



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 60 2004 013 003 T2** 2009.06.18

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 633 801 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **60 2004 013 003.6**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP2004/005818**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **04 739 446.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2004/106409**

(86) PCT-Anmeldetag: **28.05.2004**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **09.12.2004**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **15.03.2006**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **09.04.2008**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **18.06.2009**

(51) Int Cl.⁸: **C08G 73/00** (2006.01)

C08G 61/00 (2006.01)

C08G 61/12 (2006.01)

H01L 51/00 (2006.01)

H01L 51/30 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

03012409 30.05.2003 EP

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, NL

(73) Patentinhaber:

Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

(72) Erfinder:

WALLACE, Paul, Royston, Hertfordshire SG8 7XU, GB

(54) Bezeichnung: **Halbleitendes Polymer**

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 eingelegt, 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] Diese Erfindung betrifft Halbleiterpolymere, ihre Synthese und ihre Verwendung in elektronischen und optischen Dünnschichtvorrichtungen.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Organischen Halbleitermaterialien gilt aufgrund ihrer Verarbeitbarkeit und des breiten Spektrums an optischen und elektronischen Eigenschaften, die entsprechend der Struktur des organischen Materials ausgewählt werden können, ein großes Interesse.

[0003] Eine Anwendung derartiger Materialien findet sich in Schaltvorrichtungen, insbesondere als organische Feldeffekttransistoren wie beispielsweise in Adv. Mater. 1998, 10(5), 365–377, beschrieben.

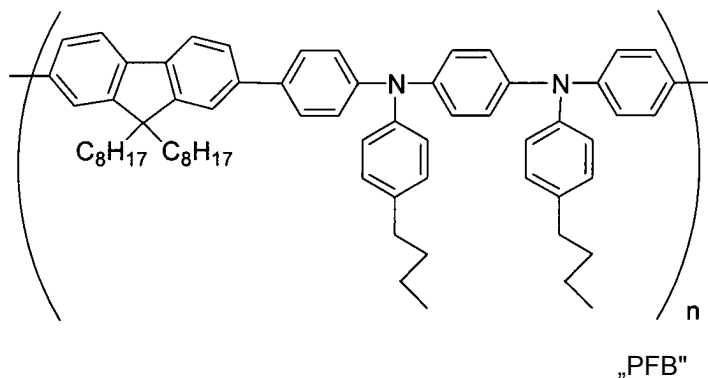
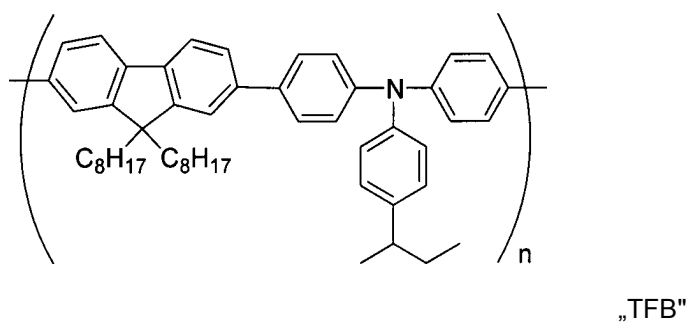
[0004] Eine andere Anwendung sind optoelektrische Vorrichtungen, die ein organisches Halbleitermaterial zur Lichtemission (eine organische lichtemittierende Vorrichtung, engl. organic light emitting device oder „OLED“) oder als aktive Komponente einer Photozelle oder eines Photodetektors (einer „photovoltaischen“ Vorrichtung) verwenden. Die Grundstruktur dieser Vorrichtungen bildet eine organische Halbleiterschicht, die zwischen einer Kathode zum Injizieren oder Aufnehmen negativer Ladungsträger (Elektronen) und einer Anode zum Injizieren oder Aufnehmen positiver Ladungsträger (Löcher) in die organische Schicht angeordnet ist.

[0005] In einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung werden Elektronen und Löcher in eine Schicht aus Elektrolumineszenz-Halbleitermaterial injiziert, in der sie unter Erzeugung von Exzitonen kombinieren, die strahlenden Zerfall unterworfen sind. Löcher werden aus der Anode in das höchste besetzte Molekülorbital (highest occupied molecular orbital – HOMO) des Elektrolumineszenzmaterials injiziert; Elektronen werden aus der Kathode in das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (lowest unoccupied molecular orbital – LUMO) des Elektrolumineszenzmaterials injiziert. In der WO 90/13148 ist das organische Lichtemissionsmaterial ein Polymer, nämlich Poly(p-phenylenvinyl) („PPV“). Zu den im Stand der Technik bekannten lichtemittierenden Polymeren zählen weiter Polyfluorene und Polyphenylene. In der US 4 539 507 gehört das organische Lichtemissionsmaterial zu der als Kleinmolekülmaterialien bekannten Klasse, wie (8-Hydroxychinolin)-aluminium („Alq₃“). Lichtemittierende Polymere wie Polyfluorene und Polyphenylene sind vorteilhaft, da sie aus der Lösung verarbeitbar sind. Insbesondere können aus der Lösung verarbeitbare lichtemittierende Polymere wie in der EP 0880303 beschrieben mittels Tintenstrahldruck gedruckt werden, um Anzeigen mit hohem Informationsgehalt, insbesondere Vollfarbanzeigen, zu erzeugen.

[0006] Eine wesentliche Anforderung an eine effektive OLED ist eine effiziente Injektion von Löchern und Elektronen in die Elektrolumineszenzschicht der OLED. Ein Kernpunkt auf dem Gebiet der OLEDs ist daher die Entwicklung von Loch- und/oder Elektronentransportmaterialien zur Verwendung in Kombination mit dem Elektrolumineszenzmaterial. Ein effektives Lochtransportmaterial besitzt ein HOMO-Niveau, das zwischen der Austrittsarbeit der Anode und dem HOMO-Niveau des Elektrolumineszenzmaterials liegt. Zudem wird die Emission in einer typischen OLED normalerweise überwiegend durch das Material geliefert, das die kleinste HOMO-LUMO-Energielücke besitzt, und somit sollte das Ladungstransportmaterial eine größere HOMO-LUMO-Energielücke besitzen als das Elektrolumineszenzmaterial, wenn eine Emission aus dem Ladungstransportmaterial unerwünscht ist.

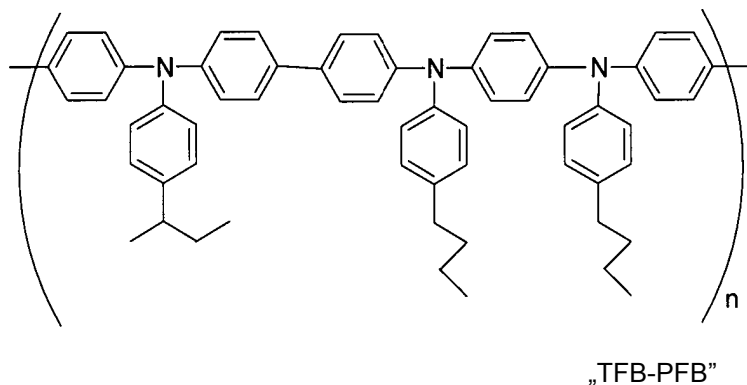
[0007] Ein weiterer Kernpunkt auf dem Gebiet der OLEDs ist die Entwicklung von Vollfarb-OLEDs, d. h. rote, grüne und blaue Elektrolumineszenzmaterialien enthaltenden OLEDs. Ein Nachteil vieler blauer organischer Elektrolumineszenzmaterialien liegt darin, dass ihre Emission aufgrund einer nicht ausreichend großen HOMO-LUMO-Energielücke im Vergleich zum Standardblau, wie durch 1931 CIE-Koordinaten definiert, ein relativ helles Blau ist.

[0008] Die WO 99/48160 offenbart Lochtransport-Copolymere „TFB“ und „PFB“:



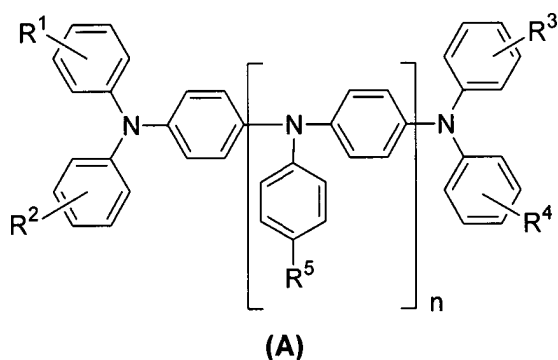
[0009] Die oben angegebenen Copolymere weisen jedoch Nachteile auf. Insbesondere sind die HOMO-Niveaus dieser Materialien nicht ideal an die Austrittsarbeit von ITO angepasst, was ihre Lochtransporteigenschaften beeinträchtigt.

[0010] Die WO 03/000773 offenbart ein Copolymer aus „TFB-PFB“, in dem Dioctylfluoren-Einheiten der obigen Copolymere abwesend sind.



[0011] Bei Polymeren dieser Art, in denen eine Wiederholungseinheit wie Fluoren abwesend ist, kann Unlöslichkeit auftreten, insbesondere bei höheren Molekulargewichten. Wiederholungseinheiten wie Fluoren könnten in ein Polymer mit TFB- und PFB-Einheiten eingearbeitet werden; hierdurch wird jedoch das Regelmäß direkt verknüpfter TFB- und PFB-Einheiten unterbrochen.

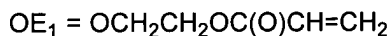
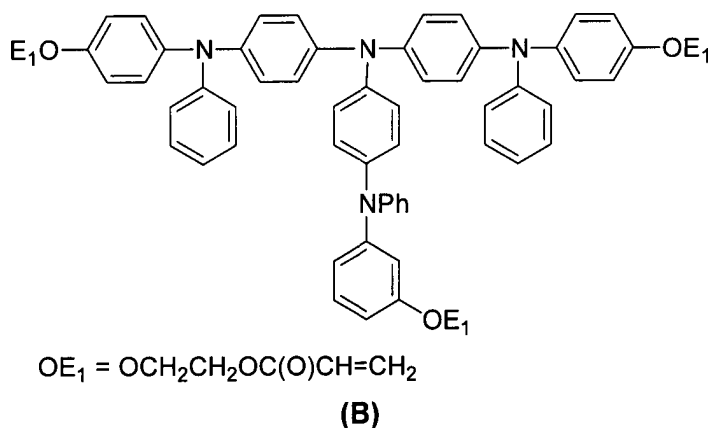
[0012] Die JP 09-151371 offenbart Tri- oder Tetraamin-Lochinjektionsmaterialien der Formel (A)



worin R^{1-5} aus H, Methyl, Methoxy, Phenyl, Trifluormethyl, Hydroxy, Hydroxymethyl, Formyl, NH_2 , einer doppelt gebundenen Gruppe und einem Epoxyring ausgewählt ist; und n 1 oder 2 bedeutet. Bei Verwendung in einer Vorrichtung wird dieses Material als Lochinjektionsschicht mit einer getrennten Emissionsschicht aus Alq_3 vorgesehen.

[0013] Ähnliche Verbindungen werden in WO 96/22273 und JP 11-251068 offenbart. Diese Materialien werden durch Verdampfung abgeschieden.

[0014] Materialien dieser Art werden in ein Polymer in der WO 97/33193 eingearbeitet, welche Polyarylpolyamine wie ein Acrylatpolymer der Formel (B) offenbart:



[0015] Dieses Material wird gehärtet und bildet so eine Lochtransportschicht, das aus diesem Material erhaltene Polymer ist aufgrund der Vernetzung der Acrylatgruppen jedoch nicht löslich und infolgedessen kann das Polymer nur dadurch gebildet werden, dass man eine Schicht des obigen Monomers abscheidet und diese härtet. Zudem bietet die Verwendung von Acrylatgruppen für die Polymerisation keine Kontrolle über die Regioregularität des entstehenden Polymers.

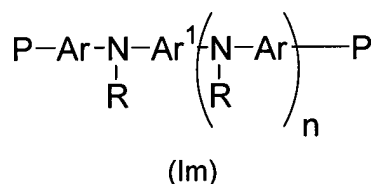
[0016] Es ist daher eine Aufgabe der Erfindung, ein aus der Lösung verarbeitbares Polymer mit verbesserten Lochtransporteigenschaften bereitzustellen, ohne die Farbe der Emission des Polymers durch Einengen der HOMO-LUMO-Energielücke zu beeinträchtigen.

Kurze Beschreibung der Erfindung

[0017] Es wurde überraschenderweise gefunden, dass eine Erhöhung der Anzahl der Stickstoffatome im Rückgrat der Wiederholungseinheit eines Halbleiterpolymers dessen Lochtransportfähigkeit verbessert, indem das HOMO-Niveau des entstehenden Polymers näher zum Vakuum und somit näher an die Austrittsarbeit der Anode (z. B. ITO) der organischen optoelektrischen Vorrichtung, in welcher das Halbleiterpolymer verwendet wird, gebracht wird. Es wurde überraschenderweise auch gefunden, dass in derartigen Polymeren eine entsprechende Änderung im LUMO-Niveau zu beobachten ist, wodurch die HOMO-LUMO-Energielücke des Polymers erhalten bleibt oder eine Verschmälerung der Energielücke zumindest minimiert wird. Entsprechende Auswahl der polymerisierbaren Gruppe des Monomers einer solchen Wiederholungseinheit macht es zudem möglich, das Monomer mit Techniken wie der Yamamoto- oder Suzuki-Polymerisation zu polymerisieren, die verglichen mit Polymeren des Standes der Technik eine größere Kontrolle über die Regioregularität der Polymere bieten. Diese Polymerisationstechniken arbeiten beide über eine „Metallinsertion“, bei der das Metallatom eines Metallkomplekxkatalysators zwischen eine Arylgruppe und eine Abgangsgruppe eines Monomers

eingeschoben wird. Bei der Yamamoto-Polymerisation verwendet man einen Nickelkomplexe-katalysator, bei der Suzuki-Polymerisation einen Palladiumkomplexe-katalysator.

[0018] Dementsprechend stellt die Erfindung in einem ersten Aspekt ein Monomer der Formel (Im):



bereit, worin Ar jeweils gleich oder verschieden und unabhängig ein gegebenenfalls substituiertes Aryl oder Heteroaryl darstellt; Ar¹ ein gegebenenfalls substituiertes Aryl oder Heteroaryl darstellt; R jeweils gleich oder verschieden und unabhängig einen Substituenten darstellt; P jeweils gleich oder verschieden und unabhängig eine Abgangsgruppe darstellt, die in der Lage ist, an einer Metallinsertion mit einem Nickel- oder Palladiumkomplexe-katalysator teilzunehmen; und n mindestens 2 ist.

[0019] Für n = 2 bedeutet R vorzugsweise keine Naphthylgruppe. Besonders bevorzugt bedeutet R in diesem Falle kein gegebenenfalls substituiertes kondensiertes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit zwischen 9 und 40 Kohlenstoffatomen.

[0020] Für n = 2 bedeutet R vorzugsweise keine in ihrer 2- oder 6-Position substituierte Phenylgruppe.

[0021] R enthält vorzugsweise keine Aminogruppen.

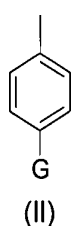
[0022] Vorzugsweise ist P jeweils gleich oder verschieden und unabhängig ausgewählt aus Halogen; einer reaktiven Borongruppe ausgewählt aus einer Boronsäuregruppe, einer Boronsäureestergruppe und einer Borangruppe; einer Gruppe der Formel B-Hal₃⁻ M⁺ oder DZ-B-Hal₃, worin Hal jeweils unabhängig ein Halogen, M ein Metallkation und DZ Diazonium darstellt; einer Gruppe der Formel [lacuna], worin Hal jeweils unabhängig ein Halogen und M ein Metallkation darstellt; einer Gruppe der Formel O-SiR⁷₃, worin R⁷ jeweils unabhängig ein gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Aryl darstellt; oder einem Molekülteil der Formel -O-SO₂-Z, worin Z aus der Gruppe bestehend aus gegebenenfalls substituiertem Alkyl und Aryl ausgewählt ist. Vorzugsweise ist P jeweils gleich oder verschieden und unabhängig ausgewählt aus Halogen; einer reaktiven Borongruppe ausgewählt aus einer Boronsäuregruppe, einer Boronsäureestergruppe und einer Borangruppe; oder einem Molekülteil der Formel -O-SO₂-Z, worin Z aus der Gruppe bestehend aus gegebenenfalls substituiertem Alkyl und Aryl ausgewählt ist.

[0023] Bevorzugte Halogene für P sind Chlor, Brom und Iod, besonders bevorzugt Brom. Vorzugsweise bedeutet Hal Fluor. M⁺ bedeutet vorzugsweise ein Alkalimetall, besonders bevorzugt Natrium oder Kalium. R⁷ bedeutet vorzugsweise Alkyl, besonders bevorzugt Methyl.

[0024] Zu den erfindungsgemäßen Aryl- oder Heteroarylgruppen Ar und Ar¹ zählen monocyclische Ringsysteme; 5- oder 6-gliedrige Heteroaromaten mit einem oder mehreren von N-, O- und S-Atomen; anellierte aromatische Ringsysteme wie Naphthalin, Fluoren und Benzothiadiazol; und Arylgruppen mit zwei oder mehr nicht miteinander anellierten aromatischen Ringen. Arylgruppen, spezifischer Phenyl und Biphenyl, sind bevorzugt. Vorzugsweise bedeutet Ar jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl. Vorzugsweise bedeutet Ar¹ jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Biphenyl.

[0025] n bedeutet vorzugsweise 2 oder 3.

[0026] R bedeutet vorzugsweise jeweils ein gegebenenfalls substituiertes Aryl oder Heteroaryl, besonders bevorzugt eine Gruppe der Formel (II):



worin G Wasserstoff oder einen Substituenten bedeutet.

[0027] G bedeutet vorzugsweise einen Substituenten ausgewählt aus C₁₋₂₀ Alkyl; C₁₋₂₀ Alkoxy; C₁₋₂₀ Fluoralkyl; C₁₋₂₀ Perfluoralkyl; und Fluor.

[0028] In einem zweiten Aspekt stellt die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Polymers enthaltend den Schritt des Polymerisierens des Monomers der Formel (Im') bereit.

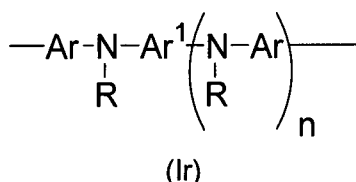
[0029] In einer bevorzugten Ausführungsform des zweiten Aspektes bedeutet P jeweils unabhängig ein Halogen (vorzugsweise Brom) oder einen Molekülteil der Formel -O-SO₂-Z und das Monomer der Formel (Im) wird in Gegenwart eines Nickelkomplekkatalysators polymerisiert. Das Monomer (Im) gemäß dieser Ausführungsform kann alleine oder zusammen mit einem zweiten Monomer polymerisiert werden.

[0030] In einer zweiten Ausführungsform des zweiten Aspektes bedeutet P jeweils unabhängig ein Halogen oder einen Molekülteil der Formel -O-SO₂-Z; und das Monomer der Formel (Im) wird mit einem zweiten Monomer mit mindestens zwei reaktiven Boron-funktionellen Gruppen unabhängig ausgewählt aus einer Boronsäuregruppe, einer Boronsäureestergruppe und einer Borangruppe polymerisiert und die Polymerisation wird in Gegenwart eines Palladiumkomplekkatalysators und einer Base durchgeführt.

[0031] In einer dritten Ausführungsform des zweiten Aspektes bedeutet P jeweils unabhängig eine reaktive Boron-funktionelle Gruppe unabhängig ausgewählt aus einer Boronsäuregruppe, einer Boronsäureestergruppe und einer Borangruppe; das Monomer der Formel (Im) wird mit einem zweiten Monomer mit mindestens zwei Substituenten unabhängig ausgewählt aus Halogen oder einem Molekülteil der Formel -O-SO₂-Z polymerisiert und die Polymerisation wird in Gegenwart eines Palladiumkomplekkatalysators und einer Base durchgeführt.

[0032] In einer vierten Ausführungsform des zweiten Aspektes bedeutet ein P ein Halogen oder einen Molekülteil der Formel -O-SO₂-Z und das andere P eine reaktive Boron-funktionelle Gruppe ausgewählt aus einer Boronsäuregruppe, einer Boronsäureestergruppe und einer Borangruppe und die Polymerisation wird in Gegenwart eines Palladiumkomplekkatalysators und einer Base durchgeführt. Das Monomer gemäß dieser vierten Ausführungsform kann alleine oder mit einem Comonomer enthaltend eine oder mehrere Halogengruppen oder Molekülteile der Formel -O-SO₂-Z und/oder eine oder mehrere funktionelle Boronderivatgruppen polymerisiert werden.

[0033] In einem dritten Aspekt stellt die Erfindung ein Copolymer enthaltend eine erste Wiederholungseinheit der Formel (Ir) und eine zweite Wiederholungseinheit Ar²:



bereit, worin Ar und Ar¹ jeweils unabhängig ein gegebenenfalls substituiertes Aryl oder Heteroaryl darstellen; R jeweils unabhängig einen Substituenten darstellt; n mindestens 2 bedeutet; und Ar² ein gegebenenfalls substituiertes Aryl oder Heteroaryl darstellt, das ein Rückgrat aus Aryl- oder Heteroarylgruppen besitzt und das mit Ar der ersten Wiederholungseinheit der Formel (Ir) direkt verknüpft und konjugiert ist. Vorzugsweise ist Ar² ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus gegebenenfalls substituiertem Phenyl, Fluoren, Spirobifluoren, Indenofluoren und Heteroaryl.

[0034] In einem vierten Aspekt stellt die Erfindung eine optische Vorrichtung enthaltend eine erste Elektrode zur Injektion von Ladungsträgern eines ersten Typs, eine zweite Elektrode zur Injektion von Ladungsträgern eines zweiten Typs und ein zwischen der ersten und der zweiten Elektrode angeordnetes Polymer, das nach dem zweiten Aspekt der Erfindung erhältlich ist, bereit.

[0035] In einer bevorzugten Ausführungsform des vierten Aspektes enthält die optische Vorrichtung eine Lochtransportschicht enthaltend ein Polymer, das nach dem zweiten Aspekt der Erfindung erhältlich ist.

[0036] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des vierten Aspektes enthält die optische Vorrichtung eine Elektrolumineszenzschicht enthaltend ein Polymer, das nach dem zweiten Aspekt der Erfindung erhältlich

ist.

[0037] In einem fünften Aspekt stellt die Erfindung ein Verfahren zum Bilden einer optischen Vorrichtung bereit, umfassend:

- Abscheiden eines Polymers gemäß dem dritten Aspekt der Erfindung aus der Lösung auf ein Substrat, das eine erste Elektrode zur Injektion von Ladungsträgern eines ersten Typs trägt, und
- Abscheiden einer zweiten Elektrode zur Injektion von Ladungsträgern eines zweiten Typs über dem Polymer.

[0038] In einer bevorzugten Ausführungsform des vierten und fünften Aspektes der Erfindung ist die erste Elektrode eine Anode und die zweite Elektrode eine Kathode.

[0039] Neben ihrer Anwendbarkeit in optischen Vorrichtungen wie OLEDs oder photovoltaischen Vorrichtungen kann man die erfindungsgemäßen Polymere in einer Schaltungsvorrichtung verwenden. Dementsprechend stellt die Erfindung in einem sechsten Aspekt eine Schaltungsvorrichtung enthaltend ein Polymer gemäß dem dritten Aspekt der Erfindung bereit. In einer bevorzugten Ausführungsform stellt dieser Aspekt der Erfindung einem Feldeffekttransistor enthaltend aufeinanderfolgend eine Gate-Elektrode; einen Isolator; ein Polymer gemäß dem dritten Aspekt der Erfindung und eine Drain-Elektrode und eine Source-Elektrode auf dem Polymer bereit.

[0040] In einem siebten Aspekt stellt die Erfindung eine integrierte Schaltung enthaltend einen Feldeffekttransistor gemäß dem sechsten Aspekt der Erfindung bereit.

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

[0041] Erfindungsgemäße Monomere können zur Herstellung von aus der Lösung verarbeitbaren, lochtransportierenden und/oder blau emittierenden Polymeren zur Verwendung in polymeren lichtemittierenden Vorrichtungen verwendet werden.

[0042] Bevorzugte Polymerisationsverfahren für diese Monomere sind die Suzuki-Polymerisation wie z. B. in WO 00/53656 und WO 03/048225 beschrieben und die Yamamoto-Polymerisation wie z. B. in T. Yamamoto, „Electrically Conducting And Thermally Stable π -Conjugated Poly(arylene)s Prepared by Organometallic Processes“, Progress in Polymer Science 1993, 17, 1153–1205 beschrieben. Beispielsweise wird bei der Synthese eines linearen Polymers durch Yamamoto-Polymerisation ein Monomer mit zwei reaktiven Halogenidgruppen P verwendet. Ähnlich ist nach dem Verfahren der Suzuki-Polymerisation mindestens eine reaktive Gruppe P eine Boronderivatgruppe.

[0043] Bei Suzuki-Polymerisationen bieten sich dem Fachmann zahlreiche Kombinationen von reaktiven Gruppen P für die beiden verwendeten Monomere an. Hierzu zählen:

Boronsäuren oder -ester mit Halogeniden, Alkylsulfonaten oder Trialkylsiloxygruppen;
 Boronsäuren oder -ester mit Diazoniumtetrafluorboraten (Tetrahedron Letters, 1997, Bd. 38, Nr. 25, S. 4393–4396);
 Diazoniumtetrafluorborate mit Metalltrifluorboraten (Tetrahedron Letters, 1997, Bd. 38, Nr. 25, S. 4393–4396);
 und
 Metalltrifluorborate mit Arylhalogeniden unter Verwendung von ligandenfreiem Palladium (z. B. Palladiumacetat) (Organic Letters, 2002, Bd. 4, Nr. 11, S. 1867–1870).

[0044] Die Suzuki-Polymerisation setzt einen Pd(0)-Komplex oder ein Pd(II)-Salz ein. Pd(0)-Komplexe sind bevorzugt, insbesondere Pd(0)-Komplexe, die mindestens einen Phosphinliganden wie $\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_4$ tragen. Die Suzuki-Polymerisation wird in Gegenwart eine Base, z. B. Natriumcarbonat, oder einer organischen Base wie Tetraethylammoniumcarbonat durchgeführt.

[0045] In der Yamamoto-Polymerisation wird ein Ni(0)-Komplex, z. B. Bis(1,5-cyclooctadienyl)-nickel(0) eingesetzt.

[0046] Die Suzuki-Polymerisation kann zur Herstellung von regioregulären, Block- und statistischen Copolymeren verwendet werden. Insbesondere können Homopolymere oder statistische Copolymere hergestellt werden, wenn die eine reaktive Gruppe P ein Halogen und die andere reaktive Gruppe P eine Boronderivatgruppe ist. Alternativ können Block- oder regioreguläre, insbesondere AB-, Copolymere hergestellt werden, wenn beide reaktive Gruppen eines ersten Monomers Boronderivate und beide reaktive Gruppen eines zweiten Mono-

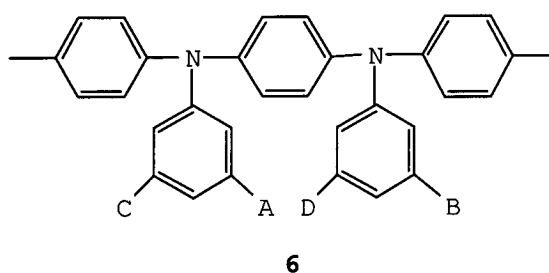
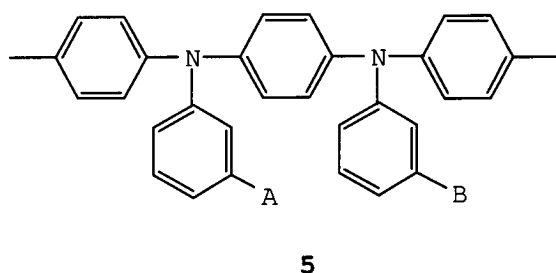
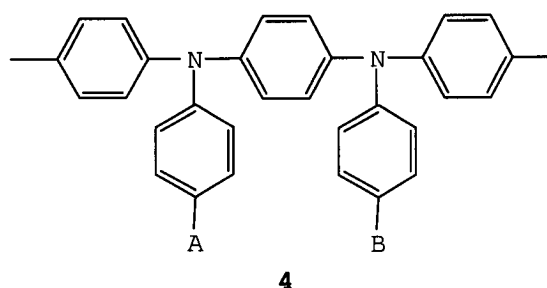
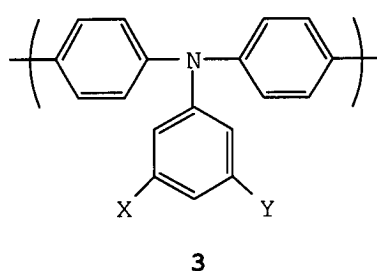
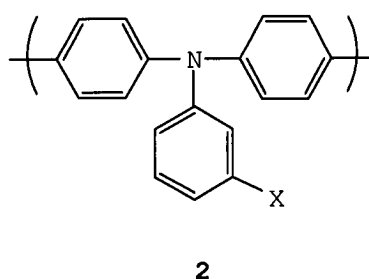
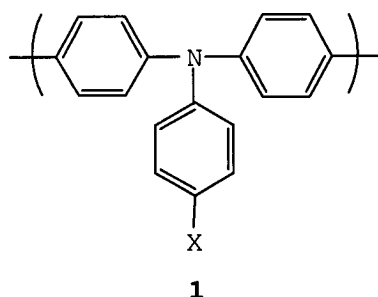
mers Halogenide sind.

[0047] Das erfindungsgemäße Monomer kann alleine zu einem Homopolymer oder in Gegenwart eines oder mehrerer Comonomere zu einem Copolymer polymerisiert werden. Mögliche von solchen Comonomeren abgeleitete Co-Wiederholungseinheiten sind unten angegeben; es sei deutlich, dass jede dieser Co-Wiederholungseinheiten abgeleitet sein kann von einem Comonomer enthaltend zwei polymerisierbare Gruppen, die unabhängig ausgewählt sind aus Halogen (vorzugsweise Chlor, Brom oder Iod, besonders bevorzugt Brom), einer Boronsäuregruppe, einer Boronsäureestergruppe und einer Borangruppe.

[0048] Als Alternativen zu den Halogenen wie oben beschriebenen können auch Abgangsgruppen wie Tosylat, Mesylat und Triflat verwendet werden.

[0049] Wird das Monomer copolymerisiert, so sind eine Klasse von Co-Wiederholungseinheiten im Endpolymer Arylen-Wiederholungseinheiten, insbesondere: 1,4-Phylen-Wiederholungseinheiten wie in J. Appl. Phys. 1996, 79, 934 offenbart; Fluoren-Wiederholungseinheiten wie in der EP 0842208 offenbart, Indenofluoren-Wiederholungseinheiten wie z. B. in Macromolecules 2000, 33(6), 2016–2020 offenbart und Spirobifluoren-Wiederholungseinheiten wie z. B. in der EP 0707020 offenbart. Jede dieser Wiederholungseinheiten ist gegebenenfalls substituiert. Als Substituenten kommen beispielsweise lösungsvermittelnde Gruppen wie C₁₋₂₀ Alkyl oder Alkoxy, elektronenziehende Gruppen wie Fluor, Nitro oder Cyano und Substituenten zur Erhöhung der Glasübergangstemperatur (T_g) des Polymers wie sperrige Gruppen, z. B. tert-Butyl in Frage.

[0050] Eine weitere Klasse bevorzugter Co-Wiederholungseinheiten sind Wiederholungseinheiten, die eine oder zwei Aminogruppen im Rückgrat der Wiederholungseinheit enthalten, insbesondere Wiederholungseinheiten der Formeln 1–6:

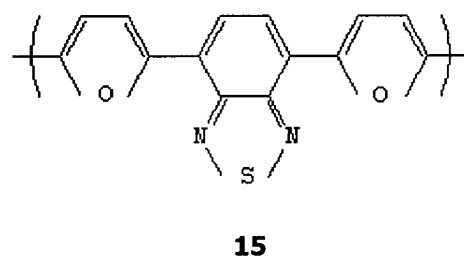
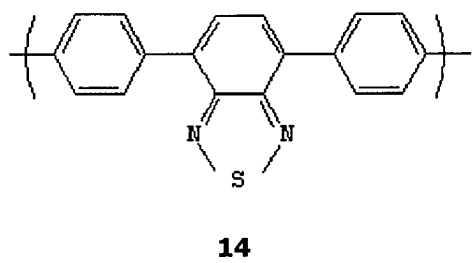
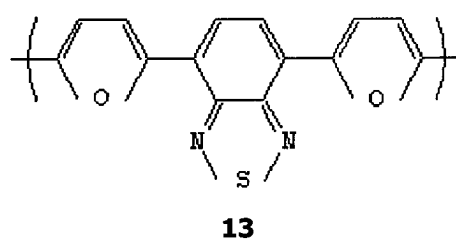
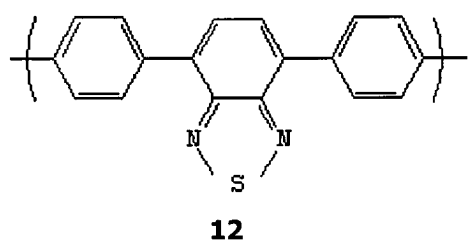
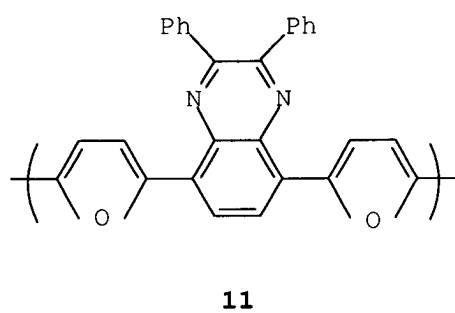
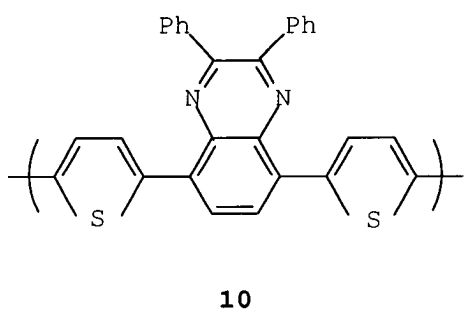
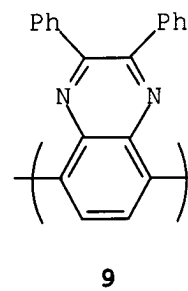
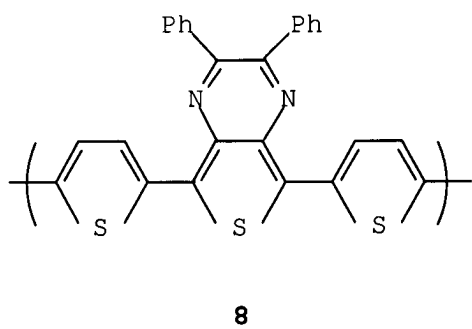
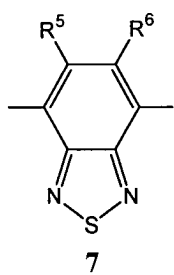


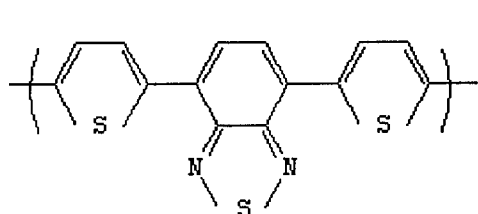
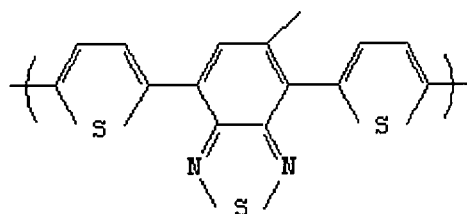
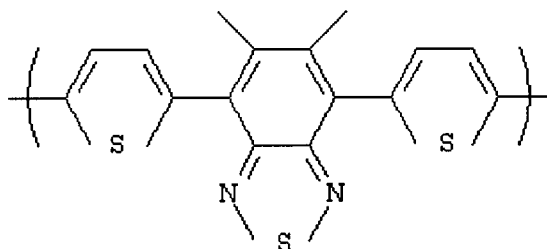
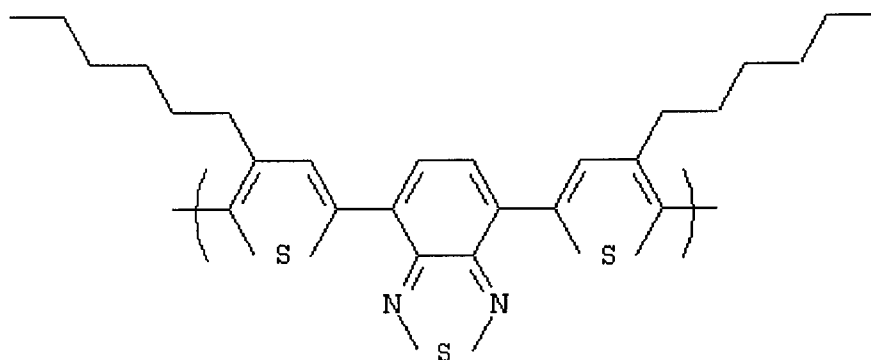
[0051] X und Y können gleich oder verschieden sein und bedeuten Substituentengruppen. A, B, C und D können gleich oder verschieden sein und bedeuten Substituentengruppen. Es ist bevorzugt, dass eines oder mehrere von X, Y, A, B, C und D unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Alkyl-, Aryl-, Perfluoroalkyl-, Thioalkyl-, Cyano-, Alkoxy-, Heteroaryl-, Alkylaryl- und Arylalkylgruppen. Eines oder mehrere von X, Y, A, B, C und D können auch Wasserstoff bedeuten. Es ist bevorzugt, dass eines oder mehrere von X, Y, A,

B, C und D unabhängig eine Isobutylgruppe, eine n-Alkyl-, eine n-Alkoxy- oder eine Trifluormethylgruppe bedeuten, da sie dazu geeignet sind, bei der Auswahl des HOMO-Niveaus zu helfen und/oder die Löslichkeit des Polymers zu verbessern.

[0052] Die Verwendung von Trifluormethylgruppen in Wiederholungseinheiten dieser Art ist in der WO 01/66618 offenbart.

[0053] Noch eine weitere Klasse von Co-Wiederholungseinheiten umfasst Heteroaryl-Wiederholungseinheiten wie gegebenenfalls substituiertes 2,5-Thienyl, Pyridyl, Diazin, Triazin, Azol, Diazol, Triazol, Oxazol oder Oxadiazol; oder gegebenenfalls substituierte Einheiten der Formeln 7–19:



**16****17****18****19**

worin R^5 und R^6 gleich oder verschieden sind und jeweils unabhängig eine Substituentengruppe bedeuten. Vorzugsweise können eines oder mehrere von R^5 und/oder R^6 aus Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Perfluoralkyl, Thioalkyl, Cyano, Alkoxy, Heteroaryl, Alkylaryl oder Arylalkyl ausgewählt sein. Diese Gruppen werden aus denselben Gründen bevorzugt wie oben mit Bezug auf X, Y, A, B, C und D erörtert. Aus praktischen Gründen sind R^5 und R^6 vorzugsweise gleich.

[0054] Bei Verwendung in einer OLED besitzen aus erfindungsgemäßen Monomeren hergestellte Polymere mindestens eine der Eigenschaften Lochtransport und Emission. Eine entsprechende Auswahl der Co-Wiederholungseinheiten kann diesen Polymeren zudem Elektronentransporteigenschaften gestatten. Wenn das Polymer mehr als eine dieser Eigenschaften aufweist, können unterschiedliche Eigenschaften durch verschiedene Segmente eines Block-Copolymers, insbesondere Segmente des Polymerrückgrats wie in der WO 00/55927 beschrieben oder Seitengruppen wie in der WO 02/26859 beschrieben bereitgestellt werden. Alternativ kann das Polymer der Erfindung, wenn es nur eine oder zwei der Eigenschaften Lochtransport, Elektronentransport und Emission aufweist, mit einem oder mehreren weiteren Polymeren mit der bzw. den verbleibenden erforderlichen Eigenschaft oder Eigenschaften gemischt werden wie in der WO 99/48160 beschrieben.

[0055] Erfindungsgemäß hergestellte Polymere können als Aktivmaterialien in beliebigen der vorgenannten optischen Vorrichtungen, insbesondere Elektrolumineszenzvorrichtungen und photovoltaischen Vorrichtungen (d. h. Photodetektoren oder Photozellen) verwendet werden. Derartige optische Vorrichtungen enthalten ein Substrat, welches das zwischen einer positive Ladung tragenden Elektrode und einer negative Ladung tragenden Elektrode angeordnete Polymer trägt. Bei der Bildung dieser Vorrichtungen kann das Polymer durch eine beliebige einer Reihe von Techniken, darunter insbesondere Techniken wie Aufschleudern, Tauchbeschichtung, Tintenstrahldruck wie in der EP 0880303 offenbart, Lasertransfer wie in der EP 0851714 beschrieben, Flexodruck, Siebdruck und Aufrakeln aus der Lösung abgeschieden werden.

[0056] Optische Vorrichtungen neigen dazu, feuchtigkeits- und sauerstoffempfindlich zu sein. Dementsprechend besitzt das Substrat vorzugsweise gute Barriereigenschaften, um das Eindringen von Feuchtigkeit und Sauerstoff in die Vorrichtung zu verhindern. Bei dem Substrat handelt es sich gewöhnlich um Glas, es können

jedoch alternative Substrate verwendet werden, insbesondere wenn Flexibilität der Vorrichtung wünschenswert ist. Beispielsweise kann das Substrat einen Kunststoff wie in der US 6268695, die ein Substrat aus alternierenden Kunststoff- und Barrierschichten offenbart, oder einen Schichtstoff aus dünnem Glas und Kunststoff wie in der EP 0949850 offenbart enthalten.

[0057] Das Vorhandensein einer Schicht aus organischem Lochinjektionsmaterial über der Anode ist zwar nicht unbedingt notwendig, wohl aber wünschenswert, da sie die Lochinjektion aus der Anode in die Schicht oder Schichten des Halbleiterpolymers unterstützt. Zu den Beispielen organischer Lochinjektionsmaterialien zählen PEDT/PSS wie in EP 0901176 und EP 0947123 offenbart oder Polyanilin wie in US 5723873 und US 5798170 offenbart.

[0058] Die Kathode wird so ausgewählt, dass Elektronen effizient in die Vorrichtung injiziert werden, und kann als solche ein einzelnes Leitermaterial wie eine Aluminiumschicht enthalten. Alternativ kann sie mehrere Metalle, beispielsweise eine Doppelschicht aus Calcium und Aluminium wie in der WO 98/10621 offenbart oder eine dünne Schicht aus dielektrischem Material wie Lithiumfluorid zur Unterstützung der Elektroneninjektion wie z. B. in der WO 00/48258 offenbart enthalten.

[0059] Die Vorrichtung ist vorzugsweise in einem Verkapselungsmittel eingekapselt, um das Eindringen von Feuchtigkeit und Sauerstoff zu verhindern. Zu geeigneten Verkapselungsmitteln zählen eine Glasplatte, Folien mit geeigneten Barriereigenschaften wie alternierende Stapel aus Polymer und Dielektrikum wie z. B. in der WO 01/81649 offenbart oder ein luftdichter Behälter wie z. B. in der WO 01/19142 offenbart.

[0060] In einer möglichen optoelektronischen Vorrichtung ist mindestens eine der Elektroden halbtransparent, so dass Licht absorbiert (im Falle einer lichtreaktiven Vorrichtung) oder emittiert (im Falle einer PLED) werden kann. Wenn die Anode transparent ist, enthält sie typischerweise Indiumzinnoxid. Beispiele transparenter Kathoden werden z. B. in der GB 2348316 offenbart. Wird das erfindungsgemäße Polymer in einer Schaltvorrichtung, wie einem Feldeffekttransistor, verwendet, so versteht sich, dass alle Elektroden undurchsichtig sein können.

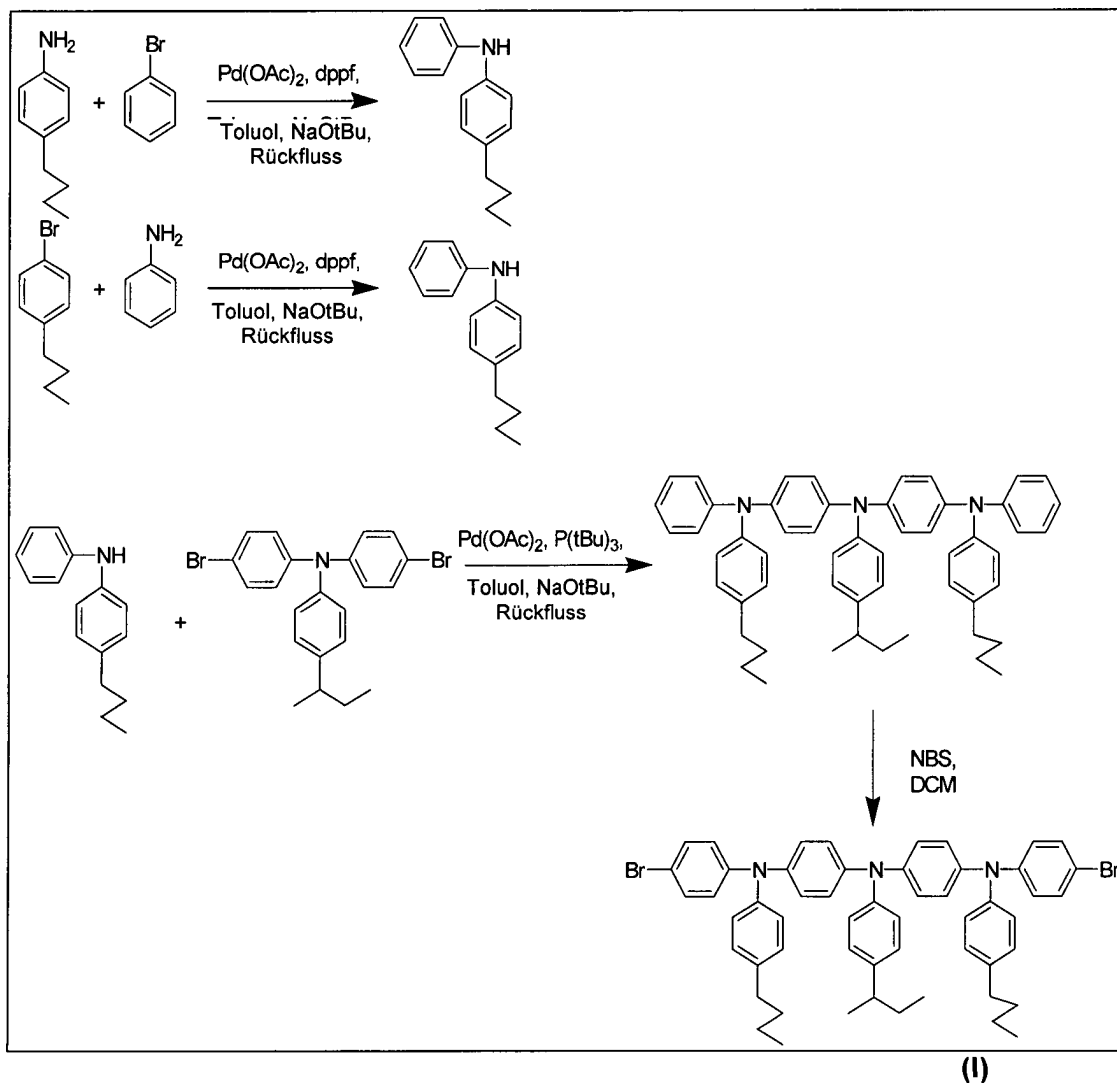
[0061] Bei der PLED kann es sich um eine Passivmatrix- oder Aktivmatrixvorrichtung handeln.

Beispiele

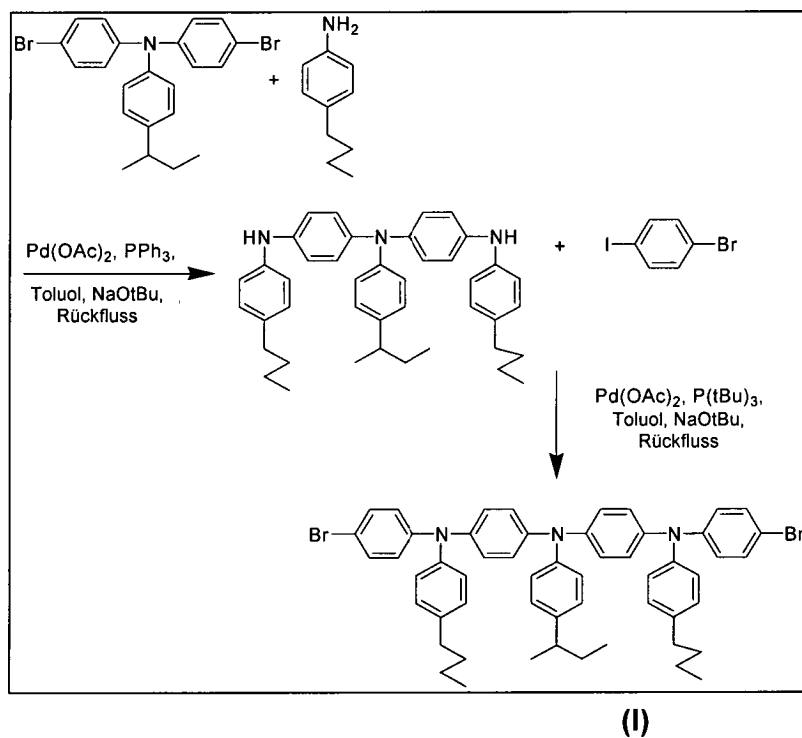
1) Monomerbeispiel (I)

[0062] Ein Monomer der Formel (I) wurde nach einem der beiden unten dargestellten Verfahren gebildet:

Verfahren 1:

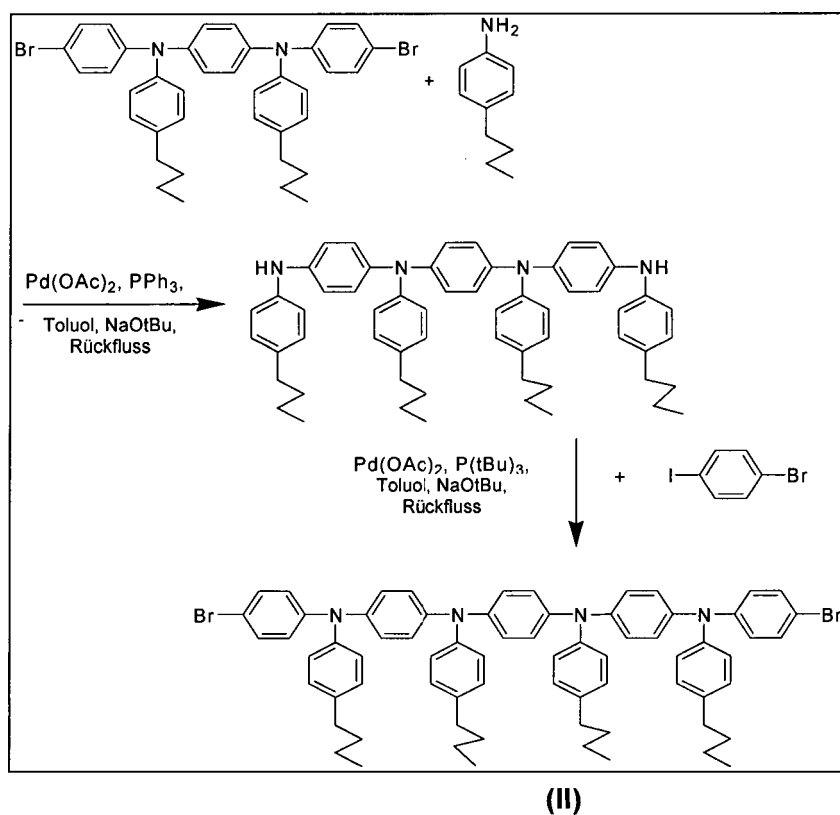


Verfahren 2:



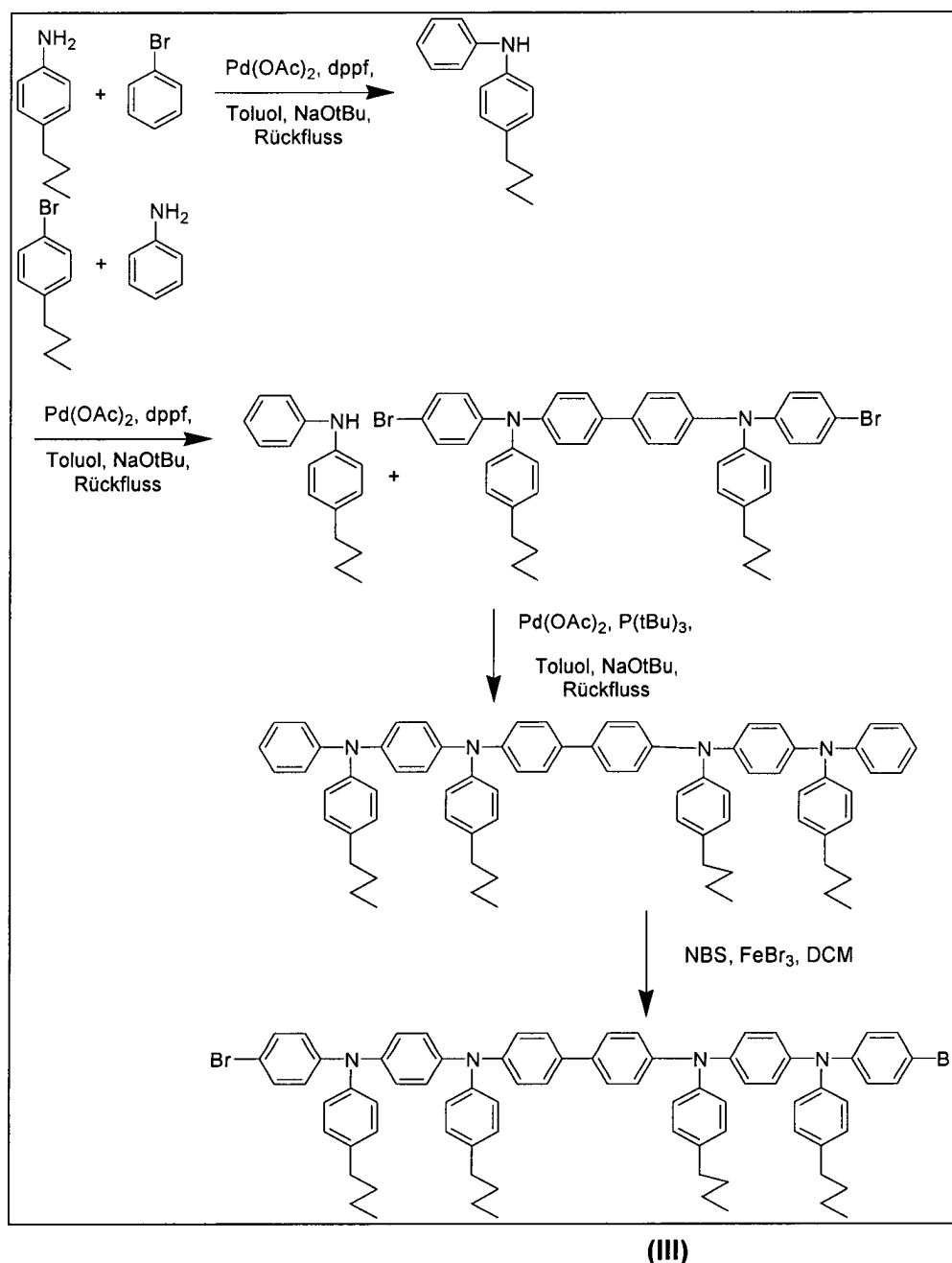
2) Monomerbeispiel (II)

[0063] Ein Monomer der Formel (II) wurde nach dem unten dargestellten Verfahren gebildet:



3) Monomerbeispiel (III)

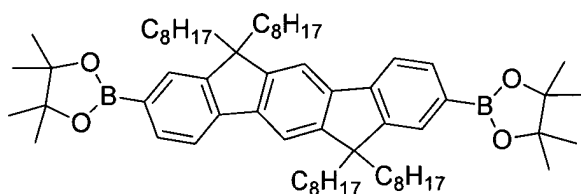
[0064] Ein Monomer der Formel (III) wurde nach dem unten dargestellten Verfahren gebildet:



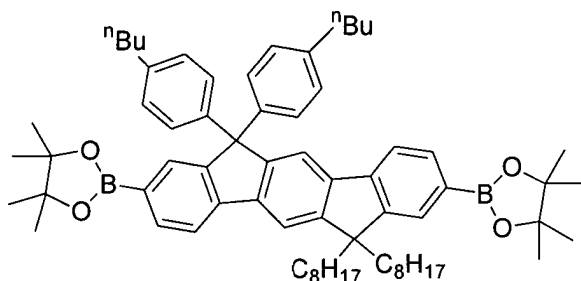
[0065] Der zentrale Biphenylring des Monomers (III) kann mit Substituenten wie Alkyl oder Alkoxy wie in Macromol. Symp. 1997, 125, 157–164 offenbart versehen sein. Diese Substituenten induzieren eine Verdrillung der Phenylringe relativ zueinander und stören so die Konjugation entlang des Rückgrats der Wiederholungseinheit.

4) Polymerbeispiele

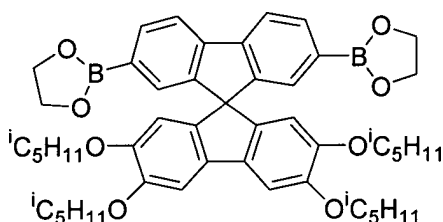
[0066] Die Monomerbeispiele (I) und (III) wurden mit (a) 2,8-Diboronsäure-6,6,12,12-tetra(n-octyl)indenofluoren-pinacoldiester (unten als „Alkyl-indenofluoren“ gezeigt), (b) einem Dialkyl-diphenyl-indenofluoren-boronsäureester (unten als Alkyl-aryl-indenofluoren gezeigt) und (c) einem Spirobifluorenboronsäurediester (unten als „Spirofluoren“ gezeigt) durch Suzuki-Polymerisation gemäß dem in WO 00/53656 dargelegten Verfahren copolymerisiert. Zu Vergleichszwecken wurden auch Polymere enthaltend die oben beschriebene Wiederholungseinheit „PFB“ des Standes der Technik gebildet.



Alkyl-indenofluoren



Alkyl-aryl-indenofluoren



Spirofluoren

Tabelle 1

Polymer	Monomer	Comonomer	HOMO(eV)	EL(eV)
1	(I) (85%)	Alkyl-aryl-indenofluoren (15%)	5,32	3,00
2	PFB (85%)	Alkyl-aryl-indenofluoren (15%)	4,922	2,559

[0067] Wie den obigen Ergebnissen zu entnehmen ist, besitzt Polymer 1 ein HOMO-Niveau dichter am Vakuum und eine breitere elektrische Energielücke als Vergleichspolymer 2.

5) Vorrichtungsbeispiele

[0068] Erfindungsgemäße Elektrolumineszenzvorrichtungen wurden gebildet, indem man auf ein Glassubstrat enthaltend eine Indiumzinnoxid-Anode eine Lochtransportschicht aus Polyethylenedioxythiophen/Polystyrolsulfonat (erhältlich bei H C Starck, Leverkusen, Deutschland, als Baytron P) aufschleuderte und eine Elektrolumineszenzschicht aus einem erfindungsgemäßen Polymer (wie in den obigen Polymerbeispielen beschrieben) aus einer Xylollösung aufschleuderte, gefolgt durch die Bildung einer Kathode enthaltend eine erste Schicht aus Barium und eine zweite Schicht aus Aluminium durch Vakuumverdampfung. Die Vorrichtung wurde in einen bei Saes Getters SpA erhältlichen luftdichten Behälter eingesiegelt. Zu Vergleichszwecken wurden auch Vorrichtungen mit Polymeren enthaltend die oben beschriebene Wiederholungseinheit „PFB“ des Standes der Technik gebildet.

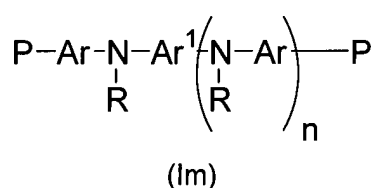
Tabelle 2

Vorrichtung	Monomer	Comonomer	Spannung bei 100 cd/m ² (V)	Maximale externe Quantenausbeute (%)
1	(I) (15%)	Spirofluoren (85%)	5,2	2,2
2	(III) (15%)	Spirofluoren (85%)	4,4	2,8
3	PFB (15%)	Spirofluoren (85%)	5,9	1,5

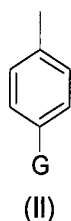
[0069] Wie den obigen Ergebnissen zu entnehmen ist, bieten die erfindungsgemäßen Vorrichtungen erheblich niedrigere Ansteuerspannung und höhere maximale externe Quantenausbeute als die Vergleichsvorrichtung 3 enthaltend ein Polymer des Standes der Technik.

Patentansprüche

1. Monomer der Formel (Im):



worin Ar jeweils gleich oder verschieden und unabhängig ein gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Biphenyl darstellt; Ar¹ ein gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Biphenyl darstellt; P jeweils gleich oder verschieden und unabhängig eine Abgangsgruppe darstellt, die in der Lage ist, an einer Metallinsertion mit einem Nickel- oder Palladiumkomplekxkatalysator teilzunehmen; n mindestens 2 ist; und R jeweils eine Gruppe der Formel (II):

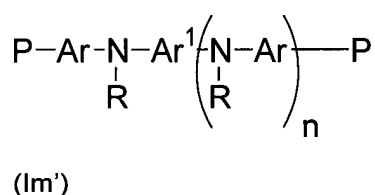


bedeutet, worin G Wasserstoff oder einen Substituenten ausgewählt aus C₁₋₂₀ Alkyl; C₁₋₂₀ Alkoxy; C₁₋₂₀ Fluoralkyl; C₁₋₂₀ Perfluoralkyl und Fluor bedeutet.

2. Monomer nach Anspruch 1, worin P jeweils gleich oder verschieden und unabhängig ausgewählt ist aus Halogen; einer reaktiven Borongruppe ausgewählt aus einer Boronsäuregruppe, einer Boronsäureestergruppe und einer Borangruppe; einer Gruppe der Formel -B-Hal₃⁻ M⁺ oder DZ-B-Hal₃, worin Hal jeweils unabhängig ein Halogen, M ein Metallkation und DZ Diazonium darstellt; einer Gruppe der Formel [lacuna], worin Hal jeweils unabhängig ein Halogen und M ein Metallkation darstellt; einer Gruppe der Formel O-SiR⁷₃, worin R⁷ jeweils unabhängig ein gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Aryl darstellt; oder einem Molekülteil der Formel -O-SO₂-Z, worin Z aus der Gruppe bestehend aus gegebenenfalls substituiertem Alkyl und Aryl ausgewählt ist.

3. Monomer nach Anspruch 1 oder 2, worin n 2 oder 3 bedeutet.

4. Verfahren zur Herstellung eines Polymers enthaltend den Schritt des Polymerisierens des Monomers der Formel (Im')



worin Ar jeweils gleich oder verschieden ist und unabhängig ein gegebenenfalls substituiertes Aryl oder Heteroaryl darstellt; Ar¹ ein gegebenenfalls substituiertes Aryl oder Heteroaryl darstellt; R jeweils gleich oder verschieden ist und unabhängig einen Substituenten darstellt; P jeweils gleich oder verschieden ist und unabhängig eine Abgangsgruppe darstellt, die in der Lage ist, an einer Metallinsertion mit einem Nickel- oder Palladiumkomplekxkatalysator teilzunehmen; und n mindestens 2 ist.

5. Verfahren nach Anspruch 4, worin P jeweils unabhängig ein Halogen oder einen Molekülteil der Formel -O-SO₂-Z bedeutet und das Monomer der Formel (Im) in Gegenwart eines Nickelkomplekxkatalysators polymerisiert wird.

6. Verfahren nach Anspruch 4, worin P jeweils unabhängig ein Halogen oder einen Molekülteil der Formel -O-SO₂-Z bedeutet, das Monomer der Formel (Im) mit einem zweiten Monomer mit mindestens zwei reaktiven Boron-funktionellen Gruppen unabhängig ausgewählt aus einer Boronsäuregruppe, einer Boronsäureestergruppe und einer Borangruppe polymerisiert wird und die Polymerisation in Gegenwart eines Palladiumkomplekxkatalysators und einer Base durchgeführt wird.

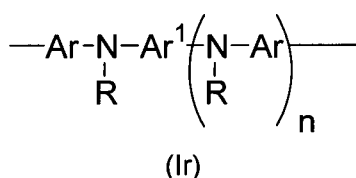
7. Verfahren nach Anspruch 4, worin P jeweils unabhängig eine reaktive Boron-funktionelle Gruppe unabhängig ausgewählt aus einer Boronsäuregruppe, einer Boronsäureestergruppe und einer Borangruppe bedeutet; das Monomer der Formel (Im) mit einem zweiten Monomer mit mindestens zwei Substituenten unabhängig ausgewählt aus Halogen oder einem Molekülteil der Formel -O-SO₂-Z polymerisiert wird und die Polymerisation in Gegenwart eines Palladiumkomplekxkatalysators und einer Base durchgeführt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 4, worin ein P ein Halogen oder einen Molekülteil der Formel -O-SO₂-Z und das andere P eine reaktive Boron-funktionelle Gruppe ausgewählt aus einer Boronsäuregruppe, einer Boronsäureestergruppe und einer Borangruppe bedeutet und die Polymerisation in Gegenwart eines Palladiumkomplekxkatalysators und einer Base durchgeführt wird.

9. Verfahren nach einem beliebigen der Ansprüche 4–8, worin das Monomer der Formel (Im) mit einem zweiten Monomer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus gegebenenfalls substituierten Aryl- und Heteroarylgruppen polymerisiert wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, worin das zweite Monomer ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus gegebenenfalls substituiertem Phenyl, Fluoren, Spirobifluoren, Indenofluoren und Heteroaryl.

11. Copolymer enthaltend eine erste Wiederholungseinheit der Formel (Ir) und eine zweite Wiederholungseinheit Ar²:



worin Ar jeweils gleich oder verschieden ist und unabhängig ein gegebenenfalls substituiertes Aryl oder Heteroaryl darstellt; Ar¹ ein gegebenenfalls substituiertes Aryl oder Heteroaryl darstellt; R jeweils gleich oder verschieden ist und unabhängig einen Substituenten darstellt; n mindestens 2 ist; und Ar² ein gegebenenfalls substituiertes Aryl oder Heteroaryl darstellt, das ein Rückgrat aus Aryl- oder Heteroarylgruppen besitzt und das mit Ar der ersten Wiederholungseinheit der Formel (Ir) direkt verknüpft und konjugiert ist.

12. Copolymer nach Anspruch 11, worin Ar² ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus gegebenenfalls substituiertem Phenyl, Fluoren, Spirobifluoren, Indenofluoren und Heteroaryl.

13. Optische Vorrichtung enthaltend eine erste Elektrode zur Injektion von Ladungsträgern eines ersten Typs, eine zweite Elektrode zur Injektion von Ladungsträgern eines zweiten Typs und ein Polymer nach Anspruch 11 oder 12, welches zwischen der ersten und zweiten Elektrode angeordnet ist.

14. Verfahren zum Bilden einer optischen Vorrichtung, umfassend:

- Abscheiden eines Polymers nach Anspruch 11 oder 12 aus der Lösung auf ein Substrat, das eine erste Elektrode zur Injektion von Ladungsträgern eines ersten Typs trägt, und
- Abscheiden einer zweiten Elektrode zur Injektion von Ladungsträgern eines zweiten Typs über dem Polymer.

15. Schaltvorrichtung enthaltend ein Polymer nach Anspruch 11 oder 12.

16. Feldeffekttransistor enthaltend aufeinanderfolgend eine Gate-Elektrode; einen Isolator; ein Polymer nach Anspruch 11 oder 12 und eine Drain-Elektrode und eine Source-Elektrode auf dem Polymer.

17. Integrierte Schaltung enthaltend einen Feldeffekttransistor nach Anspruch 16.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen