

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
7. April 2005 (07.04.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/030828 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08G 61/00**,
H01L 51/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/010505

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. September 2004 (18.09.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 43 606.5 20. September 2003 (20.09.2003) DE
103 57 317.8 5. Dezember 2003 (05.12.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS
GMBH** [DE/DE]; 65926 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **VESTWEBER, Horst**
[DE/DE]; Denkmalstrasse 6, 34830 Gilserberg-Win-
terscheid (DE). **GERHARD, Anja** [DE/DE]; Hum-
boldtstrasse 29, 97209 Veitshöchheim (DE). **STÖSSEL,
Philipp** [DE/DE]; Hortensienring 17, 65928 Frankfurt
(DE).

(74) Anwälte: **DÖRR, Klaus** usw.; Luderschmidt, Schüler &
Partner, Industriepark Höchst, Geb. F821, 65926 Frankfurt
am Main (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: CONJUGATED POLYMERS, THEIR PREPARATION AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: KONJUGIERTE POLYMERE, DEREN DARSTELLUNG UND VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to conjugated polymers containing structural units according to formula (1) and formula (2). When compared to prior art polymers, the inventive materials have a better solubility, exhibit an improved air-stability and a lower voltage rise during longer operation when used in a polymer organic light-emitting diode (PLED).

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft konjugierte Polymere, die sowohl Struktureinheiten gemäss Formel (1) wie auch gemäss Formel (2). Die erfindungsgemässen Materialien sind besser löslich, zeigen eine verbesserte Luftstabilität und einen geringeren Spannungsanstieg bei längerem Betrieb bei Verwendung in einer polymeren organischen Leuchtdiode (PLED) als Polymere gemäss dem Stand der Technik.



WO 2005/030828 A1

Beschreibung

Konjugierte Polymere, deren Darstellung und Verwendung

Seit ca. 12 Jahren läuft eine breit angelegte Forschung zur Kommerzialisierung von Anzeige- und Beleuchtungselementen auf Basis polymerer (organischer) Leuchtdioden (PLEDs). Ausgelöst wurde diese Entwicklung durch die Grundlagenentwicklungen, welche in EP 423283 offenbart sind. Seit kurzem ist ein erstes, wenn auch einfaches, Produkt (eine kleine Anzeige in einem Rasierapparat der Fa. PHILIPS N.V.) auf dem Markt erhältlich. Allerdings sind immer noch deutliche Verbesserungen der verwendeten Materialien nötig, um diese Displays zu einer echten Konkurrenz zu den derzeit marktbeherrschenden Flüssigkristallanzeigen (LCD) zu machen bzw. diese zu überflügeln.

Dabei ist es für die Erzeugung aller drei Emissionsfarben notwendig, bestimmte Comonomere in die entsprechenden Polymere einzupolymerisieren (vgl. z. B. WO 00/46321, WO 03/020790 und WO 02/077060). So ist dann in der Regel, ausgehend von einem blau emittierenden Grundpolymer ("backbone"), die Erzeugung der beiden anderen Primärfarben Rot und Grün möglich.

Die konjugierten Polymere gemäß dem Stand der Technik zeigen zum Teil schon gute Eigenschaften in der Anwendung in PLEDs. Trotz der erzielten Fortschritte entsprechen sie allerdings noch nicht den Anforderungen, die an sie für eine unproblematische Verarbeitung und für hochwertige Anwendungen gestellt werden. So ist die Stabilität vieler Polymere gemäß dem Stand der Technik gegenüber Sauerstoff und/oder anderen Luftbestandteilen noch keineswegs zufriedenstellend, d. h. die Polymere zeigen nach Kontakt mit Luft deutlich schlechtere Eigenschaften in PLEDs. Als Folge verringern sich die Effizienz und die Lebensdauer der Polymere drastisch. Dies macht die Verarbeitung der Polymere und die Herstellung der PLEDs unter inerten Bedingungen notwendig, was einen erheblichen Mehraufwand und somit einen technologischen Nachteil darstellt. Es wäre wünschenswert, Polymere zur Verfügung zu haben, die stabil gegenüber Luft sind, deren weitere Eigenschaften im Device jedoch unverändert gut oder besser sind als die der Polymere gemäß dem Stand der Technik. Weiterhin ist es nötig, Polymere zu entwickeln, deren Betriebsspannung bei der Verwendung in OLEDs reduziert werden kann. Dies ist nötig, um die Leistungseffizienz der OLEDs zu erhöhen.

Es wurde nun überraschend gefunden, dass eine neue Polymerklasse, die zum einen ein bestimmtes Polymergrundgerüst, zum anderen bestimmte substituierte Dithienylaryleneinheiten enthalten, sehr gute und den o. g. Stand der Technik übertreffende Eigenschaften aufweist. Insbesondere sind diese Polymere weitestgehend inert gegenüber Luft. Weiterhin zeigen sie eine gute Effizienz und Lebensdauer bei der Verwendung in PLEDs und sind gut löslich in einer großen Reihe organischer Lösemittel. Vor allem ist auch die Betriebsspannung der Polymere niedriger im Vergleich zu Polymeren gemäß dem Stand

der Technik, ebenso wie der Spannungsanstieg bei längerem Betrieb. Diese Polymere und deren Verwendung in PLEDs sind daher Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

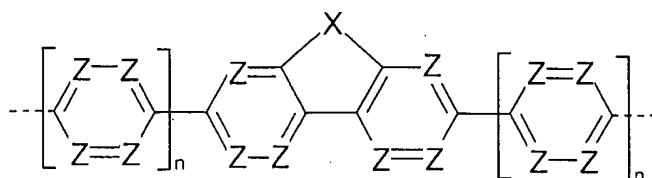
Die Verwendung unsubstituierter und substituierter Dithienylaryleneinheiten in konjugierten Polymeren für die Elektrolumineszenz ist in der Literatur bereits beschrieben. Diese Publikationen beziehen sich jedoch vor allem auf Homopolymere dieser Einheiten (z. B. J. Pei *et al.*, *Macromolecules* **2000**, 33, 2462; J. Pei *et al.*, *Macromolecules* **2001**, 34, 7241). Durch Einführung der Aryleneinheiten konnte die Photolumineszenzquantenausbeute gegenüber reinen Polythiophenen gesteigert werden. Dass diese Polymere dennoch nicht für die Elektrolumineszenz geeignet sind, zeigen die PLED-Ergebnisse, die mit diesen Polymeren erhalten wurden: Die Einsatzspannungen sind höher als 8 V, je nach Polymer und Devicekonfiguration sogar bis zu 20 V, und die externen Quanteneffizienzen liegen im Bereich von 0.05 bis 0.6 %, teils sogar noch viel geringer. Sowohl die Spannungen als auch die Quanteneffizienzen liegen damit deutlich hinter dem Stand der Technik zurück, und es ist offensichtlich, dass die höhere PL-Quantenausbeute nicht zu befriedigenden EL-Effizienzen beiträgt. Diese Polymere sind also ungeeignet für die kommerzielle Anwendung in PLEDs.

Weiterhin bekannt sind Copolymere dieser Einheit mit Phenyleneinheiten. Dadurch ergeben sich alternierende Thienylen-Phenylene-Polymere (z. B. J. M. Xu *et al.*, *Macromolecules* **2001**, 34, 4314). Ergebnisse dieser Polymere in der Elektrolumineszenz werden nicht gezeigt; es kann jedoch aus der Beschreibung abgeleitet werden, dass sich diese Polymere nicht für die Elektrolumineszenz eignen. So wird für einige Derivate beschrieben, dass sie starke Interaktion der Polymerketten zeigen, was in einer Verschiebung der Fluoreszenzwellenlänge resultiert. Solche Emissionsbanden zeigen häufig eine sehr geringe Effizienz. Außerdem konnten diese Polymere nur mit einem niedrigen Molekulargewicht hergestellt werden, was für die technische Anwendung, z. B. die Verarbeitung durch Drucktechniken, unbrauchbar ist. Zudem sind die Polymere nur sehr schlecht löslich in Lösemitteln wie Toluol oder Xylol, die üblicherweise für die Verarbeitung der Polymere aus Lösung verwendet werden. Die Herstellung von PLEDs mit diesen Polymeren wird daher mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden, bzw. nur in schlechter Qualität möglich sein.

Copolymere aus *unsubstituierten* Dithienylphenylen- bzw. Dithienylanthryleneinheiten mit Spirobifluorenen und weiteren Comonomeren wurden in WO 03/020790 als Beispiele gezeigt. Besondere Vorteile dieser Einheiten werden nicht angeführt. Jedoch zeigen sich bei Polymeren, die diese Einheiten enthalten, Probleme bei der Synthese und Verarbeitung durch die schlechte Löslichkeit der Oligomere und Polymere. So ist die Synthese häufig nicht in homogener Lösung möglich, die Aufarbeitung ist erschwert, ebenso die Herstellung von Lösungen dieser Polymere, und in der Verwendung in PLEDs erhält man keine homogenen Filme der Polymere. Dies ist insbesondere der Fall, wenn ein höherer Anteil dieser Monomere in die Polymere einpolymerisiert wird, wie dies für die elektrooptischen Eigenschaften des Polymers (Farbe, Effizienz, Lebensdauer) wünschenswert wäre. Eine Verarbeitung dieser Polymere durch Drucktechniken, z. B. InkJet Printing

(Tintenstrahldruck), ist so nur schwierig oder überhaupt nicht möglich. Aus dieser Anmeldung ist nicht ersichtlich, wie man mit diesen Einheiten gut lösliche Polymere mit guten elektrooptischen Eigenschaften entwickeln könnte.

Gegenstand der Erfindung sind Polymere, enthaltend mindestens 5 mol%, bevorzugt mindestens 10 mol%, besonders bevorzugt mindestens 40 mol% Einheiten gemäß Formel (1),

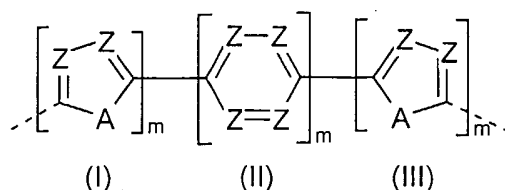


Formel (1)

wobei die verwendeten Symbole folgende Bedeutung besitzen:

- X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR_2 , $\text{N}(\text{R}^1)$, $-\text{CR}_2-\text{CR}_2-$ oder $-\text{N}(\text{R}^1)-\text{CR}_2-$;
- Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR oder N;
- R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch $-\text{N}(\text{R}^1)-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$, $\text{C}=\text{O}$, $-\text{C}(\text{R}^1)=\text{C}(\text{R}^1)-$ oder $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor oder eine aromatische Gruppe R^1 ersetzt sein können, eine aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem oder eine Aryloxygruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei denen auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können und welche auch durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste R substituiert sein können, wobei auch zwei oder mehrere der Reste R miteinander ein aromatisches oder aliphatisches, mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden können, oder Fluor, Chlor, CN, $\text{N}(\text{R}^1)_2$, $\text{Si}(\text{R}^1)_3$ oder $\text{B}(\text{R}^1)_2$;
- R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylkette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$, $\text{C}=\text{O}$, $-\text{CH}=\text{CH}-$ oder $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Aryl-, Heteroaryl- oder Aryloxygruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können, welche auch durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste R^1 substituiert sein können, wobei auch ein oder mehrere Reste R^1 oder R^1 mit weiteren Resten R miteinander ein aromatisches oder aliphatisches, mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden kann;
- n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1;

dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer weiterhin mindestens 0.01 mol%, bevorzugt mindestens 1 mol%, besonders bevorzugt mindestens 5 mol%, ganz besonders bevorzugt mindestens 10 mol% Einheiten gemäß Formel (2) enthält,



Formel (2)

wobei für die Symbole und Indizes Folgendes gilt:

- A ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden S, O oder N(R¹);
 Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR oder N, mit der Maßgabe, dass die zentrale Einheit (II) kein Chinoxalin, kein Benzothiadiazol und kein unsubstituiertes Anthracen beschreibt und mit der weiteren Maßgabe, dass mindestens ein Rest R ungleich Wasserstoff ist;

m ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 1, 2 oder 3;

die weiteren Symbole sind wie unter Formel (1) beschrieben;

die gestrichelte Bindung bedeutet dabei in Formel (1) und Formel (2) ebenso wie in allen weiteren Formeln die Verknüpfung im Polymer; sie soll hier keine Methylgruppe darstellen.

Auch wenn dies aus der Beschreibung hervorgeht, sei hier explizit darauf verwiesen, dass die Struktureinheiten gemäß Formel (1) und Formel (2) auch unsymmetrisch substituiert sein können, d. h. dass an einer Einheit unterschiedliche Substituenten R bzw. R¹ vorhanden sein können. Außerdem können in einem Polymer auch verschiedene Einheiten gemäß Formel (1) und/oder Formel (2) vorhanden sein.

Ebenso sei hier nochmals explizit darauf verwiesen, dass die Reste R miteinander ein Ringsystem bilden können. Dies gilt insbesondere auch für die Reste R an der Position X, so dass ausdrücklich beispielsweise auch Spirosysteme, insbesondere Spirobifluorene, mit eingeschlossen sind. Ebenso sind dadurch ausgedehntere überbrückte Systeme, wie beispielsweise cis- oder trans-Indenofluorene oder verwandte Strukturen möglich.

Die erfindungsgemäßen Polymere können konjugiert, teilkonjugiert oder nicht-konjugiert sein. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die Polymere konjugiert oder teilkonjugiert, in einer besonders bevorzugten Ausführungsform sind die Polymere konjugiert.

Konjugierte Polymere im Sinne dieser Erfindung sind Polymere, die in der Hauptkette hauptsächlich sp²-hybridisierte (oder auch sp-hybridisierte) Kohlenstoffatome enthalten, die auch durch entsprechende Heteroatome ersetzt sein können. Dies bedeutet im einfachsten Fall abwechselndes Vorliegen von Doppel- und Einfachbindungen in der Hauptkette. Hauptsächlich meint, dass natürlich (unwillkürlich) auftretende Defekte, die zu

Konjugationsunterbrechungen führen, den Begriff "konjugiertes Polymer" nicht entwerfen. Des Weiteren wird in diesem Anmeldetext ebenfalls als konjugiert bezeichnet, wenn sich in der Hauptkette beispielsweise Arylamineinheiten und/oder bestimmte Heterocyclen (d. h. Konjugation über N-, O- oder S-Atome) und/oder metallorganische Komplexe (d. h. Konjugation über das Metallatom) befinden. Hingegen würden Einheiten wie beispielsweise einfache (Thio)Etherbrücken, Alkylenbrücken, Ester-, Amid- oder Imidverknüpfungen eindeutig als nicht-konjugierte Segmente definiert. Unter teilkonjugierten Polymeren im Sinne dieser Erfindung werden Polymere verstanden, in denen längere konjugierte Abschnitte in der Hauptkette durch nicht-konjugierte Abschnitte unterbrochen sind, oder Polymere, die längere konjugierte Einheiten in den Seitenketten eines in der Hauptkette nicht konjugierten Polymers enthalten.

Die erfindungsgemäßen Polymere können neben Einheiten gemäß den Formeln (1) und (2) noch weitere Strukturelemente enthalten. Dies sind u. a. solche, wie sie in den Patentanmeldungen WO 02/077060 und DE 10337346.2 bereits offenbart sind. Die weiteren Struktureinheiten können beispielsweise aus den im Folgenden beschriebenen Klassen stammen:

- Gruppe 1: Einheiten, welche die Lochinjektions- und/oder -transporteigenschaften der Polymere deutlich erhöhen;
- Gruppe 2: Einheiten, welche die Elektroneninjektions- und/oder -transporteigenschaften der Polymere deutlich erhöhen;
- Gruppe 3: Einheiten, die Kombinationen von Einzeleinheiten der Gruppe 1 und Gruppe 2 aufweisen;
- Gruppe 4: Einheiten, welche die Morphologie oder gegebenenfalls auch die Emissionsfarbe der Polymere beeinflussen.

Strukturelemente aus Gruppe 1, die Lochtransporteigenschaften aufweisen, sind im Allgemeinen Arylaminderivate oder elektronenreiche Heterocyclen, wie beispielsweise Triarylaminderivate, Benzydinderivate, Tetraarylen-para-phenylendiaminderivate, Phenothiazinderivate, Phenoxazinderivate, Dihydrophenazinderivate, Thianthrenderivate, Dibenzo-*p*-dioxinderivate, Phenoxathiinderivate, Carbazolderivate, Azulenderivate, Thiophenderivate, Pyrrolderivate, Furanderivate und weitere O-, S- oder N-haltige Heterocyclen mit hoch liegendem HOMO (HOMO = höchst liegendes besetztes Molekülorbital); bevorzugt führen diese Einheiten zu einem HOMO im Polymer von weniger als 5.8 eV (gegen Vakuumlevel), besonders bevorzugt von weniger als 5.5 eV.

Strukturelemente aus Gruppe 2, die Elektronentransporteigenschaften aufweisen, sind im Allgemeinen elektronenarme Heterocyclen, wie beispielsweise Pyridinderivate, Pyrimidinderivate, Pyridazinderivate, Pyrazinderivate, Triazinderivate, Anthracenderivate, Oxadiazolderivate, Benzothiadiazolderivate, Chinolinderivate, Chinoxalinderivate, Phenazinderivate, aber auch Triarylborane und weitere O-, S- oder N-haltige Heterocyclen mit niedrig liegendem LUMO (LUMO = niedrigstes unbesetztes Molekülorbital); bevorzugt

führen diese Einheiten im Polymer zu einem LUMO von mehr als 2.7 eV (gegen Vakuumlevel), besonders bevorzugt von mehr als 3.0 eV.

Es kann ebenfalls bevorzugt sein, wenn die erfindungsgemäßen Polymere Einheiten aus Gruppe 3 enthalten, in denen Einheiten, welche die Lochtransporteigenschaften und welche die Elektronentransporteigenschaften erhöhen, also Einheiten aus Gruppe 1 und Gruppe 2, direkt aneinander gebunden sind. Solche Einheiten führen im Polymer häufig zu Farbverschiebungen ins Gelbe oder Rote.

Es können auch weitere Strukturelemente vorhanden sein, die in Gruppe 4 zusammengefasst werden. Diese Einheiten können die Morphologie oder gegebenenfalls auch die Emissionsfarbe der Polymere beeinflussen. Dies sind Einheiten, die mindestens noch eine weitere aromatische oder andere konjugierte Struktur aufweisen, welche nicht unter die o. g. Gruppen fällt. Bevorzugt sind dabei aromatische, carbocyclische Strukturen, die 6 bis 40 C-Atome aufweisen, oder auch Stilben- oder Bisstyrylarylenderivate, die jeweils mit einem C₁ bis C₄₀ organischen Rest substituiert oder unsubstituiert sein können. Besonders bevorzugt ist dabei der Einbau von 1,4-Phenyl-, 1,4-Naphthyl-, 1,4- oder 9,10-Anthryl-, 1,6- oder 2,7- oder 4,9-Pyrenyl-, 3,9- oder 3,10-Perylenyl-, 2,7- oder 3,6-Phenanthrenyl-, 4,4'-Biphenyl-, 4,4''-Terphenyl-, 4,4'-Bi-1,1'-naphthyl-, 5,7-Dihydrodibenzooxepinyl-, 4,4'-Stilbenyl- oder 4,4''-Bisstyrylarylenderivaten.

Weiterhin ist es ebenfalls möglich, Metallkomplexe einzubauen, die aus dem Singulett- oder aus dem Triplettzustand Licht emittieren können oder die auch andere Funktionen erfüllen können.

Es kann ebenfalls bevorzugt sein, wenn gleichzeitig mehr als eine Struktureinheit aus einer der genannten Gruppen vorliegt bzw. mehr als eine Struktureinheit gemäß Formel (1) und/oder Formel (2) vorliegt.

Die erfindungsgemäßen Polymere weisen in der Regel 10 bis 10000, bevorzugt 20 bis 5000, besonders bevorzugt 50 bis 2000 Wiederholeinheiten auf.

Die nötige Löslichkeit der Polymere wird v. a. durch die Substituenten R gewährleistet, sowohl an Einheiten gemäß Formel (1) und (2), wie auch an weiteren gegebenenfalls vorhandenen Einheiten. Falls Substituenten R¹ vorhanden sind, tragen auch diese zur Löslichkeit bei.

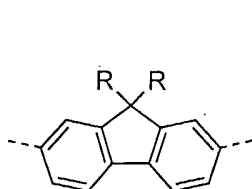
Um ausreichende Löslichkeit zu gewährleisten, ist es bevorzugt, dass im Durchschnitt pro Wiederholeinheit mindestens 2 nicht-aromatische C-Atome in den Substituenten vorhanden sind. Bevorzugt sind dabei mindestens 4, besonders bevorzugt mindestens 8 nicht-aromatische C-Atome. Einzelne dieser C-Atome können auch durch O oder S ersetzt sein. Dies kann aber durchaus bedeuten, dass ein gewisser Anteil von Wiederholeinheiten, sowohl gemäß den Formeln (1) und (2) als auch anderer Strukturtypen, keine weiteren

nicht-aromatischen Substituenten trägt. Für eine gute Löslichkeit des Polymers ist es jedoch notwendig, dass die Einheiten gemäß Formel (2) mindestens einen aromatischen oder bevorzugt nicht-aromatischen Substituenten tragen.

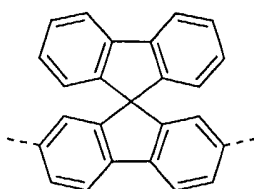
Um die Morphologie des Films nicht zu verschlechtern, ist es bevorzugt, keine langkettigen Substituenten mit mehr als 12 C-Atomen in einer linearen Kette zu haben, bevorzugt keine mit mehr als 8 C-Atomen, besonders bevorzugt keine mit mehr als 6 C-Atomen.

Nicht-aromatische C-Atome sind, wie beispielsweise in der Beschreibung für R oder R¹ in Formeln (1) und (2), in entsprechenden geradkettigen, verzweigten oder cyclischen Alkyl- oder Alkoxyketten enthalten.

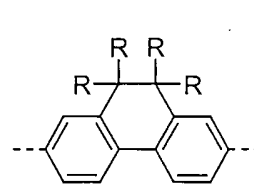
In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung gilt für Struktureinheiten gemäß Formel (1) $Z = CR$ und $n = 0$. Besonders bevorzugt gilt hierfür $Z = CH$ und $n = 0$. Weiterhin bevorzugt gilt für die Gruppe $X = CR_2$ oder CR_2-CR_2 . Ganz besonders bevorzugt sind diese Struktureinheiten ausgewählt aus den Gruppen der Fluorene gemäß Formel (3), der mit einem C₁ bis C₄₀ organischen Rest substituierten oder unsubstituierten 9,9'-Spirobifluorene gemäß Formel (4) oder der Dihydrophenanthrene gemäß Formel (5):



Formel (3):
Fluoren

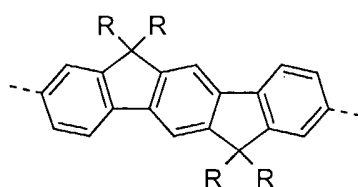


Formel (4):
Spiro-9,9'-bifluoren

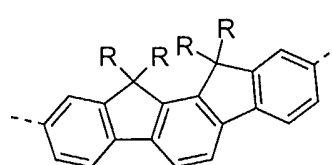


Formel (5):
9,10-Dihydrophenanthren

Weiterhin bevorzugt sind auch erweiterte Strukturen, bei denen mindestens ein $n = 1$ ist. Bevorzugte Strukturen sind cis- oder trans-Indenofluorene gemäß Formeln (6) und (7):



Formel (6):
trans-Indenofluoren



Formel (7):
cis-Indenofluoren

Dabei haben die verwendeten Symbole R und R¹ dieselbe Bedeutung, wie oben unter Formel (1) beschrieben.

Es hat sich gezeigt, dass ein Anteil von mindestens 5 mol%, bevorzugt ein Anteil von mindestens 10 mol%, besonders bevorzugt ein Anteil von mindestens 40 mol% Einheiten gemäß Formel (1) gute Ergebnisse liefert.

Weiterhin bevorzugt sind Polymere, bei denen für Einheiten gemäß Formel (2) Folgendes gilt:

Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR, wobei weiterhin die oben genannten Einschränkungen gelten;

A ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden O oder S;
m ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 1 oder 2;
die weiteren Symbole sind wie oben unter Formel (2) definiert.

Besonders bevorzugt sind weiterhin Polymere, bei denen für Einheiten gemäß Formel (2) Folgendes gilt:

Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR, wobei weiterhin die oben genannten Einschränkungen gelten und mindestens zwei Reste R ungleich Wasserstoff sind;
A ist bei jedem Auftreten gleich S;
R ist wie oben unter Formel (1) definiert;
R¹ ist wie oben definiert;
m ist bei jedem Auftreten gleich 1.

Es hat sich gezeigt, dass für grün oder rot emittierende Polymere ein Anteil von mindestens 1 mol%, bevorzugt mindestens 5 mol%, besonders bevorzugt mindestens 10 mol% Einheiten gemäß Formel (2) gute Ergebnisse liefert. Für weiß emittierende Copolymere, beispielsweise gemäß DE 10343606.5, kann jedoch auch ein kleinerer Anteil dieser Einheiten, insbesondere im Bereich von 0.01 bis 1 mol%, sehr gute Ergebnisse liefern.

Die erfindungsgemäßen Copolymere können statistische, alternierende oder blockartige Strukturen aufweisen. Wie Copolymere mit blockartigen Strukturen erhalten werden können, ist beispielsweise ausführlich in der nicht offen gelegten Anmeldung DE 10337077.3 beschrieben. Durch das Verwenden verschiedener Strukturelemente können Eigenschaften wie Löslichkeit, Festphasenmorphologie, Farbe, Ladungsinjektions- und -transporteigenschaften, optoelektronische Charakteristik, etc. eingestellt werden.

Bevorzugt sind erfindungsgemäße Polymere, die außer Struktureinheiten gemäß Formeln (1) und (2) noch mindestens eine Struktureinheit aus den Gruppen (1) bis (4) enthalten. Besonders bevorzugt ist dabei, wenn mindestens eine dieser Struktureinheiten Ladungstransporteigenschaften aufweist, also das Polymer Struktureinheiten aus Gruppe (1) und/oder (2) enthält. Der Anteil dieser Strukturelemente ist bevorzugt mindestens 1 mol%, besonders bevorzugt mindestens 5 mol%, ganz besonders bevorzugt mindestens 10 mol%. Der maximale Anteil dieser Strukturelemente ist bevorzugt höchstens 80 mol%, besonders bevorzugt höchstens 40 mol%.

Die erfindungsgemäßen Polymere werden durch Polymerisation mehrerer Monomere hergestellt, von denen mindestens eines Wiederholeinheiten gemäß Formel (1) und eines Wiederholeinheiten gemäß Formel (2) ergibt. Es haben sich hier einige Polymerisationsreaktionen besonders bewährt, die alle zu C-C-Verknüpfungen führen:
(A) Polymerisation gemäß SUZUKI;
(B) Polymerisation gemäß YAMAMOTO;

(C) Polymerisation gemäß STILLE.

Wie die Polymerisation nach diesen Methoden durchgeführt werden kann und wie die Polymere vom Reaktionsmedium abgetrennt und aufgereinigt werden können, ist beispielsweise im Detail beschrieben in der nicht offen gelegten Anmeldeschrift WO 04/037887.

Es kann auch bevorzugt sein, das erfindungsgemäße Polymer nicht als Reinsubstanz, sondern als Mischung (Blend) zusammen mit weiteren polymeren, oligomeren, dendritischen oder niedermolekularen Substanzen zu verwenden. Diese können beispielsweise den Loch- oder Elektronentransport verbessern oder das Ladungsgleichgewicht beeinflussen. Solche Blends sind daher auch Bestandteil der vorliegenden Erfindung.

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Lösungen und Formulierungen aus einem oder mehreren erfindungsgemäßen Polymeren oder Blends in einem oder mehreren Lösungsmitteln. Wie Polymerlösungen hergestellt werden können, ist beispielsweise in WO 02/072714, WO 03/019694 und der darin zitierten Literatur beschrieben. Diese Lösungen können verwendet werden, um dünne Polymerschichten herzustellen, beispielsweise durch Flächenbeschichtungsverfahren (z. B. Spin-coating) oder durch Druckverfahren (z. B. InkJet Printing).

Die erfindungsgemäßen Polymere können in PLEDs verwendet werden. Wie PLEDs hergestellt werden können, wird als allgemeines Verfahren ausführlich in WO 04/037887 beschrieben, das entsprechend für den Einzelfall anzupassen ist.

Wie oben bereits beschrieben, eignen sich die erfindungsgemäßen Polymere ganz besonders als Elektrolumineszenzmaterialien in derart hergestellten PLEDs oder Displays.

Als Elektrolumineszenzmaterialien im Sinne der Erfindung gelten Materialien, die als aktive Schicht in einer PLED Verwendung finden können. Aktive Schicht bedeutet, dass die Schicht befähigt ist, bei Anlegen eines elektrischen Feldes Licht abzustrahlen (lichtemittierende Schicht) und/oder dass sie die Injektion und/oder den Transport der positiven und/oder negativen Ladungen verbessert (Ladungsinjektions- oder Ladungstransportschicht).

Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung eines erfindungsgemäßen Polymers oder Blends in einer PLED, insbesondere als Elektrolumineszenzmaterial. Dabei dient das erfindungsgemäße Polymer bzw. der Blend bevorzugt als emittierendes Material.

Gegenstand der Erfindung ist ebenfalls eine PLED mit einer oder mehreren aktiven Schichten, wobei mindestens eine dieser Schichten ein oder mehrere erfindungsgemäße Polymere oder Blends enthält. Die aktive Schicht kann beispielsweise eine lichtemittierende Schicht und/oder eine Ladungstransportschicht und/oder eine Ladungsinjektionsschicht sein.

Die erfindungsgemäßen Polymere weisen folgende Vorteile auf:

- (1) Es wurde überraschend gefunden, dass die erfindungsgemäßen Polymere eine deutlich höhere Luftstabilität aufweisen als Polymere gemäß dem Stand der Technik. Dies gilt insbesondere für grün emittierende Copolymere. Dies ist von enormer Bedeutung, da somit die Verarbeitung der Polymere und der Herstellungsprozess der PLEDs deutlich vereinfacht werden kann. Während bisher für optimale Elektrolumineszenzergebnisse die Polymerfilme in einer inerten Atmosphäre erzeugt werden mussten, was einen erheblichen technologischen Mehraufwand bedeutet, können die Polymerfilme mit erfindungsgemäßen Polymeren an der Luft hergestellt werden, ohne dass die Elektrolumineszenz darunter leidet.
- (2) Vom Löslichkeitsverhalten (z. B. Gelierungstemperatur bei gegebener Konzentration, Viskosität bei gegebener Konzentration) zeigen die erfindungsgemäßen Polymere deutlich bessere Eigenschaften als Polymere, die unsubstituierte Einheiten gemäß Formel (2) enthalten. So weisen sie eine bessere Löslichkeit in einer größeren Bandbreite von Lösungsmitteln auf und neigen nicht zur Gelbildung. Dadurch lassen sich die Polymere leichter verarbeiten und bilden in der PLED homogenere Filme. Auch die Verarbeitung durch Drucktechniken, z. B. Tintenstrahldruck (InkJet Printing), wird so ermöglicht. Außerdem ist es dadurch möglich, einen höheren Anteil dieser Einheiten in das Polymer einzupolymerisieren, als dies mit unsubstituierten Einheiten möglich ist.
- (3) Die Betriebsspannung der erfindungsgemäßen Polymere ist niedriger im Vergleich zu Polymeren gemäß dem Stand der Technik. Dies resultiert in einer höheren Leistungseffizienz.
- (4) Der Spannungsanstieg bei längerem Betrieb ist deutlich geringer als bei Polymeren gemäß dem Stand der Technik.
- (5) Des Weiteren hat sich gezeigt, dass im Vergleich zum Stand der Technik die erfindungsgemäßen, grün emittierenden Polymere vergleichbare oder höhere operative Lebensdauern aufweisen.
- (6) Eine Kombination von Einheiten gemäß Formel (1) und (2) und eventuell weiteren Einheiten führt zu Polymeren, die grünes (oder je nach Comonomer auch rotes oder weißes) Licht mit sehr guten Farbkoordinaten emittieren. Dies stellt zwar keinen unmittelbaren Vorteil dar, da andere Polymere auch gute Farbkoordinaten aufweisen, ist jedoch eine entscheidende Voraussetzung für die Anwendung dieser Polymere. Insbesondere weisen erfindungsgemäße Polymere im Grünen bessere Farbkoordinaten auf als vergleichbare Polymere, die unsubstituierte Einheiten gemäß Formel (2) enthalten.

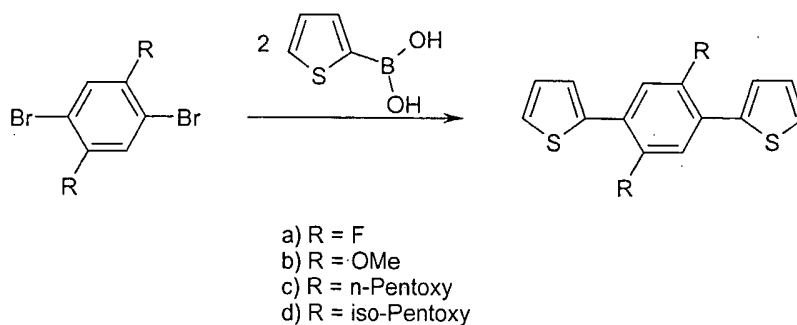
Im vorliegenden Anmeldetext und auch in den im Weiteren folgenden Beispielen wird auf die Verwendung erfindungsgemäßer Polymere oder Blends in Bezug auf PLEDs und die entsprechenden Displays abgezielt. Trotz dieser Beschränkung der Beschreibung ist es für den Fachmann ohne weiteres erfinderisches Zutun möglich, die erfindungsgemäßen Polymere oder Blends auch in anderen elektronischen Devices (Vorrichtungen) zu benutzen,

z. B. in organischen Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), in organischen Dünnschichttransistoren (OTFTs), in organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), in organischen Solarzellen (O-SCs) oder auch organischen Laserdioden (O-Laser), um nur einige Anwendungen zu nennen. Die Verwendung erfindungsgemäßer Polymere in den entsprechenden Vorrichtungen ebenso wie die Vorrichtungen selbst sind ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Beispiele:

1,4-Dibrom-2,5-difluorbenzol wurde von Lancaster, 1,4-Dibrom-2,5-dimethoxybenzol und Thiophen-2-boronsäure von Aldrich kommerziell erhalten. 1,4-Dibrom-2,5-bis(pentoxy)benzol (*Polymer 1997*, 38, 1221-1226), 1,4-Dibrom-2,5-bis(iso-pentoxy)benzol (EP 1078970) und Benzol-1,4-bis(boronsäureglycolester) (*J. Org. Chem.* **1998**, 63, 9535-9539) wurden gemäß der Literatur synthetisiert.

Beispiel 1: Synthese von 1,4-disubstituierten 2,5-Bis(2'-thienyl)benzolderivaten



Allgemeine Vorschrift:

Zu einer mit Stickstoff gesättigten Mischung aus 180 mmol des 2,5-disubstituierten 1,4-Dibrombenzolderivats, 60 g (469 mmol, 2.6 eq.) Thiophen-2-boronsäure, 149 g (702 mmol, 3.9 eq.) K_3PO_4 , 1 L Dioxan und 1 L Wasser wurden 13.5 g (11.7 mmol, 0.065 eq.) $Pd(PPh_3)_4$ gegeben, und die Suspension wurde 7 h auf 80 °C erhitzt. Danach wurden 0.8 g NaCN zugegeben und die wässrige Phase abgetrennt. Die organische Phase wurde zweimal mit H_2O gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet.

a) 2,5-Bis(2'-thienyl)-1,4-difluorbenzol (R = F)

Nach zweimaliger Umkristallisation aus Toluol erhielt man gelbe Kristalle, die nach HPLC eine Reinheit von 99.8 % aufwiesen. Die Ausbeute betrug 44 g (88 %).

1H -NMR ($CDCl_3$, 500 MHz): [ppm]= 8.14 (dd, $^2J = 3.6$ Hz, 2H), 7.41 (m, 4H), 7.52 (d, $^2J = 3.6$ Hz, 2H).

b) 2,5-Bis(2'-thienyl)-1,4-dimethoxybenzol (R = OMe)

Nach zweimaliger Umkristallisation aus Ethylacetat erhielt man gelbe Kristalle, die nach HPLC eine Reinheit von 99.7 % aufwiesen. Die Ausbeute betrug 50 g (92 %).

1H -NMR ($CDCl_3$, 500 MHz): [ppm]= 3.95 (s, 6H), 7.70 (dd, $^2J = 5.3$ Hz, $^3J = 3.6$ Hz, 2H), 7.25 (s, 2H), 7.35 (dd, $^2J = 5.3$ Hz, $^3J = 1.0$ Hz, 2H), 7.52 (dd, $^2J = 3.6$ Hz, $^3J = 1.0$ Hz, 2H).

c) 1,4-Bis(*n*-pentoxy)-2,5-bis(2'-thienyl)benzol (*R* = *n*-Pentoxy)

Nach zweimaliger Umkristallisation aus Hexan erhielt man gelbe Kristalle, die nach HPLC eine Reinheit von 99.9 % aufwiesen. Die Ausbeute betrug 58 g (80 %).

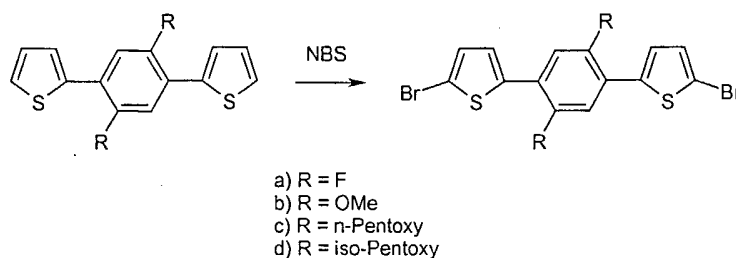
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): [ppm]= 0.96 (t, 2J = 7.3 Hz, 6H), 1.40 (m, 4H), 1.51 (m, 4H), 1.91 (m, 4H), 4.08 (t, 2J = 6.7 Hz, 4H), 7.81 (dd, 2J = 5.0 Hz, 3J = 3.6 Hz, 2H), 7.26 (s, 2H), 7.36 (d, 2J = 5.0 Hz, 2H), 7.53 (d, 2J = 3.6 Hz, 2H).

d) 1,4-Bis(*iso*-pentoxy)-2,5-bis(2'-thienyl)benzol (*R* = *iso*-Pentoxy)

Nach zweimaliger Umkristallisation aus Hexan erhielt man gelbe Kristalle, die nach HPLC eine Reinheit von 99.9 % aufwiesen. Die Ausbeute betrug 56 g (76 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): [ppm]= 0.96 (d, 2J = 6.6 Hz, 12H), 1.82 (m, 4H), 1.97 (m, 2H), 4.12 (t, 2J = 5.3 Hz, 4H), 7.80 (dd, 2J = 5.0 Hz, 3J = 3.6 Hz, 2H), 7.26 (s, 2H), 7.35 (d, 2J = 5.0 Hz, 2H), 7.52 (d, 2J = 3.6 Hz, 2H).

Beispiel 2: Synthese von 1,4-disubstituierten 2,5-Bis(5'-brom-2'-thienyl)benzolderivaten (Monomere T1 bis T4)



Allgemeine Vorschrift:

Zu einer Lösung von 26 mmol des 1,4-disubstituierten 2,5-Bis(2'-thienyl)benzolderivats in 770 mL Chloroform wurden bei RT in einer Schutzgasatmosphäre und unter Lichtausschluss 9.51 g (54 mmol) N-Bromsuccinimid innerhalb 15 min. zugegeben. Die Mischung wurde 6 h gerührt, anschließend wurden 80 mL gesättigte Na_2CO_3 -Lösung zugegeben, die organische Phase abgetrennt und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels wurde der Rückstand umkristallisiert.

a) 2,5-Bis(5'-brom-2'-thienyl)-1,4-difluorbenzol (*R* = F, Monomer T1)

Nach zweimaliger Umkristallisation aus DMF erhielt man gelbe Kristalle, die nach HPLC eine Reinheit von 99.9 % aufwiesen. Die Ausbeute betrug 12 g (92 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): [ppm]= 7.08 (d, 2J = 3.6 Hz, 2H), 7.23 (d, 2J = 3.6 Hz, 2H), 7.35 (t, 9.0 Hz, 2H).

b) 2,5-Bis(5'-brom-2'-thienyl)-1,4-dimethoxybenzol (*R* = OMe, Monomer T2)

Nach zweimaliger Umkristallisation aus Methanol erhielt man gelbe Kristalle, die nach HPLC eine Reinheit von 99.9 % aufwiesen. Die Ausbeute betrug 10 g (92 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): [ppm]= 3.92 (s, 6H), 7.04 (d, 2J = 4 Hz, 2H), 7.17 (s, 2H), 7.23 (d, 2J = 4 Hz, 2H).

c) 2,5-Bis(5'-brom-2'-thienyl)-1,4-bis(n-pentoxy)benzol (*R* = *n*-Pentoxy, Monomer **T3**)

Nach zweimaliger Umkristallisation aus Aceton erhielt man gelbe Kristalle, die nach HPLC eine Reinheit von 99.8 % aufwiesen. Die Ausbeute betrug 12 g (94 %).

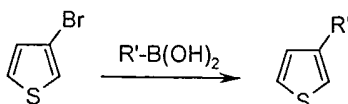
¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): [ppm]= 0.96 (t, ²J = 7.3 Hz, 6H), 1.41 (m, 4H), 1.51 (m, 4H), 1.91 (m, 4H), 4.08 (t, ²J = 6.7 Hz, 4H), 7.03 (d, ²J = 3.6 Hz, 2H), 7.15 (s, 2H), 7.24 (d, ²J = 3.6 Hz, 2H).

d) 2,5-Bis(5'-brom-2'-thienyl)-1,4-bis(iso-pentoxy)benzol (*R* = *iso*-Pentoxy, Monomer **T4**)

Nach zweimaliger Umkristallisation aus Aceton erhielt man gelbe Kristalle, die nach HPLC eine Reinheit von 99.9 % aufwiesen. Die Ausbeute betrug 13 g (96 %).

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): [ppm]= 0.99 (d, ²J = 6.6 Hz, 12H), 1.82 (m, 4H), 1.97 (m, 2H), 4.12 (t, ²J = 5.3 Hz, 4H), 7.03 (d, ²J = 3.6 Hz, 2H), 7.16 (s, 2H), 7.24 (d, ²J = 3.6 Hz, 2H).

Beispiel 3: Synthese von 3-Aryl-substituierten Thiophenderivaten



- a) R' = Phenyl
- b) R' = 4-Methylphenyl
- c) R' = 4-(Trifluormethyl)phenyl
- d) R' = 4-Methoxyphenyl
- e) R' = 3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl

Die Synthese von 3-Phenylthiophen und 3-(4'-Methylphenyl)thiophen ist beschrieben in *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 352-359. Die Synthese von 3-(4'-Methoxyphenyl)thiophen und 3-[4'-(Trifluormethyl)phenyl]-thiophen ist beschrieben in *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 457-469.

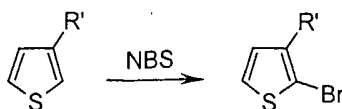
Allgemeine Vorschrift:

Zu einer mit Stickstoff gesättigten Mischung aus 134 mmol eines Benzolboronsäurederivats, 19.5 g (133 mmol) 3-Bromthiophen, 149 g (318 mmol) Na₂CO₃, 300 mL Dioxan und 150 mL Wasser wurden 1.3 g (1.16 mmol, 0.065 eq.) Pd(PPh₃)₄ gegeben, und die Suspension wurde 7 h auf 80 °C erhitzt. Danach wurden 0.08 g NaCN zugegeben und die wässrige Phase abgetrennt. Die organische Phase wurde zweimal mit H₂O gewaschen und anschließend über Na₂SO₄ getrocknet.

3-[3',5'-Bis(trifluormethyl)phenyl]-thiophen

Nach Entfernen des Lösemittels und zweimaliger Umkristallisation aus CH₂Cl₂/MeOH erhielt man weiße Nadeln, die nach HPLC eine Reinheit von 98.9 % aufwiesen. Die Ausbeute betrug 18 g (80 %).

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): [ppm]= 7.40 (dd, ²J = 5.0 Hz, ³J = 1.3 Hz, 1H), 7.47 (dd, ²J = 5.0 Hz, ³J = 3.0 Hz, 1H), 7.52 (dd, ²J = 3.0 Hz, ³J = 1.3 Hz, 1H), 7.78 (s, 1H), 7.79 (s, 2H).

Beispiel 4: Synthese von 3-Aryl-substituierten 2-Bromthiophenderivaten

- a) R' = Phenyl
- b) R' = 4-Methylphenyl
- c) R' = 4-(Trifluormethyl)phenyl
- d) R' = 4-Methoxyphenyl
- e) R' = 3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl

Die Synthese von 2-Brom-3-phenylthiophen und 2-Brom-3-(4'-methylphenyl)-thiophen ist beschrieben in *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 352-359. Die Synthese von 2-Brom-3-(4'-methoxyphenyl)-thiophen und 2-Brom-3-[4'-(trifluoromethyl)phenyl]-thiophen ist beschrieben in *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 457-469.

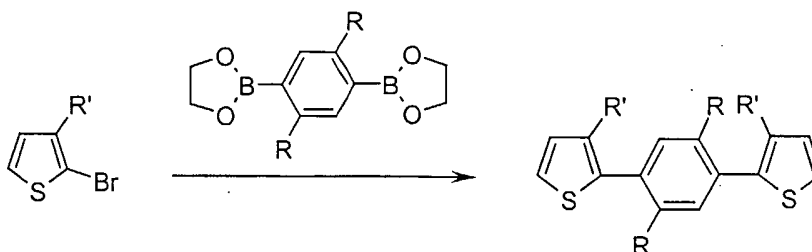
Allgemeine Vorschrift:

Zu einer Lösung von 64 mmol des 3-Arylthiophenderivats in 250 mL DMF wurden bei RT in einer Schutzgasatmosphäre und unter Lichtausschluss 11.3 g (64 mmol) N-Bromsuccinimid innerhalb 15 min. zugegeben. Die Mischung wurde 6 h gerührt, anschließend wurden 100 mL gesättigte Na₂CO₃-Lösung zugegeben, die organische Phase abgetrennt und über Na₂SO₄ getrocknet.

2-Brom-3-[3',5'-bis(trifluormethyl)phenyl]-thiophen

Nach dem Entfernen des Lösemittels und zweimaliger Umkristallisation aus Hexan erhielt man weiße Nadeln, die nach HPLC eine Reinheit von 98.7 % aufwiesen. Die Ausbeute betrug 14 g (87 %).

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): [ppm]= 7.08 (d, ²J = 5.6 Hz, 1H), 7.39 (d, ²J = 5.6 Hz, 1H) 7.87 (s, 1H), 8.01 (s, 2H).

Beispiel 5: Synthese von 3'-Aryl-substituiertem 1,4-Bis(2'-thienyl)benzol

- a) R' = Phenyl, R = H
- b) R' = 4-Methylphenyl, R = H
- c) R' = 4-(Trifluormethyl)phenyl, R = H
- d) R' = 4-Methoxyphenyl, R = H
- e) R' = 3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl, R = H

Allgemeine Vorschrift:

Zu einer mit Stickstoff gesättigten Mischung aus 21.1 g (67 mmol) Benzol-1,4-bis(boronsäureglycolester), 133 mmol des 2-Brom-3-arylthiophenderivats, 33.6 g

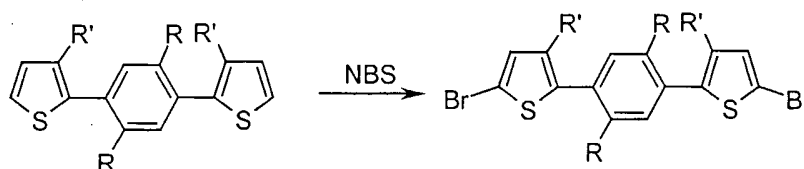
(318 mmol) Na_2CO_3 , 300 mL Dioxan und 150 mL Wasser wurden 1.34 g (1.16 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ gegeben und die Suspension 7 h auf 80 °C erhitzt. Danach wurden 0.08 g NaCN zugegeben und die wässrige Phase abgetrennt. Die organische Phase wurde zweimal mit H_2O gewaschen und anschließend über Na_2SO_4 getrocknet.

1,4-Bis(3'-Phenyl-2'-thienyl)benzol

Nach Entfernen des Lösemittels und zweimaliger Umkristallisation aus Hexan erhielt man gelbe Nadeln, die nach HPLC eine Reinheit von 97.9 % aufwiesen. Die Ausbeute betrug 22 g (85 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): [ppm]= 7.13 (d, $^2J = 5.3$ Hz, 2H), 7.19 (s, 4H), 7.23 (t, $^2J = 2.6$ Hz, 2H), 7.28 (m, 8H), 7.31 (d, $^2J = 5.3$ Hz, 2H).

Beispiel 6: Synthese von 3'-Aryl-substituiertem 1,4-Bis(5'-brom-2'-thienyl)benzol



- a) $\text{R}' = \text{Phenyl}$, $\text{R} = \text{H}$
- b) $\text{R}' = 4\text{-Methylphenyl}$, $\text{R} = \text{H}$
- c) $\text{R}' = 4\text{-(Trifluormethyl)phenyl}$, $\text{R} = \text{H}$
- d) $\text{R}' = 4\text{-Methoxyphenyl}$, $\text{R} = \text{H}$
- e) $\text{R}' = 3,5\text{-Bis(trifluormethyl)phenyl}$, $\text{R} = \text{H}$

Die Bromierung der Verbindungen aus Beispiel 5 wurde analog der Bromierungsvorschrift aus Beispiel 2 durchgeführt.

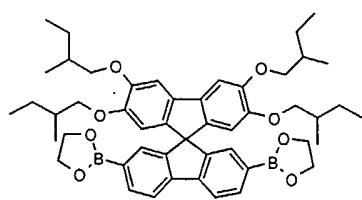
1,4-Bis(5'-brom-3'-phenyl-2'-thienyl)benzol (Monomer T5)

Nach zweimaliger Umkristallisation aus Methanol erhielt man gelbe Kristalle, die nach HPLC eine Reinheit von 99.9 % aufwiesen. Die Ausbeute betrug 10 g (92 %).

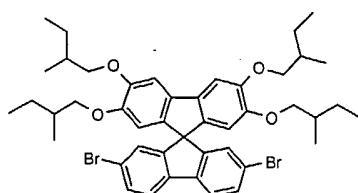
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): [ppm]= 7.15 (s, 2H), 7.20 (s, 4H), 7.23 (t, $^2J = 2.6$ Hz, 2H), 7.28 (m, 8H).

Beispiel 6: Synthese weiterer Comonomere

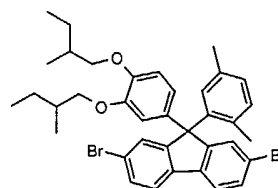
Die Strukturen der Monomere gemäß Formel (1) und weiterer Comonomere für erfindungsgemäße Polymere und Vergleichspolymere sind im Folgenden abgebildet. Die Synthese dieser Verbindungen ist in WO 03/020790 beschrieben.



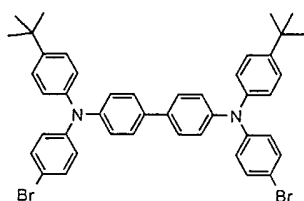
M1



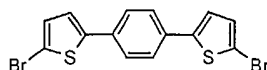
M2



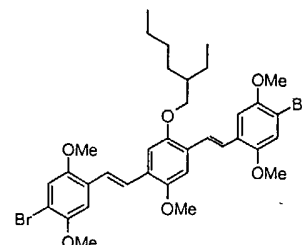
M3



M4



M5



M6

Beispiel 7: Polymersynthese

Die Polymere wurden durch SUZUKI-Kupplung gemäß WO 03/048225 synthetisiert. Die Zusammensetzung der synthetisierten Polymere **P1** bis **P4** (Beispiele **8** bis **11**) ist in Tabelle 1 zusammengefasst. Ebenso wurden Vergleichspolymere (Beispiele **12** bis **14**; im Folgenden mit **V** bezeichnet) synthetisiert, die statt Einheiten gemäß Formel (2) Monomer **M5** bzw. Monomer **M6** als grün emittierende Einheiten gemäß dem Stand der Technik enthalten.

Beispiel 15: Herstellung der PLEDs

Alle Polymere wurden für einen Einsatz in PLEDs untersucht. Diese PLEDs waren jeweils Zweischichtsysteme, d. h. Substrat//ITO//PEDOT//Polymer//Kathode. PEDOT ist ein Polythiophen-Derivat (Baytron P von H. C. Starck, Goslar). Als Kathode wurde in allen Fällen Ba/Ag (von Aldrich) verwendet. Wie PLEDs dargestellt werden können, ist in WO 04/037887 und der darin zitierten Literatur ausführlich beschrieben.

Die wichtigsten Device-Eigenschaften der erfindungsgemäßen Polymere (Farbe, Effizienz, Betriebsspannung, Lebensdauer) sind in Tabelle 1 aufgeführt und sind den Vergleichspolymeren gegenübergestellt, die keine Einheiten gemäß Formel (2) enthalten.

	Anteil der Monomere in der Polymerisation in %								GPC*		Elektrolumineszenz				
Erfindungsgemäße Polymere mit Einheiten gemäß Formel (1) und (2)															
Bsp.	Poly- mer Nr.	Monomer gemäß Formel (2)	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M _w (· 1000 g/mol)	M _N (· 1000 g/mol)	λ _{max} [nm]	Max. Eff. [cd/A]	U bei 100 cd/m ² [V]	CIE x/y	Lebens- dauer bei 100 cd/m ² [h]
8	P1	30 T3	50	-	10	10	-	-	593	89	512/ 541	9.9	2.7	0.34/0.59	> 6000
9	P2	30 T2	50	-	10	10	-	-	130	48	540	9.9	2.7	0.35/0.58	> 6000
10	P3	30 T1	50	-	10	10	-	-	378	120	539	9.7	2.6	0.35/0.57	> 6000
11	P4	30 T5	50	-	10	10	-	-	152	57	493/ 523	10.1	2.6	0.25/0.52	> 7000
Vergleichspolymere, die keine Einheiten gemäß Formel (2) enthalten															
12	V1	-	50	-	20	10	-	20	497	140	505/ 535	9.8	3.3	0.29/0.57	> 5000
13	V2	-	50	-	20	10	20	-	577	96	492/ 524	9.7	3.2	0.25/0.53	4500
14	V3	-	50	-	10	10	30	-	253	54	493/ 525	8.4	2.7	0.27/0.56	4700

Tabelle 1: Eigenschaften von erfindungsgemäßen Polymeren und deren Vergleich mit Polymeren gemäß Stand der Technik; alle Polymere wurden über eine Suzuki-Polymerisation hergestellt.

* GPC Messungen: THF; 1 mL/min, Pligel 10µm Mixed-B 2 x 300 x 7.5 mm², 35 °C, RI Detektion wurde gegen Polystyrol geeicht.

Beispiel 16: Vergleich der Viskosität der Polymerlösungen

Die Viskosität einiger Polymerlösungen mit substituierten und unsubstituierten Dithienylarylen-Einheiten wurde untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

Polymer	M _w (· 1000 g/mol)	Konz. [g/L]	η [mPa·s] 10 °C	η [mPa·s] 20 °C	η [mPa·s] 30 °C
P1	593	10	5.16	4.46	3.92
P3	378	10	41.20	18.21	9.86
V3	253	8	3753	422	63

Tabelle 2: Viskositäten von Polymerlösungen in o-Xylol mit erfindungsgemäßen Polymeren und Vergleichspolymeren bei unterschiedlichen Temperaturen

Es ist offensichtlich, dass die erfindungsgemäßen Polymere eine vielfach geringere Viskosität haben als Polymere gemäß dem Stand der Technik, die unsubstituierte Dithienylarylen-Einheiten enthalten. Dies wird umso deutlicher, als die hier untersuchten Polymere **P1** und **P3** ein (teilweise deutlich) höheres Molekulargewicht haben als das Vergleichspolymer **V3** und die Viskosität mit dem Molekulargewicht zunimmt. Außerdem war die Konzentration des Vergleichspolymers geringer als die der erfindungsgemäßen Polymere, und die Viskosität einer Polymerlösung steigt mit steigender Konzentration. Wenn man zusätzlich diese Aspekte mit einbezieht, lässt sich daraus schließen, dass der Effekt noch ausgeprägter ist, wenn Polymere gleichen Molekulargewichts in Lösungen gleicher Konzentration verglichen werden. Die Viskosität des Vergleichspolymers ist eindeutig zu hoch; dadurch eignet sich dieses Polymer nicht für eine problemlose Herstellung von PLEDs, insbesondere durch Tintenstrahldruck, wofür eine geeignete Lösungsviskosität von ca. 4 bis 25 mPa·s angegeben wird.

Beispiel 17: Vergleich der Luftstabilität der Polymere

Mit Polymer **P1** und Vergleichspolymer **V1** wurden PLEDs hergestellt, einerseits in einer Stickstoff-Atmosphäre, andererseits an der Luft, und die Elektrolumineszenz der so erhaltenen Devices wurde untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Polymer	Herstellung	Max. Eff. [cd/A]
P1	N ₂	9.9
P1	Luft	9.6
V1	N ₂	9.8
V1	Luft	0.77

Tabelle 3: Vergleich der Effizienz von PLEDs, die unter Stickstoff oder an der Luft hergestellt wurden.

Wie leicht aus diesen Daten ersichtlich ist, lässt sich das erfindungsgemäße Polymer problemlos an der Luft ohne erhebliche Verschlechterung der Elektrolumineszenzeigenschaften verarbeiten, während das Vergleichspolymer **V1** gemäß dem Stand der Technik unter gleichen Herstellungsbedingungen eine um mehr als eine Größenordnung geringere maximale Effizienz zeigt. Es ist also offensichtlich, dass die erfindungsgemäßen Polymere geeignet sind, den Herstellungsprozess von PLEDs zu vereinfachen, indem keine Herstellung unter inerten Bedingungen notwendig ist.

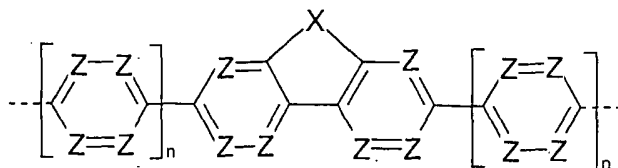
Beispiel 18: Spannung und Spannungsanstieg bei Betrieb

Mit Polymer **P1** und Vergleichspolymer **V1** wurden PLEDs hergestellt, und die Betriebsspannung wurde bei Betrieb der Vorrichtungen mit einer konstanten Stromdichte von 10 mA/cm^2 verfolgt. Die Änderung der Betriebsspannung mit der Zeit ist in Figur 1 dargestellt.

Wie leicht aus der Figur ersichtlich, ist die Spannung, die für eine Stromdichte von 10 mA/cm^2 benötigt wird, für das erfindungsgemäße Polymer **P1** deutlich geringer als für das Vergleichspolymer **V1**. Weiterhin erkennt man aus der Figur, dass der Spannungsanstieg bei dem erfindungsgemäßen Polymer deutlich niedriger und sogar beinahe gleich Null ist, während er bei dem Vergleichspolymer deutlich höher ist. Dies ist ein wichtiges Ergebnis, da es zeigt, dass das erfindungsgemäße Polymer stabiler gegenüber Strom ist als das Vergleichspolymer.

Patentansprüche

1. Polymere, enthaltend mindestens 5 mol% Einheiten gemäß Formel (1),



Formel (1)

wobei die verwendeten Symbole folgende Bedeutung besitzen:

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR_2 , $\text{N}(\text{R}^1)$, $-\text{CR}_2-\text{CR}_2-$ oder $-\text{N}(\text{R}^1)-\text{CR}_2-$;

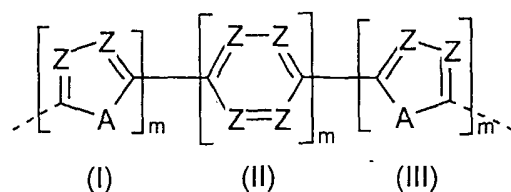
Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR oder N;

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch $\text{N}(\text{R}^1)$, -O-, -S-, -O-CO-O-, -CO-O-, C=O, $-\text{C}(\text{R}^1)=\text{C}(\text{R}^1)-$ oder $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor oder einen aromatischen Rest R^1 ersetzt sein können, ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem oder eine Aryloxygruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei denen auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können und welche auch durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste R substituiert sein können, wobei auch zwei oder mehrere der Reste R miteinander ein aromatisches oder aliphatisches, mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden können, oder Fluor, Chlor, CN, $\text{N}(\text{R}^1)_2$, $\text{Si}(\text{R}^1)_3$ oder $\text{B}(\text{R}^1)_2$;

R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylkette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch O, S, -CO-O-, -O-CO-O-, C=O, $-\text{CH}=\text{CH}-$ oder $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Aryl-, Heteroaryl- oder Aryloxygruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können, welche auch durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste R^1 substituiert sein können, wobei auch ein oder mehrere Reste R^1 oder R^1 mit weiteren Resten R miteinander ein aromatisches oder aliphatisches, mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden kann;

n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1;

dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer weiterhin mindestens 0.01 mol% Einheiten gemäß Formel (2) enthält,



Formel (2)

wobei für die Symbole und Indizes Folgendes gilt:

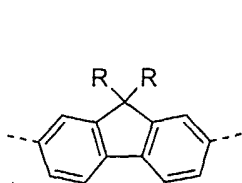
- A ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden S, O oder N(R¹);
 Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR oder N, mit der Maßgabe, dass die zentrale Einheit (II) kein Chinoxalin, kein Benzothiadiazol und kein unsubstituiertes Anthracen beschreibt und mit der weiteren Maßgabe, dass mindestens ein Rest R ungleich Wasserstoff ist;
 m ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 1, 2 oder 3;
 die weiteren Symbole sind wie unter Formel (1) beschrieben;
 die gestrichelte Bindung bedeutet dabei in Formel (1) und Formel (2) ebenso wie in allen weiteren Formeln die Verknüpfung im Polymer.

2. Polymere gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie konjugiert sind.
3. Polymer gemäß Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es noch weitere Strukturelemente enthält.
4. Polymer gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die weiteren Strukturelemente die Lochinjektions- und/oder -transporteigenschaften des Polymers erhöhen.
5. Polymer gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass diese Strukturelemente ausgewählt sind aus den Klassen der Triarylamin-derivate, Benzidinderivate, Tetraarylen-*para*-phenylendiaminderivate, Phenothiazinderivate, Phenoxazinderivate, Dihydrophenazinderivate, Thianthren-derivate, Dibenzo-*p*-dioxinderivate, Phenoxathiinderivate, Carbazolderivate, Azulenderivate, Thiophenderivate, Pyrrolderivate oder Furanderivate.
6. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die weiteren Strukturelemente die Elektroneninjektions- und/oder -transporteigenschaften des Polymers erhöhen.
7. Polymere gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass diese Strukturelemente ausgewählt sind aus den Klassen der Pyridinderivate, Pyrimidinderivate, Pyridazinderivate, Pyrazinderivate, Triazinderivate, Anthracenderivate,

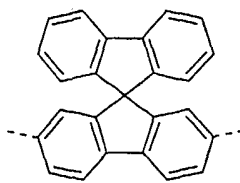
SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

Oxadiazolderivate, Benzothiadiazolderivate, Chinolinderivate, Chinoxalinderivate, Phenazinderivate oder Triarylborane.

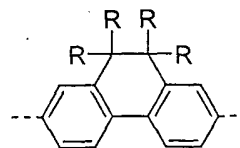
8. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die weiteren Strukturelemente Kombinationen von Einzeleinheiten gemäß Anspruch 4 und/oder 5 und Einzelelementen gemäß Anspruch 6 und/oder 7 aufweisen.
9. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die weiteren Strukturelemente die Morphologie oder gegebenenfalls auch die Emissionsfarbe der Polymere beeinflussen.
10. Polymere gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass diese Strukturelemente ausgewählt sind aus den Klassen der 1,4-Phenyl-, 1,4-Naphthyl-, 1,4- oder 9,10-Anthryl-, 1,6- oder 2,7- oder 4,9-Pyrenyl-, 3,9- oder 3,10-Perylenyl-, 2,7- oder 3,6-Phenanthryl-, 4,4'-Biphenyl-, 4,4''-Terphenyl-, 4,4'-Bi-1,1'-naphthyl-, 5,7-Dihydrodibenzooxepinyl-, 4,4'-Stilbenyl- oder 4,4''-Bisstyrylarylenderivate.
11. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein weiteres Strukturelement anwesend ist, das Ladungstransporteigenschaften aufweist.
12. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass für Struktureinheiten gemäß Formel (1) $Z = CR$, insbesondere $Z = CH$ gilt.
13. Polymere gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Struktureinheiten gemäß Formel (1) ausgewählt sind aus den Gruppen der Fluorene gemäß Formel (3), der durch einen C_1 bis C_{40} organischen Rest substituierten oder unsubstituierten 9,9'-Spirobifluorene gemäß Formel (4), der Dihydrophenanthrene gemäß Formel (5), der trans-Indenofluorene gemäß Formel (6) oder der cis-Indenofluorene gemäß Formel (7), wobei die verwendeten Symbole dieselbe Bedeutung haben, wie unter Anspruch 1 definiert:



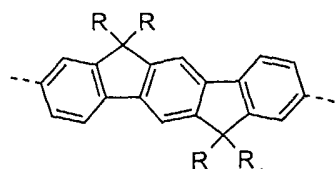
Formel (3):
Fluoren



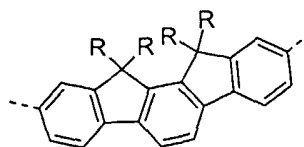
Formel (4):
Spiro-9,9'-bifluoren



Formel (5):
9,10-Dihydrophenanthren



Formel (6):
trans-Indenofluoren



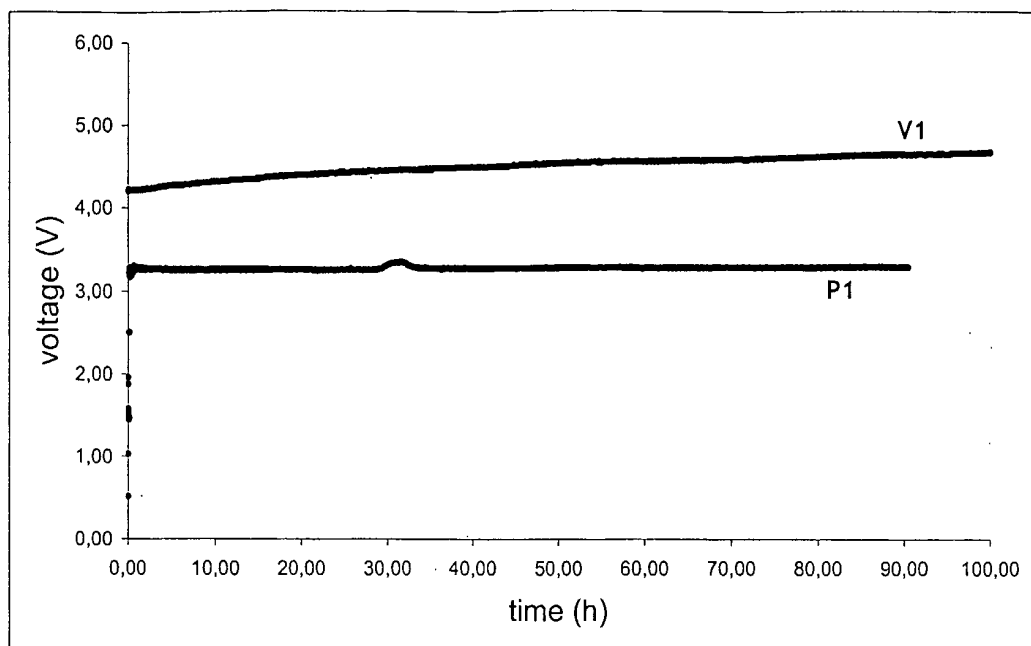
Formel (7):
cis-Indenofluoren

14. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass für Einheiten gemäß Formel (2) gilt:
- Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR, wobei die in Anspruch 1 genannten Einschränkungen weiterhin gelten;
- A ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden O oder S;
- m ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 1 oder 2;
- die weiteren Symbole sind wie unter Anspruch 1 definiert.
15. Polymere gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass für Einheiten gemäß Formel (2) gilt:
- Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR, wobei die in Anspruch 1 genannten Einschränkungen weiterhin gelten und mindestens zwei Reste R ungleich Wasserstoff sind;
- A ist bei jedem Auftreten gleich S;
- R ist wie unter Anspruch 1 definiert;
- R¹ ist wie unter Anspruch 1 definiert;
- m ist bei jedem Auftreten gleich 1.
16. Polymer gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Struktureinheiten gemäß Formel (1) mindestens 10 mol% und der Anteil an Struktureinheiten gemäß Formel (2) mindestens 5 mol% beträgt.
17. Mischung (Blend) mindestens eines Polymers gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16 mit weiteren polymeren, oligomeren, dendritischen oder niedermolekularen Substanzen.
18. Lösungen und Formulierungen aus einem oder mehreren Polymeren oder Blends gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17 in einem oder mehreren Lösungsmitteln.
19. Verwendung eines Polymers oder Blends gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17 in einer PLED.

20. PLED mit einer oder mehreren aktiven Schichten, wobei mindestens eine dieser Schichten ein oder mehrere Polymere oder Blends gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17 enthält.
21. Verwendung von Polymeren oder Blends gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17 in organischen Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), in organischen Dünnschichttransistoren (OTFTs), in organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), in organischen Solarzellen (O-SCs) oder organischen Laserdioden (O-Laser).
22. Organische Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), organische Dünnschichttransistoren (OTFTs), organische integrierte Schaltungen (O-ICs), organische Solarzellen (O-SCs) oder organische Laserdioden (O-Laser) enthaltend ein oder mehrere Polymere oder Blends gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17.

Zusammenfassung**Konjugierte Polymere, deren Darstellung und Verwendung**

Die vorliegende Erfindung betrifft konjugierte Polymere, die sowohl Struktureinheiten gemäß Formel (1) wie auch gemäß Formel (2) enthalten. Die erfindungsgemäßen Materialien sind besser löslich, zeigen eine verbesserte Luftstabilität und einen geringeren Spannungsanstieg bei längerem Betrieb bei Verwendung in einer polymeren organischen Leuchtdiode (PLED) als Polymere gemäß dem Stand der Technik.



Figur 1: Spannung in Abhängigkeit der Zeit bei konstanter Stromdichte

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/010505

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G61/00 H01L51/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08G H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 03/020790 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS ; PARHAM AMIR (DE); BECKER HEINRICH (DE)) 13 March 2003 (2003-03-13) cited in the application claims 1,4,6-22	1-22
X	WO 02/077060 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS ; PARHAM AMIR (DE); BECKER HEINRICH (DE)) 3 October 2002 (2002-10-03) cited in the application claims 1,21-24,28-31	1-22

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 January 2005

Date of mailing of the international search report

17/01/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schütte, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/010505

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 03020790	A	13-03-2003	DE	10143353 A1	20-03-2003
			WO	03020790 A2	13-03-2003
			EP	1427768 A2	16-06-2004
WO 02077060	A	03-10-2002	DE	50200971 D1	14-10-2004
			WO	02077060 A1	03-10-2002
			EP	1381639 A1	21-01-2004
			US	2004135131 A1	15-07-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/010505

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G61/00 H01L51/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G H01L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 03/020790 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS ; PARHAM AMIR (DE); BECKER HEINRICH (DE)) 13. März 2003 (2003-03-13) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,4,6-22	1-22
X	WO 02/077060 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS ; PARHAM AMIR (DE); BECKER HEINRICH (DE)) 3. Oktober 2002 (2002-10-03) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,21-24,28-31	1-22

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. Januar 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

17/01/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schütte, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/010505

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 03020790 A	13-03-2003	DE 10143353 A1	20-03-2003
		WO 03020790 A2	13-03-2003
		EP 1427768 A2	16-06-2004
WO 02077060 A	03-10-2002	DE 50200971 D1	14-10-2004
		WO 02077060 A1	03-10-2002
		EP 1381639 A1	21-01-2004
		US 2004135131 A1	15-07-2004