θ and λ are integers satisfying Equation A1 below:

$$\theta + \lambda = 2\psi + 1; \quad \text{(Equation A1)}$$

in each of Formulae II, III, IV, V, VI, VII, VIII, and IX:

E can be the same or different at each occurrence and is a single bond or a linking group selected from arylene and heteroarylene;

WO 02/090415

PCT/US02/14094

in Formula IV:

A is independently at each occurrence C or N and γ is 0 or an integer selected from 1 or 2, such that when both A are N, then γ is 0; or when one of A is N and one of A is C, then γ is 1; or when both A are C, then γ is 2;

Q is O, S, SO₂, or NR¹ where:

R¹ is a substituent on a heteroatom which can be the same or different at each occurrence and is selected from alkyl, aryl, heteroalkyl and heteroaryl;

in Formula V:

Q¹ is a carbonyl group, O, S, SO₂, or NR¹ where:

R¹ is a substituent on a heteroatom which can be the same or different at each occurrence and is selected from alkyl, aryl, heteroalkyl and heteroaryl;

W is H, alkyl or heteroalkyl; or both of W together can represent one single bond;

in Formula VI:

the two E's are in the 1,4-, 1,5-, 1,8-, 2,3-, or 2,6- positions;

in Formula VII:

the two E's are in the 1,4-, 1,5-, 1,8-, 2,3-, 2,6-, or 9,10- positions;

in Formula VIII:

a first E is in the 1, 2, or 3 position, a second E is in the 6, 7, or 8 position;

in Formula IX:

a first E is in the 2, 3, or 4 position; a second E is in the 7, 8, or 9 position; and

in Formula X:

R² is selected from hydrogen, alkyl, aryl, heteroalkyl and heteroaryl;

δ is 0 or an integer from 1 to 12.

2. The copolymer of Claim 1, wherein R groups in one or more of the at least one first monomeric unit are independently selected from alkyl groups having 1 to 30 carbon atoms; heteroalkyl groups having 1-30 carbon atoms and one or more heteroatoms of S, N, or O; aryl groups having from 6 to 20 carbon atoms, and heteroaryl groups having from 2 to 20 carbon atoms and one or more heteroatoms of S, N, or O.

WO 02/090415

PCT/US02/14094

3. The copolymer of Claim 1 that excludes any vinylene monomeric units.
- 5
4. The copolymer of Claim 1 wherein each R group in each of Formula I, Formula II, Formula III, Formula IV, Formula V, Formula VI, Formula VII, Formula VIII, Formula IX, Formula X, and Formula XI is selected from:
- 10 hydrogen;
alkyl;
aryl;
heteroalkyl;
heteroaryl;
- 15 F;
-CN;
-P(R¹)₂ and -SOR¹, where R¹ is a substituent on a heteroatom which can be the same or different at each occurrence and is selected from alkyl, aryl, heteroalkyl and heteroaryl;
- 20 -NO₂;
a beta-dicarbonyl having Formula XII shown in Figure 12;
-C_ψH_θF_λ;
-OC_ψH_θF_λ;
-OR¹, -CO₂R¹, -SR¹, -N(R¹)₂, and -SO₂R¹ where R¹ is a straight
- 25 chain or branched alkyl of more than 20 carbons or a straight chain or branched heteroalkyl.
5. The copolymer of Claim 1 wherein the at least one of the R groups in one or more of the at least one first monomeric unit is
- 30 independently selected from linear and branched n-butyl groups; linear and branched iso-butyl groups; linear and branched pentyl groups; hexyl groups, and octyl groups with and without olefinic unsaturation; phenyl groups, thiophene groups, carbazole groups, alkoxy groups, phenoxy groups and cyano groups.
- 35
6. The copolymer of Claim 1 wherein at least one of the R groups in one or more of the at least one first monomeric unit are independently selected from H, C₆-C₁₂ alkoxy, phenoxy, C₆-C₁₂ alkyl, phenyl and cyano.

WO 02/090415

PCT/US02/14094

7. The copolymer of Claim 1 wherein one or more of the at least one second monomeric unit is selected from Formulae II(a) through II(z), III(a) through III(g), IV(a) through IV(h), V(a) through V(e), VI(a) through VI(d), and VII(a) where:
- 5 in Formulae II(y) through II(v), IV(a), V(a), and V(b):
R is as described above for each of Formulae I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII through XI;
- 10 in Formula IV(h):
R¹ is a substituent on a heteroatom which can be the same or different at each occurrence and is selected from alkyl, aryl, heteroalkyl and heteroaryl; and
- 15 in Formula V(e):
R¹ is a substituent on a heteroatom which can be the same or different at each occurrence and is selected from alkyl, aryl, heteroalkyl and heteroaryl.
8. The copolymer of Claim 1, wherein one or more of the at least one second monomeric unit has Formula II wherein R is selected from:
- 20 hydrogen;
alkyl;
aryl;
heteroalkyl;
heteroaryl;
- 25 F;
-CN;
-NO₂;
a beta-dicarbonyl having Formula XII shown in Figure 12;
-C_yH₆F_z;
- 30 -OC_yH₆F_z; and
-P(R¹)₂, -SOR¹, -OR¹, -CO₂R¹, -SR¹, -N(R¹)₂, and -SO₂R¹
where R¹ is a straight chain or branched alkyl of from 1 to 20 carbons or a straight chain or branched heteroalkyl.
- 35 9. The copolymer of Claim 1, wherein one or more of the at least one second monomeric unit has Formula II wherein R is selected from:

WO 02/090415

PCT/US02/14094

- partially or fully fluorinated alkyl groups having from 1 to 12 carbon atoms;
- alkoxy groups having from 1 to 12 carbon atoms;
- esters having from 3 to 15 carbon atoms;
- 5 -SR¹, -N(R¹)₂, -P(R¹)₂, -SOR¹, -SO₂R¹, where R¹ is an alkyl group having from 1 to 12 carbon atoms;
- NO₂; and
- beta-dicarbonyls having Formula XII shown in Figure 12, where:
- in Formula XII:
- 10 R is an alkyl group having from 1 to 12 carbon atoms and δ is 0, 1, or 2.
10. An electronic device comprising at least one electroactive layer (120, 130, 140) comprising the copolymer of any one or more of Claims
- 15 1-9.
11. An electronic device comprising at least one hole injection/transport layer, wherein one or more of said at least one hole injection/transport layer comprises the copolymer of any one or more of
- 20 Claims 1-9.
12. An electronic device comprising at least one electron injection/transport layer, wherein one or more of said at least one electron injection transport layer comprises the copolymer of any one or more of
- 25 Claims 1-9.
13. The copolymer of any one or more of Claims 1-9, further comprising end-capping groups comprising an aromatic group.
- 30 14. The device of Claim 10, wherein the device is selected from the group consisting of a light-emitting device, a photodetector, and a photovoltaic device.

Fig. 1

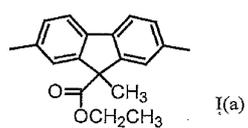
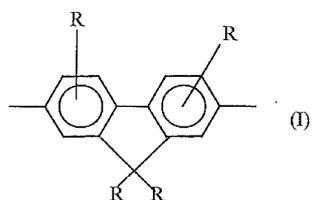
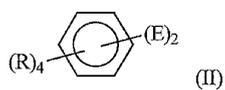


Fig. 2



2/11

Fig. 3

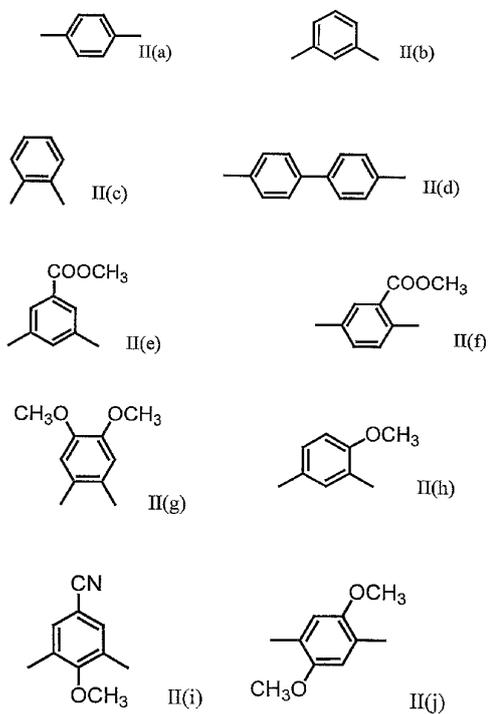
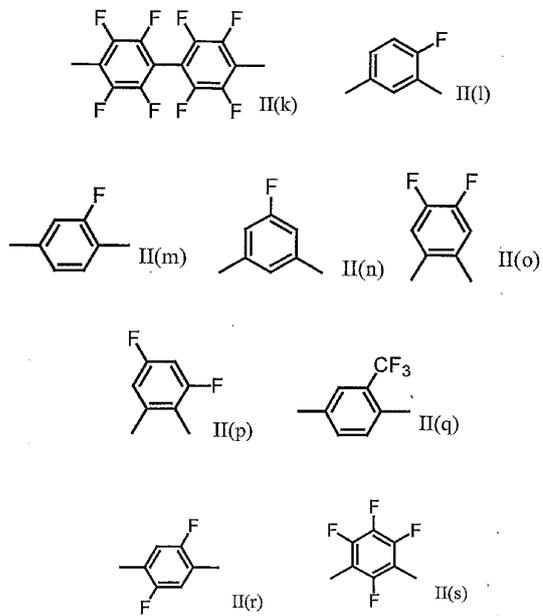
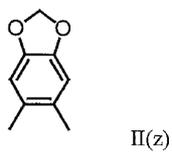
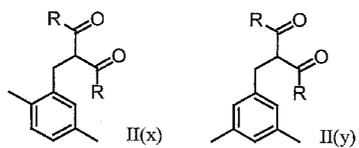
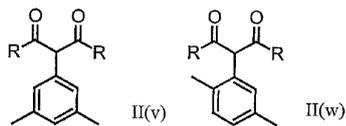
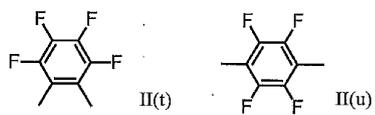


Fig. 4



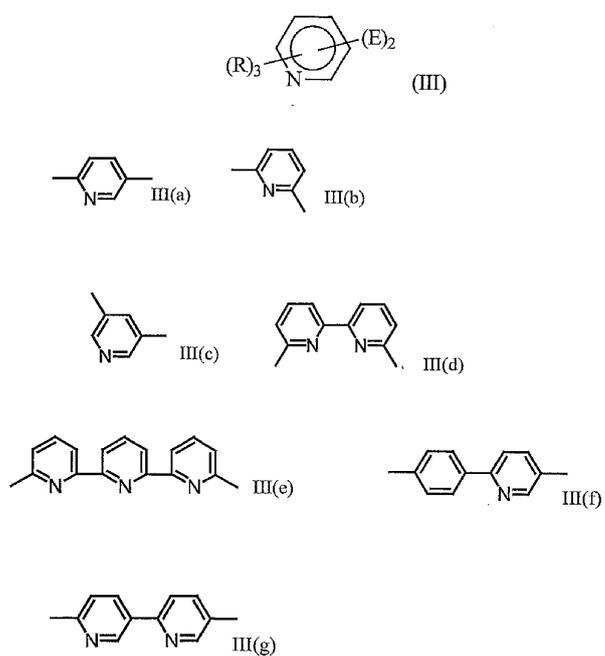
4/11

Fig. 5



5/11

Fig. 6



6/11

Fig. 7

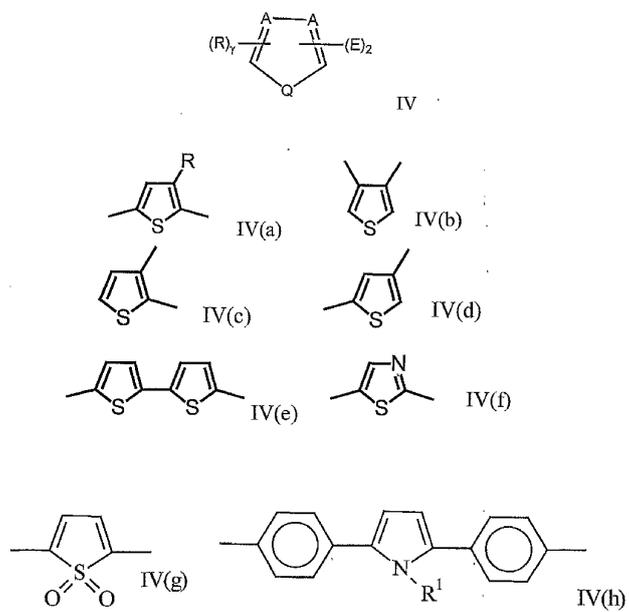


Fig. 8

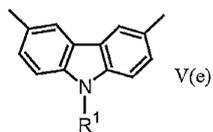
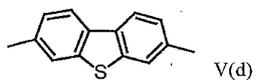
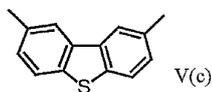
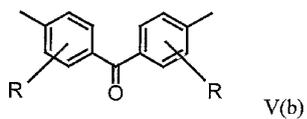
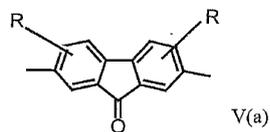
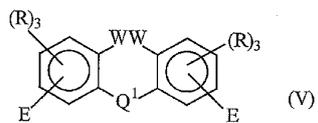


Fig. 9

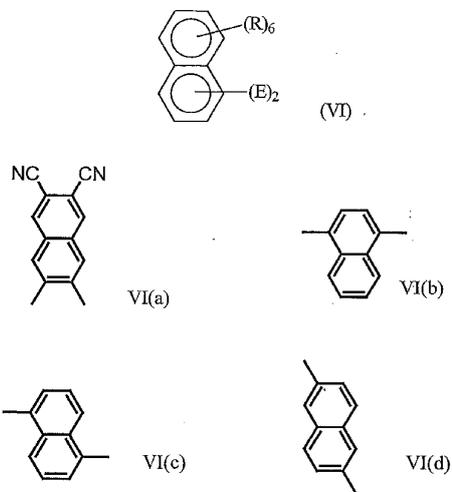


Fig. 10

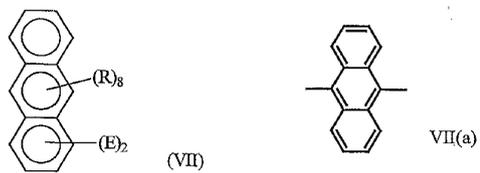
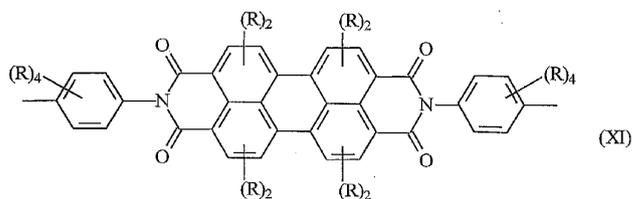
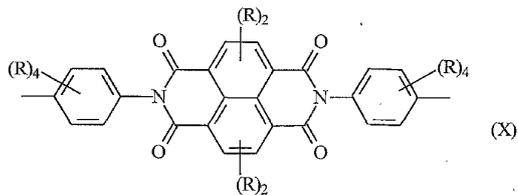
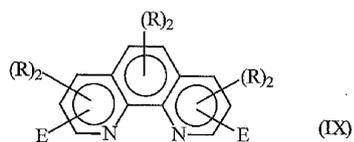
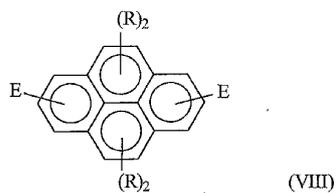


Fig. 11

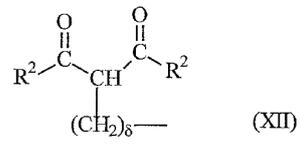


WO 02/090415

PCT/US02/14094

10/11

Fig. 12



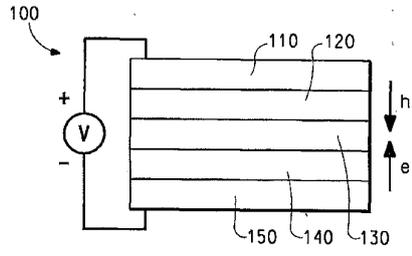


FIG. 13

【 國際調查報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US02/14094
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(7) : C08G 61/00; C08F 14/18, 214/18 US CL : 528/397, 401; 525/326.2, 326.4, 326.7, 334.1; 428/421 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 528/397, 401; 525/326.2, 326.4, 326.7, 334.1; 428/421 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched NONE Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAS, STN, search terms: fluorene copolymer#, electroactive		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 6,204,515 B1 (BERNIUS et al) 20 March 2001 (20.03.2001), see entire document.	1-14
Y	US 6,169,163 B1 (WOO et al) 02 January 2001 (02.01.2001), see entire document.	1-14
Y	US 5,708,130 A (WOO et al) 13 January 1998 (13.01.1998), see entire document.	1-14
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents:		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	
"E" earlier application or patent published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	
"O" documents referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	
"P" documents published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 09 July 2002 (09.07.2002)	Date of mailing of the international search report 22 AUG 2002	
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703)305-3230	Authorized officer Duc Truong <i>Brian H. H. J.</i> Telephone No. 703-308-0661	

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN, TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE, GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 フランク ピー . ウカート

アメリカ合衆国 19801 デラウェア州 ウィルミントン ウェスト 13 ストリート 1
29

(72)発明者 ハワード イー . シモンズ

アメリカ合衆国 19807 デラウェア州 ウィルミントン イースト モーツアルト ストリ
ート 9

Fターム(参考) 3K007 AB03 DB03 FA01

4J032 BA01 BA02 BA03 BA04 BA05 BA07 BA12 BA13 BA21 BA25
BB03 BB06 CA21 CA24 CA32 CA43 CA45 CG00 CG01