



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 04 205 T2 2006.02.02**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 318 183 B1**

(51) Int Cl.⁸: **C09K 11/06 (2006.01)**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 04 205.4**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 025 129.4**

(96) Europäischer Anmeldetag: **09.11.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **11.06.2003**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **18.05.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **02.02.2006**

(30) Unionspriorität:
01129216 10.12.2001 EP

(72) Erfinder:
Farrand, Louise, Blandford Forum, Dorset, DT11 9ED, GB; Findlater, Michael, Glasgow, GB; Giles, Mark, Southampton, GB; Heeney, Martin, Southampton, GB; Tierney, Steven, Southampton SO15 7QW, GB; Thompson, Marcus, Fordingbridge, Hampshire, SP6 1RR, GB; Shkunov, Maxim, Southampton, GB; Sparrowe, David, Bournemouth, Dorset, BH6 5EJ, GB; McCulloch, Iain, Hampshire, GB

(73) Patentinhaber:
Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR

(54) Bezeichnung: **Oligomere und Polymere enthaltend eine 2,6-azulene Gruppe und ihre Verwendung als Ladungs-transport Materialien**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung**Gebiet der Erfindung**

[0001] Die Erfindung betrifft neue konjugierte Oligo- und Polyazulene. Die Erfindung betrifft zudem ihre Verwendung als Halbleiter oder Ladungstransportmaterialien in optischen, elektrooptischen oder elektronischen Vorrichtungen, einschließlich Feldeffekttransistoren, Elektrolumineszenz-, Photovoltaik- und Sensor-Geräten. Die Erfindung betrifft zudem Feldeffekttransistoren und Halbleiterkomponenten mit den neuen Oligo- und Polyazulen.

Hintergrund und Stand der Technik

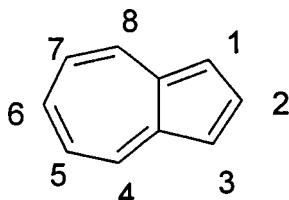
[0002] In letzter Zeit haben sich organische Materialien als Aktivschicht in Dünnfilmtransistoren auf organischer Basis und organischen Feldeffekttransistoren als vielsprechend erwiesen [siehe H.E. Katz, Z. Bao und S.L. Gilat, Acc. Chem. Res. 2001, 34, 5, 359]. Diese Vorrichtungen finden potenzielle Anwendungen bei Smart-Cards, Sicherheits-Markierungen und dem Schaltelement in Flachbildschirmen. Es ist vorgesehen, dass organische Materialien wesentliche Kostenvorteile gegenüber ihren Silicium-Analoga haben sollen, wenn sie aus der Lösung abgeschieden werden können, da dies einen schnellen großflächigen Herstellungsweg ermöglicht.

[0003] Die Leistung der Vorrichtung beruht prinzipiell auf der Ladungsträgerbeweglichkeit des Halbleitermaterials und dem An/Aus-Quotient des Stroms, so dass der ideale Halbleiter eine niedrige Leitfähigkeit im Aus-Zustand haben sollte, kombiniert mit einer hohen Ladungsträgerbeweglichkeit ($> 1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$). Zudem ist es wichtig, dass das Halbleitermaterial relativ oxidationsstabil ist, d.h. es hat ein hohes Ionisationspotential, da die Oxidation zu einer reduzierten Geräteleistung führt.

[0004] Eine bekannte Verbindung, die sich als effizienter Halbleiter vom p-Typ für OFETs erwiesen hat, ist Pentacen [siehe S. F. Nelson, Y.Y. Lin, D.J. Gundlach und T.N. Jackson, Appl. Phys. Lett. 1998, 72, 1854]. Es stellte sich heraus, dass sie bei Abscheidung als Dünnfilm durch Vakuumabscheidung Trägerbeweglichkeiten von mehr als $1 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ mit sehr hohen An/Aus-Quotienten des Stroms von mehr als 10^6 hat. Vakuumabscheidung ist jedoch eine teuere Verarbeitungstechnik, die sich zur Herstellung großflächiger Filme nicht eignet.

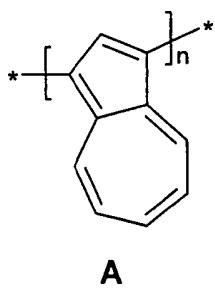
[0005] Das Ziel der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung neuer Materialien zur Verwendung als Halbleiter oder Ladungstransportmaterialien, die sich leicht synthetisieren lassen und die eine hohe Ladungsbeweglichkeit, gute Verarbeitbarkeit und verbesserte Oxidationsstabilität aufweisen. Andere Ziele der Erfindung werde dem Fachmann sofort aus der folgenden Beschreibung ersichtlich.

[0006] Die Erfinder haben entdeckt, dass diese Ziele durch Bereitstellung neuer Oligomere und Polymere auf Azulen-Basis erreicht werden können.



[0007] Azulen ist ein aromatischer Nicht-Benzenoid-Kohlenwasserstoff, der planar und thermodynamisch stabil ist. Die Polymerisation an der Stellung 2 oder 6 führt zu einer linearen Struktur. Demnach sind Polyazulene dicht gepackt, und weisen somit einen höheren Ordnungsgrad auf, was zu einer besonders hohen Ladungsträgerbeweglichkeit führt. Zudem können die Azulene durch Addition von Alkylketten und anderen Substituenten-Gruppen an den Azulenkern löslicher gemacht werden, so dass sie sich für Spin-Beschichtungs- oder Lösungs-Beschichtungs-Techniken statt für die Vakuumabscheidung zur Herstellung von Dünnfilmen bei der Verwendung in beispielsweise Elektronikvorrichtungen, wie Transistoren, eignen.

[0008] 1,3-Polyazulene (A) werden elektrochemisch hergestellt, wie von K. Iwasaki et al., Synth. Metals, 1995, 69, 543 und Y-B. Shim et al., J. Electrochem. Soc, 1997, 144 3027 und M. Porsch et al., in Adv. Mater., 1997, 9, 635 beschrieben, und durch Röhren in starker Säure, wie von N. Kihara et al., J. Amer. Chem. Soc., 1997, 30, 6385 beschrieben. Cellulose mit Azulen-Anhang wurde ebenfalls beschrieben [siehe F.X. Redl et al., Macromol. Chem. Phys., 2000, 201, 2091].



[0009] Copolymere von Azulen wurden ebenfalls beschrieben. DE 34 25 511, DE 39 29 383 und DE 39 38 094 offenbaren ein Copolymerisat von Pyrrol und Azulen, das durch elektrochemische Polymerisation in Gegenwart von Sulfonsäure und eines leitenden Salzes erhalten wird. DE 44 45 619 offenbart ein Copolymer mit Azulen und Phenyleneinheiten, die über Phenylmethylengruppen verknüpft sind.

[0010] Polyazulene, die an Stellung 2 und 6 erfindungsgemäß polymerisiert sind, wurden jedoch nicht beschrieben.

[0011] Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft vorteilhafte Verwendungen der Oligo- und Polyazulene, einschließlich ihrer oxidativ und reduktiv dotierten Formen, gemäß der Erfindung.

Definition von Begriffen

[0012] Der Begriff "Film" umfasst selbsttragende, d.h. freistehende Filme, die eine mehr oder weniger betonte mechanische Stabilität und Flexibilität aufweisen, sowie Beschichtungen oder Schichten auf einem tragenden Substrat oder zwischen zwei Substraten.

Zusammenfassung der Erfindung

[0013] Gegenstand der Erfindung sind Oligo- und Polymere mit mindestens zwei Azulen-2,6-diyl-Gruppen. Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung der erfindungsgemäßen Oligo- und Polyazulene als Halbleiter oder Ladungstransportmaterialien, insbesondere bei optischen, elektrooptischen oder elektronischen Vorrichtungen, wie z.B. Komponenten für integrierte Schaltungen, Feldeffekttransistoren (FET), beispielsweise als Dünnfilm-Transistoren in Flachbildschirm-Anwendungen oder für Radiofrequenzidentifikations-(RFID)-Tags oder in Halbleiterbauteilen für Anwendungen in organische Leuchtdioden (OLED), wie Elektrolumineszenzanzeigen oder Hintergrundbeleuchtung von z.B. Flüssigkristallanzeigen, für Photovoltaik- oder Sensor-Vorrichtungen, als Elektrodenmaterialien in Batterien, als Photoleiter und für elektrophotographische Anwendungen, wie elektrophotographische Aufzeichnung.

[0014] Gegenstand der Erfindung ist ein Feldeffekttransistor, beispielsweise als Komponente für integrierte Schaltkreise, als Dünnfilm-Transistor in Flachbildschirmanwendungen oder bei Radiofrequenzidentifikations(RFID)-Tags, enthaltend ein oder mehrere erfindungsgemäße Oligo- oder Polyazulene.

[0015] Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Halbleiterbauteil, beispielsweise in OLED-Anwendungen, wie Elektrolumineszenzanzeigen oder Hintergrundbeleuchtung von z.B. Flüssigkristallanzeigen, für Photovoltaikoder Sensor-Vorrichtungen, als Elektrodenmaterialien in Batterien, als Photoleiter und für elektrophotographische Anwendungen, enthaltend ein oder mehrere erfindungsgemäße Oligo- oder Polymere.

[0016] Gegenstand der Erfindung ist ferner eine Sicherheits-Markierung oder eine -Vorrichtung, enthaltend ein erfindungsgemäßes RFID- oder ID-Tag oder ein FET.

Eingehende Beschreibung der Erfindung

[0017] Die erfindungsgemäßen Oligo- und Polyazulene eignen sich insofern besonders als Ladungstransport-Halbleiter als sie hohe Trägerbeweglichkeiten aufweisen. Besonders bevorzugt sind Oligo- und Polyazulene, wobei die Azulengruppe durch eine oder mehrere Alkyl- oder Fluoralkylgruppen substituiert ist. Die Einführung von Alkylseitenketten in die Azulengruppe und angefügte Ringe verbessern die Löslichkeit und daher die Verarbeitbarkeit der erfindungsgemäßen Materialien.

[0018] Besonders bevorzugt sind Oligo- und Polymere mit identischen oder verschiedenen wiederkehrenden Einheiten der Formel I:

-[(A)_a-(B)_b-(C)_c]-

I,

worin

A und C unabhängig voneinander und unabhängig bei jedem Vorkommen $-CX^1=CX^2-$, $-C\equiv C-$ oder gegebenenfalls substituiertes Arylen oder Heteroarylen sind, oder eine der Bedeutungen von B haben,

X^1 und X^2 unabhängig voneinander H, F, Cl oder CN sind,

B unabhängig bei jedem Vorkommen Azulen-2,6-diyl, [2,6']-Bisazulen-6,2'-diyl, [2,2']-Bisazulen-6,6'-diyl, [6,6']-Bisazulen-2,2'-diyl ist, die jeweils substituiert oder unsubstituiert sind, oder ein Spiegelbild von einer dieser Gruppen und

a, b und c unabhängig voneinander 0, 1 oder 2 sind, wobei $a + b + c > 0$ gilt,

mit der Maßgabe, dass die Oligo- und Polymere mindestens zwei Azulen-2,6-diyl-Gruppen oder mindestens eine [2,6']-Bisazulen-6,2'-diyl-, [2,2']-Bisazulen-6,6'-diyl- oder [6,6']-Bisazulen-2,2'-diyl-Gruppe enthalten.

[0019] Bei den erfindungsgemäßen Oligo- und Polymeren können die wiederkehrenden Einheiten $(A)_a-(B)_b-(C)_c$ im Falle eines mehrfachen Vorkommens unabhängig voneinander aus Formel I ausgewählt werden, so dass ein Oligo- oder Polymer identische oder verschiedene wiederkehrende Einheiten $(A)_a-(B)_b-(C)_c$ enthalten kann. Die Oligo- und Polymere umfassen somit Homopolymere und Copolymere, wie beispielsweise:

- statistische Zufallspolymere, beispielsweise mit einer Monomersequenz, wie
-A-B-C-C-B-A-B-,
- alternierende Copolymere, beispielsweise mit einer Monomersequenz, wie
-A-B-C-A-B-C-, und
- Blockcopolymere, beispielsweise mit einer Monomersequenz, wie
-A-A-B-B-B-C-C-C-,

wobei die Gruppen A und C vorzugsweise zusammen mit der Gruppe B ein konjugiertes System bilden.

[0020] Weiterhin bevorzugt sind Oligo- und Polymere, enthaltend die wiederkehrenden Einheiten $(A)_a-(B)_b-(C)_c$, wobei $a = c = 0$ und $b = 1$ ist und sie vorzugsweise ausschließlich nur aus diesen wiederkehrenden Einheiten bestehen.

[0021] Weiterhin bevorzugt sind Oligo- und Polymere, enthaltend die wiederkehrenden Einheiten $(A)_a-(B)_b-(C)_c$, wobei $b = c = 1$ und $a = 0$ ist und sie vorzugsweise ausschließlich nur aus diesen wiederkehrenden Einheiten bestehen.

[0022] Weiterhin bevorzugt sind Oligo- und Polymere, enthaltend die wiederkehrenden Einheiten $(A)_a-(B)_b-(C)_c$, wobei $a = b = c = 1$ ist und sie vorzugsweise ausschließlich nur aus diesen wiederkehrenden Einheiten bestehen.

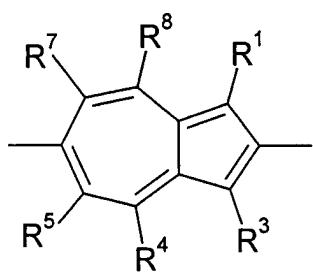
[0023] Besonders bevorzugt sind Oligo- und Polymere der Formel I1

$R^6-[(A)_a-(B)_b-(C)_c]_n-R^2$

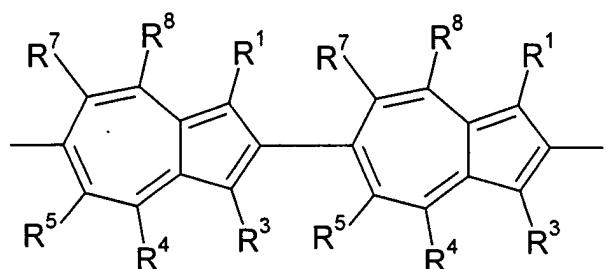
I1,

worin A, C, a, b und c die in Formel I angegebene Bedeutung haben,

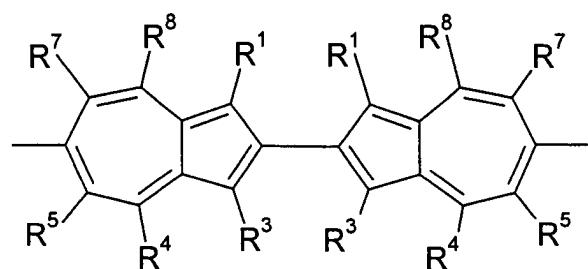
B unabhängig bei jedem Vorkommen eine Gruppe ist, ausgewählt aus den Formeln IIa bis IIc oder ihren Spiegelbildern



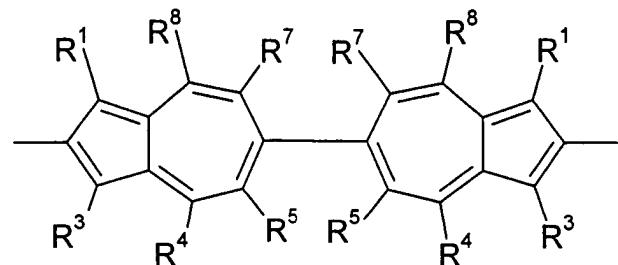
IIa



IIb



IIc



IId

R^1 bis R^8 unabhängig voneinander H, Halogen oder geradkettiges, verzweigtes oder cyclisches Alkyl mit 1 bis 20 C-Atomen, das unsubstituiert, ein- oder mehrfach durch F, Cl, Br, I oder CN substituiert ist, wobei gegebenenfalls eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -O-, -S-, -NH-, -NR⁰-, -SiR⁰R⁰⁰-, -CO-, -COO-, -OCO-, -OCO-O-, -S-CO-, -CO-S-, -CH=CH- oder -C≡C- so ersetzt sind, dass O und/oder S-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind, oder gegebenenfalls substituiertes Aryl oder Heteroaryl sind,

R^0 und R^{00} unabhängig voneinander H oder Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen sind,

n eine ganze Zahl von 1 bis 5000 ist,

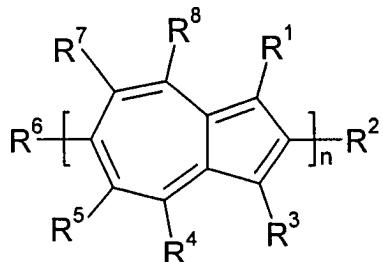
wobei die wiederkehrenden Einheiten $[(A)_a \cdot (B)_b \cdot (C)_c]$ identisch oder verschieden sein können.

[0024] Besonders bevorzugt sind Oligo- und Polymere der Formel I1, wobei:

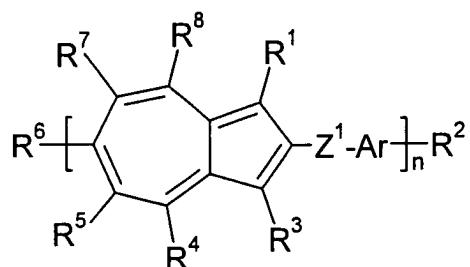
- n eine ganze Zahl von 2 bis 5000, insbesondere 20 bis 1000, ist
- n eine ganze Zahl von 2 bis 5 ist,
- das Molekulargewicht von 5000 bis 100000 reicht,
- R^1 , R^3 , R^4 , R^5 und R^6 ausgewählt sind aus H, C_1 - C_{20} -Alkyl, das gegebenenfalls substituiert ist mit einem oder mehreren Fluoratomen, C_1 - C_{20} -Alkenyl, C_1 - C_{20} -Alkinyl, C_1 - C_{20} -Alkoxy, C_1 - C_{20} -Thioether, C_1 - C_{20} -Silyl, C_1 - C_{20} -Ester, C_1 - C_{20} -Amino, C_1 - C_{20} -Fluoralkyl und gegebenenfalls substituiertem Aryl oder Heteroaryl,
- R^2 und R^6 ausgewählt sind aus C_1 - C_{20} -Alkyl, das gegebenenfalls substituiert ist durch ein oder mehrere Fluoratome, C_1 - C_{20} -Alkenyl, C_1 - C_{20} -Alkinyl, C_1 - C_{20} -Alkoxy, C_1 - C_{20} -Thioether, C_1 - C_{20} -Silyl, C_1 - C_{20} -Ester, C_1 - C_{20} -Amino, C_1 - C_{20} -Fluoralkyl und gegebenenfalls substituiertem Aryl oder Heteroaryl,
- A und C gegebenenfalls substituiertes Arylen oder Heteroarylen sind,

- A und C -CX¹=CX²- oder -C≡C- sind
- in mindestens einer Monomereinheit (A)_a-(B)_b-(C)_c a, b und c gleich 1 sind, und einer der Reste A und C Arylen oder Heteroarylen ist und der andere -CX¹=CX²- oder -C≡C- ist,
- n>1.

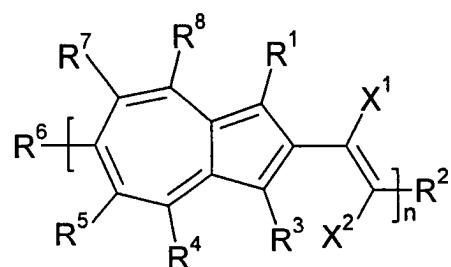
[0025] Besonders bevorzugt sind Oligo- und Polymere der folgenden Formeln:



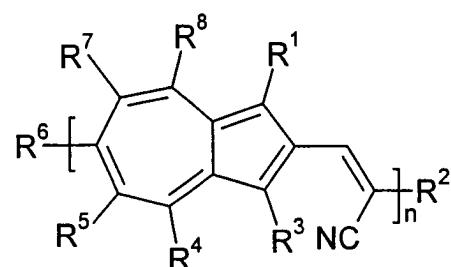
Ia



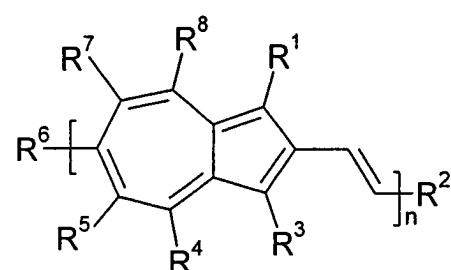
Ib



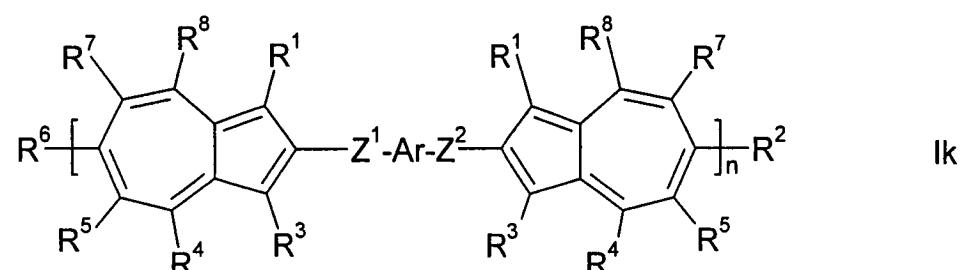
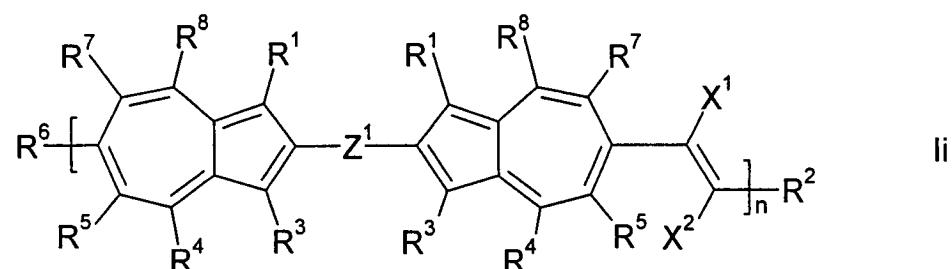
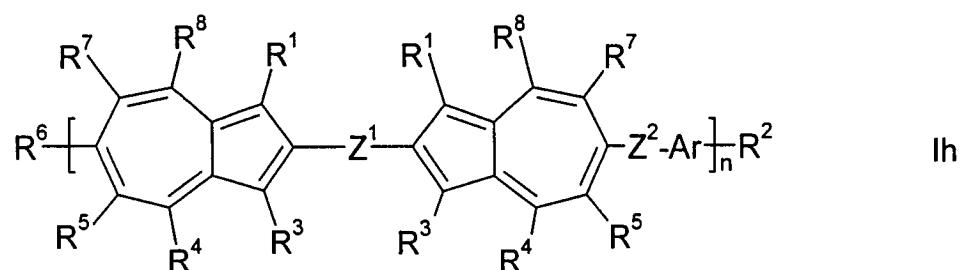
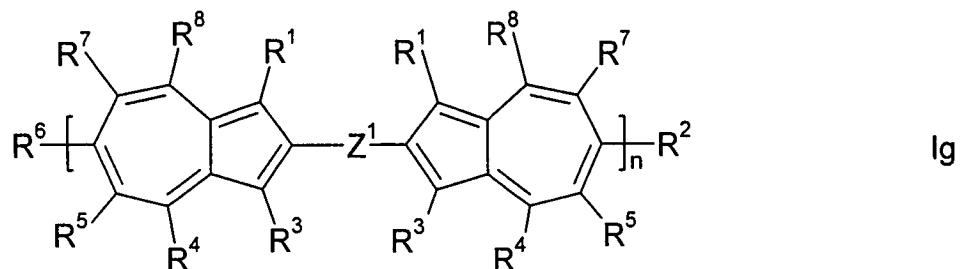
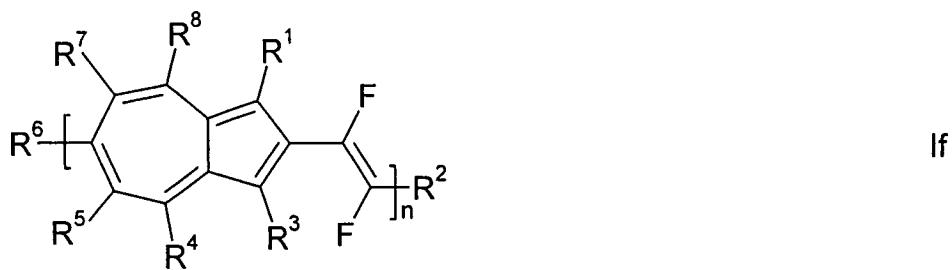
Ic

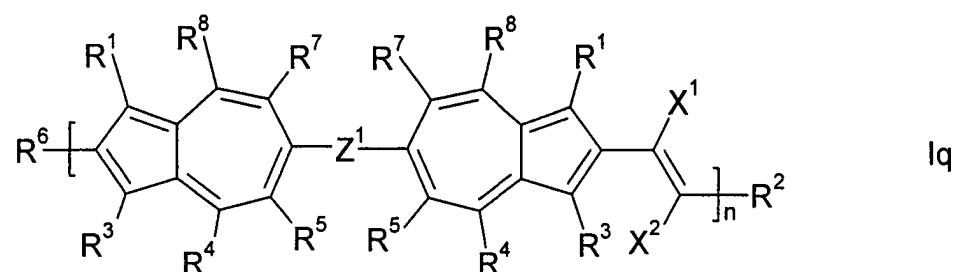
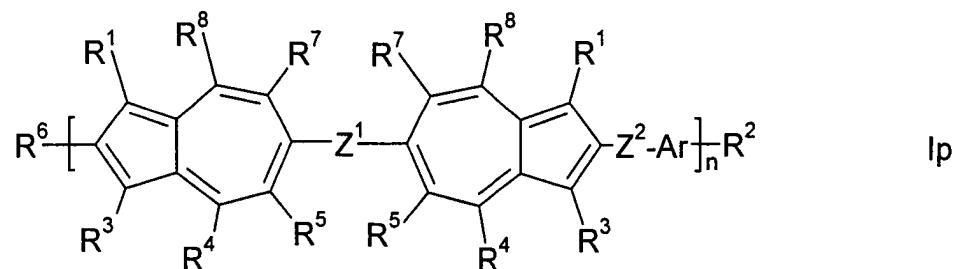
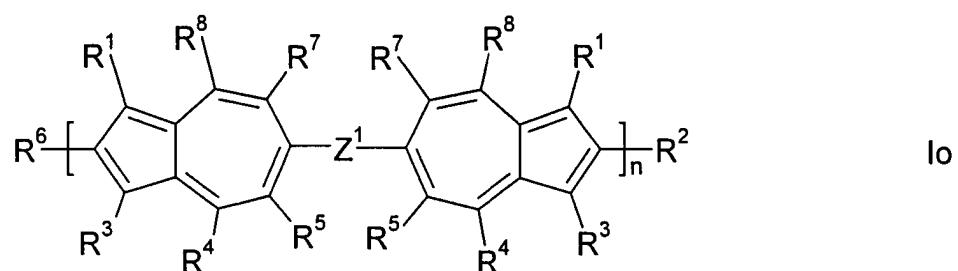
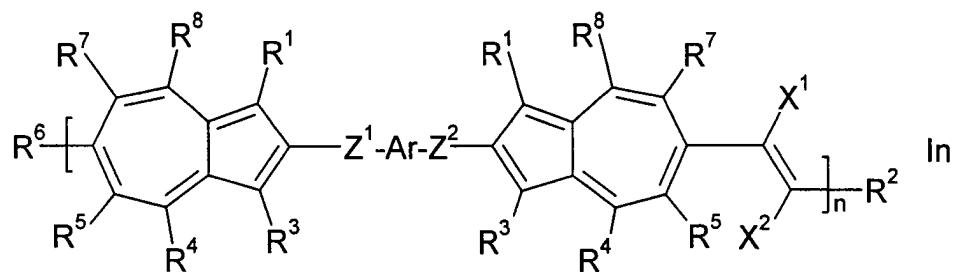
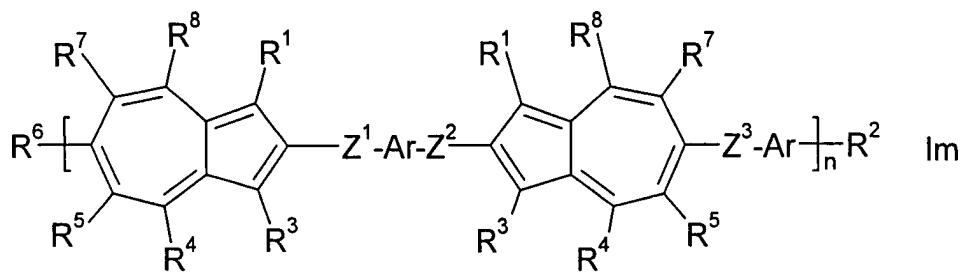


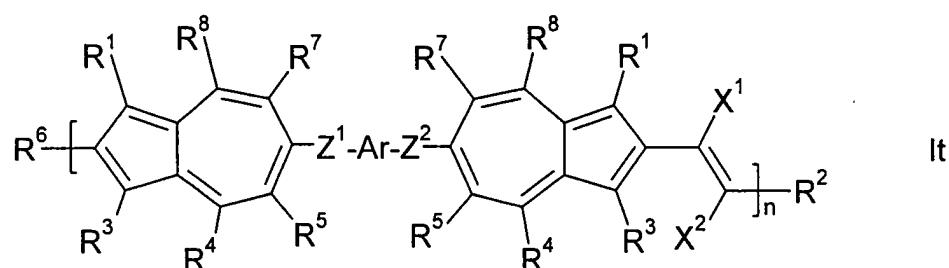
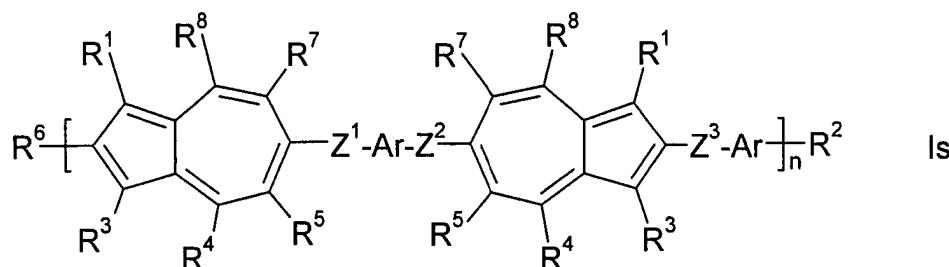
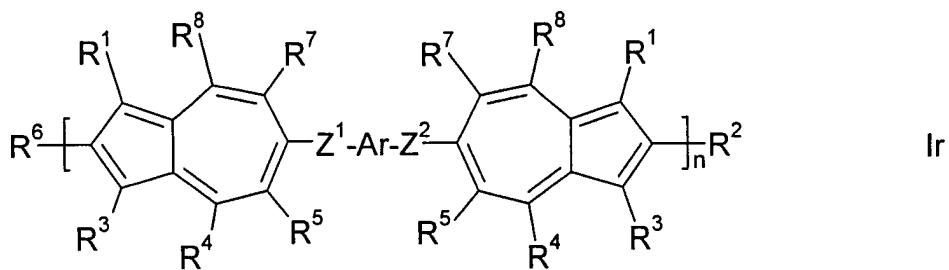
Id



Ie







worin R¹ bis R⁸ und n die in Formel I1 angegebenen Bedeutungen haben,
 Ar (ar)_m ist, wobei Ar Arylen oder Heteroarylen ist und m 1, 2 oder 3 ist,
 Z¹, Z² und Z³ unabhängig voneinander -CX¹=CX²-, C≡C- oder eine Bindung sind, und
 X¹ und X² die in Formel I angegebenen Bedeutungen haben.

[0026] In diesen bevorzugten Formeln sind R¹, R³, R⁴, R⁵, R⁷ und R⁸ vorzugsweise F oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 16 C-Atomen, die gegebenenfalls fluoriert ist, R² und R⁶ sind vorzugsweise H, Halogen oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 16 C-Atomen, die gegebenenfalls fluoriert ist, ar ist vorzugsweise 1,4-Phenyl, Alkoxyphenyl, Alkylfluoren, Thiophen-2,5-diyl, Thienothiophen-2,5-diyl oder Dithienothiophen-2,6-diyl, m ist vorzugsweise 1, n ist vorzugsweise eine ganze Zahl von 2 bis 5000, insbesondere 20 bis 1000.

[0027] In den vorstehend und nachstehend gezeigten Formeln stehen Aryl- und Heteroaryl vorzugsweise für eine mono-, bi- oder tricyclische aromatische oder heteroaromatische Gruppe mit bis zu 25 C-Atomen, die gegebenenfalls kondensierte Ringe enthält und gegebenenfalls mit einer oder mehreren Gruppen substituiert ist, ausgewählt aus H, Halogen und einer geradkettigen, verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, die unsubstituiert, mono- oder polysubstituiert ist durch F, Cl, Br, I oder CN und wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen gegebenenfalls in jedem Fall unabhängig voneinander durch -O-, -S-, -NH-, -NR⁰-, -SiR⁰R⁰⁰-, -CO-, -COO-, -OCO-, -OCO-O-, -S-CO-, -CO-S-, -CH=CH- oder -C≡C- so ersetzt sind, dass O- und/oder S-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind.

[0028] Besonders bevorzugte Aryl- und Heteroarylgruppen sind Phenyl, in denen zudem eine oder mehrere CH-Gruppen gegebenenfalls durch N, Naphthalin, Thiophen, Thienothiophen, Dithienothiophen, Alkylfluoren und Oxazol ersetzt sind, die jeweils unsubstituiert, bzw. durch L mono- oder polysubstituiert sein können, wobei L Halogen oder eine Alkyl-, Alkoxy-, Alkylcarbonyl- oder Alkoxy carbonylgruppe mit 1 bis 12 C-Atomen ist, wobei ein oder mehrere H-Atome gegebenenfalls durch F oder Cl ersetzt sind.

[0029] Arylen und Heteroarylen stehen vorzugsweise für eine bivalente mono-, bi- oder tricyclische aromatische oder heteroaromatische Gruppe mit bis zu 25 C-Atomen, die gegebenenfalls kondensierte Ringe umfasst und die gegebenenfalls mit einem oder mehreren Gruppen substituiert ist, ausgewählt aus H, Halogen und einer geradkettigen verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, die unsubstituiert, bzw. durch F, Cl, Br, I oder CN mono-, oder polysubstituiert ist, und wobei ein oder mehrere nicht-benachbarte

CH_2 -Gruppen gegebenenfalls in jedem Fall unabhängig voneinander durch -O-, -S-, -NH-, -NR⁰-, SiR⁰R⁰⁰-, -CO-, -COO-, -OCO-, -OCO-O-, -S-CO-, -CO-S-, -CH=CH- oder -C≡C- so ersetzt sind, dass O- und/oder S-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind.

[0030] Besonders bevorzugte Arylen- und Heteroarylengruppen sind 1,4-Phenylen, wobei ein oder mehrere CH-Gruppen gegebenenfalls durch N, Naphthalin-2,6-diyl, Thiophen-2,5-diyl, Thienothiophen-2,5-diyl, Dithienothiophen-2,6-diyl, Alkylfluoren und Oxazol ersetzt sind, die jeweils wie oben definiert unsubstituiert, bzw. durch L, mono- oder polysubstituiert sind.

[0031] Weiterhin bevorzugte Aryl- und Heteroarylgruppen umfassen fünfgliedrige Heterocyclen wie Oxazol oder Isoxazol, N-substituiertes Imidazol oder Pyrazol, Thiazol oder Isothiazol, Oxadiazol, N-substituiertes Triazol, sechsgliedrige Heterocyclen, wie Pyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, Triazin und Tetrazin, Heterocyclen mit kondensierten Ringen, wie Benzoxazol, Benzothiazol, Benzimidazol, Chinolin, Isochinolin, Cinnolin, Chinazolin, Chinoxalin, Phthalazin, Benzothiadiazol, Benzotriazol, Benzotriazin, Phenazin, Phenanthridin, Acridin oder kondensierte Polycyclen, wie Acenaphthen, Phenanthren, Anthracen, Fluoranthren, Pyren, Perylen, Rubren, Chrysen, Naphthacen, Coronen oder Triphenylen, die jeweils wie vorstehend definiert unsubstituiert, bzw. durch L mono- oder polysubstituiert sind.

[0032] CX¹=CX² ist vorzugsweise -CH=CH-, -CH=CF-, -CF=CH-, -CF=CF-, -CH=C(CN)- oder -C(CN)=CH-.

[0033] In den vorstehend und nachstehend gezeigten Formeln ist einer der Reste R¹ bis R⁶ ein Alkyl- oder Alkoxyrest, d.h. dort, wo die endständige CH²-Gruppe durch -O- ersetzt ist, kann diese geradkettig oder verzweigt sein. Sie ist vorzugsweise geradkettig, hat 2 bis 8 Kohlenstoffatome und ist demgemäß vorzugsweise beispielsweise Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Pentoxy, Hexyloxy, Heptoxy oder Octoxy, weiterhin Methyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Nonoxy, Decoxy, Undecoxy, Dodecoxy, Tridecoxy oder Tetradecoxy.

[0034] Oxaalkyl, d.h. wobei eine CH₂-Gruppe durch -O- ersetzt ist, ist vorzugsweise beispielsweise geradketiges 2-Oxapropyl (=Methoxymethyl), 2-(=Ethoxymethyl) oder 3-Oxabutyl (=2-Methoxyethyl), 2-, 3- oder 4-Oxapentyl, 2-, 3-, 4- oder 5-Oxaheptyl, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-Oxaheptyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Oxaoctyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Oxanonyl oder 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-Oxadecyl.

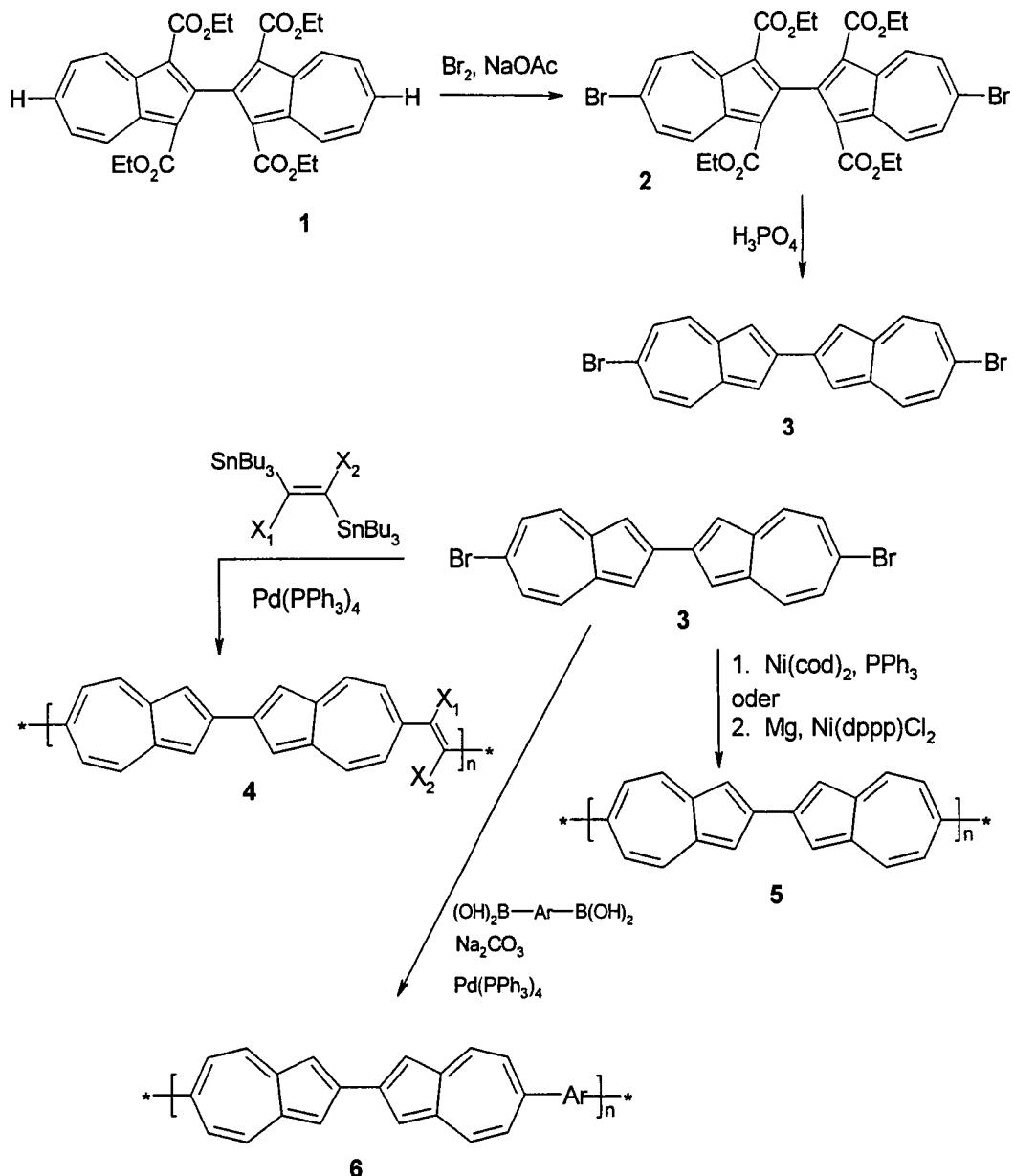
[0035] "Fluoriertes Alkyl" oder "Fluoralkyl" ist mono-, poly- oder perfluoriertes Alkyl, vorzugsweise C_iF_{2i+1}, wobei i eine ganze Zahl von 1 bis 15 ist, insbesondere CF₃, C₂F₅, C₃F₇, C₄F₉, C₅F₁₁, C₆F₁₃, C₇F₁₅ oder C₈F₁₇, insbesondere C₆F₁₃, ist.

[0036] Halogen ist vorzugsweise F oder Cl.

[0037] Die erfindungsgemäßen Oligo- und Polyazulene können gemäß oder analog zu bekannten Verfahren synthetisiert werden. Einige bevorzugte Verfahren sind nachstehend beschrieben.

[0038] Wie in Schema 1 beschrieben, ergibt die Kopplung vom Ullmann-Typ (siehe T. Morita und K. Takase, Bull. Chem. Soc. Jpn., 1982, 55, 1144-1152) Biazulen (1), gefolgt von Bromierung (siehe T. Nozoe, T. Asao und M. Oda in Bull. Chem. Soc. Jpn. 1974, 47, 681), die die Verbindung (2) ergibt, und Decarboxylierung (siehe D. Balschukat und E.V. Dehmlow, Chem. Ber. 1986, 119, 2272), die das 2,2'-Biazulen (3) ergibt. Die Polymerisation kann über herkömmliche Wege fortschreiten: Ni(cod)₂ und Triphenylphosphin (Yamamoto-Kopplung) ergibt (5). Alternativ wird (3) in das Mono-Grignard umgewandelt und mittels Ni(dppp)Cl₂ polymerisiert, so dass (5) erhalten wird. Andere Kopplungswege sind die Stille-Kopplung (siehe D. Milstein und J.K. Stille, J. Am. Chem. Soc. 1979, 101, 4992), Rieke-Kopplung (siehe T.-A. Chen und R.D. Rieke, J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 10087), und Suzuki-Kopplung (siehe N. Miyaura, T. Yanagi und A. Suzuki, Synth. Commun., 1981, 11, 513).

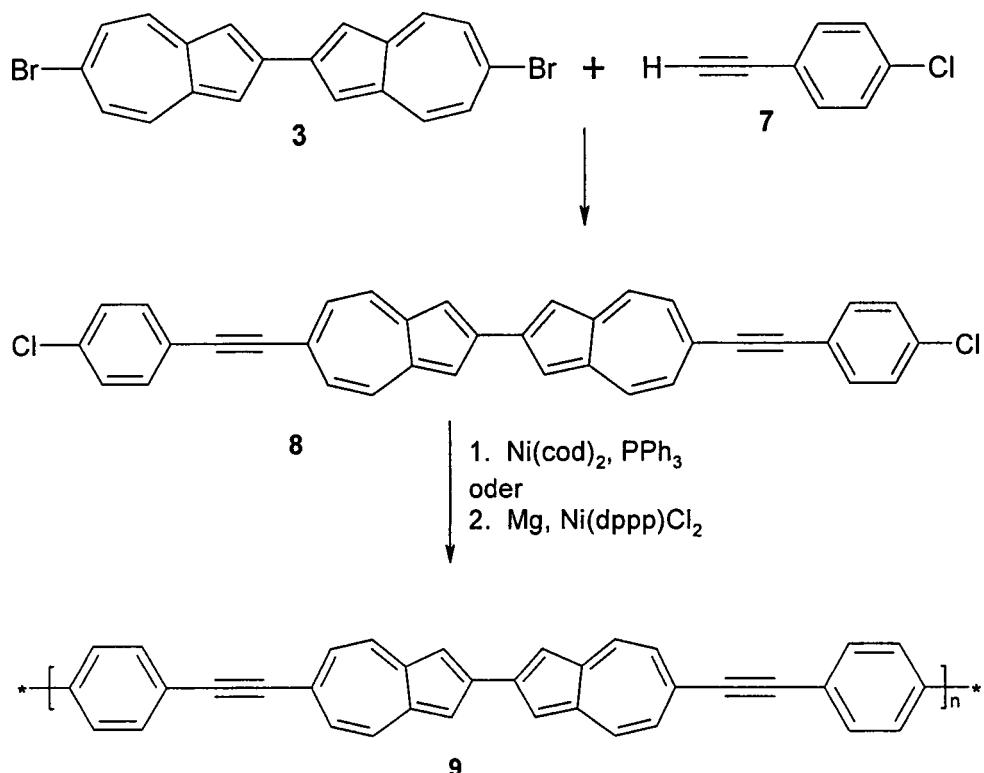
Schema 1



wobei Ar, X^1 , X^2 und n die in den Formeln 1 und I1 angegebenen Bedeutungen haben.

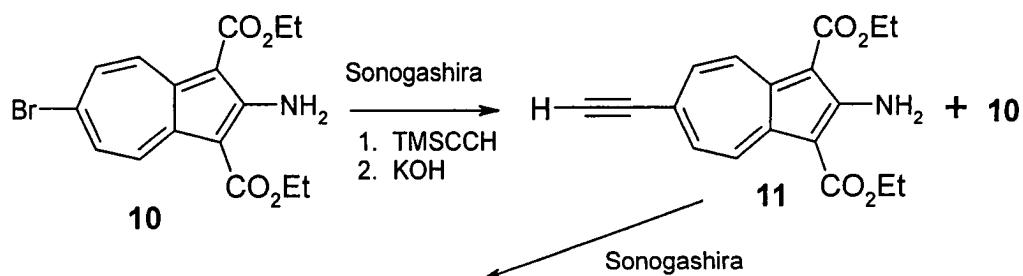
[0039] Wie in Schema 2 gezeigt, kann (3) unter Sonogashira-Bedingungen mit 4-Chlorphenylacetylen kreuzgekoppelt werden, so dass das 2,2'-Biazulen (8) erhalten wird, das unter typischen und bekannten Bedingungen polymerisiert werden kann, so dass beispielsweise das hochkonjugierte Polymer (9) erhalten wird.

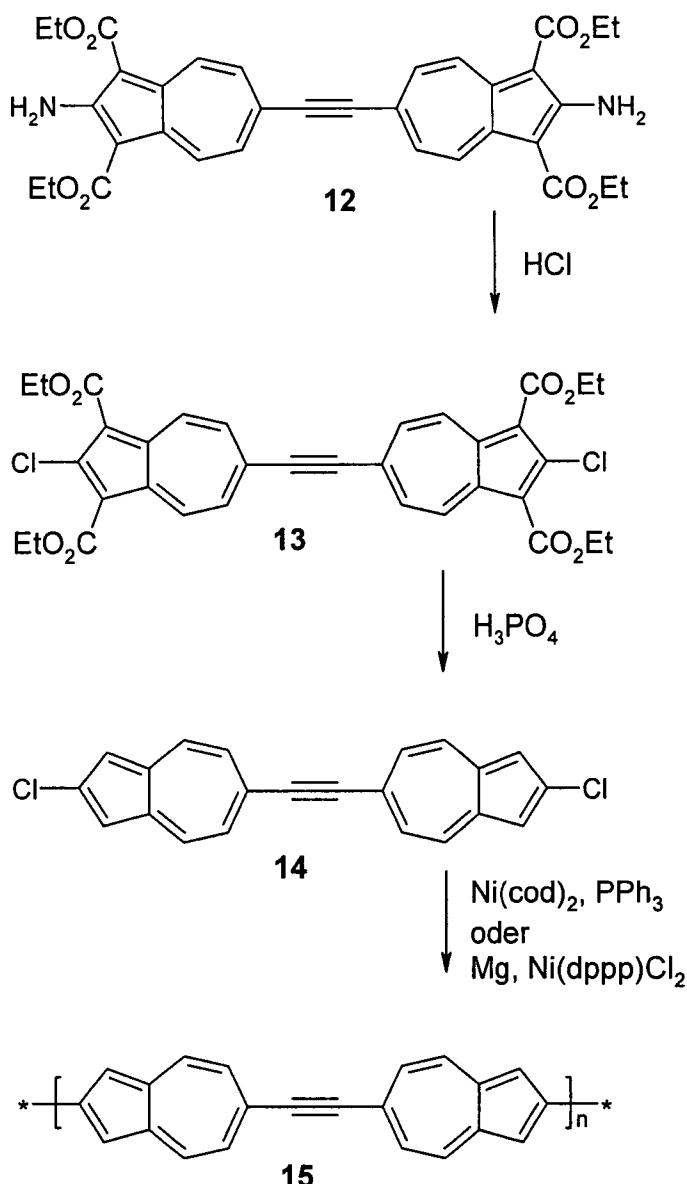
Schema 2



[0040] Schema 3 zufolge wird Verbindung (10) hergestellt durch Bromierung von 2-Amino-1,3-azulendiethylcarboxylat (siehe T. Nozoe, S. Seto und S. Matsumara, Bull. Chem. Soc. Jpn., 1962, 35, 1990). (11) ist das Kreuzkopplungsprodukt von (10) mit dem geschützten Acetylen. Das Amin wird in die Chlorverbindung (13) umgewandelt, mit Säure decarboxyliert und polymerisiert, so dass (15) erhalten wird.

Schema 3





[0041] Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft die oxidierte und reduzierte Form der erfindungsgemäßen Verbindungen und Materialien. Entweder der Verlust oder der Zuwachs von Elektronen führt zur Bildung einer stark delokalisierten Ionenform, die eine hohe Leitfähigkeit hat. Dies kann bei Aussetzen gegenüber üblichen Dotierungsmitteln vorkommen. Geeignete Dotierungsmittel und Dotierungsverfahren sind dem Fachmann geläufig, beispielsweise aus EP 0 528 662, US 5 198 153 oder WO 96/21659.

[0042] Das Dotierungsverfahren beinhaltet die Behandlung des Halbleitermaterials mit einem Oxidations- oder Reduktionsmittel in einer Redoxreaktion, so dass delokalisierte Ionenzentren in dem Material erhalten werden, wobei die entsprechenden Gegenionen von den angewendeten Dotierungsmitteln abgeleitet sind. Geeignete Dotierungsverfahren bestehen aus beispielsweise das Aussetzen gegenüber einem Dotierungsdampf in Atmosphärendruck oder bei reduziertem Druck, elektrochemisches Dotieren in einer Lösung mit einem Dotierungsmittel, das Zusammenbringen eines Dotierungsmittels mit dem Halbleitermaterial, das thermisch verteilt werden soll, und Ionenimplantation des Dotierungsmittels in das Halbleitermaterial.

[0043] Werden Elektronen als Träger verwendet, sind geeignete Dotierungsmittel beispielsweise Halogene (beispielsweise I₂, Cl₂, Br₂, ICl, ICl₃, IBr und IF), Lewissäuren (beispielsweise PF₅, AsF₅, SbF₅, BF₃, BCl₃, SbCl₅, BBr₃ und SO₃), Protonensäuren, organische Säuren oder Aminosäuren (beispielsweise HF, HCl, HNO₃, H₂SO₄, HClO₄, FSO₃H und ClSO₃H), Übergangsmetallverbindungen (beispielsweise FeCl₃, FeOCl, Fe(ClO₄)₃, Fe(4-CH₃C₆H₄SO₃)₃, TiCl₄, ZrCl₄, HfCl₄, NbF₅, NbCl₅, TaCl₅, MoF₅, MoCl₅, WF₅, WCl₆, UF₆ und LnCl₃ (wobei Ln ein Lanthanoid ist), Anionen (beispielsweise Cl⁻, Br⁻, I⁻, I₃⁻, HSO₄⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, ClO₄⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, AsF₆⁻, SbF₆⁻, FeCl₄⁻, Fe(CN)₆³⁻ und Anionen verschiedener Sulfonsäuren, wie Aryl-SO₃⁻). Werden Löcher als Träger verwendet, sind Beispiele für Dotierungsmittel Kationen (beispielsweise H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺ und Cs⁺), Alkalimetalle (beispielsweise Li, Na, K, Rb, und Cs), Erdalkalimetalle (beispielsweise Ca, Sr und Ba), O₂, XeOF₄,

$(NO_2^+)(SbF_6^-)$, $(NO_2^+)(SbCl_6^-)$, $(NO_2^+)(BF_4^-)$, $AgClO_4$, H_2IrCl_6 , $La(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$, FSO_2OOSO_2F , EU, Acetylcholin, R_4N^+ (R ist eine Alkylgruppe), R_4P^+ (R ist eine Alkylgruppe), R_6As^+ (R ist eine Alkylgruppe) und R_3S^+ (R ist eine Alkylgruppe).

[0044] Die leitende Form der erfindungsgemäßen Verbindungen und Materialien können als organisches "Metall" in Anwendungen verwendet werden, beispielsweise, aber nicht eingeschränkt auf Ladungsinjektionschichten und ITO-Planarisierungsschichten in organischen Leuchtdiodenanwendungen, Filmen für Flachbildschirm-Anwendungen und Berührungsschirmen, Antistatikfilmen, gedruckten Leitersubstraten, Mustern oder Teilen in Elektronikanwendungen, wie gedruckten Schaltkreisen und Kondensatoren.

[0045] Die erfindungsgemäßen Oligo- und Polyazulene eignen sich als optische, elektronische und Halbleitermaterialien, insbesondere als Ladungstransportmaterialien in Feldeffekttransistoren (FETs), beispielsweise als Komponenten von integrierten Schaltkreisen, ID-Kennzeichnungen oder TFT-Anwendungen. Alternativ können sie in organischen Leuchtdioden (OLEDs) in Elektrolumineszenz-Anzeigeanwendungen oder als Rücklicht beispielsweise von Flüssigkristallanzeigen, als Photovoltaik- oder Sensormaterialien, für Elektrophotographie-Aufzeichnung, und für andere Halbleiteranwendungen verwendet werden.

[0046] Die erfindungsgemäßen Oligomere und Polyazulene zeigen vorteilhafte Löslichkeitseigenschaften, die Herstellungsverfahren mit Lösungen dieser Verbindungen ermöglichen. Somit lassen sich Filme, einschließlich Schichten und Überzüge, durch billige Produktionstechniken, beispielsweise Spinbeschichtung, erzeugen. Geeignete Lösungsmittel oder Lösungsmittel-Gemische umfassen Alkane und/oder Aromaten, insbesondere ihre fluorierten Derivate.

[0047] Die erfindungsgemäßen Materialien eignen sich als optische, elektronische und Halbleitermaterialien, insbesondere als Ladungstransportmaterialien in Feldeffekttransistoren (FETs), als Photovoltaik- oder Sensormaterialien, für Elektrophotographie-Aufzeichnung und für andere Halbleiter-Anwendungen. Solche FETs, bei denen ein organisches Halbleitermaterial als Film zwischen einem Gate-Dielektrum und einer Ableitungs- und einer Quellenelektrode angeordnet ist, sind im Allgemeinen aus US 5 892 244, WO 00/79617, US 5 998 804 und aus den im Kapitel Hintergrund und Stand der Technik zitierten und nachstehend aufgeführten Literaturangaben bekannt. Aufgrund der Vorteile, wie der niedrigen Produktionskosten mit den Löslichkeitseigenschaften der erfindungsgemäßen Verbindungen und somit der Verarbeitbarkeit großer Oberflächen, sind bevorzugte Anwendungen dieser FETs beispielsweise integrierte Schaltkreise, TFT-Anzeigen und Sicherheitsanwendungen.

[0048] Bei Sicherheitsanwendungen können Feldeffekttransistoren und andere Vorrichtungen mit Halbleitermaterialien, wie Transistoren oder Dioden für ID-Kennzeichnungen oder Sicherheitsmarkierungen zur Authentifizierung und Verhinderung der Fälschung wertvoller Dokumente, wie Banknoten, Kreditkarten oder ID-Karten, nationalen ID-Dokumenten, Lizenzen oder von irgend einem Produkt mit Geldwert, wie Briefmarken, Eintrittskarten, Aktien, Schecks usw., verwendet werden.

[0049] Alternativ können die erfindungsgemäßen Oligo- und Polymere in organischen lichtemittierenden Vorrichtungen oder -Dioden (OLEDs), beispielsweise in Anzeigevorrichtungen oder als Hintergrundbeleuchtung von beispielsweise Flüssigkristallanzeigen verwendet werden. Übliche OLEDs werden mittels Mehrschichtstrukturen verwirklicht. Eine Emissionsschicht ist gewöhnlich zwischen einer oder mehrere Elektronen-transport- und/oder Lochtransport-Schichten sandwichartig gepackt. Durch Anlegen einer elektrischen Spannung bewegen sich Elektronen und Löcher als Ladungsträger zur Emissionsschicht, wobei ihre Rekombination zur Anregung und somit zur Lumineszenz der Lumophoreinheiten in der Emissionsschicht führt. Die erfindungsgemäßen Verbindungen, Materialien und Filme können entsprechend ihrer elektrischen und/oder optischen Eigenschaften in einer oder mehreren Ladungstransportschichten und/oder in der Emissionsschicht eingesetzt werden. Zudem ist ihre Verwendung innerhalb der Emissionsschicht besonders vorteilhaft, wenn die erfindungsgemäßen Verbindungen, Materialien und Filme selbst Elektrolumineszenzeigenschaften zeigen oder elektrolumineszierende Gruppen oder Verbindungen enthalten. Die Auswahl, Charakterisierung sowie die Verarbeitung geeigneter Monomer-, Oligomer- und Polymer-Verbindungen oder Materialien für die Verwendung in OLEDs ist dem Fachmann gewöhnlich bekannt, siehe beispielsweise Meerholz, Synthetic Materials, 111–112, 2000, 31–34, Alcala, J. Appl. Phys. 88, 2000, 7124–7128 und in den darin aufgeführten Literaturstellen.

[0050] Gemäß einer weiteren Verwendung können die erfindungsgemäßen Verbindungen, Materialien oder Filme, insbesondere diejenigen, die Photolumineszenzeigenschaften zeigen, als Materialien für Lichtquellen, beispielsweise Anzeigevorrichtungen, verwendet werden, wie sie in EP 0 889 350 A1 oder von C. Weder et al.,

Science, 279, 1998, 835–837, beschrieben sind.

Patentansprüche

1. Oligo- und Polymere, enthaltend mindestens zwei Azulen-2,6-diyI-Gruppen oder mindestens eine [2,6']-Bisazulen-6,2'-diyl-, [2,2']-Bisazulen-6,6'-diyl- oder [6,6']-Bisazulen-2,2'-diyl-Gruppe.

2. Oligo- und Polymere, enthaltend identische oder verschiedene wiederkehrende Einheiten der Formel I

-[(A)_a-(B)_b-(C)_c]-

I

worin

A und C unabhängig voneinander und unabhängig bei jedem Vorkommen -CX¹=CX²-, -C≡C- oder gegebenenfalls substituiertes Arylen oder Heteroarylen sind, oder eine der Bedeutungen von B haben, X¹ und X² unabhängig voneinander H, F, Cl oder CN sind,

B unabhängig bei jedem Vorkommen Azulen-2,6-diyI, [2,6']-Bisazulen-6,2'-diyl, [2,2']-Bisazulen-6,6'-diyl, [6,6']-Bisazulen-2,2'-diyl ist, die jeweils substituiert oder unsubstituiert sind, oder ein Spiegelbild von einer dieser Gruppen und

a, b und c unabhängig voneinander 0, 1 oder 2 sind, wobei a + b + c > 0 gilt, mit der Maßgabe, dass die Oligo- und Polymere mindestens zwei Azulen-2,6-diyI-Gruppen oder mindestens eine (2,6')-Bisazulen-6,2'-diyl-, [2,2']-Bisazulen-6,6'-diyl- oder [6,6']-Bisazulen-2,2'-diyl-Gruppe enthalten.

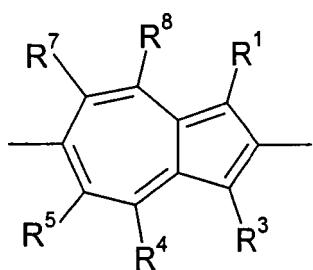
3. Oligo- und Polymere nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie ausgewählt sind aus Formel I1

R⁶-[(A)_a-(B)_b-(C)_c]_n-R²

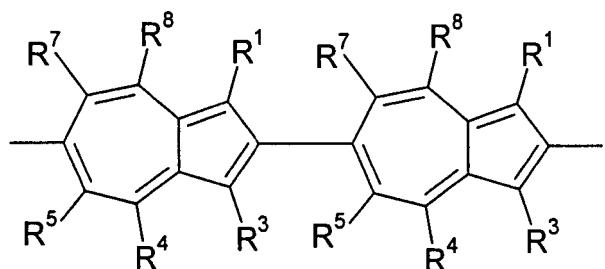
I1,

worin A, C, a, b und c die in Formel I angegebene Bedeutung haben,

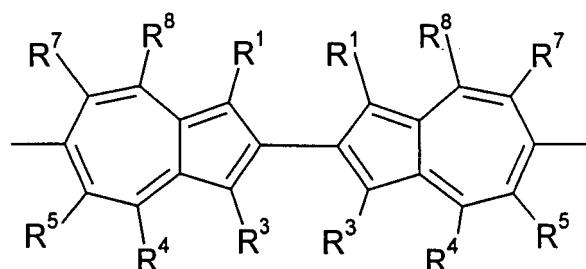
B unabhängig bei jedem Vorkommen eine Gruppe ist, ausgewählt aus den Formeln IIa bis IIId oder ihren Spiegelbildern



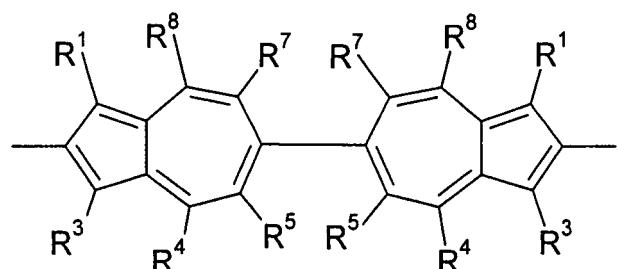
IIa



IIb



IIc



IId

R¹ bis R⁸ unabhängig voneinander H, Halogen oder geradkettiges, verzweigtes oder cyclisches Alkyl mit 1 bis 20 C-Atomen, das unsubstituiert, ein- oder mehrfach durch F, Cl, Br, I oder CN substituiert ist, wobei gegebenenfalls eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -O-, -S-, -NH-, -NR⁰-, -SiR⁰R⁰⁰-, -CO-, -COO-, -OCO-, -OCO-O-, -S-CO-, -CO-S-, -CH=CH- oder -C≡C- so ersetzt sind, dass O und/oder S-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind, oder gegebenenfalls substituiertes Aryl oder Heteroaryl sind,

R⁰ und R⁰⁰ unabhängig voneinander H oder Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen sind,

n eine ganze Zahl von 1 bis 5000 ist,

wobei die wiederkehrenden Einheiten [(A)_a-(B)_b-(C)_c] identisch oder verschieden sein können.

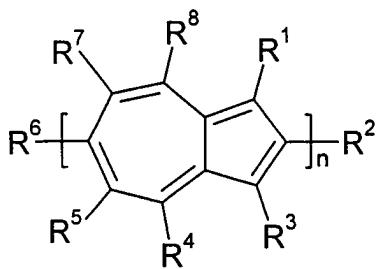
4. Oligo- und Polymere nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 3, wobei n eine ganze Zahl von 2 bis 5000 ist.

5. Oligo- und Polymere nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 4, worin R¹, R³, R⁴, R⁵, R⁷ und R⁸ ausgewählt sind aus H, C₁-C₂₀-alkyl, das gegebenenfalls substituiert ist mit einem oder mehreren Fluoratomen, C₁-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₂₀-Alkinyl, C₁-C₂₀-Alkoxy, C₁-C₂₀-Thioether, C₁-C₂₀-Silyl, C₁-C₂₀-Ester, C₁-C₂₀-Amino, C₁-C₂₀-Fluoralkyl, und gegebenenfalls substituiertem Aryl oder Heteroaryl.

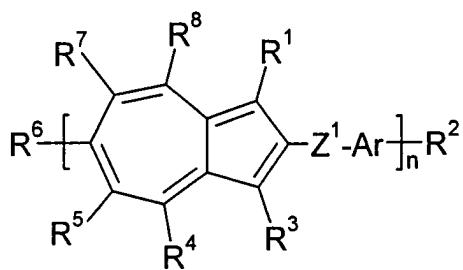
6. Oligo- und Polymere nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 5, worin R² und R⁶ ausgewählt sind aus C₁-C₂₀-Alkyl, das gegebenenfalls substituiert ist mit einem oder mehreren Fluoratomen, C₁-C₂₀-Alkenyl,

C₁-C₂₀-Alkinyl, C₁-C₂₀-Alkoxy, C₁-C₂₀-Thioether, C₁-C₂₀-Silyl, C₁-C₂₀-Ester, C₁-C₂₀-Amino, C₁-C₂₀-Fluoralkyl, und gegebenenfalls substituiertem Aryl oder Heteroaryl.

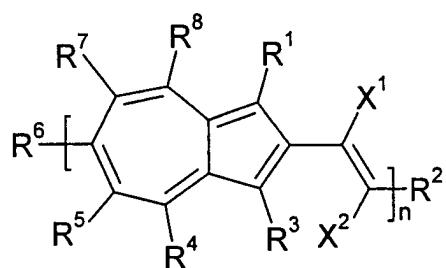
7. Oligo- und Polymere nach mindestens einem der Ansprüche 2 to 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus den folgenden Formeln ausgewählt sind:



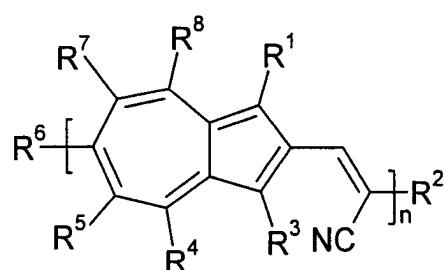
Ia



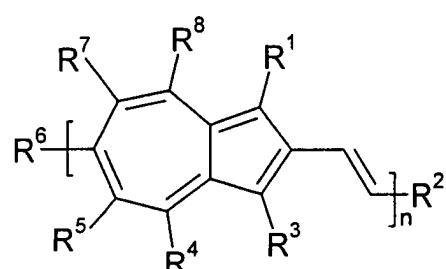
Ib



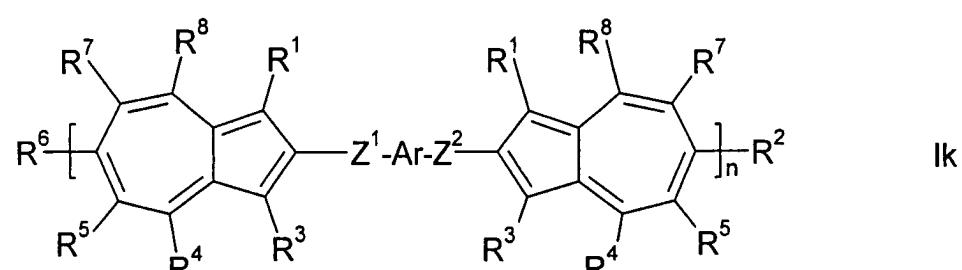
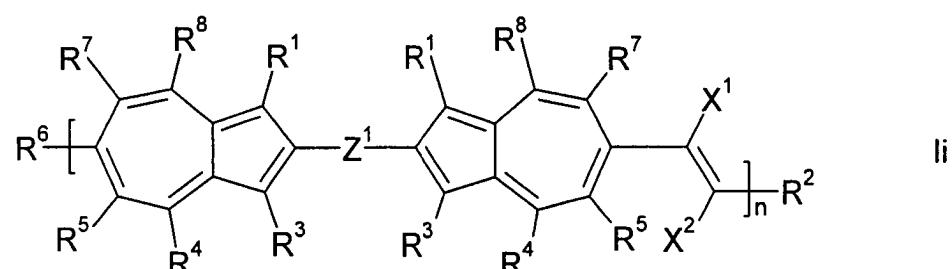
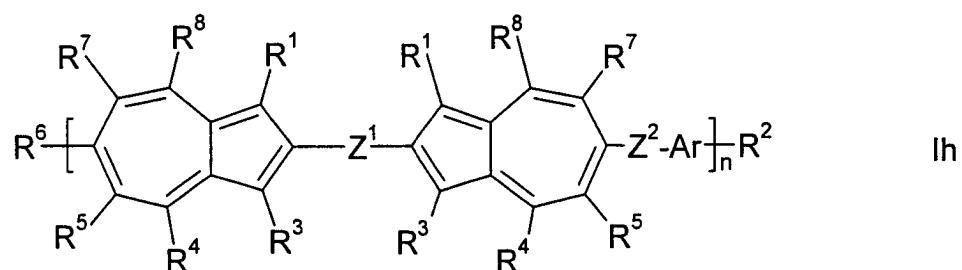
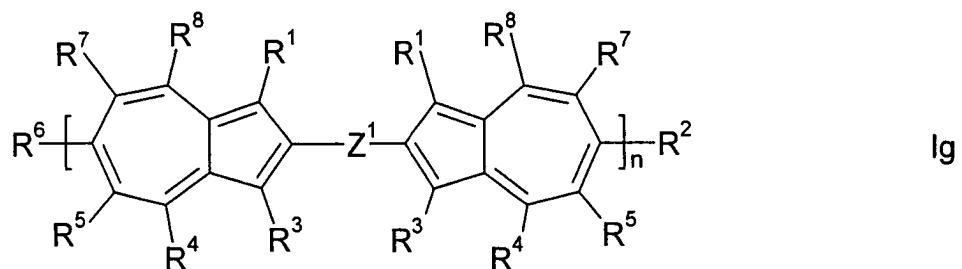
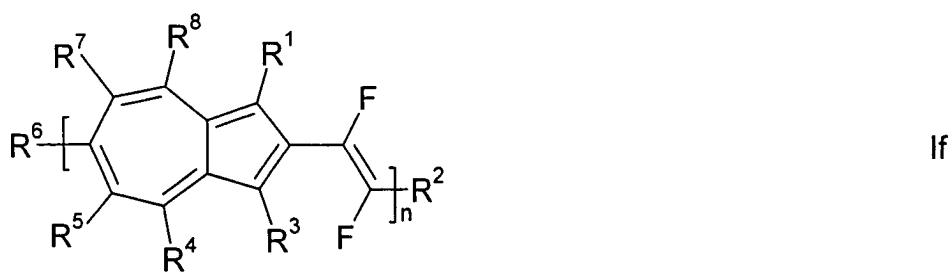
Ic

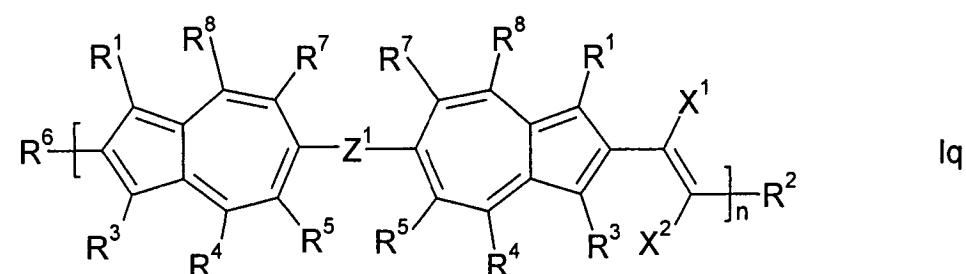
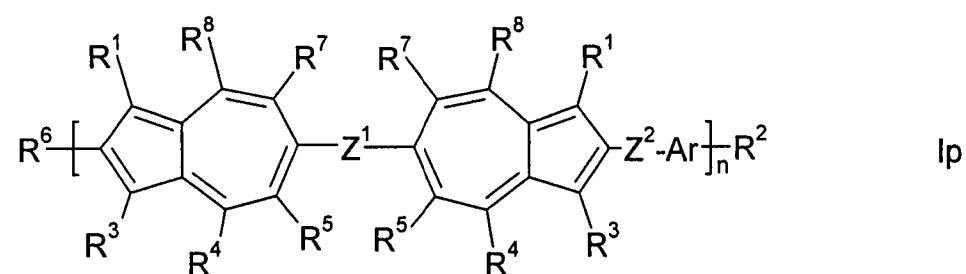
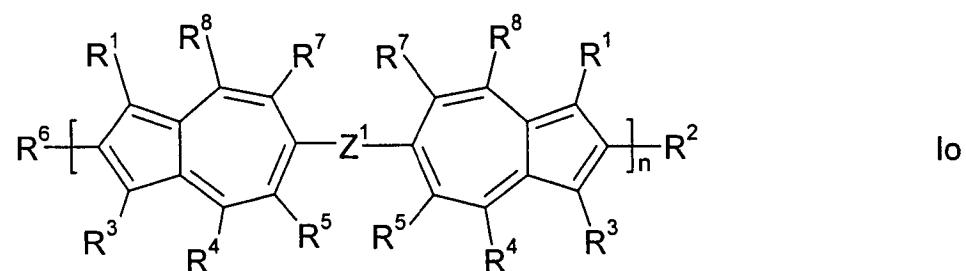
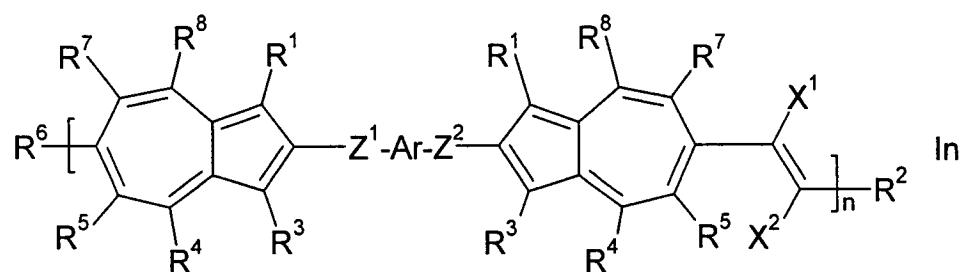
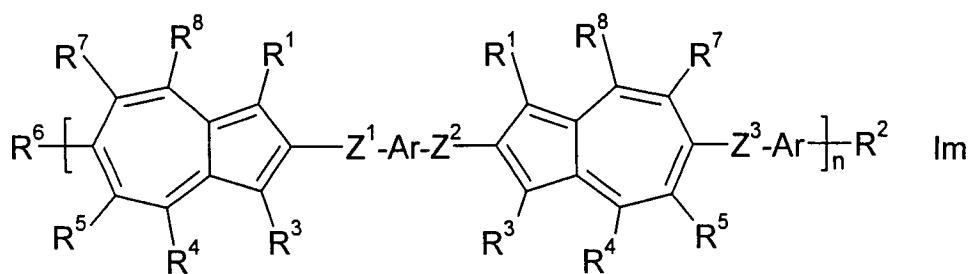


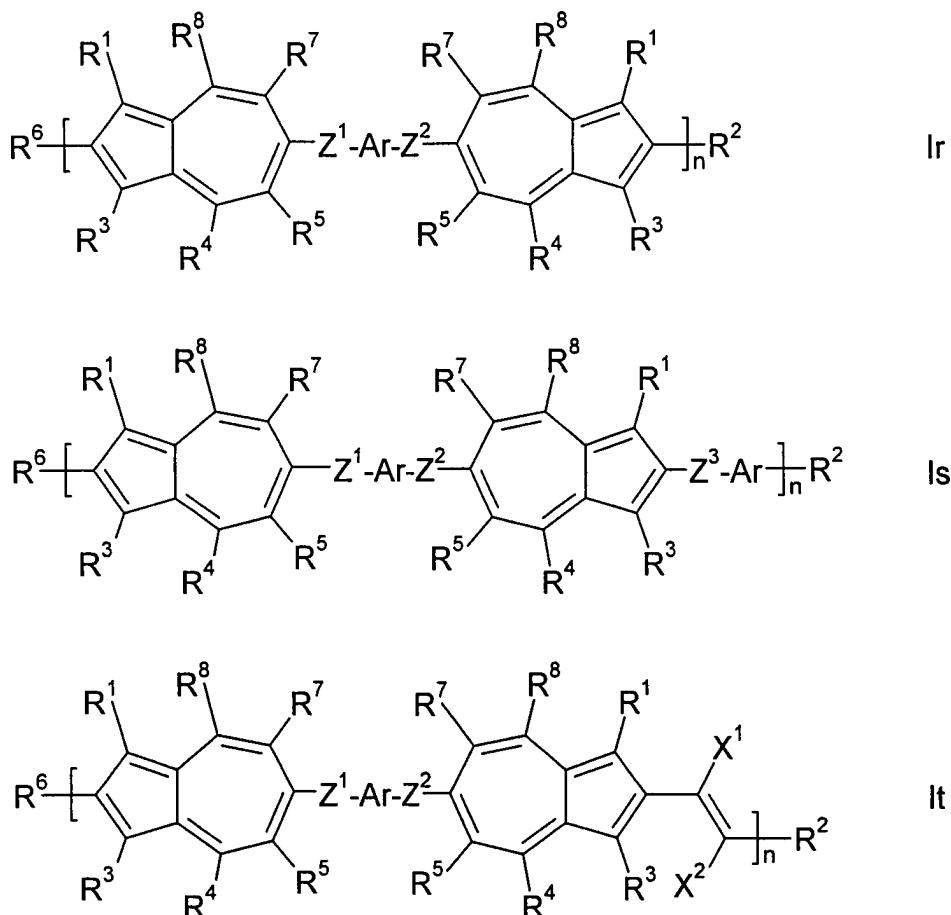
Id



Ie







worin R¹ bis R⁸ und n die in Formel I1 angegebenen Bedeutungen haben,
 Ar (ar)_m ist, wobei Ar Arylen oder Heteroarylen ist und m 1, 2 oder 3 ist,
 Z¹, Z² und Z³ unabhängig voneinander -CX¹=CX²-, C≡C- oder eine Bindung sind, und
 X¹ und X² die in Formel I angegebenen Bedeutungen haben.

8. Verwendung der Oligo- und Polymere nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7 als Halbleiter oder Ladungstransportmaterialien, insbesondere bei optischen, elektrooptischen oder elektronischen Vorrichtungen, wie z.B. Komponenten für integrierte Schaltungen, Feldeffekttransistoren (FET), beispielsweise als Dünnfilm-Transistoren in Flachbildschirm-Anwendungen oder für Radiofrequenzidentifikations-(RFID)-Tags oder in Halbleiterbauteilen für Anwendungen in organische Leuchtdioden (OLED), wie Elektrolumineszenzanzeigen oder Hintergrundbeleuchtung von z.B. Flüssigkristallanzeigen, für Photovoltaik- oder Sensor-Vorrichtungen, als Elektrodenmaterialien in Batterien, als Photoleiter und für elektrophotographische Anwendungen, wie elektrophotographische Aufzeichnung.

9. Feldeffekttransistor, beispielsweise als Komponente für integrierte Schaltungen, als Dünnfilm-Transistor in Flachbildschirmanwendungen oder bei Radiofrequenzidentifikations-(RFID)-Tags, enthaltend ein oder mehrere Oligo- oder Polymere nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7.

10. Sicherheits-Markierung oder -Vorrichtung enthaltend eine oder mehrere Oligo- oder Polymere nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7 oder ein FET oder ein RFID-Tag nach Anspruch 9.

11. Oligo- und Polymere nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, die oxidativ oder reduktiv dotiert sind, so dass sie leitende Ionenspezies bilden.

12. Ladungsinjektionsschicht, Planarisierungsschicht, Antistatikfolie oder leitendes Substrat oder Muster für Elektronikanwendungen oder Flachbildschirme, enthaltend ein oder mehrere Oligo- oder Polymere nach Anspruch 11.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen