



(10) **DE 11 2011 104 427 T5** 2013.09.19

(12)

## Veröffentlichung

der internationalen Anmeldung mit der  
(87) Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2012/080750**  
in deutscher Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2 IntPatÜG)  
(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2011 104 427.5**  
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/GB2011/052503**  
(86) PCT-Anmeldetag: **16.12.2011**  
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **21.06.2012**  
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung  
in deutscher Übersetzung: **19.09.2013**

(51) Int Cl.: **H01G 9/20 (2013.01)**  
**H01L 51/00 (2013.01)**

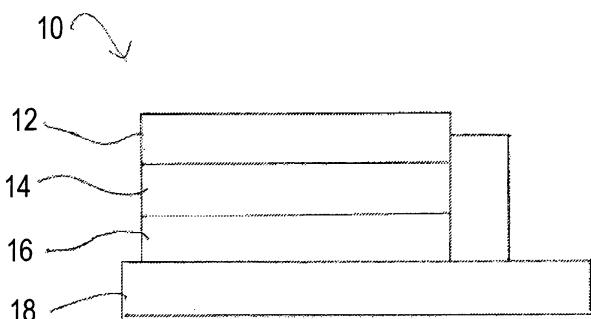
(30) Unionspriorität:  
**1021382.5** 16.12.2010 GB  
  
(71) Anmelder:  
**Cambridge Enterprise Limited, Cambridge, Cambridgeshire, GB**  
  
(74) Vertreter:  
**Grünecker, Kinkeldey, Stockmair & Schwanhäusser, 80802, München, DE**

(72) Erfinder:  
**Fang, Junfeng, Zhejiang, CN; Pace, Giuseppina, Rom, IT; Wallukewitz, Bodo, 50321, Brühl, DE; Huck, Wilhelmus T. S., Beek Ubbergen, NL; Gao, Feng, Cambridge, Cambridgeshire, GB; Friend, Richard H., Cambridge, Cambridgeshire, GB**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Organische Halbleiter**

(57) Zusammenfassung: Eine optoelektronische Vorrichtung, die eine Ladungsübertragungsschicht umfasst, die ein erstes halbleitendes Polymer enthält, das ein oder mehr Zwitterionen aufweist.



**Beschreibung**

**[0001]** Diese Erfindung bezieht sich auf organische Halbleiter und insbesondere, wenn auch nicht ausschließlich, auf Polymer-Halbleiter, die in optoelektronischen, z. B. photoempfindlichen, Vorrichtungen verwendbar sind.

**[0002]** Halbleitende organische Materialien bilden einen erheblichen effektiven Ersatz für herkömmliche anorganische Halbleiter im Bereich optoelektronischer Vorrichtungen einschließlich Leuchtdioden (LEDs), photovoltaischer Dioden (PV-Dioden), Feldeffekttransistoren (FETs) und Laser. Unter der allgemeinen Klasse organischer Halbleiter stellen konjugierte Polymere Beispiele der beträchtlichen Materialvorteile dar, die organische Halbleiter gegenüber anorganischen Halbleitern haben können, einschließlich chemisch abstimmbarer optoelektronischer Eigenschaften und einer Verarbeitung bei niedriger Temperatur auf Lösungsbasis, was für gedruckte elektronische Einheiten geeignet ist.

**[0003]** Konjugierte Polyelektrolyte (CPEs), die eine halbleitende Polymer-Hauptkette mit daran hängenden Ladungsorten und jenen Ladungsorten zu geordneten Gegenionen enthalten, befinden sich in optoelektronischen Vorrichtungen, wenn sie beispielsweise als Ladungstransportmaterialien (z. B. für den Elektronentransport oder die Elektroneninjektion) verwendet werden. Insbesondere machen die elektronischen Eigenschaften der CPEs in Kombination mit ihrer Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln diese CPEs zu attraktiven Kandidaten für Materialien beispielsweise in LEDs und PVs.

**[0004]** Optoelektronische Vorrichtungen, die CPEs enthalten, besitzen jedoch langsame Einschaltzeiten. Ohne einer besonderen Theorie anhängen zu wollen, wird postuliert, dass dies wenigstens teilweise durch die Migration der Gegenionen bedingt ist, die auch zu einer Neuverteilung des internen Feldes führen können. Darüber hinaus scheinen diese beweglichen Gegenionen auch den Vorrichtungsbetriebsmechanismus komplizierter zu machen, da sie die Arbeitsfunktion der einen oder beider Elektroden verändern können. Ferner können beispielsweise in OLEDs die Gegenionen die Dotierungseigenschaften der Lichemissionsschicht beeinflussen.

**[0005]** Es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Materialien für elektronische Vorrichtungen zu schaffen, die die Vorteile von CPEs haben, während sie die Nachteile wie etwa jene, die oben beschrieben wurden, minimal machen. Es ist eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung, elektronische Vorrichtungen, die solche Materialien enthalten, zu schaffen.

**[0006]** Gemäß einem ersten Aspekt schafft die Erfindung eine optoelektronische Vorrichtung, die eine

Ladungsübertragungsschicht umfasst, die ein erstes halbleitendes Polymer enthält, das ein oder mehrere Zwitterionen enthält.

**[0007]** Gemäß einem zweiten Aspekt schafft die Erfindung eine optoelektronische Vorrichtung, die eine Ladungsübertragungsschicht umfasst, die ein erstes halbleitendes Polymer enthält, das ein oder mehrere Zwitterionen, die an das Polymer kovalent gebunden sind, enthält.

**[0008]** In dieser Beschreibung soll der Ausdruck "Zwitterion" einen Teil bezeichnen, der in einer stabilen, ladungsneutralen Form mit wenigstens einem formalen positiven Ladungszentrum und wenigstens einem negativem Ladungszentrum existiert.

**[0009]** In dieser Beschreibung bezieht sich der Ausdruck "zwitterionischer Substituent" auf einen bestimmten Teil, der einen zwitterionischen Charakter hat und an ein Molekül (z. B. ein Polymer) gebunden ist.

**[0010]** Vorzugsweise sind das eine oder die mehreren Zwitterionen an das halbleitende Polymer-Rückgrat kovalent gebunden.

**[0011]** Vorzugsweise umfasst das erste halbleitende Polymer eine erste Wiederholungseinheit, die wenigstens einen zwitterionischen Substituenten besitzt.

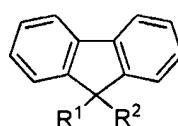
**[0012]** Vorzugsweise umfasst der zwitterionische Substituent wenigstens eine quaternäre Amin-Gruppe.

**[0013]** Vorzugsweise enthält der zwitterionische Substituent eine Sulfonat-Gruppe.

**[0014]** Vorzugsweise enthält der zwitterionische Substituent ein kationisches Zentrum und ein anionisches Zentrum, die durch wenigstens 1, z. B. 2, 3, 4, 5 oder mehr atomare Zentren (z. B. Kohlenstoffzentren), beispielsweise eine ganze Zahl zwischen 2 und 20, etwa zwischen 2 und 10, getrennt sind.

**[0015]** Vorzugsweise enthält die erste Wiederholungseinheit einen Fluoren-Rest.

**[0016]** Vorzugsweise umfasst die erste Wiederholungseinheit die folgende Struktur:



wobei R<sup>1</sup> den oder einen zwitterionischen Substituenten enthält.

**[0017]** Vorzugsweise enthält R<sup>2</sup> die oder eine Zwitterionen-Gruppe (z. B. eine unterschiedliche Zwitterionen-Gruppe), H oder eine geradlinige oder verzweigte C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynyl-Kette.

**[0018]** Stärker bevorzugt enthalten sowohl R<sup>1</sup> als auch R<sup>2</sup> zwitterionische Substituenten, z. B. dieselben zwitterionischen Substituenten.

**[0019]** Vorzugsweise enthalten ein oder mehrere der zwitterionischen Substituenten ein erstes kationisches Ladungszentrum, das von einem ersten anionischen Ladungszentrum durch mehr als 2 atomare Zentren (z. B. Kohlenstoffzentren) getrennt ist.

**[0020]** Vorzugsweise enthält das erste halbleitende Polymer eine zweite Wiederholungseinheit.

**[0021]** Vorzugsweise enthält die zweite Wiederholungseinheit einen Fluoren-Rest, z. B. 9,9-Dioctylfluoren.

**[0022]** Vorzugsweise enthält das erste halbleitende Polymer ein alternierendes Copolymer der ersten Wiederholungseinheit und der oder einer zweiten Wiederholungseinheit.

**[0023]** In einigen Ausführungsformen ist die Ladungstransportschicht zwischen einer lichtemittierenden Schicht und einer Katode positioniert, z. B. ist die Ladungstransportschicht direkt benachbart zu der lichtemittierenden Schicht und/oder der Katode positioniert.

**[0024]** In anderen Ausführungsformen ist die Ladungstransportschicht zwischen einer photovoltaischen Schicht und einer Katode positioniert, z. B. ist die Ladungstransportschicht direkt benachbart zu der photovoltaischen Schicht und/oder der Katode positioniert.

**[0025]** Vorzugsweise umfasst die Katode ein oder mehrere Materialien, die aus Aluminium, Calcium und Indiumzinnoxid (ITO) gewählt sind.

**[0026]** Vorzugsweise hat die Ladungstransportschicht (z. B. die Elektronentransportschicht) eine Dicke von wenigstens 1 nm (z. B. wenigstens 2 nm, wenigstens 5 nm, wenigstens 7 nm oder wenigstens 9 nm).

**[0027]** Vorzugsweise hat die Ladungstransportschicht (z. B. die Elektronentransportschicht) eine Dicke im Bereich von 1 nm bis 20 nm. Stärker bevorzugt hat die Ladungstransportschicht eine Dicke im Bereich von 2 nm bis 10 nm.

**[0028]** Gemäß einem weiteren Aspekt schafft die Erfindung ein halbleitendes Polymer, das eine erste Wiederholungseinheit mit wenigstens einem zwitter-

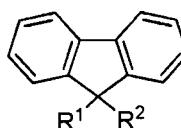
ionischen Substituenten enthält, wobei der zwitterionische Substituent ein erstes kationisches Ladungszentrum aufweist, das von einem ersten anionischen Ladungszentrum durch mehr als zwei atomare Zentren (z. B. Kohlenstoffzentren) getrennt ist.

**[0029]** Vorzugsweise enthält der zwitterionische Substituent wenigstens eine quaternäre Amin-Gruppe.

**[0030]** Vorzugsweise enthält der zwitterionische Substituent eine Sulfonat-Gruppe.

**[0031]** Vorzugsweise enthält die erste Wiederholungseinheit einen Fluoren-Rest.

**[0032]** Vorzugsweise enthält die erste Wiederholungseinheit die folgende Struktur:



wobei R<sup>1</sup> den oder einen zwitterionischen Substituenten enthält.

**[0033]** Vorzugsweise enthält R<sup>2</sup> die oder eine zwitterionische Gruppe (z. B. eine unterschiedliche zwitterionische Gruppe), H oder eine geradlinige oder verzweigte C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynyl-Kette.

**[0034]** Vorzugsweise enthalten sowohl R<sup>1</sup> als auch R<sup>2</sup> zwitterionische Substituenten, z. B. dieselben zwitterionischen Substituenten.

**[0035]** Vorzugsweise enthält das halbleitende Polymer eine zweite Wiederholungseinheit.

**[0036]** Vorzugsweise enthält die zweite Wiederholungseinheit einen Fluoren-Rest, z. B. 9,9-Dioctylfluoren.

**[0037]** Vorzugsweise enthält das halbleitende Polymer ein alternierendes Copolymer aus der ersten Wiederholungseinheit und der oder einer zweiten Wiederholungseinheit.

**[0038]** In einem weiteren Aspekt schafft die Erfindung ein Elektroneninjektionsmaterial, das ein halbleitendes Polymer wie oben beschrieben enthält.

**[0039]** Gemäß einem weiteren Aspekt schafft die Erfindung ein Elektronentransportmaterial, das ein Polymer wie oben beschrieben enthält.

**[0040]** Gemäß einem weiteren Aspekt schafft die Erfindung ein Verfahren zum Herstellen eines elektrisch halbleitenden zwitterionischen Polymers, das um-

fasst: Polymerisieren wenigstens eines ersten konjugierten Monomers, um ein leitendes Polymer zu bilden, und Reagierenlassen des Polymers mit wenigstens einem ein Zwitterion bildenden Reaktanden, um das leitende zwitterionische Polymer zu bilden.

**[0041]** Vorzugsweise enthält das erste konjugierte Monomer wenigstens eine tertiäre Amin-Substitution, z. B. in der Weise, dass das halbleitende Polymer, das hieraus gebildet wird, ein Tertiär-Amin-substituiertes Polymer.

**[0042]** Vorzugsweise enthält der erste ein Zwitterion bildende Reaktand eine Spezies, die negative Ladungen trägt, oder einen Vorläufer hiervon, um beispielsweise mit der oder einer tertiären Amin-Gruppe zu reagieren.

**[0043]** Vorzugsweise enthält die Spezies, die negative Ladungen trägt, oder der Vorläufer hiervon ein Sulfon.

**[0044]** Vorzugsweise umfasst das Verfahren das Copolymerisieren des ersten Monomers mit wenigstens einem weiteren Monomer, z. B. einem aminfreien Monomer.

**[0045]** Vorzugsweise umfasst die Polymerisation eine Suzuki-Polymerisation.

**[0046]** In einigen Ausführungsformen umfasst die Polymerisation eine Yamamoto- oder Stille-Polymerisation.

**[0047]** Für ein besseres Verständnis der Erfindung wird sie nun lediglich beispielhaft mit Bezug auf die folgenden Zeichnungen beschrieben, worin:

**[0048]** [Fig. 1](#) einen synthetischen Weg für ein leitendes Polymer gemäß der Erfindung zeigt;

**[0049]** [Fig. 2](#) ein schematisches Diagramm einer optoelektronischen Vorrichtung gemäß der Erfindung zeigt;

**[0050]** [Fig. 3](#) eine Auftragung der Luminanz gegen die Spannung für Vorrichtungen gemäß der Erfindung und dem Stand der Technik zeigt;

**[0051]** [Fig. 4](#) eine Auftragung des Wirkungsgrades gegenüber der Spannung für Vorrichtungen gemäß der Erfindung und dem Stand der Technik zeigt;

**[0052]** [Fig. 5](#) eine Auftragung einer Absorptionsintensität gegenüber der Wellenlänge für Materialien gemäß der vorliegenden Erfindung und dem Stand der Technik zeigt;

**[0053]** [Fig. 6](#) eine Auftragung einer Photolumineszenz-Intensität gegenüber der Wellenlänge für Mate-

rialien gemäß der vorliegenden Erfindung und dem Stand der Technik zeigt;

**[0054]** [Fig. 7](#) Auftragungen der Lumineszenz und der Stromdichte gegenüber der Zeit für Vorrichtungen gemäß der vorliegenden Erfindung zeigt;

**[0055]** [Fig. 8](#) Auftragungen der kapazitiven Ladung und der Ladungsdichte gegenüber der Spannung für Vorrichtungen gemäß der vorliegenden Erfindung und dem Stand der Technik zeigt.

**[0056]** Ein ladungsneutraler konjugierter Polyelektrolyt wurde gemäß dem folgenden Verfahren synthetisiert.

**[0057]** Neutrale tertiäre Amin-Polymeren wurden durch eine Pd-medierte Suzuki-Kondensationspolymerisation von 2,7-bis(1,3,2-Dioxaborolan-2-yl)-9,9-Dioctylfluoren (1) mit 2,7-Dibrom-9,9-bis((N,N-Dimethylamino)ethanyl)-Fluoren (2), unter Bedingungen, die auf dem Gebiet wohl bekannt sind, synthetisiert. Das neutrale Tertiär-Amin-Polymer (3), das auf diese Weise gebildet wurde, ist in organischen Lösungsmitteln wie etwa Chloroform, THF und Toluol löslich, jedoch in Methanol, DMSO und Wasser nicht löslich.

**[0058]** Das Polymer wurde dann durch Rückfluss für 3 Tage bei 70°C in Toluol/Methanol mit 1,4-Butan-Sulton quaternisiert. Der resultierende zwitterionische konjugierte Polyelektrolyt (4) war in Methanol und DMSO löslich. Eine Elementanalyse des Polyelektrolyts zeigte eine nahezu 100%-ige Umwandlung der Tertiär-Amine des ersten Polymers in die zwitterionischen Sulfobetain-Gruppen.

**[0059]** In [Fig. 1](#) ist ein synthetischer Weg für die oben beschriebene Reihe von Reaktionen gezeigt.

**[0060]** [Fig. 2](#) zeigt eine einfache optoelektronische Vorrichtung **10** gemäß der Erfindung. Die Vorrichtung **10** umfasst in einer Reihe eine Aluminium-Katoden-Schicht **12**, eine Elektronenübertragungsschicht **14** mit einer Dicke von 2 nm, die den zwitterionischen Polyelektrolyt enthält, eine lichtemittierende Schicht **16** mit einer Dicke von 100 nm, die Poly(9,9-Dioctylfluoren)-Co-Benothiadiazol (F8BT) und eine ITO/PE-DOT:PSS-Anode **18** enthält.

**[0061]** Die Vorrichtung **10** wurde durch aufeinander folgende Schleuderbeschichtung der Anode **18**, der lichtemittierenden Schicht **16** und der Elektronenübertragungsschicht **14** auf ein Glassubstrat, gefolgt von einer Ablagerung der Aluminiumkatode **12** auf der Elektronenübertragungsschicht **14** hergestellt.

## Beispiel 1

**[0062]** Die Vorrichtung **10** wie oben beschrieben wurde auf Luminanz gegenüber der Spannung getestet. Die Ergebnisse des Tests sind in [Fig. 3](#) aufgetragen. Die Einschaltspannung (definiert als die Spannung, bei der die Luminanz  $1 \text{ Cd/m}^2$  erreicht) betrug  $2,3 \text{ V}$  und die Helligkeit nahm bei  $3 \text{ V}$  auf  $1900 \text{ Cd/m}^2$  zu und hatte bei  $5,8 \text{ V}$  ein Maximum von  $80000 \text{ cm/m}^2$ .

## Beispiel 2

**[0063]** Dieselbe Vorrichtung **10** wurde für den Stromwirkungsgrad gegenüber der Spannung getestet. Die Ergebnisse des Tests sind in [Fig. 4](#) aufgetragen. Der Wirkungsgrad bei  $5,8 \text{ V}$  betrug  $8,9 \text{ Cd/A}$  (die entsprechende Stromdichte betrug  $910,5 \text{ Cd/m}^2$ ), der maximale Wirkungsgrad betrug  $10,4 \text{ Cd/A}$  (bei einer Helligkeit von  $26000 \text{ Cd/m}^2$ ). Es ist erwähnenswert, dass der Vorrichtungswirkungsgrad bei Betriebsspannungen ohne erhebliche beobachtete Abnahme bis zu  $5,8 \text{ V}$  stabil ist.

## Vergleichsbeispiele

**[0064]** Eine erste Vergleichsvorrichtung wurde vorbereitet, die in Reihe eine Aluminium/Calcium-Kathode, eine F8BP-Emissionsschicht und eine PEDOT:PSS-Anode enthält.

**[0065]** Es wurde eine zweite Vergleichsvorrichtung vorbereitet, die in Reihe eine Aluminiumkatode, eine F8BP-Emissionsschicht und eine PEDOT:PSS-Anode enthält.

## Vergleichsbeispiel 1

**[0066]** Die erste Vergleichsvorrichtung wurde auf Luminanz gegenüber der Spannung und Wirkungsgrad gegenüber der Spannung getestet. Die Ergebnisse sind in den [Fig. 3](#) bzw. [Fig. 4](#) aufgetragen.

**[0067]** Wie erwartet, war die Leistung der ersten Vergleichsvorrichtung in beiden Tests aufgrund der geringen Elektroneninjektion sehr gering. Insbesondere wird angemerkt, dass die Einschaltspannung etwa  $7,5 \text{ V}$  betrug, was viel höher als die  $2,3 \text{ V}$ , die für das Beispiel 1 beobachtet wurden, ist.

## Vergleichsbeispiel 2

**[0068]** Die zweite Vergleichsvorrichtung wurde ebenfalls auf Luminanz gegenüber der Spannung und Wirkungsgrad gegenüber der Spannung getestet. Die Ergebnisse sind in den [Fig. 3](#) bzw. [Fig. 4](#) aufgetragen.

**[0069]** Die Einschaltspannung der zweiten Vergleichsvorrichtung war im Wesentlichen gleich jener

des Beispiels 1, was durch den kleinen Unterschied zwischen der LUMO von F8BT ( $2,94 \text{ eV}$ ) und durch die Arbeitsfunktion von Ca ( $2,87 \text{ eV}$ ) erklärt werden kann. Die maximale Helligkeit der Vergleichsvorrichtung betrug jedoch nur  $30000 \text{ Cd/m}^2$ , weniger als die Hälfte jener der Vorrichtung des Beispiels 1. Darüber hinaus betrug der Energieumwandlungswirkungsgrad der zweiten Vergleichsvorrichtung etwa die Hälfte des im Beispiel 2 beobachteten Wirkungsgrads.

## Beispiel 3

**[0070]** Ein Film des zwitterionischen Polyelektrolyts wurde auf seine Absorptionseigenschaften (Beispiel 3a) und Photolumineszenz-Eigenschaften (Beispiel 3b) getestet. Die Ergebnisse sind in den [Fig. 5](#) bzw. [Fig. 6](#) aufgetragen.

## Vergleichsbeispiel 3

**[0071]** Ein Film des neutralen Tertiär-Amin-Polymers (3) wurde auf seine Absorptionseigenschaften (Vergleichsbeispiel 3a) und seine Photolumineszenz-Eigenschaften (Vergleichsbeispiel 3b) getestet. Die Ergebnisse sind in den [Fig. 5](#) bzw. [Fig. 6](#) aufgetragen.

## Beispiel 4

**[0072]** Eine Lösung des zwitterionischen Polyelektrolyts in Methanol wurde auf seine Lösungsaufabsorptions-Eigenschaften (Beispiel 4a) und seine Lösungphotolumineszenz-Eigenschaften (Beispiel 4b) getestet. Die Ergebnisse sind in den [Fig. 5](#) bzw. [Fig. 6](#) aufgetragen.

## Vergleichsbeispiel 4

**[0073]** Eine Lösung des neutralen Tertiär-Amin-Polymers (3) in Chloroform wurde auf seine Lösungsaufabsorptions-Eigenschaften (Vergleichsbeispiel 4a) und seine Lösungphotolumineszenz-Eigenschaften (Vergleichsbeispiel 4b) getestet. Die Ergebnisse sind in den [Fig. 5](#) bzw. [Fig. 6](#) aufgetragen.

**[0074]** Wie aus den [Fig. 5](#) und [Fig. 6](#) ersichtlich ist, sind die Filmabsorptions- und Photolumineszenzspektren für den zwitterionischen Polyelektrolyt und das neutrale Polymer F8BT sehr ähnlich, was nahelegt, dass die elektronischen Eigenschaften des zwitterionischen Elektrolyts durch den starken Dipol der zwitterionischen Seitenketten nicht beeinflusst werden.

**[0075]** Das HOMO des zwitterionischen Polyelektrolyts und von F8BT wurde durch zyklische Voltammetrie zu jeweils  $5,6 \text{ eV}$  festgestellt. Die entsprechenden LUMOs wurden durch den Einsatz der Absorption zu  $2,67 \text{ eV}$  bzw.  $2,64 \text{ eV}$  festgestellt. Die-

se Figuren könnten dem Fachmann nahelegen, dass die Hinzufügung der zwitterionischen Polyelektrolyt-Schicht zwischen der Aluminiumelektrode (Arbeitsfunktion 4,28 eV) und der F8BT-Emissionsschicht tatsächlich die Elektroneninjektionsbarriere erhöhen würde. Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass das Gegenteil der Fall ist.

### Beispiel 5

**[0076]** Eine Vorrichtung ähnlich jener, die im Beispiel 1 getestet wurde, jedoch eine Elektronenübertragungsschicht mit einer Dicke von 7 nm, die den zwitterionischen Polyelektrolyt enthält, wurde getestet, um ihre Lumineszenz (Beispiel 5a) und ihre Stromdichtedynamik (Beispiel 5b) während rechteckiger 1 Hz-Spannungsimpulse von 4,9 V zu messen. Die Ergebnisse sind in [Fig. 7](#) aufgetragen. Es wurde beobachtet, dass die Ansprechzeit bei 4,9 V etwa 10  $\mu$ s betrug, was in Übereinstimmung mit der Verwendung von Metallelektroden ist. Es wird angenommen, dass die Ansprechzeit kürzer ist als die Ansprechzeiten für andere Vorrichtungen, die konjugierte Polyelektrolyten als Elektroneninjektionsschichten verwenden.

### Beispiele 6 und 7

**[0077]** Die Zeitabhängigkeit des Stroms, der im Beispiel 5 gemessen wurde (und in [Fig. 7](#) gezeigt ist) und äquivalente Daten für eine ähnliche Vorrichtung mit einer Elektronenübertragungsschicht, die das zwitterionische Polymer mit einer Dicke von 10 nm enthält (Beispiel 6 bzw. 7) werden integriert, um die in der Vorrichtung akkumulierte Ladung zu zeigen. Die kapazitive Ladungakkumulation und die Ladungsdichten sind in einer Auftragung gegen die Spannung in [Fig. 8](#) gezeigt.

### Vergleichsbeispiel 5

**[0078]** Ähnliche Stromzeitabhängigkeitsdaten für eine Standard-Vergleichsvorrichtung wurde integriert, um die in der Vorrichtung akkumulierte Ladung zu zeigen. Die kapazitive Ladungakkumulation und die Ladungsdichten sind in einer Auftragung gegen die Spannung in [Fig. 8](#) gezeigt.

**[0079]** Diese Daten zeigen, dass zusätzlich zu der kapazitiven Ladung der Standardvorrichtung, die mit der Spannung linear ansteigt, die ein Zwitterion enthaltende Vorrichtungen eine zusätzliche Ladung über einen Schwellenwert in der Nähe von 3 V zeigen. Ohne einer besonderen Theorie anhängen zu wollen, wird postuliert, dass diese zusätzliche Ladung aus der Umorientierung des Zwitterions während der Zeitskala 0–10  $\mu$ s entsteht.

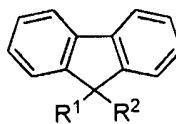
**[0080]** Der zwitterionische Polyelektrolyt der Erfindung bietet daher eine ausgezeichnete Leistung als ein Ladungstransportmaterial, während schnel-

le Schaltzeiten und hoher Wirkungsgrad beibehalten werden und die Emissionsfrequenz nicht beeinträchtigt wird.

**[0081]** Für den Fachmann wird ohne Weiteres klar, dass alternative oder zusätzliche ionische Spezies in die Polymerstruktur aufgenommen werden können. Es wird ferner anerkannt werden, dass andere zwitterionische CPEs und molekulare Halbleiter (z. B. Fullerene) in der hier umrissenen Erfindung verwendet werden können.

### Patentansprüche

1. Optoelektronische Vorrichtung, die eine Ladungsübertragungsschicht mit einem ersten halbleitenden Polymer, das ein oder mehrere Zwitterionen enthält, umfasst.
2. Optoelektronische Vorrichtung nach Anspruch 1, wobei das erste halbleitende Polymer eine erste Wiederholungseinheit umfasst und wenigstens eine zwitterionischen Substituenten besitzt.
3. Optoelektronische Vorrichtung nach Anspruch 2, wobei der zwitterionische Substituent wenigstens eine quaternäre Amin-Gruppe umfasst.
4. Optoelektronische Vorrichtung nach Anspruch 2 oder Anspruch 3, wobei der zwitterionische Substituent eine Sulfonat-Gruppe umfasst.
5. Optoelektronische Vorrichtung nach einem der Ansprüche 2 bis 4, wobei der zwitterionische Substituent ein kationisches Zentrum und ein anionisches Zentrum, die durch wenigstens 1, z. B. 2, 3, 4, 5 oder mehr atomare Zentren (z. B. Kohlenstoffzentren) getrennt sind, umfasst.
6. Optoelektronische Vorrichtung nach einem der Ansprüche 2 bis 5, wobei die erste Wiederholungseinheit einen Fluoren-Rest umfasst.
7. Optoelektronische Vorrichtung nach einem der Ansprüche 2 bis 6, wobei die erste Wiederholungseinheit die folgende Struktur umfasst:



wobei R<sup>1</sup> den oder einen zwitterionischen Substituenten umfasst.

8. Optoelektronische Vorrichtung nach Anspruch 7, wobei R<sup>2</sup> die oder eine andere Gruppe, H oder eine geradlinige oder verzweigte C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynyl-Kette umfasst.

9. Optoelektronische Vorrichtung nach Anspruch 7, wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> die gleichen zwitterionischen Substituenten umfasst.

10. Optoelektronische Vorrichtung nach einem der Ansprüche 2 bis 9, wobei das erste halbleitende Polymer eine zweite Wiederholungseinheit umfasst.

11. Optoelektronische Vorrichtung nach Anspruch 10, wobei die zweite Wiederholungseinheit einen Fluoren-Rest, z. B. 9,9-Dioctylfluoren, umfasst.

12. Optoelektronische Vorrichtung nach Anspruch 10 oder Anspruch 11, wobei das erste halbleitende Polymer ein alternierendes Polymer der ersten Wiederholungseinheit und der zweiten Wiederholungseinheit umfasst.

13. Optoelektronische Vorrichtung nach einem vorhergehenden Anspruch, wobei die Ladungstransportschicht zwischen einer Lichtemissionsschicht und einer Katode positioniert ist, z. B. ist die Ladungstransportschicht direkt benachbart zu der Lichtemissionsschicht und/oder der Katode positioniert.

14. Optoelektronische Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei die Ladungstransportschicht zwischen einer photovoltaischen Schicht und einer Katode positioniert ist, z. B. ist die Ladetransportschicht direkt benachbart zu der photovoltaischen Schicht und/oder der Katode positioniert.

15. Optoelektronische Vorrichtung nach den Ansprüchen 13 oder 14, wobei die Katode ein oder mehrere Materialien umfasst, die aus Aluminium, Calcium, Indiumzinnoxid (ITO), Gold und Silber gewählt sind.

16. Optoelektronische Vorrichtung nach einem vorhergehenden Anspruch, wobei die Ladungstransportschicht (z. B. Elektronentransportschicht) eine Dicke von wenigstens 1 nm hat.

17. Optoelektronische Vorrichtung nach Anspruch 16, wobei die Ladungstransportschicht eine Dicke im Bereich von 1 nm bis 20 nm hat.

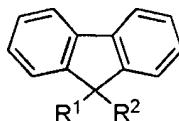
18. Halbleitendes Polymer, das eine erste Wiederholungseinheit mit wenigstens einem zwitterionischen Substituenten umfasst, wobei der zwitterionische Substituent ein erstes kationisches Ladungszentrum, das von einem ersten anionischen Ladungszentrum durch mehr als zwei atomare Zentren (z. B. Kohlenstoffzentren) getrennt ist, umfasst.

19. Halbleitendes Polymer nach Anspruch 18, wobei der zwitterionische Substituent wenigstens eine quaternäre Amin-Gruppe umfasst.

20. Halbleitendes Polymer nach Anspruch 18 oder 19, wobei der zwitterionische Substituent eine Sulfonat-Gruppe umfasst.

21. Halbleitendes Polymer nach einem der Ansprüche 18 bis 20, wobei die erste Wiederholungseinheit einen Fluoren-Rest umfasst.

22. Halbleitendes Polymer nach einem der Ansprüche 18 bis 21, wobei die erste Wiederholungseinheit die folgende Struktur umfasst:



wobei R<sup>1</sup> den oder eine zwitterionischen Substituenten umfasst.

23. Halbleitendes Polymer nach Anspruch 22, wobei R<sup>2</sup> eine zweite, andere Zwitterionengruppe, H oder eine geradlinige oder verzweigte C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynyl-Kette umfasst.

24. Halbleitendes Polymer nach Anspruch 22, wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> die gleichen zwitterionischen Substituenten umfassen.

25. Halbleitendes Polymer nach einem der Ansprüche 18 bis 24, wobei es eine zweite Wiederholungseinheit umfasst.

26. Halbleitendes Polymer nach Anspruch 25, wobei die zweite Wiederholungseinheit eine Fluoren-Rest, z. B. 9,9-Dioctylfluoren, umfasst.

27. Halbleitendes Polymer nach Anspruch 25 oder 26, das ein alternierendes Copolymer der ersten Wiederholungseinheit und der oder einer zweiten Wiederholungseinheit umfasst.

28. Elektroneninjektionsmaterial, das ein halbleitendes Polymer nach einem der Ansprüche 18 bis 27 umfasst.

29. Elektronentransportmaterial, das ein halbleitendes Polymer nach einem der Ansprüche 18 bis 28 umfasst.

30. Verfahren zum Herstellen eines elektrisch halbleitende zwitterionischen Polymers, das umfasst:

- Polymerisieren wenigstens eines ersten konjugierten Monomers, um ein leitendes Polymer zu bilden; und
- Reagierenlassen des Polymers mit wenigstens einem ein Zwitterion bildenden Reaktanden, um ein leitendes zwitterionisches Polymer zu bilden.

31. Verfahren nach Anspruch 30, wobei das erste konjugierte Monomer wenigstens eine Tertiär-Amin-Substitution umfasst, z. B. derart, dass das hiervon gebildete leitende Polymer ein Tertiär-Amin-substituiertes Polymer umfasst.

32. Verfahren nach Anspruch 30 oder 31, wobei der ein erstes Zwitterion bildende Reaktand eine Spezies, die eine negative Ladung trägt, oder einen Vorläufer hiervon umfasst, um beispielsweise mit der oder einer Tertiär-Amin-Gruppe zu reagieren.

33. Verfahren nach Anspruch 32, wobei die Spezies, die eine negative Ladung trägt, oder der Vorläufer hiervon ein Sulfon umfasst.

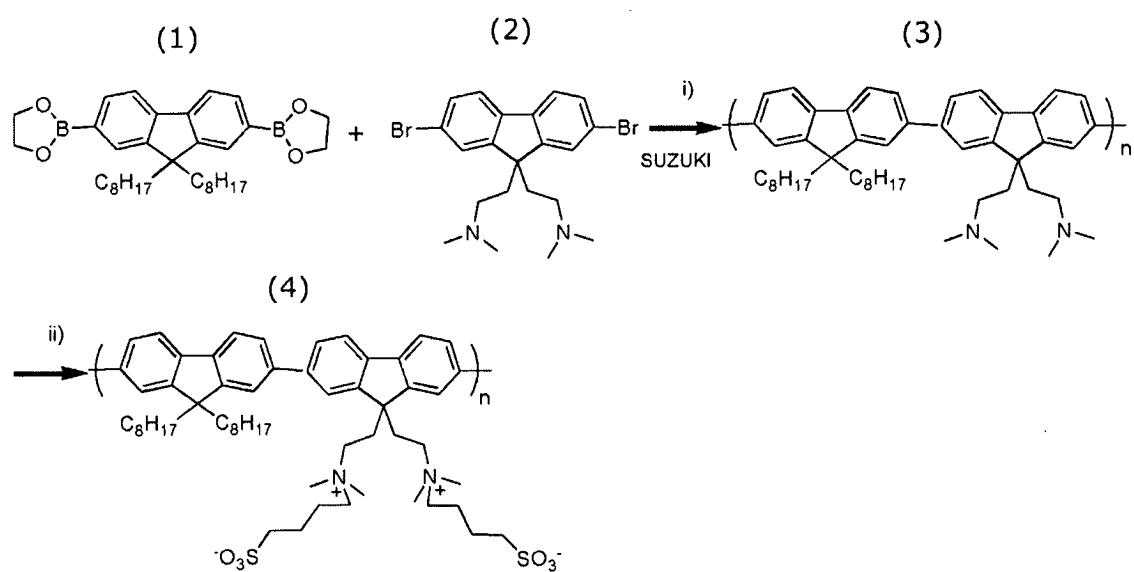
34. Verfahren nach einem der Ansprüche 30 bis 33, wobei das erste Monomer mit wenigstens einem weiteren Monomer, z. B. einem aminfreien Monomer, copolymerisiert wird.

35. Verfahren nach einem der Ansprüche 30 bis 34, wobei die Polymerisation eine Suzuki-Polymerisation umfasst.

36. Verfahren nach einem der Ansprüche 30 bis 34, wobei die Polymerisation eine Yamamoto- oder Stille-Polymerisation umfasst.

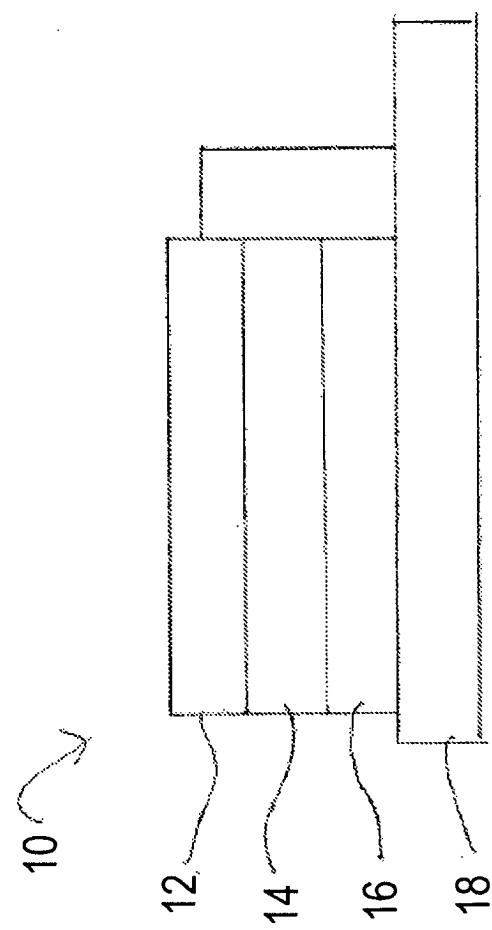
Es folgen 5 Blatt Zeichnungen

## Anhängende Zeichnungen

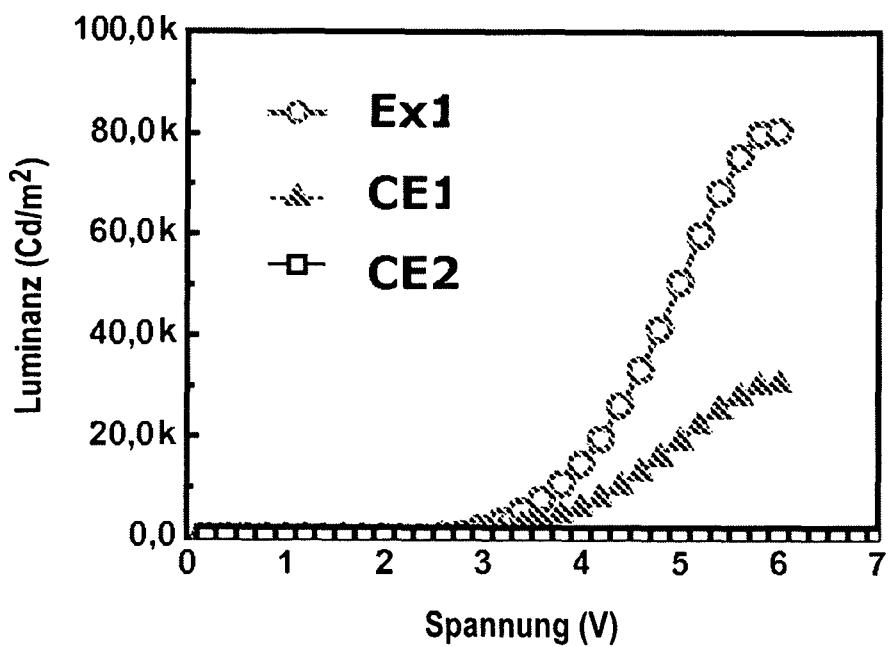


Bedingungen: i)  $Pd(PPh_3)_4$ , 2M  $K_2CO_3$ , Toluol, Rückfluss, 3 Tage;  
ii) THF/Methanol, 1,4-Butan-Sulton,  $70^\circ C$ , 3 Tage

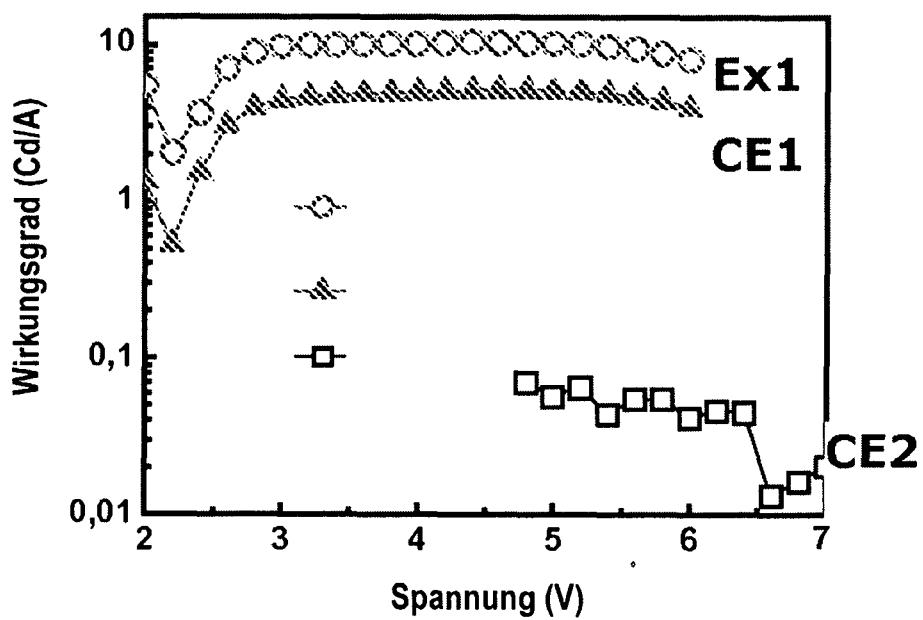
Figur 1



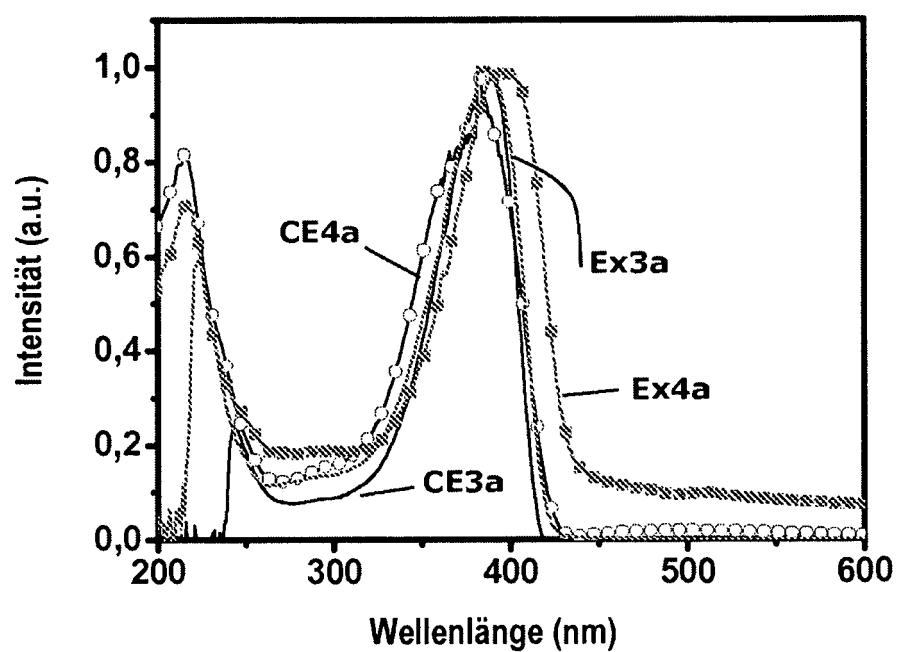
Figur 2



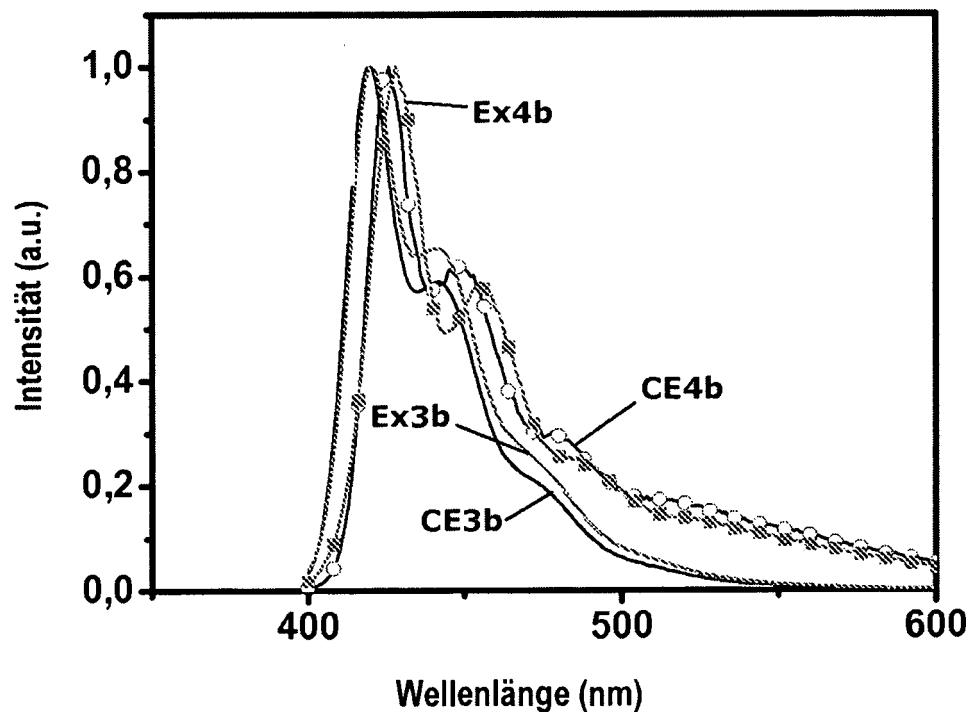
Figur 3



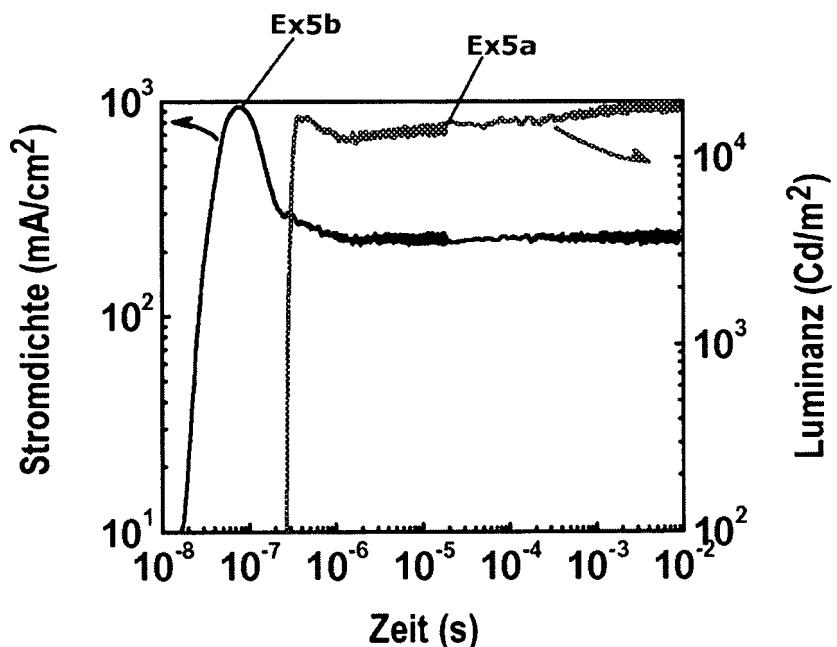
Figur 4



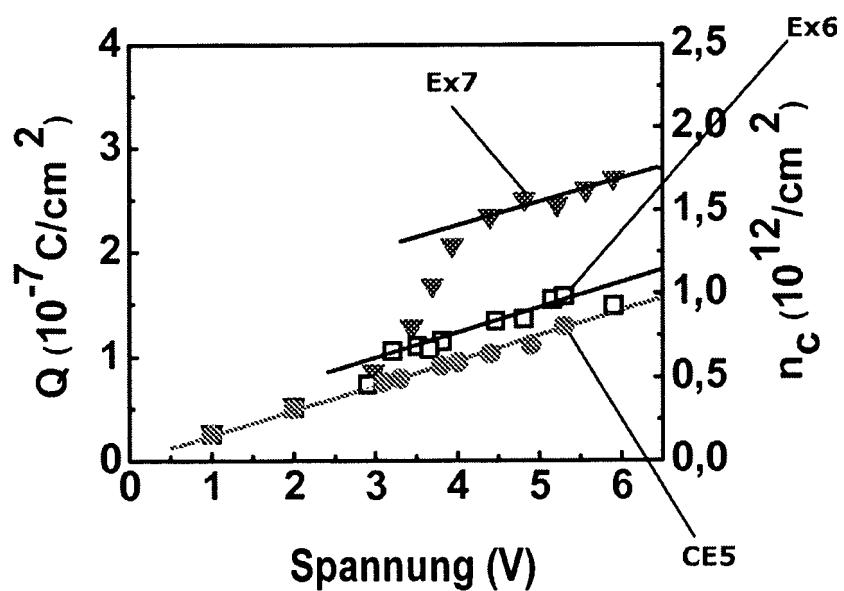
Figur 5



Figur 6



Figur 7



Figur 8