

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-534872

(P2004-534872A)

(43) 公表日 平成16年11月18日(2004.11.18)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08G 61/00	C08G 61/00	3K007
C09K 11/06	C09K 11/06 610	4J032
H01L 29/786	C09K 11/06 635	5F110
H01L 51/00	C09K 11/06 660	
H05B 33/14	C09K 11/06 680	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 99 頁) 最終頁に続く		

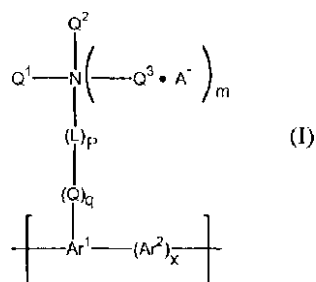
(21) 出願番号	特願2002-592380 (P2002-592380)	(71) 出願人	593195026
(86) (22) 出願日	平成14年5月22日 (2002.5.22)		エスアールアイ インターナショナル
(85) 翻訳文提出日	平成15年11月25日 (2003.11.25)		SRI INTERNATIONAL
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/016180		アメリカ合衆国 カリフォルニア 940
(87) 国際公開番号	W02002/094910		25, メンロ パーク , ラベンズウッド
(87) 国際公開日	平成14年11月28日 (2002.11.28)		アヴェニュー 333
(31) 優先権主張番号	09/864, 704	(74) 代理人	100078282
(32) 優先日	平成13年5月23日 (2001.5.23)		弁理士 山本 秀策
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100062409
			弁理士 安村 高明
		(74) 代理人	100113413
			弁理士 森下 夏樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エレクトロルミネセンスポリマーおよび発光デバイスにおけるその使用

(57) 【要約】

良好な可溶性および半導性を有し、高い光ルミネセンス効率およびエレクトロルミネセンス効率を表す共役ポリマーを提供する。本発明のポリマーを含むエレクトロルミネセンスデバイスおよび他のデバイスもまた提供される。本発明は、概して共役ポリマーの分野に関し、より詳細には、エレクトロルミネセンスデバイスなどにおける半導体材料として有用な新規な種類の共役エレクトロルミネセンスポリマーに関する。本発明は、種々の適用（半導体薄層デバイス（例えば、LED、トランジスタ、光検出器、および太陽電池）ならびに電気化学的デバイス（例えば、蓄電池、発光電気化学的電池、および電気化学的センサ）の製造を包含する）において有用な、新規な共役エレクトロルミネセンスポリマーファミリーを提供する。



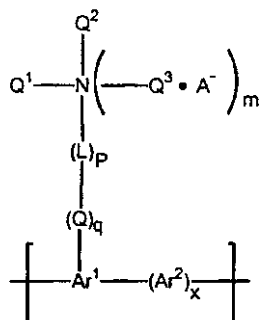
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の式 (I) :

【化 1】

(I)



10

の構造を有するモノマー単位からなる共役エレクトロルミネセンスポリマーであって、
ここで：

Ar^1 および Ar^2 は、独立して、単環式、二環式、および多環式のアリーレン、ヘテロアリーレン、置換されたアリーレンおよび置換されたヘテロアリーレンからなる群より選択され；

20

L は、アルキレン、アルケニレン、置換アルキレン、置換アルケニレン、ヘテロアルキレン、ヘテロアルケニレン、置換ヘテロアルキレン、置換ヘテロアルケニレン、アリーレン、ヘテロアリーレン、置換アリーレン、置換ヘテロアリーレン、またはこれらの組み合わせであり；

Q は、ヘテロ原子であり；

m は、0 または 1 であり；

p は、0 または 1 であり、そして q は、0 または 1 であり、ただし、 p が 0 の場合、 q は 0 であり；

x は、0 または 1 であり；

Q^1 および Q^2 は、独立して、H、アリール、ヘテロアリール、置換アリール、置換ヘテロアリール、アルキル、置換アルキル、ヘテロアルキル、および置換ヘテロアルキルからなる群より選択され；そして Q^3 は、アルキル、置換アルキル、ヘテロアルキル、および置換ヘテロアルキルからなる群より選択され、ただし、 m が 1 である場合、 Q^1 および Q^2 は、H 以外であり；そして A^- は、負に荷電した対イオンである、共役エレクトロルミネセンスポリマー。

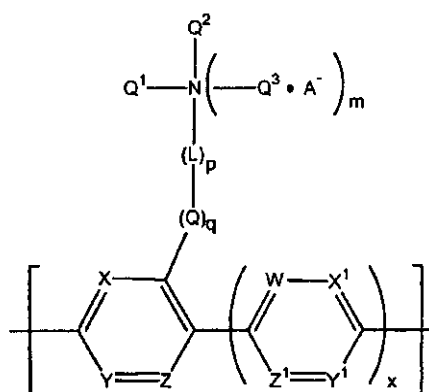
30

【請求項 2】

請求項 1 に記載のポリマーであって、ここで、前記モノマー単位は、以下の式 (II) :

【化 2】

(II)



10

の構造を有し、

ここで、W、X、Y、Z、 X^1 、 Y^1 、および Z^1 は、独立して、N、CH、および CR^1 からなる群より選択され、ここで、 R^1 は、 $-(Q)_q - (L)_p - N(Q^1 Q^2) - (Q)_p - (L)_p - N(Q^1 Q^2 Q^3)^+ A^-$ 、 $-NO_2$ 、スルホ($-SO_3H$)、カルボキシル($-COOH$)、ホスホノ($-O(PO)(OH)_2$)、スルホナト($-SO_2 - O^-$)、カルボキシラト($-COO^-$)、ホスホナト($-P(O)(O^-)_2$)、 $-CN$ 、ハロ、 $C_1 - C_{20}$ ヒドロカルビル、置換 $C_1 - C_{20}$ ヒドロカルビル、ヘテロ原子含有 $C_1 - C_{20}$ ヒドロカルビル、または置換ヘテロ原子含有 $C_1 - C_{20}$ ヒドロカルビルであり、そして、さらに、ここで、Zおよび Z^1 は、連結されて環状基を形成し得る、ポリマー。

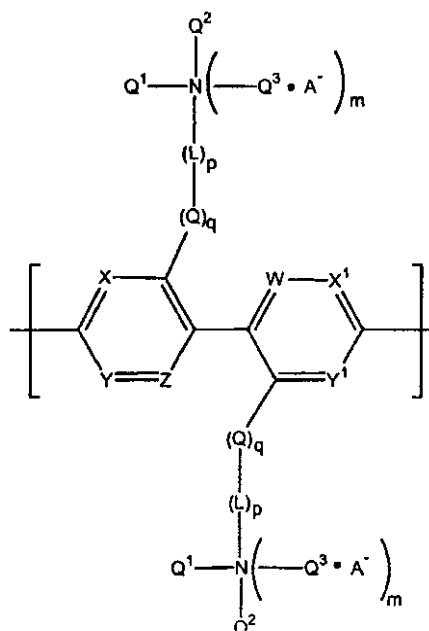
20

【請求項 3】

前記モノマー単位が、以下の構造(III)：

【化 3】

(III)



30

40

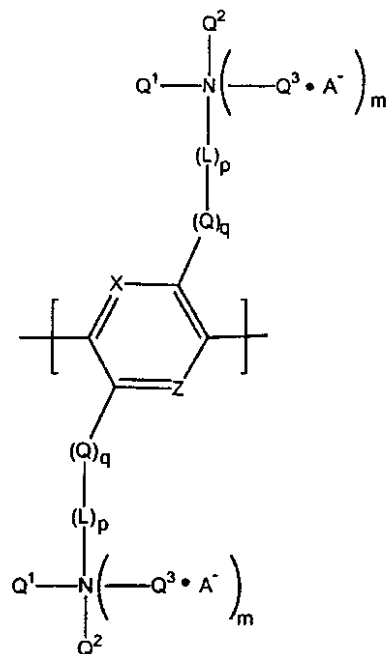
を有する、請求項 2 に記載のポリマー。

【請求項 4】

前記モノマー単位が、以下の構造(IV)：

【化 4】

(IV)



10

20

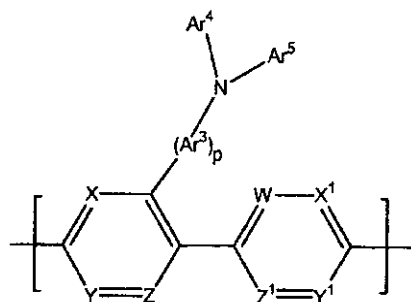
を有する、請求項 2 に記載のポリマー。

【請求項 5】

請求項 1 に記載のポリマーであって、ここで、前記モノマー単位は、以下の構造 (V) :

【化 5】

(V)



30

を有し、

ここで、p は、0 または 1 であり、 Ar^3 は、1 ~ 3 個の芳香族環を含む、アリーレン、ヘテロアリーレン、置換アリーレン、または置換ヘテロアリーレンであり、 Ar^4 および Ar^5 は、独立して、1 個または 2 個の芳香族環を含む、アリール、ヘテロアリール、置換アリール、および置換ヘテロアリールからなる群より選択され、そして W、X、Y、Z、 X^1 、 Y^1 、および Z^1 は、独立して、N、CH、および CR^1 からなる群より選択され、ここで、 R^1 は、 $-(AR^3)_p - Ar^4 - Ar^5$; $C_1 - C_{12}$ アルキル ; $C_1 - C_{12}$ アルキル ; $C_1 - C_{12}$ アルコキシ ; フルオロ ; シアノ ; ニトロ ; スルホ ; カルボキシル ; ホスホノ ; スルホナト ; カルボキシラト ; およびホスホナトからなる群より選択されるか ; または - Z および Z^1 は連結されて、環状基を形成し得る、ポリマー。

40

【請求項 6】

請求項 5 に記載のポリマーであって、ここで、 Ar^3 、 Ar^4 、 Ar^5 は、1 個以上の置換基で置換され、該置換基が、 $C_1 - C_{12}$ アルキル、 $C_1 - C_{12}$ アルキル、 $C_1 - C_{12}$ アルコキシ、フルオロ、シアノ、ニトロ、スルホナト、カルボキシラト、およびホスホナト、およびアルカリ金属スルホナトからなる群より独立して選択される、ポリマー。

【請求項 7】

50

Ar^3 はフェニレンである、請求項 5 に記載のポリマー。

【請求項 8】

W、X、Y、Z、 X^1 および Y^1 が、各々 CH である、請求項 5 のポリマー。

【請求項 9】

Z および Z^1 が、CH または CR^1 である、請求項 5 に記載のポリマー。

【請求項 10】

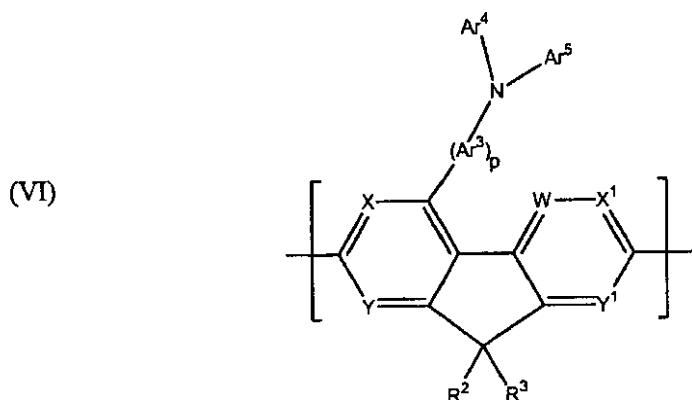
W、X、Y、Z、 Y^1 および Z^1 の少なくとも 1 個が、N である、請求項 5 に記載のポリマー。

【請求項 11】

請求項 5 に記載のポリマーであって、以下の式 (VI) :

10

【化 6】



20

を有し、

ここで、 R^2 および R^3 は、独立して、水素；直鎖または分枝鎖の $C_4 - C_{12}$ ；1 または 2 個のシアノ基を含む、シアノ置換 $C_4 - C_{12}$ アルキル；2 ~ 5 個のエーテル酸素原子を含むポリエーテル置換基からなる群から選択され、任意の 2 つの酸素原子は、 $C_1 - C_3$ アルキレン連結により分離される、ポリマー。

【請求項 12】

R^2 および R^3 が同じである、請求項 11 に記載のポリマー。

30

【請求項 13】

請求項 11 に記載のポリマーであって、ここで、 R^2 および R^3 は、水素、4 ~ 12 個の炭素原子を含む直鎖もしくは分枝鎖のアルキル置換基、4 ~ 10 個の炭素原子の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基に 1 または 2 個のシアノ基を含むシアノ置換アルキル、および互いに 1、2、または 3 個の炭素アルキレンブリッジで隔てられた、2 ~ 5 個のエーテル酸素原子を含むポリエーテル置換基からなる群より選択される、ポリマー。

【請求項 14】

R^1 が、アルコキシである、請求項 5 に記載のポリマー。

【請求項 15】

R^1 が、ポリエーテル置換基である、請求項 5 に記載のポリマー。

40

【請求項 16】

Ar^4 および Ar^5 が、独立して、非置換フェニル、ならびに $C_1 - C_{12}$ アルキル基、フッ素化 $C_1 - C_{12}$ アルキル基、 $C_1 - C_{12}$ アルコキシ基、フルオロ基、シアノ基、ニトロ基、スルホネート基、カルボキシレート基、およびホスホネート基からなる群より選択される少なくとも 1 つの置換基で置換されたフェニルからなる群より選択される、請求項 5 に記載のポリマー。

【請求項 17】

ホモポリマーの形態である、請求項 1 に記載のポリマー。

【請求項 18】

少なくとも 1 つのさらなる型のモノマー単位を含むコポリマーの形態である、請求項 1 に

50

記載のポリマー。

【請求項 19】

前記コポリマーが、非共役連結により隔てられた、2 個以上の共役セグメントからなる、請求項 18 に記載のポリマー。

【請求項 20】

前記少なくとも 1 つのさらなる型のモノマー単位が、ビニレン、アリーレン、ヘテロ原子含有アリーレン、置換アリーレン、置換ヘテロ原子含有アリーレン、およびこれらの組み合わせからなる群より選択される、請求項 18 に記載のポリマー。

【請求項 21】

前記少なくとも 1 つのさらなる型のモノマー単位が、単環式、二環式、または多環式である、請求項 18 に記載のポリマー。 10

【請求項 22】

請求項 20 に記載のポリマーであって、ここで、前記少なくとも 1 つのさらなる型のモノマー単位が、必要に応じて、4 ~ 12 個の炭素原子を含む直鎖もしくは分枝鎖のアルキル置換基、4 ~ 10 個の炭素原子の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基に 1 または 2 個のシアノ基を含むシアノ置換アルキル置換基、あるいは 1、2、または 3 個の炭素アルキレンブリッジによって互いに隔てられた 2 ~ 5 個のエーテル酸素原子を含むポリエーテル置換基で 9, 9 - 二置換された、フルオレニル部分である、ポリマー。

【請求項 23】

前記少なくとも 1 つのさらなる型のモノマー単位が、ビニレンモノマー単位またはフェニレンビニレンモノマー単位である、請求項 20 に記載のポリマー。 20

【請求項 24】

請求項 20 に記載のポリマーであって、前記少なくとも 1 つのさらなる型のモノマー単位が、構造 - $[M^3 - (CH=CH-)_w M^4]$ - を有し、ここで、w は 0 または 1 であり、そして M^3 および M^4 が、独立して、シクロペンタジエン、S、O および N から選択される 1、2、または 3 個のヘテロ原子を含む 5 員環の複素環；S、O および N から選択される 1、2、3、または 4 個のヘテロ原子を含む 6 員環の複素環からなる群より選択され、ここで M^3 もしくは M^4 のいずれか、または両方が、必要に応じて、 $C_{11} - C_{12}$ アルキル、 $C_{11} - C_{12}$ アルコキシ、および - $(Ar^3)_p N(Ar^4 Ar^5)$ 部分から選択される 1 または 2 個の置換基で置換される、ポリマー。 30

【請求項 25】

請求項 1 に記載のポリマーまたはコポリマーを含む半導性組成物。

【請求項 26】

少なくとも 1 つの混合物をさらに含む、請求項 25 に記載の半導性組成物。

【請求項 27】

前記混合物は、電荷および/またはエネルギー遷移が、該混合物と、電圧が前記組成物を横切って印加されるポリマーとの間で生じるように選択される、請求項 26 に記載の組成物。

【請求項 28】

前記混合物が、第 2 のポリマーである、請求項 27 に記載の組成物。 40

【請求項 29】

前記混合物が、 C_{60} 、より高次のフラレン、およびそれらの混合物からなる群より選択される、フラレンである、請求項 27 に記載の組成物。

【請求項 30】

前記フラレンが、ナノチューブである、請求項 29 に記載の組成物。

【請求項 31】

少なくとも 1 つの色変更因子、安定性向上剤、架橋剤、およびイオン化可能な種をさらに含む、請求項 25 に記載の組成物。

【請求項 32】

少なくとも 1 つのルミネセンスドーパントをさらに含む、請求項 25 に記載の組成物。 50

【請求項 33】

前記ルミネセンスドーパントが、リン光色素または蛍光色素である、請求項 32 に記載の組成物。

【請求項 34】

前記ルミネセンスドーパントが、シアニン色素、メロシアニン色素、シアニン錯体色素、メロシアニン錯体色素、オキソノール色素、ヘミオキソノール色素、スチリル色素、メロスチリル色素、ストレプトシアニン色素、およびクマリン色素からなる群より選択される、請求項 33 に記載の組成物。

【請求項 35】

前記ルミネセンスドーパントが、4 - ジシアノ - メチレン - 4 H - ピランおよび 4 - ジシアノメチレン - 4 H - チオピランからなる群より選択される、請求項 33 に記載の組成物。 10

【請求項 36】

前記ルミネセンスドーパントが、二座配位子または四座配位子および遷移金属またはランタニドを含む金属錯体からなる群より選択される、請求項 33 に記載の組成物。

【請求項 37】

前記金属が、イリジウム、オスミウム、プラチナ、タングステン、ユーロピウムおよび金からなる群から選択される、請求項 36 に記載の組成物。

【請求項 38】

前記二座配位子が、2 - フェニルピリジン、2 , 2' - ビピリジン、4 - フェニルピリミジン、2 - チエニルピリジン、ベンゾキノリン、アセチルアセトネート、および 2 - フェニルベンゾチアゾールからなる群より選択される、請求項 37 に記載の組成物。 20

【請求項 39】

前記四座配位子リガンドが、ポルフィリンである、請求項 37 に記載の組成物。

【請求項 40】

前記ポルフィリンが、テトラベンゾポルフィリン (TBP)、テトラナフタロポルフィリン (TNP)、テトラフェニルテトラベンゾポルフィリン (TPBP) およびオクタエチルポルフィンからなる群より選択される、請求項 39 に記載の組成物。

【請求項 41】

前記ポルフィリンが、プラチナ 2 , 3 , 7 , 8 , 12 , 13 , 17 , 18 - オクタエチル - 21H , 23H - ポルフィリンである、請求項 40 に記載の組成物。 30

【請求項 42】

金属錯体が、二価金属マレオニトリルジチオレート錯体である、請求項 36 に記載の組成物。

【請求項 43】

前記金属錯体が、トリス (アセチルアセトナト) (モノフェナントロリン) ユーロピウムである、請求項 36 に記載の組成物。

【請求項 44】

請求項 32 に記載の組成物であって、前記ルミネセンスドーパントが、デカサイクレン、ジフェニルアントラセン、ジベンズアントラセン、ペンタセン、ジベンズペンタセン、ビス (フェニルエチニル) アントラセン、ナフタセン、およびビス (フェニルエチニル) ナフタセンのような置換ナフタセン、ペンタフェニルシクロペンタジエン、テトラフェニルシクロペンタジエン、ルブレン、ならびにこれらの組み合わせからなる群より選択される、組成物。 40

【請求項 45】

ドーブ共役ポリマーからなる導電性組成物であって、改良点として、共役ポリマーとして請求項 1 に記載のポリマーまたはコポリマーを用いることを包含する、組成物。

【請求項 46】

正孔注入電極と電子注入電極との間に配置された有機光放出層を有するエレクトロルミネセンスデバイスであって、改良点として、請求項 1 に記載のポリマーまたはコポリマーか 50

らなる有機光放出層を用いることを包含する、デバイス。

【請求項 47】

電界効果トランジスターであって、該トランジスターは、ゲート電極、ソース電極、ドレイン電極、および該ソース電極および該ドレイン電極と電氣的に接続しているチャンネルを供え、改良点として、請求項 1 に記載のポリマーまたはコポリマーを含むチャンネルを用いることを包含する、トランジスター。

【請求項 48】

光検出器デバイスであって、該デバイスは、第 1 の電極と第 2 の電極との間に配置された半導性層、および該電極間を流れる光電流を検出するための手段からなり、改良点として、請求項 1 に記載のポリマーまたはコポリマーからなる半導性層を用いることを包含する、デバイス。 10

【請求項 49】

電力を発生させるために有用な光起電性デバイスであって、該デバイスは、第 1 の電極、該第 1 の電極上に提供される半導性層、および該半導性層の光発生表面上に提供される第 2 の電極からなり、改良点として、請求項 1 に記載のポリマーまたはコポリマーからなる半導性層を用いることを包含する、デバイス。

【請求項 50】

発光電気化学電池であって、該発光電気化学電池は、導電性透明物質または導電性半透明基材、該基材上に配置された薄膜もしくは共役ポリマーおよびイオン化可能種、ならびに該薄膜上に配置された電極からなり、改良点として、請求項 1 に記載のポリマーまたはコポリマーを用いることを包含する、発光電気化学電池。 20

【請求項 51】

電気化学センサであって、該センサは、対電極、作用電極、および該作用電極と該対電極との間に電位を印加するか、または該作用電極と該対電極との間の電位を測定するための手段を備え、改良点として、請求項 1 に記載のポリマーまたはコポリマーを用いることを包含する、センサ。

【請求項 52】

空胴放射エレクトロルミネセンスデバイスであって、該デバイスは、正孔注入電極層；電子注入電極層；該正孔注入電極層と該電子注入電極層との間に挿入された誘電層；および少なくとも誘電層および少なくとも 1 つの電極層を通して延び、そして正孔注入電極領域、電子注入電極領域、および誘電領域を含む内部空胴面を有する、空胴を備え、ここで、請求項 1 に記載のポリマーまたはコポリマーを含むエレクトロルミネセンスコーティング材料が、該内部空胴面の正孔注入領域および電子注入領域と電氣的に接触する、デバイス。 30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、概して共役ポリマーの分野に関し、より詳細には、エレクトロルミネセンスデバイスなどにおける半導体材料として有用な新規な種類の共役エレクトロルミネセンスポリマーに関する。 40

【背景技術】

【0002】

(背景)

「共役」ポリマーは、主鎖（または「骨格」）に沿って 電子共役系を含むポリマーであり、有機半導体材料としての有用性を有することが長い間公知である。例えば、Organic Conductors、第 11 章、J. P. Fargher 編 (New York, NY: Marcel Dekker, 1994) を参照のこと。共役ポリマーとしては、例えば、シスおよびトランスのポリアセチレン、ポリジアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリピロール、ポリチオフエン、ポリピチオフエン、ポリイソチアナフテン、ポリフェニレンビニレン、ポリチエニルビニレン、ポリフェニレンスルフィド、およびポリアニ 50

リンが挙げられる。より最近、共役ポリマーはまた、エレクトロルミネセンス材料として、すなわち、電流の印加により励起された場合に光を発する材料として、有用であることが発見された (Burroughsら (1990) Nature 347: 539~541; May (1995) Phys. World 8(3): 52~57)。従って、これらのポリマーは、種々の適用における使用について提唱されている。例えば、共役ポリマーは、半導体薄層デバイス (例えば、発光ダイオード (LED)、トランジスタ、光検出器、および太陽電池) における活性材料として使用され得る。共役ポリマーはまた、電気化学的デバイス (例えば、蓄電池および発光電気化学的電池 (薄層として、および溶液状態での両方)) において、電気化学的センサとして、およびコンデンサとして (念入りにドープされた後) 使用され得る。

10

【0003】

共役ポリマーについて最も有望な適用は、エレクトロルミネセンスディスプレイにおける適用である。共役ポリマーからの赤色発光、緑色発光および青色発光が、すべて示されている。現在、赤色ポリマーLEDおよび緑色ポリマーLEDは、多数のディスプレイ適用について十分に明るく、効率的であり、そして安定であり、一方、青色ポリマーLEDは、電力効率および寿命において遅れている。青色発光ポリマーは、ほとんどの場合、ポリ (パラフェニレン) (PPP) およびポリ (フルオレン) (これは、それ自体が、一種のポリ (パラフェニレン) であるが、ただし、隣り合うどのフェニル環も1つの平面にてかみ合っている (locked)) に基づく。他の青色発光ポリマーとしては、Yangら (1996) 「Efficient Blue Polymer Light-Emitting Diodes from a Series of Soluble Poly (paraphenylene)s」, J. Appl. Phys. 79(2): 934~939により開示されるような、アルコキシ置換PPPが挙げられる。9,9-ジアルキル側鎖を備えるポリフルオレンが、現在最も性能の良い青色ポリマーであり、例えば、Peiらに対する米国特許第5,900,327号およびWooらに対する米国特許第6,169,163号に記載されている。しかし、赤色発光ポリマーおよび緑色発光ポリマーと比較して、青色発光ポリマーは、電力効率においてなお遅れており (従って、高動作電圧を必要とする) そして寿命においてなお遅れている (すなわち、スペクトルが安定せず、そして時間、熱、および動作により赤色シフトする傾向がある)。これらの問題は、ジアルキル側鎖に由来する。この側鎖は、ポリマーのガラス転移温度を低減する。フルオレン環は、凝集する傾向があり、バンド内欠損を形成し、これは、赤色への色シフトを引き起こす。

20

30

【0004】

従って、高青色ルミネセンスを有し、青色ポリマーLEDに必要な動作電圧を減少する青色発光ポリマーについての必要性が、当該分野において存在する。理想的なポリマーはまた、一般的有機溶媒 (特に、半導体処理において使用される溶媒) 中で可溶性であるが、それにも関わらず、半導電性、光ルミネセンス効率およびエレクトロルミネセンス効率、引張り強さ、ならびに熱安定性、化学安定性および光化学安定性を保持する、共役半導電ポリマーである。赤色波長範囲および緑色波長範囲において発光するように容易に改変され得るそのようなポリマーを提供することもまた、望ましい。

40

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、当該分野における上記の必要性に取り組み、そして種々の適用 (半導体薄層デバイス (例えば、LED、トランジスタ、光検出器、および太陽電池) ならびに電気化学的デバイス (例えば、蓄電池、発光電気化学的電池、および電気化学的センサ) の製造を包含する) において有用な、新規な共役エレクトロルミネセンスポリマーファミリーを提供する。

【0006】

エレクトロルミネセンスアミノ置換共役ポリマー、そのコポリマーおよびアナログの形態

50

のそのようなポリマーを提供することが、本発明の別の目的である。

【0007】

置換ポリ(パラフェニレン)の形態のそのようなポリマーを提供することが、本発明の別の目的である。

【0008】

青色発光ポリマーであるそのようなポリマーを提供することが、本発明のなお別の目的である。

【0009】

エレクトロルミネセンス材料として本発明のポリマーを含むエレクトロルミネセンスデバイスを提供することが、本発明のさらなる目的である。

10

【0010】

本発明のポリマーを用いて製造された、他の型の半導体薄層デバイスおよび電気化学的デバイスを提供することが、本発明のさらなる目的である。

【0011】

本発明のさらなる目的、利点、および新規な特徴が、以下の説明において一部が示されており、そして、以下の調査に際して当業者に明らかになるかまたは本発明の実施によって確認され得る。

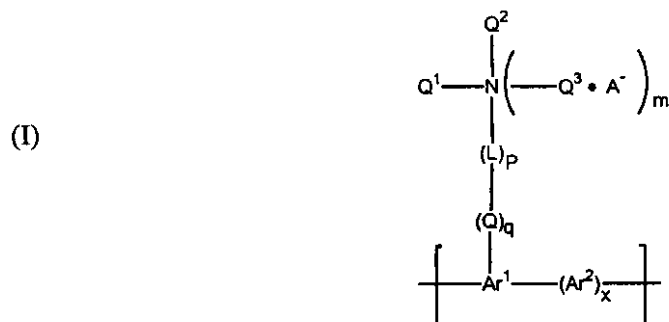
【0012】

1つの実施形態において、以下の式(I)の一般構造：

【0013】

20

【化7】



30

有するモノマー単位を含む共役エレクトロルミネセンスポリマーが提供され、ここで：

Ar^1 および Ar^2 は、単環式、二環式、および多環式のアリーレン基、ヘテロアリーレン基、置換アリーレン基および置換ヘテロアリーレン基からなる群より独立して選択され；

L は、アルキレン、アルケニレン、置換アルキレン、置換アルケニレン、ヘテロアルキレン、ヘテロアルケニレン、置換ヘテロアルキレン、置換ヘテロアルケニレン、アリーレン、ヘテロアリーレン、置換アリーレン、置換ヘテロアリーレン、またはこれらの組み合わせであり；

Q は、ヘテロ原子であり；

40

m は、0または1であり；

p は、0または1であり、そして q は、0または1であり、ただし、 p が0の場合、 q は0であり；

x は、0または1であり；

Q^1 および Q^2 は、H、アリール、ヘテロアリール、置換アリール、置換ヘテロアリール、アルキル、置換アルキル、ヘテロアルキル、および置換ヘテロアルキルからなる群より独立して選択され、そして Q^3 は、アルキル、置換アルキル、ヘテロアルキル、および置換ヘテロアルキルからなる群より選択され、ただし、 m が1である場合、 Q^1 および Q^2 は、H以外であり；そして A^- は、負に荷電した対イオンである。

【0014】

50

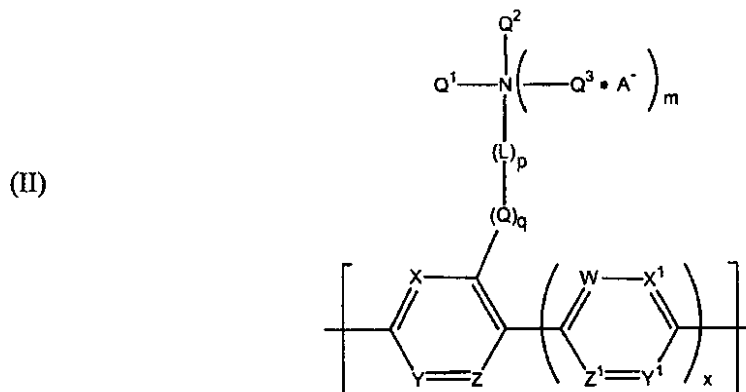
Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 m および A^- の定義を考慮すると、このポリマーは、一級アミノ基、二級アミノ基、三級アミノ基、または四級アミン塩で置換され得ることが、理解される。ジアリールアミノ置換基が、好ましく(m が0であり、そして Q^1 および Q^2 が、アリール、ヘテロアリール、置換アリール、または置換ヘテロアリールである)、ジアリールアミノ置換ポリ(パラフェニレン)ならびにそのコポリマーおよびアナログが、特に好ましい。

【0015】

好ましい実施形態において、そのエレクトロルミネセンスポリマーは、以下の式(II)：

【0016】

【化8】



の構造を有するモノマー単位から構成され、ここで、

L 、 Q 、 m 、 p 、 q 、 x 、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、および A^- は、上記で定義された通りであり；そして、

W 、 X 、 Y 、 Z 、 X^1 、 Y^1 、および Z^1 は、 N 、 CH 、および CR^1 からなる群より独立して選択され、ここで、 R^1 は、 $-(Q)_q-(L)_p-N(Q^1Q^2)$ 、 $-(Q)_q-(L)_p-N(Q^1Q^2Q^3)^+A^-$ 、 $-NO_2$ 、スルホ($-SO_3H$)、カルボキシル($-COOH$)、ホスホノ($-O(PO)(OH)_2$)、スルホナト($-SO_2-O^-$)、カルボキシラト($-COO^-$)、ホスホナト($-P(O)(O^-)_2$)、 $-CN$ 、ハロ、 $C_1 \sim C_{20}$ ヒドロカルビル、置換 $C_1 \sim C_{20}$ ヒドロカルビル、ヘテロ原子含有 $C_1 \sim C_{20}$ ヒドロカルビル、または置換ヘテロ原子含有 $C_1 \sim C_{20}$ ヒドロカルビルであり、そして、さらに、ここで、 Z および Z^1 は、連結されて環状基を形成し得る。 W 、 X 、 Y 、 Z 、 X^1 、 Y^1 、および Z^1 のいずれかがアニオン性スルホナト基、カルボキシラト基、およびホスホナト基におけるように荷電している場合、荷電した原子または基は、適切な対イオン(例えば、金属カチオン、アンモニウムイオン $-NH_4^+$ など)と結合していることが理解される。

【0017】

別の実施形態において、式(I)の構造を有する(好ましくは、式(II)の構造を有する)少なくとも1つの第1モノマー単位と、ピニレン単位または単環式、二環式、もしくは多環式のアリーレン単位、ヘテロアリーレン単位、置換アリーレン単位、もしくは置換ヘテロアリーレン単位から構成される少なくとも1つの第2モノマー単位を含む、コポリマーが提供される。このコポリマーは、交互コポリマー、ランダムコポリマー、または交互コポリマーであり得る。

【0018】

さらなる実施形態において、エレクトロルミネセンス材料として本発明のポリマーを含む、エレクトロルミネセンスデバイスが提供される。いくつかの実施形態において、エレクトロルミネセンスデバイスにおける使用のためにそのポリマー中にリン光色素または他の添加剤を組み込むことが望ましい。これらのデバイスとしては、発光ダイオード(LED)、光検出器デバイス、および発光電気化学的電池が挙げられる。特に好ましい実施形態

10

20

30

40

50

において、本発明のポリマーを用いて調製されるエレクトロルミネセンスデバイスは、空
洞放射エレクトロルミネセンスデバイスである。

【0019】

さらなる実施形態において、本発明のポリマーを用いて製造された他の型のデバイス（特
に、電力の生成のために使用される光起電性デバイス、化学的材料および／または生物学
的材料の検出ならびに／あるいはクエンチングのために使用される電気化学的センサ、な
らびにトランジスタ（例えば、電界効果トランジスタ（FET））が、提供される。

【0020】

（発明の詳細な説明）

（定義および術語）

10

他のように示されない限り、本発明は、出発材料、試薬、または反応条件は変動し得るの
で、特定の出発材料にも、試薬にも、反応条件にも限定されないことが理解されるべきで
ある。本明細書中で使用される用語は、特定の実施形態を記載するためだけのものであり
、限定することは意図されないこともまた、理解されるべきである。

【0021】

本明細書および添付の特許請求の範囲において使用される場合、単数形「a」、「an」、
および「the」は、文脈が明らかに他のように示さない限り、複数形の言及物を包含
する。従って、「モノマー単位（a monomer unit）」との言及は、単一の
モノマー単位、ならびに同じであっても異なってもよい2つ以上のモノマー単位の組
み合わせを包含し、「ポリマー（a polymer）」との言及は、ポリマーの組み合
わせ、ポリマー混合物ならびに単一ポリマーなどを包含する。

20

【0022】

本明細書中で使用される場合、句「構造を有する」とは、限定することは意図されず、そ
して用語「含む」が一般的に使用されるのと同じように使用される。用語「からなる群よ
り独立して選択される」は、言及された要素（例えば、R基など）が、同一であっても異
なってもよいことを示すために本明細書中で使用される。

【0023】

本明細書中で使用される場合、用語「アルキル」は、典型的には1～約24個の炭素原子
を含む（しかし、必ずしも含む必要はない）分枝したかまたは分枝していない飽和炭化水
素基（例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル
、t-ブチル、オクチル、デシルなど）、およびシクロアルキル基（例えば、シクロペン
チル、シクロヘキシルなど）をいう。概して、再び必ずしも含む必要はないが、本明細書
中のアルキル基は、1～約18個の炭素原子、好ましくは、1～約12個の炭素原子を含
む。用語「低級アルキル」は、1～6個の炭素原子のアルキル基を意図する。「C₁～C
₆アルキル」または「低級アルキル」として示される好ましい置換基は、1～3個の炭素
原子を含み、特に好ましくは、このような置換基は、1個または2個の炭素原子を含む（
すなわち、メチルおよびエチル）。「置換アルキル」は、1個以上の置換基で置換された
アルキルをいい、用語「ヘテロ原子含有アルキル」および「ヘテロアルキル」は、下記で
さらに詳細に記載されるように、少なくとも1個の炭素原子がヘテロ原子で置換されてい
るアルキルをいう。他で示されない場合、用語「アルキル」および「低級アルキル」は、
それぞれ線状アルキルまたは線状低級アルキル、分枝アルキルまたは分枝低級アルキル、
環状アルキルまたは環状低級アルキル、非置換アルキルまたは非置換低級アルキル、置換
アルキルまたは置換低級アルキル、および／またはヘテロ原子含有アルキルまたはヘテロ
原子低級アルキルを含む。

30

40

【0024】

本明細書中で使用される場合、用語「アルケニル」は、少なくとも1つの二重結合を含む
2～約24個の炭素原子の線状、分枝または環状の炭化水素基（例えば、エテニル、n-
プロペニル、イソプロペニル、n-ブテニル、イソブテニル、オクテニル、デセニル、テ
トラデセニル、ヘキサデセニル、エイコセニル、テトラコセニルなど）をいう。概して、
再び必ずしも含む必要はないが、本明細書中のアルケニル基は、2～約18個の炭素原子

50

、好ましくは、2～12個の炭素原子を含む。用語「低級アルケニル」は、2～6個の炭素原子のアルケニル基を意図し、特定の用語「シクロアルケニル」は、環状アルケニル基（好ましくは、5～8個の炭素原子を有する）を意図する。用語「置換アルケニル」は、1個以上の置換基で置換されたアルケニルをいい、用語「ヘテロ原子含有アルケニル」および「ヘテロアルケニル」は、少なくとも1個の炭素原子がヘテロ原子で置換されているアルケニルをいう。他で示されない場合、用語「アルケニル」および「低級アルケニル」は、それぞれ線状アルケニルおよび線状低級アルケニル、分枝アルケニルおよび分枝低級アルケニル、環状アルケニルおよび環状低級アルケニル、非置換アルケニルおよび非置換低級アルケニル、置換アルケニルおよび置換低級アルケニル、および/またはヘテロ原子含有アルケニルおよびヘテロ原子含有低級アルケニルを含む。

10

【0025】

用語「アルキレン」は、二官能性である、線状、分枝または環状のアルキル基をいい、ここで、「アルキル」は、上記で規定されるとおりである。よって、アルキレン結合は、 $-CH_2-CH_2-$ および $-CH_2-CH_2-CH_2-$ 、ならびにこれらの置換型を含み、置換型では、1個以上の水素原子が、非水素置換基で置換されている。「ヘテロアルキレン」結合は、アルキレン部分をいい、ここで、1個以上のメチレン単位が、ヘテロ原子で置換されている。

【0026】

本明細書中で使用される場合、用語「アルケニレン」は、二官能性である、分枝または非分枝の、少なくとも1つの二重結合を含む2～24個の炭素原子の炭化水素基をいう（例えば、エテニレン、*n*-プロベニレン、*n*-ブテニレン、*n*-ヘキセニレンなど）。用語「低級アルケニレン」は、2～6個の炭素原子（好ましくは、2～4個の炭素原子）のアルケニレン基をいう。

20

【0027】

本明細書中で使用される場合、用語「アルコキシ」は、単一の末端エーテル結合を介して結合したアルキル基を意図する；すなわち、「アルコキシ」基は、 $-O-$ アルキルのように示され得、ここで、アルキルは、上記で定義されるとおりである。「低級アルコキシ」基は、1～6個の炭素原子を含むアルコキシ基を意図し、例えば、メトキシ、エトキシ、*n*-プロボキシ、イソプロボキシ、*t*-ブチロキシなどを含む。本明細書中で「 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ」または「低級アルコキシ」と示される好ましい置換基は、1～3個の炭素原子を含み、特に好ましくは、このような置換基は、1個または2個の炭素原子を含む（すなわち、メトキシおよびエトキシ）。

30

【0028】

本明細書中で使用される場合、用語「アリール」は、他で特定されない限り、単一の芳香族環を含むかまたは互いに融合しているか直接的に結合したかもしくは間接的に結合した（その結果、異なる芳香族環が、メチレン部分またはエチレン部分のような共通の基に結合される）複数の芳香族環を含む芳香族置換基をいう。好ましいアリール基は、5～20個の炭素原子を含み、特に好ましいアリール基は、5～12個の炭素原子を含む。例示的アリール基は、1個の芳香族環または2つの融合したかもしくは結合した芳香族環を含む（例えば、フェニル、ナフチル、ピフェニル、ジフェニルエーテル、ジフェニルアミン、ベンゾフェノンなど）。「置換アリール」は、1個以上の置換基で置換されたアリール部分をいい、用語「ヘテロ原子含有アリール」および「ヘテロアリール」は、下記でさらに詳細に記載されるように、少なくとも1個の炭素原子がヘテロ原子で置換されているアリール置換基をいう。他で示されない限り、用語「アリール」は、非置換芳香族置換基、置換芳香族置換基、および/またはヘテロ原子含有芳香族置換基である。

40

【0029】

用語「環状」は、置換されていてもされていなくてもよい、および/またはヘテロ原子を含有していてもしていなくてもよい、脂環式置換基または芳香族置換基をいい、これは、単環式、二環式または多環式であり得る。用語「脂環式」は、芳香族環状部分と対抗するように脂肪族環状部分をいうための慣用的な意味において使用され、これは、単環式、二環式

50

または多環式であり得る。

【0030】

用語「ハロ」および「ハロゲン」は、塩素置換基、臭素置換基またはヨウ素置換基をいうための慣用的な意味において使用される。

【0031】

「ヒドロカルビル」は、線状種、分枝種、環状種、飽和種および不飽和種を含む、1～約30個の炭素原子、好ましくは、1～約20個の炭素原子、最も好ましくは、1～12個の炭素原子を含む1価のヒドロカルビルラジカルをいう（例えば、アルキル基、アルケニル基、アリール基など）。用語「低級ヒドロカルビル」は、1～6個の炭素原子のヒドロカルビル基を意図し、用語「ヒドロカルビレン」は、線状種、分枝種、環状種、飽和種および不飽和種を含む、1～約30個の炭素原子、好ましくは、1～約20個の炭素原子、最も好ましくは、1～約12個の炭素原子を含む、2価のヒドロカルビル部分を意図する。用語「低級ヒドロカルビレン」は、1～6個の炭素原子のヒドロカルビレン基を意図する。「置換ヒドロカルビル」は、1個以上の置換基で置換されたヒドロカルビルをいい、用語「ヘテロ原子含有ヒドロカルビル」および「ヘテロヒドロカルビル」は、以下でさらに詳細に説明されるように、少なくとも1個の炭素原子がヘテロ原子で置換されているヒドロカルビルをいう。同様に、「置換ヒドロカルビレン」は、1個以上の置換基で置換されたヒドロカルビレンをいい、用語「ヘテロ原子含有ヒドロカルビレン」および「ヘテロヒドロカルビレン」は、少なくとも1個の炭素原子がヘテロ原子で置換されているヒドロカルビレンをいう。他で示されない限り、用語「ヒドロカルビル」および「ヒドロカルビレン」は、それぞれ、置換ヒドロカルビル部分および置換ヒドロカルビレン部分ならびに／またはヘテロ原子含有ヒドロカルビル部分およびヘテロ原子含有ヒドロカルビレン部分として解釈されるべきである。

10

20

【0032】

「ヘテロ原子含有ヒドロカルビル基」におけるような用語「ヘテロ原子含有」は、1個以上の炭素原子が炭素以外の原子（例えば、窒素、酸素、硫黄、リンまたは珪素（典型的には、窒素、酸素または硫黄）で置換されている炭化水素分子またはヒドロカルビル分子フラグメントをいう。同様に、用語「ヘテロアルキル」は、ヘテロ原子含有であるアルキル置換基をいい、用語「ヘテロ環式」は、ヘテロ原子含有である環状置換基をいい、用語「ヘテロアリール」および「ヘテロ芳香族」は、それぞれヘテロ原子含有である「アリール」および「芳香族」置換基をいう、などである。「ヘテロ環」基または化合物は、芳香族であってもなくてもよく、さらに、「ヘテロ環式」は、用語「アリール」に関して上記されるように、単環式、二環式または多環式であり得る。ヘテロアルキルの例としては、アルコキシアルキル、アルキルスルファニルで置換したアルキル、N-アルキル化アミノアルキルなどが挙げられる。ヘテロアリール置換基の例としては、ピロリル、ピロリジニル、ピリジニル、キノリニル、インドリル、ピリミジニル、イミダゾリル、1,2,4-トリアゾリル、テトラゾリルなどが挙げられ、そしてヘテロ原子含有脂環式基の例としては、ピロリジノ、モルホリノ、ピペラジノ、ピペリジノなどである。

30

【0033】

前述の定義のいくつかにおいて暗示されるように、「置換ヒドロカルビル」、「置換アルキル」、「置換アリール」などにおけるような「置換（された）」によって、ヒドロカルビル、アルキル、アリールまたは他の部分において、炭素（または他の）原子に結合した少なくとも1つの水素原子が、1個以上の非水素置換基で置換されている、ということが、意味される。このような置換基の例としては、以下が挙げられるがこれらに限定されない：ハロ、ヒドロキシル、スルフヒドリル、アルコキシ、アルケニルオキシ、アルキニルオキシ、アリールオキシ、アシル（アルキルカルボニル（-CO-アルキル）およびアリールカルボニル（-CO-アリール）を含む）、アシルオキシ（-O-（CO）-R、R=アルキル、アリール、アルカリールなど）、アルコキシカルボニル（-（CO）-O-アルキル）、アリールオキシカルボニル（-（CO）-O-アリール）、ハロカルボニル（-CO）-X（ここで、Xは、ハロである）、カルボキシ（-COOH）、カルボキシ

40

50

ラト (- C O O ⁻)、カルバモイル (- (C O) - N H ₂)、アルキルカルバモイル (- (C O) - N H - アルキル)、アリールカルバモイル (- (C O) - N H - アリール)、
 チオカルバモイル (- (C S) - N H ₂)、カルバミド (- N H - (C O) - N H ₂)、
 シアノ (- C N)、イソシアノ (- N ⁺ C ⁻)、シアナト (- O - C N)、イソシ
 アナト (- O - N ⁺ C ⁻)、イソチオシアナト (- S - C N)、アジド (- N = N ⁺
 = N ⁻)、ホルミル (- (C O) - H)、チオホルミル (- (C S) - H)、一級アミノ
 (- N H ₂)、モノ - およびジ - (アルキル) - 置換アミノ、モノ - およびジ - (アリー
 ル) - 置換アミノ、アルキルアミド (- N H - (C O) - アルキル)、アリールアミド (- N H - (C O) - アリール)、イミノ (- C R = N H (ここで、R は、水素、アルキル
 、アリール、アルカリールなどである))、アルキルイミノ (- C R = N (アルキル) (ここで、R は、水素、アルキル、アリール、アルカリールなどである))、アリールイミ
 ノ (- C R = N (アリール) (ここで、R は、水素、アルキル、アリール、アルカリール
 などである))、ニトロ (- N O ₂)、ニトロソ (- N O)、スルホ (- S O ₂ - O H)
 、スルホナト (- S O ₂ - O ⁻)、アルキルスルファニル (- S - アルキル ; 「アルキル
 チオ」ともいう)、アリールスルファニル (- S - アリール ; 「アリールチオ」ともいう
)、アルキルスルフィニル (- (S O) - O - アルキル)、アリールスルフィニル (- (S O) - O - アリール)、ボリル (- B H ₂)、ボロノ (- B (O H) ₂)、ホスホノ (- P (O) (O H) ₂)、ホスホナト (- P (O) (O ⁻) ₂)、ホスフィナト (- P (O) (O ⁻))、ホスホ (- P O ₂) およびホスフィノ (- P H ₂) のような官能基 ; お
 よびヒドロカルビル部分 C ₁ ~ C ₂₄、アルキル (好ましくは、C ₁ ~ C ₁₈ アルキル、
 より好ましくは、C ₁ ~ C ₁₂ アルキル、最も好ましくは、C ₁ ~ C ₆ アルキル)、C ₂
 ~ C ₂₄ アルケニル (好ましくは、C ₂ ~ C ₁₈ アルケニル、より好ましくは、C ₂ ~ C
₁₂ アルケニル、最も好ましくは、C ₂ ~ C ₆ アルケニル)、C ₂ ~ C ₂₄ アルキニル (好ましくは、C ₂ ~ C ₁₈ アルキニル、より好ましくは、C ₂ ~ C ₁₂ アルキニル、最も
 好ましくは、C ₂ ~ C ₆ アルキニル)、C ₅ ~ C ₂₀ アリール (好ましくは、C ₅ ~ C ₁₂
 アリール)、および C ₅ ~ C ₂₀ アラルキル (好ましくは、C ₅ ~ C ₁₂ アラルキル)
 。

10

20

30

40

50

【0034】

さらに、特定の基が可能ならば、前述の官能基は、1個以上のさらなる官能基でか、または1個以上のヒドロカルビル部分 (例えば、上記で具体的に列挙されたもの) でさらに置換され得る。同様に、上記で言及したヒドロカルビル部分は、1個以上の官能基またはさらなるヒドロカルビル部分 (例えば、具体的に列挙されたもの) でさらに置換され得る。

【0035】

可能な置換基のリストの前に、用語「置換 (された)」が現れる場合、この用語が、その基のあらゆるメンバーに適用されることが、意図される。例えば、句「置換アルキルおよびアリール」は、「置換アルキルおよび置換アリール」と解釈されるべきである。

【0036】

「ポリエーテル置換基」におけるような用語「ポリエーテル」は、2個以上のエーテル結合を含むアルキル置換基をいう。このような置換基としては、例示の目的で以下が挙げられる：部分 - (C H ₂) _x (O C H ₂ C H ₂) _y O R (ここで、x は 0、1 または 2 であり、y は、一般に 1 ~ 12 (好ましくは、1 ~ 6、最も好ましくは、1 ~ 3) であり、そして R は、アルキル (好ましくは、低級アルキル (例えば、メチルまたはエチル)) である)。

【0037】

用語「共役 (された)」は、主鎖 (または「骨格」) に沿う - 電子共役系を有するポリマーをいい、離散的に共役されたセグメントおよび完全に共役されているポリマーを含む。

【0038】

ポリ (パラフェニレン) の「アナログ」におけるような用語「アナログ」は、フェニレン単位中の環炭素原子の1個以上が窒素原子で置換されているポリ (パラフェニレン)、ま

たは非水素置換基で置換されているポリ（パラフェニレン）をいう。

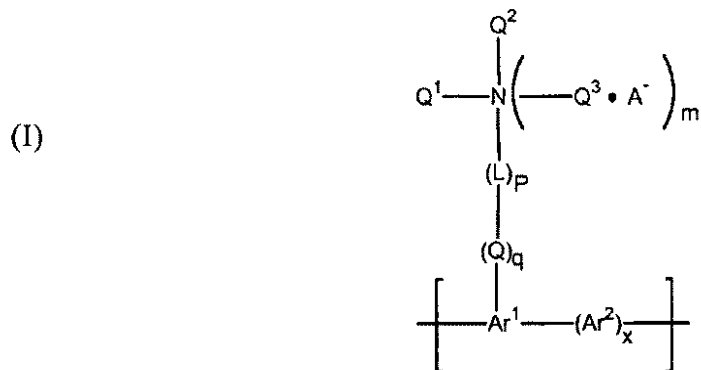
【0039】

（新規ポリマー：）

本発明のポリマーは、式（I）

【0040】

【化9】



10

の一般構造を有するモノマー単位から構成され、ここで：

Ar^1 および Ar^2 は、単環式、二環式および多環式のアリーレン基、ヘテロアリーレン基、置換アリーレン基および置換ヘテロアリーレン基からなる群より独立して選択され；
 L は、アルキレン、アルケニレン、置換アルキレン、置換アルケニレン、ヘテロアルキレン、ヘテロアルケニレン、置換ヘテロアルキレン、置換ヘテロアルケニレン、アリーレン、ヘテロアリーレン、置換アリーレン、置換ヘテロアリーレン、またはこれらの組合わせであり；

20

Q は、ヘテロ原子であり；

m は、0 または 1 であり；

p は、0 または 1 であり、そして q は、0 または 1 であり、但し、 p が 0 の場合、 q は 0 である；

x は、0 または 1 であり；

30

Q^1 および Q^2 は、H、アリール、ヘテロアリール、置換アリール、置換ヘテロアリール、アルキル、置換アルキル、ヘテロアルキル、および置換ヘテロアルキルからなる群より独立して選択され、そして Q^3 は、アルキル、置換アルキル、ヘテロアルキル、および置換ヘテロアルキルからなる群より選択され、但し、 m が 1 である場合、 Q^1 および Q^2 が H 以外であり；そして

A^- は、負荷電の対イオン（例えば、ハライドイオン、オキシアニオン（例えば、ニトレート、スルフェート、ホスフェート、カルボネート、プロメート、クロレートまたはヨードート）またはシアニドイオン（ NC^- ））である。

【0041】

Ar^1 および Ar^2 は、5 員または 6 員のアリーレン基、ヘテロアリーレン基、置換アリーレン基または置換ヘテロアリーレン基であり得るか、またはこのような基の 1 ~ 5 個（典型的には、1 ~ 3 個）を融合または結合のいずれかで含み得る。好ましくは、 Ar^1 および Ar^2 は、1 個または 2 個の芳香族環から構成される。 Ar^1 および Ar^2 、ならびに Q^1 および Q^2 （H 以外である場合）および / または Q^3 は、このポリマーのエレクトロルミネセンス特性に不利に影響せず、そして理想的にはコポリマー特性（例えば、可溶性およびプロセス可能性）を増強する 1 個以上の置換基で置換され得る。

40

【0042】

Ar^1 、 Ar^2 、 Q^1 、 Q^2 および / または Q^3 が置換されるポリマーについて、適切な置換基の例としては、以下が挙げられる：

- $(Q)_q$ - $(L)_p$ - $N(Q^1 Q^2)$ 、ここで、 p 、 q 、 L 、 Q^1 および Q^2 は、上に

50

定義された通りである；

- (Q)_q - (L)_p - N(Q¹ Q² Q³)⁺ A⁻、ここで、p、q、L、Q¹、Q²、Q³ および A⁻ は、上に定義された通りである；

ハロ（フルオロおよびクロロが好ましい）；

シアノ；

ニトロ；

スルホ（-SO₃H）；

カルボキシル（-COOH）；

ホスホノ（-O(P(O)(OH)₂））；

スルホナト（-SO₂-O⁻）；

カルボキシラト（-COO⁻）；

ホスホナト（-P(O)(O⁻)₂）；

置換アミノおよび非置換アミノ；

カルバモイル（-(CO)-NH）；

C₁ ~ C₂₀ ヒドロカルビル（C₁ ~ C₂₀ アルキル、C₂ ~ C₂₀ アルケニル、および C₅ ~ C₂₀ アリールを含むが、これらに限定されない）；

置換 C₁ ~ C₂₀ ヒドロカルビル；

ヘテロ原子含有 C₁ ~ C₂₀ ヒドロカルビル；ならびに

置換ヘテロ原子含有 C₁ ~ C₂₀ ヒドロカルビル。

10

【0043】

1つの実施形態において、ポリマーは、さらなる分子種との反応を可能にするために、官能基化される。例えば、ポリマーは、分子内架橋、分子間架橋、またはさらなるポリマーセグメントの共有結合（これらは、共役されていても共役されていなくても良い）を可能にする少なくとも1つの官能基で置換され得る。さらに、官能基は、ドーパント（例えば、エレクトロルミネセンス色素）への共有結合を可能にする官能基が導入され得る。官能基は、一般的に、ポリマーに間接的に結合され、代表的に、必要ではないが、Ar¹ 部分、Ar² 部分、Q¹ 部分、Q² 部分および/またはQ³ 部分上の置換基を表す。従って、本発明の官能基化ポリマーにおいて、Q¹、Q²、Q³、Ar¹ および/またはAr² は、ペンダント基-Sp-Fnで置換され、ここで、Spは、スペーサー、代表的に、C₁ ~ C₂₀ アルキレンリンカーまたはC₂ ~ C₂₀ アルケニレンリンカー（1つ以上のヘテロ原子および/または置換基を含み得る）であり、そしてFnは、さらなる分子部分と反応し得る官能基（例えば、求核置換反応またはさらなる分子部分の共有結合を提供する別の反応に関与し得る官能基）である。Fn基としては、例として、ヒドロキシル基、スルフヒドリル基、アミノ基、カルボキシル基、アミノ基、カルボキシル基、ハロ基、シアノ基、およびカルバモイル基、ならびにオレフィン種が挙げられる。好ましくは、Spは、C₁ ~ C₂₀ アルキレンであり、Fnは、末端ヒドロキシルまたはカルボキシル基であるか、末端ビニル基-CH=CH₂、アリル基-CH₂-CH=CH₂、またはアクリレート基-O-(CO)-CH=CH₂である。

20

30

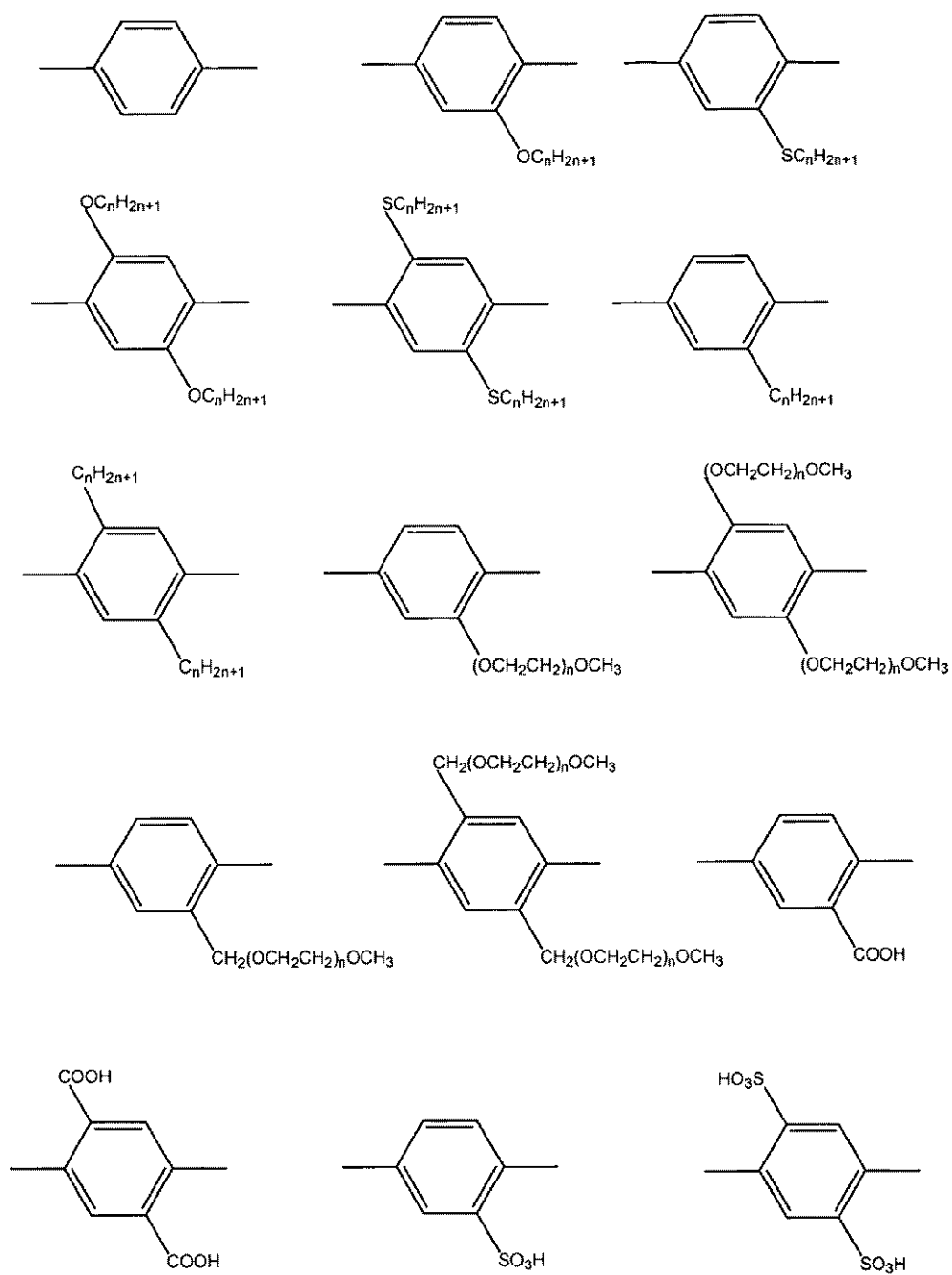
【0044】

適切なAr¹ 部分およびAr² 部分の例としては、以下が挙げられるが、これらに限定しない：

40

【0045】

【化10】

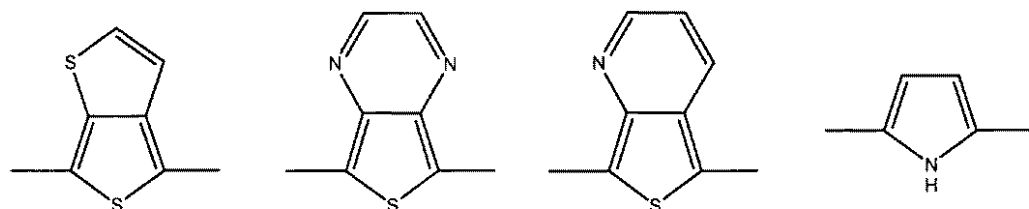
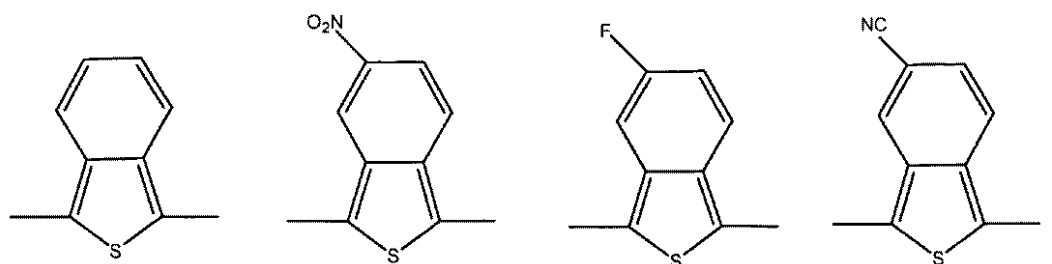


10

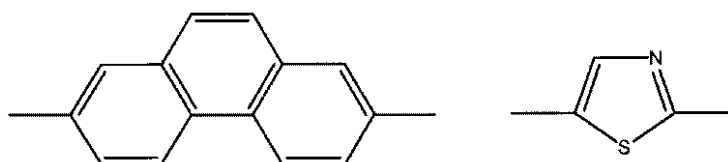
20

30

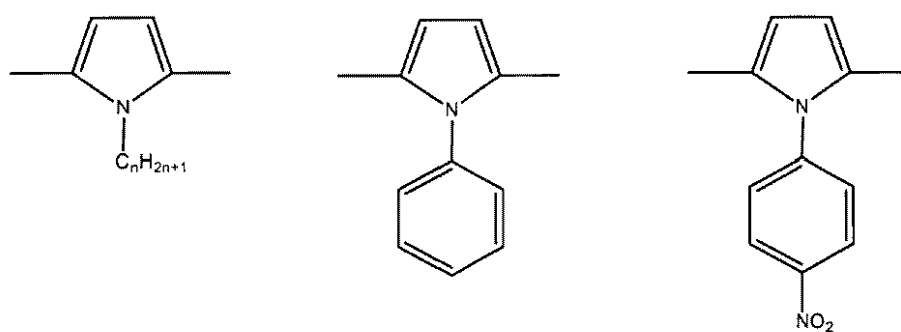




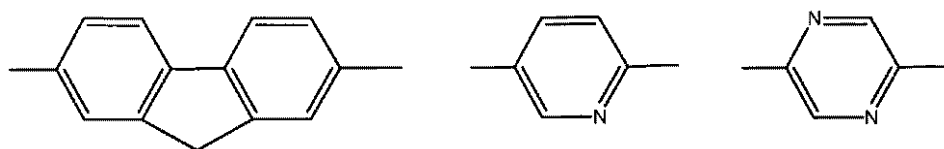
10



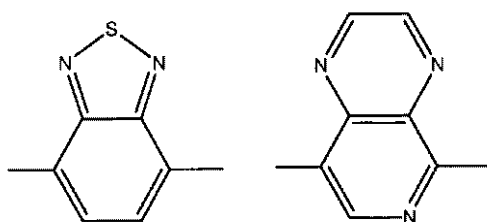
20



30



40



上記構造において、 n は、一般的に、1 ~ 12 の範囲（両端を含む）である。

50

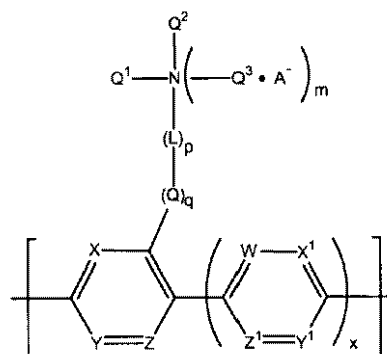
【 0 0 4 6 】

式 (I) の好ましいポリマーは、式 (I I)

【 0 0 4 7 】

【 化 1 1 】

(II)



10

の構造を有するモノマー単位から構成され、

ここで：

L、Q、m、p、q、x、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 および A^- は、上で定義した通りであり；そして

W、X、Y、Z、 X^1 、 Y^1 、および Z^1 は、N、CH、および CR^1 からなる群から独立して選択され、ここで、 R^1 は、以下： $-(Q)_q - (L)_p - N(Q^1 Q^2)$ ； $-(Q)_q - (L)_p - N(Q^1 Q^2 Q^3)^+ A^-$ ；ハロ（フルオロおよびクロロが好ましい）；シアノ；ニトロ；スルホ；カルボキシル；ホスホノ；スルホナト；カルボキシラト；ホスホナト； $C_1 \sim C_{20}$ ヒドロカルビル（ $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、および $C_5 \sim C_{20}$ アリールを含むが、これらに限定されない）；置換 $C_1 \sim C_{20}$ ヒドロカルビル（ここで、この置換基としては、例えば、ハロ基（好ましくは、フルオロまたはクロロ）、ヒドロキシル基、スルフヒドリル基、アミノ基、カルボキシル基、ハロ基、シアノ基、スルホ基、ホスホノ基、スルホナト基、カルボキシラト基、ホスホナト基、およびカルバモイル基を含み得る）；ヘテロ原子含有 $C_1 \sim C_{20}$ ヒドロカルビル（限定しないが、 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ置換基、アルキルチオ置換基、アリールチオ置換基、およびポリエーテル置換基が挙げられる）；置換ヘテロ原子含有 $C_1 \sim C_{20}$ ヒドロカルビル（例えば、 $C_2 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル置換基、 $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシカルボニル置換基、 $C_2 \sim C_{20}$ アシルオキシ置換基、およびハロ置換ポリエーテル置換基）からなる群より選択されるか；あるいは、Z部分および Z^1 部分が連結して、環式基を形成し得る。

20

30

【 0 0 4 8 】

W、X、Y、Z、 X^1 、 Y^1 、および Z^1 が、全てCHであり、そしてxが1である場合、示されるモノマー単位は、ポリ（パラフェニレン）ポリマーまたはコポリマーのモノマー単位を表すことが理解される。さらに、X、YおよびZ（または、W、 X^1 、 Y^1 、および Z^1 ）のうちの少なくとも1つがNである場合、芳香族環は、例えば、置換または非置換の、ピリジニル、ピリダジニル、ピリミジニル、ピラジニル、1, 2, 4 - トリアジニル、または1, 2, 3 - トリアジニルである。

40

【 0 0 4 9 】

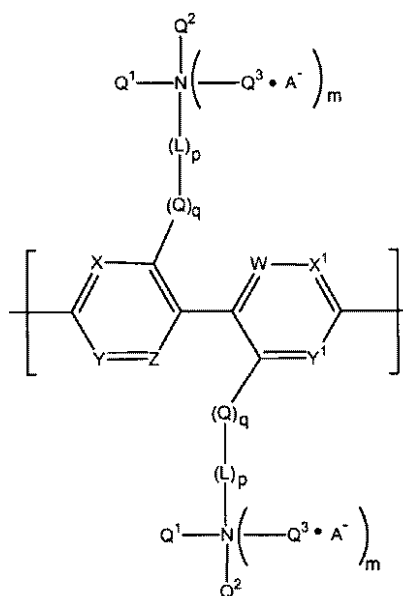
$-(Q)_q - (L)_p - N(Q^1 Q^2)$ 基または $-(Q)_q - (L)_p - N(Q^1 Q^2 Q^3)^+ A^-$ 基で置換される好ましいモノマー単位は、以下のいずれかである：(a) xが1であり、そして Z^1 が CR^1 であり、ここで、 R^1 が $-(Q)_q - (L)_p - N(Q^1 Q^2)$ または $-(Q)_q - (L)_p - N(Q^1 Q^2 Q^3)^+ A^-$ である；あるいは(b) xが0であり、Yが CR^1 であり、ここで、 R^1 が、 $-(Q)_q - (L)_p - N(Q^1 Q^2)$ または $-(Q)_q - (L)_p - N(Q^1 Q^2 Q^3)^+ A^-$ である。このようなモノマー単位は、それぞれ、式 (I I I) または式 (I V) の構造を有する：

50

【 0 0 5 0 】

【 化 1 2 】

(III)



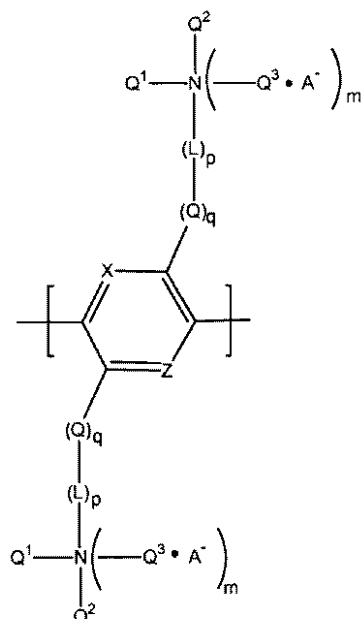
10

20

【 0 0 5 1 】

【 化 1 3 】

(IV)



30

40

このポリマーはまた、式 (I) に関して記載されるように官能基化され得る。ここで、好ましい官能基化されたポリマー (すなわち、式 (I I) の構造を有するモノマー単位から構成される官能基化ポリマー) は、W、X、Y、Z、X¹、Y¹、Z¹、Q¹、Q²、Q³ のうちの 1 つ以上が、構造 - S p - F n を有するポリマーであり、ここで、S p は、スペーサー部分であり、そして F n は、官能基であり、ここで、S p および F n 基の例は、上に記載された通りである。

【 0 0 5 2 】

好ましい L 部分は、アリーレン連結、アルキレン連結、およびアルケニレン連結であるか、またはそれらの組合せ (例えば、アルキレン部分またはアルケニレン部分に連結されるアリーレン部分) を含む。特に好ましい L 基としては、フェニレンおよび置換フェニレン

50

が挙げられる。

【0053】

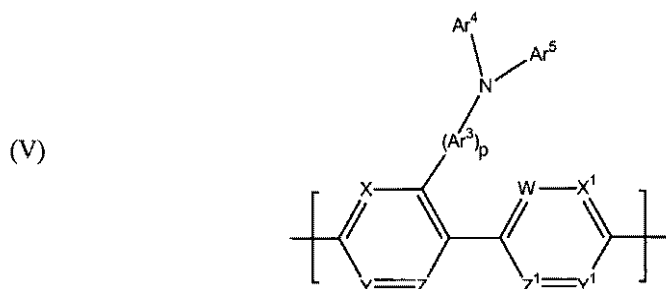
q が 1 であり、その結果、Q 連結が存在する場合、Q についての好ましい部分は、O および S であり、従って、ポリマー骨格のアリーレン部分と L との間にエーテル連結またはチオエーテル連結を導入する。Q は、存在する場合、最も好ましくは、O である。しかし、Q は、窒素原子であり得、この場合、-NH- 連結または-NR- 連結の形態であり、ここで、R は、代表的に、低級アルキルである。しかし、特に好ましい実施形態において、q は、0 であり、その結果、Q は、存在しない。

【0054】

特に好ましい実施形態において、m は、0 であり、q は、0 であり、x が 1 であり、そして L (存在する場合)、 Q^1 、および Q^2 は、芳香族であり、その結果、このポリマーは、式 (V)

【0055】

【化 14】



の構造を有するモノマー単位から構成され、ここで、種々の置換基は、以下の通りである：

Ar^3 は、アリーレン、ヘテロアリーレン、置換アリーレンまたは置換ヘテロアリーレン (1 ~ 3 個の芳香族環を含む) である。存在する場合 (すなわち、p が 1 である場合)、 Ar^3 は、好ましくは、フェニレンである。

【0056】

Ar^4 および Ar^5 は、アリール、ヘテロアリール、置換アリールおよび置換ヘテロアリール (1 ~ 2 個の芳香族環を含む) からなる群より独立して選択される。 Ar^4 および Ar^5 は、好ましくは、置換されない。 Ar^4 および / または Ar^5 が置換される場合、好ましい置換基は、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、フッ素化 (ペルフルオロ化を含む) $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、フルオロ、シアノ、ニトロ、スルホナト、カルボキシラト、およびホスホナトであり、そして特に好ましい置換基は、低級アルキル、フッ素化 (ペルフルオロ化を含む) 低級アルキル、低級アルコキシ、フルオロ、シアノ、ニトロ、およびアルカリ金属 (例えば、 Na^+ 、 K^+) スルホナトである。

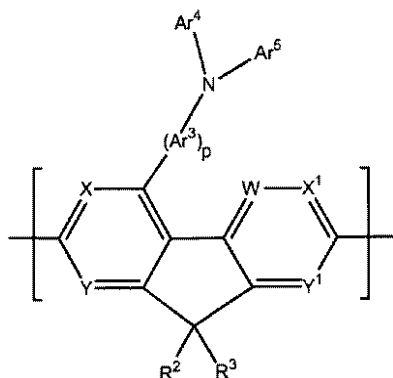
【0057】

W、X、Y、Z、 X^1 、 Y^1 、および Z^1 は、N、CH、および CR^1 からなる群より独立して選択され、ここで、 R^1 は、 $-(Ar^3)_p-Ar^4-Ar^5$ (ここで、 Ar^3 、p、 Ar^4 および Ar^5 は、上に定義されたとおりである)； $C_1 \sim C_{12}$ アルキル；フッ素化 (ペルフルオロ化を含む) $C_1 \sim C_{12}$ アルキル； $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ；フルオロ；シアノ；ニトロ；スルホ；カルボキシル；ホスホノ；スルホナト；カルボキシラト；およびホスホナトからなる群より選択されるか；あるいは、-Z および Z^1 は、連結されて環式基を形成し、構造 (VI)

【0058】

【化 15】

(VI)



10

を有する三環式化合物を形成し得、ここで、 R^2 および R^3 は、水素、アルキル、置換アルキル、ヘテロ原子含有アルキル、および置換ヘテロ原子含有アルキルからなる群より独立して選択される。 R^2 および R^3 は、好ましくは、水素、直鎖および分枝鎖の $C_4 \sim C_{12}$ ；1個または2個のシアノ基を含む、シアノ置換 $C_4 \sim C_{12}$ アルキル；および2～5個のエーテル酸素原子を含むポリエーテル置換基（任意の2つの酸素原子が、 $C_1 \sim C_3$ アルキレン連結により分離される）からなる群より選択される。

【0059】

この実施形態において、最も好ましきポリマーは、 n が0であり、 Ar^4 および Ar^5 がともに、低級アルキル基、低級アルコキシ基、フルオロ基、シアノ基、ニトロ基、スルホナト基、および/またはカルボキシラト基で必要に応じて置換されたフェニルであり、そして骨格芳香族部分は、置換されていないか、またはさらなる $-N(Ar^4 Ar^5)$ 基で置換されるかのいずれかである。極性基（例えば、スルホナトおよびカルボキシラト）は、理解されるように、ポリマーの水溶性を増加させ、従って、増加した溶解性が望ましい場合、 Ar^4 および Ar^5 についての好ましい置換基、ならびに好ましい R^1 部分であり得る。このタイプの例示的なポリマーは、式(VII)の構造を有し、ここで、 R 部分は、同じであっても異なっても良く、低級アルキル基、低級アルコキシ基、フルオロ基、シアノ基、ニトロ基、および/またはスルホナト基からなる群から選択され、そして y および z は、独立して、0～5、代表的に0～2の範囲の整数である。

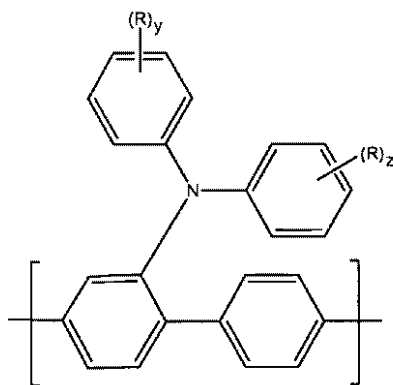
20

30

【0060】

【化16】

(VII)



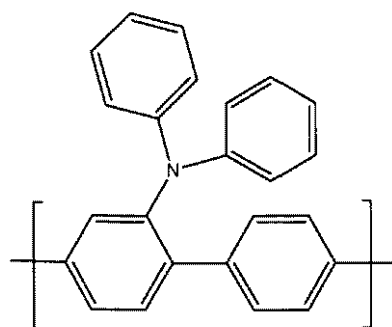
40

このようなポリマーとしては、式(VIIa)の構造を有する非置換モノマー単位、および式(VIIb)の構造を有する二置換（すなわち、ジメトキシ）モノマー単位から構成されるポリマーが挙げられる：

【0061】

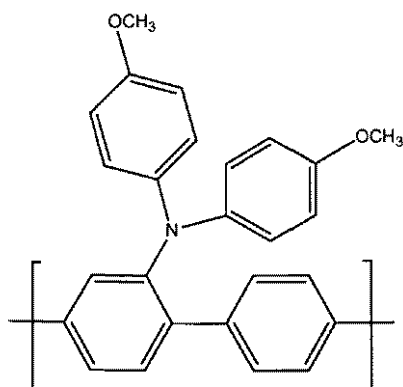
【化17】

(VIIa)



10

(VIIb)



20

(コポリマー) :

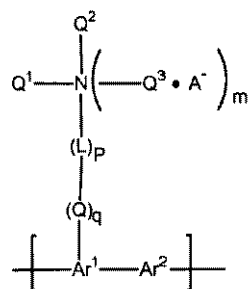
本発明の別の実施形態において、共役コポリマーが提供され、このコポリマーは、少なくとも1つの第1モノマー単位 M^1 および少なくとも1つの第2モノマー単位 M^2 を含む。第1モノマー単位は、式(I)の構造を有し、そういうものとして、構造(Ia)を有するモノマー単位および構造(Ib)を有するモノマー単位を含む：

【0062】

【化18】

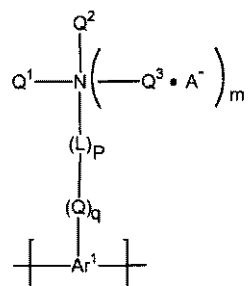
30

(Ia)



40

(Ib)



ここで、 m 、 p 、 q 、 Ar^1 、 Ar^2 、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 L 、および A^- は、本明細書 50

中において先に規定された通りである。

【0063】

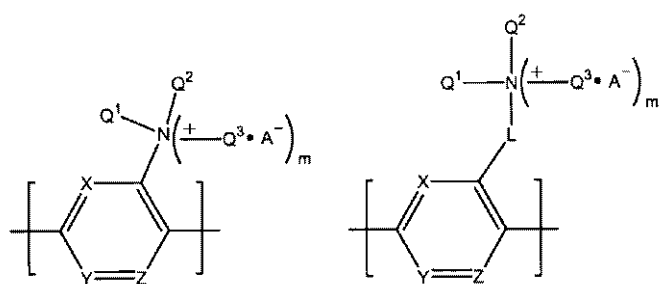
第2モノマー単位 M^2 は、ビニレン単位または単環式、二環式または多環式のアリーレン単位、ヘテロアリーレン単位、置換アリーレン単位または置換ヘテロアリーレン単位から構成され、そしてまた式 (I a) または (I b) に含まれ得る。二環式および多環式の構造は、縮合され得るかまたは連結され得るかのいずれかであり得る。コポリマーは、ランダムコポリマーであり得るが、より代表的には、繰り返す - M^1 - M^2 - セグメントから構成される交互コポリマー、または繰り返す M^1 単位を含むセグメントおよび繰り返す M^2 単位を含む他のセグメントから構成されるブロックコポリマーのいずれかである。

【0064】

好ましくは、本発明のコポリマーは、式 (VIII)、(IX)、(X) および/または (XI) の構造を有する少なくとも1つの第1モノマー単位を含む：

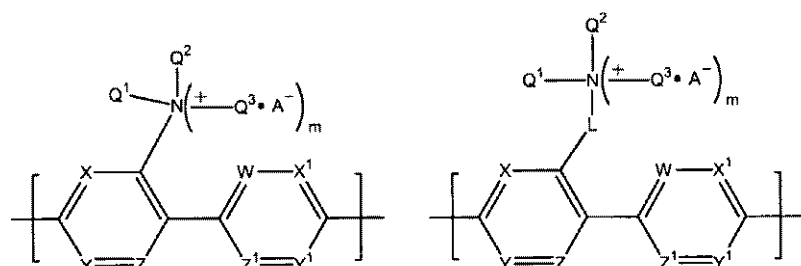
【0065】

【化19】



(VIII)

(IX)



(X)

(XI)

ここで、W、X、Y、Z、W、 X^1 、 Y^1 、 Z^1 、m、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、L、および A^- は、本明細書中で先に規定されたとおりである。

【0066】

本明細書中の特に好ましいコポリマーでは、mは0であり、Lは Ar^3 であり、 Q^1 および Q^2 は、それぞれ、 Ar^4 および Ar^5 であり、ここで、 Ar^3 、 Ar^4 および Ar^5 は、先に定義の通りである。

【0067】

適切な第2モノマー単位 M^2 の1つの例は、4～10個の炭素原子を含む直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル置換基、4～10個の炭素原子の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基上に1もしくは2個のシアノ基を含むシアノ置換されたアルキル置換基、または1、2または3個の炭素アルキレン架橋によって互いに隔てられた2～5個のエーテル酸素原子を含むポリエーテル置換基で必要に応じて9，9-二置換されたフルオレニル部分である。このようなモノマー単位は、構造 (XII) を有する：

【0068】

【化20】

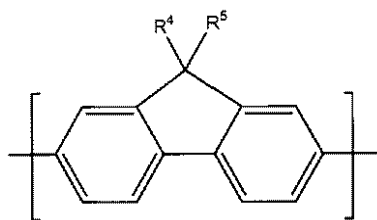
10

20

30

40

(XII)

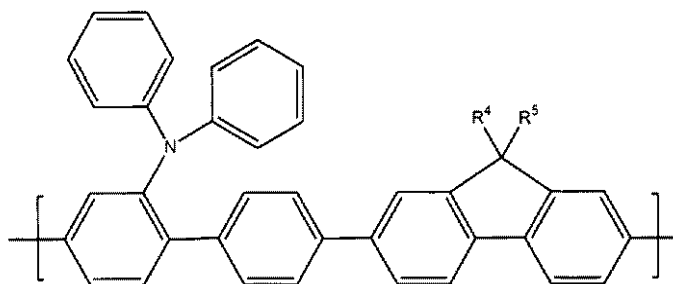


ここで、 R^4 および R^5 は、Hであるか、または9位での上記の置換基を表す。従って、この型のモノマー単位を含む例示的なコポリマーは、式(XIII)の構造を有する：

【0069】

【化21】

(XIII)

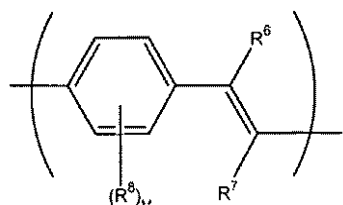


別の型のさらなるモノマー単位は、同時係属中の米国特許出願第09/619,372号(2000年7月19日出願、2001年1月25日にWO 01/05863としてPCTから公開された)に記載されたとおりの、置換されていないかまたは置換されているかのいずれかのフェニレンビニレンモノマー単位である。このようなモノマー単位は一般に、式(XIV)の構造を有する：

【0070】

【化22】

(XIV)



式(XIV)では、置換基 R^6 および R^7 は一般に、Hであるが、ハロ(特にクロロまたはフルオロ)シアノ、置換されたかまたは置換されていない $C_1 - C_{20}$ (好ましくは $C_1 - C_{12}$)アルキルまたはアルコキシ、置換されたかまたは置換されていない $C_2 - C_{20}$ (好ましくは $C_2 - C_{12}$)アルケニルまたはアルキニル、および置換されたかまたは置換されていない $C_5 - C_{20}$ (好ましくは $C_5 - C_{12}$)アリールまたはヘテロアリールであってもよい。あるいは、 R^6 および R^7 は、一緒になってさらなる結合を形成し、その結果、三重結合が、示される2つの炭素原子を連結し得る。 R^8 は、ハロ、シアノ、アルキル($C_1 - C_{20}$ 、好ましくは $C_1 - C_{12}$)、置換されたアルキル($C_1 - C_{20}$ 、好ましくは $C_1 - C_{12}$)、ヘテロ原子を含有するアルキル(例えば、アルコキシ、置換されたアルコキシ、またはポリエーテル；さらに、一般に $C_1 - C_{20}$ 、好ましくは $C_1 - C_{12}$)、アリール($C_5 - C_{20}$ 、好ましくは $C_5 - C_{12}$)、ヘテロアリール($C_5 - C_{20}$ 、好ましくは $C_5 - C_{12}$)、置換されたアリール($C_5 - C_{20}$ 、好ましくは $C_5 - C_{12}$)、または置換されたヘテロアリール($C_5 - C_{20}$ 、好ましくは $C_5 - C_{12}$)であり、そして v は、0以上4以下の範囲の整数である。 v が2以上である場合、隣接する炭素原子上の2つの R^8 部分は連結されて、さらなる環状基を形成し得る。

【0071】

さらなるモノマー単位はまた、構造(XV)を有し得る：

10

20

30

40

50

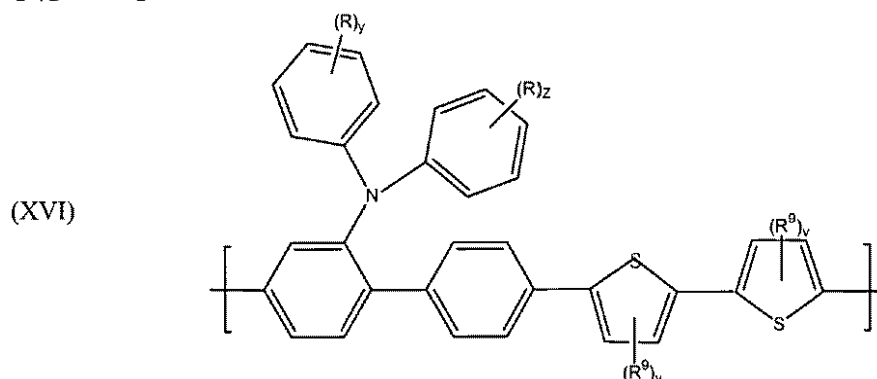
(XV) - [M³ - (CH=CH-) _w M⁴] -

ここで、wは、0または1であり、そしてM³ およびM⁴ は、シクロペンタジエニル；S、OおよびNから選択される1個、2個または3個のヘテロ原子を含む5員の複素環；ならびにS、OおよびNから選択される1個、2個、3個または4個のヘテロ原子を含む6員の複素環からなる群より独立して選択され、ここで、M³、M⁴ のいずれかまたは両方は、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、スルホン酸基、および - (Ar³)_n - N (Ar⁴ Ar⁵) 部分から選択される1個または2個の置換基で必要に応じて置換される。この型の好ましいさらなるモノマー単位は、xが0であって、M¹ およびM² が、置換されていないか、または1～5個の - (Ar³)_n - N (Ar⁴ Ar⁵)、C₁ - C₂₀ アルキル、もしくはC₁ - C₂₀ アルコキシ置換基で置換されている（代表的には1個もしくは2個の - (Ar³)_n - N (Ar⁴ Ar⁵)、C₁ - C₁₂ アルキル、もしくはC₁ - C₁₂ アルコキシ置換基で置換されており、好ましくは1個もしくは2個のC₁ - C₁₂ アルキルもしくはC₁ - C₁₂ アルコキシ置換基で置換されている）かのいずれかのチオフエンであるものである。モノマー単位(XV)を含む例示的なコポリマーは、構造(XVI)を有し：

10

【0072】

【化23】

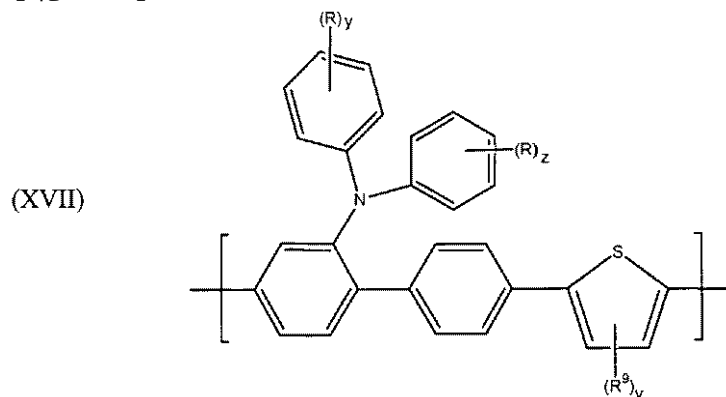


20

そして関連のコポリマーは、構造(XVII)を有する：

【0073】

【化24】



30

40

ここで、yおよびzは、独立して、0以上5以下の範囲の整数であり、R置換基は、同じであっても異なってもよく、そして低級アルキル、低級アルコキシ、フルオロ、シアノ、ニトロ、およびスルホネートからなる群より選択され、vは、0、1または2（好ましくは0または1）であり、そしてR⁹ は、- (Ar³)_q - N (Ar⁴ Ar⁵)（ここで、Ar³、q、Ar⁴ およびAr⁵ は、先に規定したとおりである）、C₁ - C₂₀ アルキルまたはC₁ - C₂₀ アルコキシ（好ましくは - (Ar³)_q - N Ar⁴ Ar⁵、C₁ - C₁₂ アルキルまたはC₁ - C₁₂ アルコキシ、最も好ましくはC₁ - C₁₂ アルキルまたはC₁ - C₁₂ アルコキシ）である。さらなる関連のコポリマーは、ジフェニルアミノ置換基の各フェニル環にパラ-メトキシ置換基を含む；このようなコポリマーは、構造

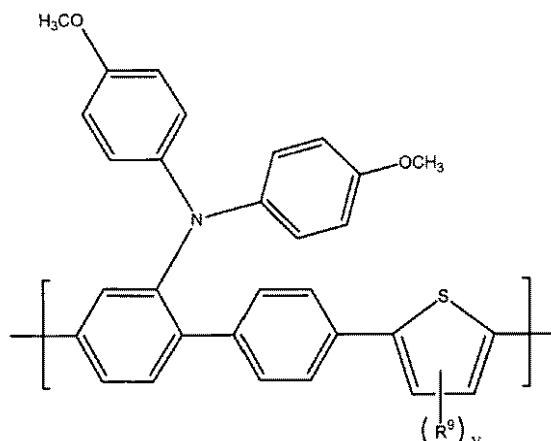
50

(XVII) を有する：

【0074】

【化25】

(XVIII)



10

M^2 としての本発明のコポリマーへの取込みに適切な好ましいさらなるモノマー単位は、 $C_5 - C_{30}$ （好ましくは $C_5 - C_{20}$ ）の単核、二核、もしくは多核の芳香族炭化水素、または $C_5 - C_{20}$ （好ましくは $C_5 - C_{12}$ ）の単核、二核、もしくは多核のヘテロ芳香族基から構成される。次いで、上記に加えて、さらなるモノマー単位として適切な他の芳香族部分の例としては、以下が挙げられるがこれらに限定されない：芳香族炭化水素（ナフタレン、アセナフテン、フェナントレン、アントラセン、フルオランテン、ピレン、ルブレン（*rubrene*）およびクリセン）；複素環（例えば、フラン、チオフェン、ピロール、オキサゾール、イソオキサゾール、チアゾール、イソチアゾール、イミダゾール、オキサジアゾール、チアジアゾール、ピラゾール、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、トリアジン、およびテトラゼン）；ベンゾ縮合環系（例えば、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾイミダゾール、キノリン、イソキノリン、シンノリン（*cinnoline*）、キナゾリン、キノキサリン、フタラジン、ベンゾチアジアゾール、およびベンゾトリアジン）；および多核縮合環系（例えば、フェナジン、フェナントリジン、アクリジン、カルバゾール、およびジフェニレンオキシド）。第一のモノマー単位と同様に、このさらなるモノマー単位は、コポリマーのエレクトロルミネセンス特性に有害な影響を与えず、かつ理想的にはコポリマー特性（例えば、溶解度および加工性）を増強する、1以上の置換基で必要に応じて置換される。置換基の例としては、上記の R^1 の定義に包含される部分を包含する。

20

30

【0075】

上記のように、コポリマーは、ランダムコポリマー、交互の（*alternating*）コポリマー、またはブロックコポリマーであり得る。 M^1 および M^2 が、それぞれ、第1モノマー単位および第2モノマー単位を表す、構造 - $[M^1 - M^2]$ - を有する交互のコポリマーを用いた場合、2つのモノマー単位のモル比は、50：50である。ランダムコポリマーおよびブロックコポリマーを用いた場合、コポリマー中の異なるモノマー単位のモル比は、重要ではない；しかし、一般に、第1モノマー単位の第2モノマー単位に対する比は、約20：80～約99：1の範囲にある。

40

【0076】

本発明のポリマーは、多数の有利な特性を示す。特に、ポリマーは：

- 良好な半導体性（特に正孔移動度）を提示する；
- 20～100%の高い光ルミネセンス効率およびエレクトロルミネセンス効率を示す；
- おそらく、ペンダントアミノ基が、互いの共役ポリマー鎖の分離をもたらす傾向があるので、有機溶媒に極めて溶解性である；
- 極性基（例えば、スルホネート基およびカルボキシレート基）で置換された場合に良好な水溶性を提示する；

50

- 高品質の薄いフィルムおよび繊維を形成する；ならびに
- 高い熱安定性、化学的安定性および光化学的安定性を示す。

【0077】

さらに、ポリ（パラフェニレン）骨格を含むポリマーは、青色光を発光し、そして上記のとおり、高い（すなわち、20～100%の範囲の）光ルミネセンス効率およびエレクトロルミネセンス効率を提示する。青色発光ポリマーの分子構造への微小な改変は、異なる波長の光（例えば、青色光ではなく緑色光）が発光されるようになされ得る。

【0078】

このポリマーは、青色光を発光する可溶性の半導体ポリマーとして主に有用であるが、このポリマーを改変して、上記に示されるように、異なる色の光が発光されるように発光波長をシフトさせることが所望され得る。波長のシフトは、ポリマー中に種々の側鎖を導入することおよび/または異なる波長範囲の光を発光するコモノマーを取り込むことによって、容易に達成され得る。例えば、実施例8に記載されるとおり、ポリ（2-ジフェニルアミノ-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジイル）は、青色光を発光するが、4-メトキシフェニルでジフェニルアミノ基中のフェニルを置換した場合、このポリマーは、緑色光を発光する。別の例として、 C_6-C_{12} アルキル基で3位で置換されたポリチオフエンは、赤色光の発光を提供するようにコポリマー中に取り込まれ得る。例えば、Kraft (1998) *Angew. Chem. Int. Ed.* 37: 402-428を参照のこと。

【0079】

ポリマーは、いくつかの実施形態では、非共役結合（例えば、連結基（例えば、メチレン、エチレン、メトキシ-エチレン、エチレンオキシド、プロピレンオキシドなど））によって隔てられた共役セグメントから構成され得る。他の場合には共役しているポリマー鎖中に高濃度の中断物（*interruption*）を取込むこともまた、発光される光の波長をシフトさせ得る。（例えば、PPVを用いて、PPVのビニル単位の代わりに、置換エチレン単位の取込みは、PPVの緑色発光を青緑色の範囲へとシフトさせ得ることが確立されている；Kraft, 前出を参照のこと。）

波長のシフトをもたらし、それによって、発光される光の色を変化させるために有用な、他の置換基、コモノマーおよび連結は、適切な教科書および文献を参照して、または慣用実験を用いることによって、当業者によって容易に決定され得る。

【0080】

代表的には、ポリマーの数平均分子量は、約1000～2,000,000の範囲であり、好ましいポリマーは、約5000～1,000,000の範囲の数平均分子量を有し、そして特に好ましいポリマーは、約10,000～500,000の範囲の数平均分子量を有する。ポリマー特性を最適にするために分子量を変更し得ることが認識される。例えば、低い分子量は、溶解度を確実にするために好ましく、一方、より高い分子量は一般に、有利な電気的特性およびフィルム形成特性を提供するために必要である。

【0081】

本発明はさらに、上記の通りの本発明の1以上のポリマー、および少なくとも1つのさらなるポリマーを含むポリマーブレンドに関する。例えば、導電性ブレンドが、少なくとも1つのさらなる共役ポリマーを、エレクトロルミネセンス効率を最大にするために選択されたブレンドにおけるポリマーのモル比で用いて調製され得る。適切なさらなる共役ポリマーとしては、例えば、以下が挙げられる：シスおよびトランスのポリアセチレン、ポリジアセチレン、ポリピロール、ポリチオフエン、ポリビチオフエン、ポリイソチアナフテン、ポリチエニルビニレン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアニリン、ポリフェニレンビニレン、およびポリフェニレンビニレン誘導体（例えば、ポリ（2-メトキシ-5-（2-エチルヘキシルオキシ）-1,4-フェニレンビニレン（「MEH-PPV」）（Wudlらに対する米国特許第5,189,136号を参照のこと）、ポリ（2,5-ビスケロスタノキシ-1,4-フェニレンビニレン）（*poly*（2,5-bischoleostanoxy-1,4-phenylene vinylene）；「BCHA-PPV

」) (例えば、国際特許公開第 WO 98/27136 号に記載されるとおり)、ポリ(2-N,N-ジメチルアミノフェニレンビニレン)(Stenger-Smithらに対する米国特許第 5,604,292 号に記載される)、およびポリチエニルビニレン。

【0082】

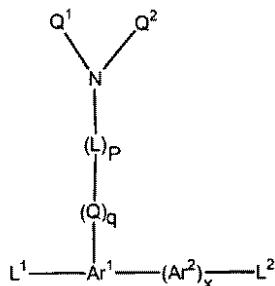
(重合：)

本発明のポリマーは一般に、式(XIX)の構造を有するモノマーを重合させることによって合成される：

【0083】

【化26】

(XIX)



10

ここで：

Ar¹、Ar²、L、p、q、x、Q、Q¹ および Q² は、先に規定した通りであり、そして L¹ および L² は、Br、I および Cl からなる群より選択され、それによって、他の適切に置換されたモノマーとの反応を可能にする。上記構造において示される窒素原子はまた、非荷電アミノ基で置換されたポリマーよりもむしろ、四級アンモニウム塩で置換されたポリマーが所望される場合、第四部分 Q³ (構造(I)および付随する置換基の定義を参照のこと)で置換され得る。

20

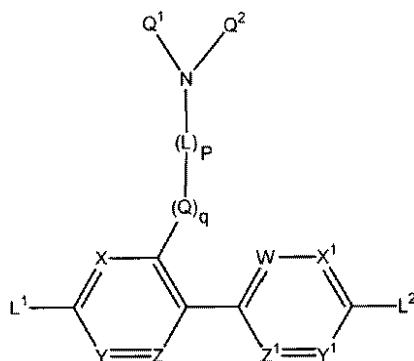
【0084】

好ましいポリマーでは、このようなモノマーは、式(XX)の構造を有する：

【0085】

【化27】

(XX)



30

ここで、X、Y、Z、W、X¹、Y¹、Z¹、L、p、q、x、Q、Q¹ および Q² は、先に定義した通りである。

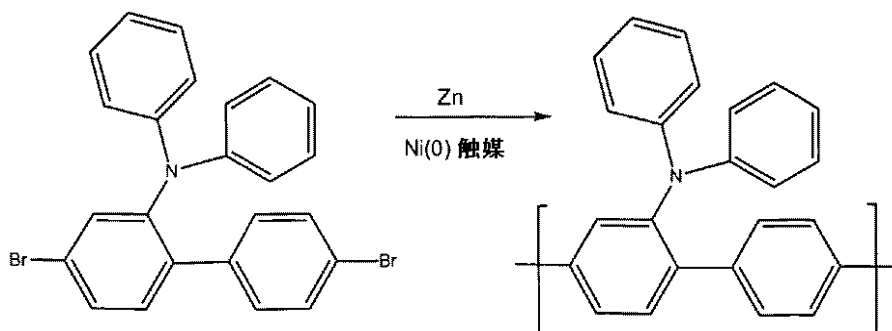
40

【0086】

例として、本発明のポリマーは、ジハロモノマーから Yamamoto 還元共役重合反応を介して合成され得る。このような反応の1つの特定の例は以下の通りである：

【0087】

【化28】



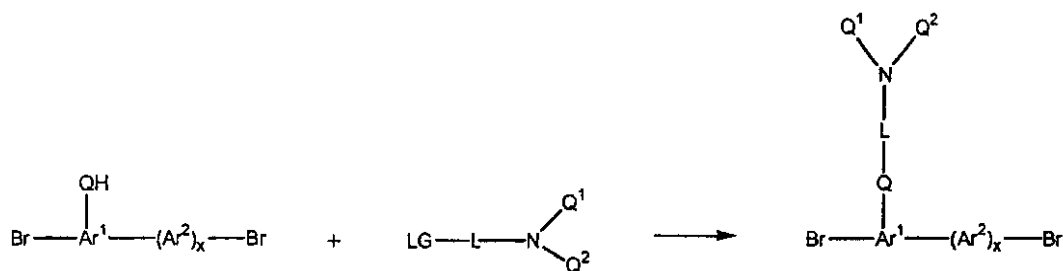
Ni(0)触媒は、トリフェニルホスフィンおよび必要に応じて2,2'-ジピリジルの存在下でZnおよびNiCl₂から生成され得る；実施例4を参照のこと。いくつかの市販のNi(0)触媒（例えば、ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケルクロリド）もまた使用され得る。ジハロ官能基反応物およびニッケル触媒を含む共役反応は、例えば、Colonら(1990) Journal of Polymer Science, 第A部、Polymer Chemistry Edition 28:367およびColonら(1986) Journal of Organic Chemistry 51:2627によって記載されている。この反応は代表的に、触媒量のニッケル塩（例えば、上記の通りのNiCl₂）、実質的な量のトリフェニルホスフィンおよび大過剰の亜鉛末を有する極性非プロトン溶媒（例えば、ジメチルアセタミド）中で実施される。このプロセスの改変物は、Ioydaら(1990) Bulletin of the Chemical Society of Japan 63:80によって記載されており、ここでは、有機可溶性ヨウ素を促進剤として用いた。他のニッケル共役反応は、Yamamoto(1992) Progress in Polymer Science 17:1153によって開示され、ここでは、ジハロ芳香族化合物の混合物を、不活性溶媒中で過剰量のニッケル(1,5-シクロオクタジエン)錯体で処理した。全てのニッケル共役反応は、2以上の芳香族ジハライドの反応物混合物に適用した場合、本質的にランダムなコポリマーを生じる。このような重合反応は、重合反応混合物への少量の水の添加によって終了され得る。水は、末端のハロ置換基原子を、水素原子で置換する。あるいは、一官能性アリールハライドは、このような反応において鎖ターミネーターとして用いられ得、これは、末端アリール基の形成をもたらす。適切な末端基を導入することによって、安定性および下行性が增強され得る。架橋可能な官能基（例えば、カルボン酸基およびアミノ部分）をまた、ポリマーに末端基として導入し得る。さらに、適切に置換された出発物質（例えば、極性基（例えば、低級アルコキシ置換基、ニトロ置換基またはスルホン酸置換基）で置換された出発物質）を用いることによって、ポリマー生成物の水溶解度が增強され得る。

【0088】

Qが存在する式(XIX)のモノマーは、以下のスキーム：

【0089】

【化29】



に従って容易に合成され得、ここで、LGは、求核QH部分と求核付加反応し得る脱離基（例えば、ハロ、好ましくはI）であり、そしてQは、OまたはS（好ましくはO）であり、そしてAr¹、Ar²、L、x、Q¹およびQ²は、上記に定義される通りである。

生じるジハロ - モノマーは、下記に示される S u z u k i のカップリング方法を使用するか、または上記に示される Y a m a m o t o のカップリング法によって、重合され得る。

【 0 0 9 0 】

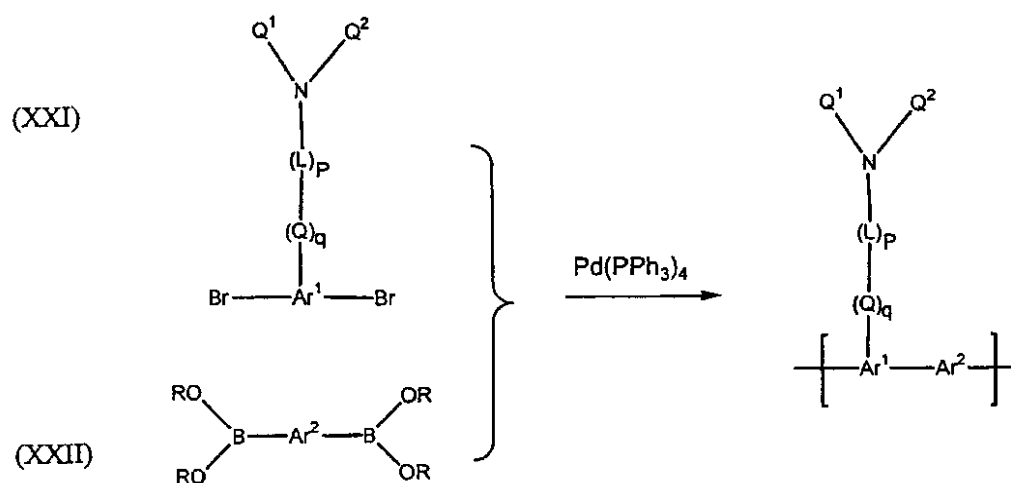
本発明のコポリマーはまた、Y a m a m o t o の反応を使用して調製され得、この反応において、ジハロ置換（例えば、ジブromo置換）された第1モノマーが、ジハロ置換された第2モノマーと反応する。この第1モノマーは、(V I I I)、(I X)、(X) および (X I) のいずれか1つであり得、そして第2モノマーは、前節において記載される第2モノマー単位に対応するジハロ置換されたモノマーである。

【 0 0 9 1 】

他のプロセスはまた、本発明のポリマーを合成するために使用され得る。1つの著しい例は、S u z u k i のカップリング重合プロセスであり、これは、以下の通りである：

【 0 0 9 2 】

【 化 3 0 】



上記のスキームにおいて、 Ar^1 、 Ar^2 、 L 、 n 、 Q^1 および Q^2 は、上記に定義される通りであり、そして R は、 H もしくはアルキルであるか、または同じホウ素原子に結合した2つの R 基が、環（例えば、エチレンジオキシまたは1,1,2,2-テトラメチルエチレンジオキシ）を形成し得る。このような芳香族ボロネートとブロミドとの縮合反応（一般的に「S u z u k i 反応」と呼ばれる）は、Chemical Reviews 95:2457~2483 (1995) において M i y a u r a および S u z u k i により報告されたように、種々の有機官能基の存在を許容する。この反応は、高分子量ポリマーおよびコポリマーを調製することに適用され得る。手続き上、示される置換芳香族ジブromoミドは、 Pd とトリフェニルホスフィンとの触媒作用下でほぼ等モル量のジボロネートと反応する。この反応は、代表的には、芳香族炭化水素溶媒（例えば、トルエン）中で約 70 ~ 120 で実施される。他の溶媒（例えば、ジメチルホルムアミドおよびテトラヒドロフラン）もまた、単独でかまたは芳香族炭化水素と混合して使用され得る。水性塩基（好ましくは、炭酸ナトリウムまたは炭酸水素ナトリウム）は、 HBr スカベンジャーとして使用される。その反応物の反応性に依存して、重合反応は、2 ~ 100 時間かかり得る。他の反応条件のバリエーションが、W a l l o w および N o v a k (1994) Journal of Organic Chemistry 59:5034~5037 (1994) によって、そして R e m m e r s ら (1996) Macromolecular Rapid Communications 17:239~252 によって与えられる。交互ポリマーは、S u z u k i 反応の使用を生じるが、モノマー供給の順序および組成を制御することによって、そのコポリマー中のモノマー単位の配列を制御することが可能である。望ましい場合、単官能性アリールハライドまたはアリールボロネートが、このような反応における鎖ターミネーターとして使用され得、この鎖ターミネーターは、末端アリール基の形成をもたらす。

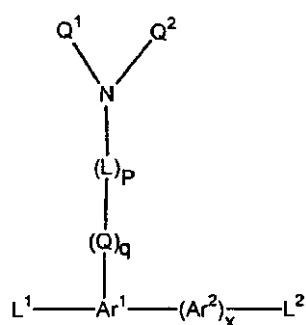
【 0 0 9 3 】

モノマー (X I X)

【 0 0 9 4 】

【 化 3 1 】

(XIX)



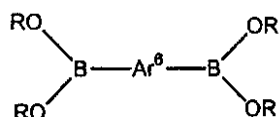
10

を用いて出発し、コポリマー (X X I I I)

【 0 0 9 5 】

【 化 3 2 】

(XXIII)



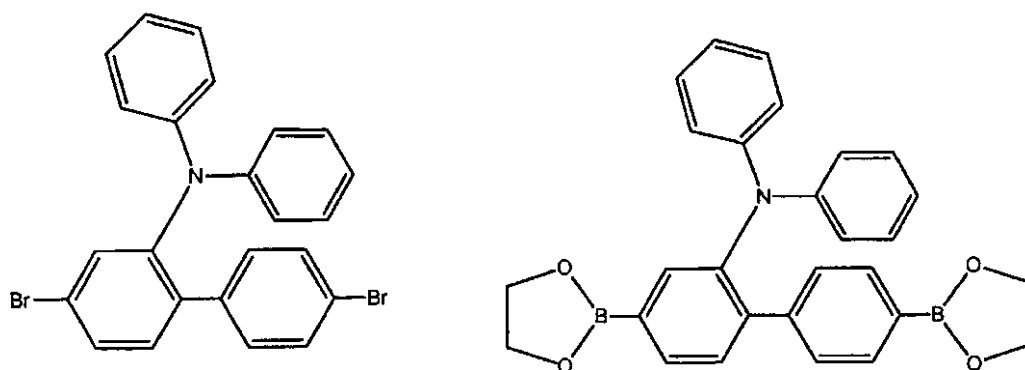
20

と重合することによって、本発明のコポリマーを調製するために上記の反応もまた使用され得ることが、理解され、ここで、Rは、上記に定義される通りであり、そしてAr⁶は、本明細書中で定義される第2モノマー単位M²を示す。例えば、下記に示される化合物は、ポリ(2-ジフェニルアミノ-1,4-フェニレン)を合成する好ましい方法においてモノマー反応物として使用される。この方法は、上記のSuzukiカップリングまたはYamamoto還元を使用して合成されるポリマーよりも高い分子量を有するポリマーを合成するために有用である。

【 0 0 9 6 】

【 化 3 3 】

30



40

共役ポリマーの分野における当業者によって理解されるように、本発明の共役エレクトロルミネセンスポリマーは、上記に特には記載されない他の技術のホストによって調製され得る。例えば、Handbook of Conducting Polymers, 第2版、Skotheimら編(New York: Marcel Dekker, Inc., 1998)、特に第13章およびその中に援用される参考文献を参照のこと。

【 0 0 9 7 】

(有用性)

50

一般に、本発明のポリマーは、共役ポリマー（特に、共役エレクトロルミネセンスポリマー）が有用性を有する任意の適用において有用である。例えば、本発明のポリマーは、以下のデバイスにおける活性材料として適切である：薄層半導体デバイス（例えば、発光ダイオードおよびディスプレイ、レーザダイオード、トランジスタ、光検出器、光伝導素子、および太陽電池）；電気化学的デバイス（例えば、蓄電池、コンデンサ、スーパーコンデンサ、エレクトロクロミックデバイス、電極変調材料、発光電気化学的電池（薄層状および溶液状の両方）、およびセンサ；ならびにオプトエレクトロニクスデバイス（例えば、光屈折率デバイス、光学スイッチ、および光学データ格納デバイス。さらに、イオン化可能な種を用いて（例えば、イオンインプランテーションを使用して）ドーピングまたは混合することによって導電性にされる際に、本発明のポリマーは、導電性ポリマーが有用である状況におけるさらなる有用性を見出す。

10

【0098】

本発明のポリマーを、必要に応じて混合剤（代表的には、電圧を半導体組成物に印加した場合に、その混合剤とポリマーとの間に電荷および/またはエネルギー移動を生じるように選択される化合物）と組み合わせて含む、半導体組成物が、調製され得る。例えば、その混合剤は、第2共役ポリマー（本明細書中に提供されるポリ（パラフェニレン）ポリマー、コポリマーもしくはアナログ、または他の型の共役ポリマー（代表的には、シスおよびトランスのポリアセチレン、ポリジアセチレン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリピチオフェン、ポリイソチアナフテン、ポリチエニルビニレン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアニリン、ポリフェニレンビニレン、およびポリフェニレンビニレン誘導体（例えば、MEH-PPV、BCHA-PPV、ポリ（2-N,N-ジメチルアミノフェニレンビニレン）およびポリチエニルビニレン）から選択される）であり得る。この混合剤はまた、フラーレン（例えば、正二十面体対称性を有しそして12個の5員環および20個の6員環からなる C_{60} 自体（「バックミンスターフラーレン」）；高次フラーレン（例えば、楕円形 C_{70} および C_{84} 、正二十面体形 C_{80} もしくは C_{140} 、または巨大な球状 C_{256} ）；好ましくは C_{60} を含む同心円状炭素ケージから構成される（例えば、 C_{60} 内包 C_{180} 、 C_{60} 内包 C_{240} 、 C_{60} 内包 C_{540} 、 C_{60} 内包 C_{240} 内包 C_{540} ）ハイパーフラーレン（またはフラーレン「オニオン」）；フラーレンナノチューブ；ならびにフラーレンカプセルであり得る。このような半導体組成物はまた、1つ以上のさらなる成分（例えば、色改質剤、安定性増強剤、架橋剤、イオン化可能な種、ドーパントとして作用する発光色素など）を有利に含み得る。

20

30

【0099】

本発明のポリマーを含む半導体組成物中に組み込まれる好ましい混合剤は、本発明のポリマーがエレクトロルミネセンスを達成するための発光色素のホストとして特に適切である限り、ドーパントとして作用する発光色素である。本明細書における使用に適切な発光色素としては、リン光色素および発光色素の両方が挙げられる。当該分野において理解されるように、発光化合物は、放射エネルギー（例えば、x線、紫外放射線、または可視光）を吸収し、そしてより低エネルギーの光を発する。発光が長い（すなわち、励起が中断した後、数十マイクロ秒～数分の範囲の期間発光が継続する）化合物は、「リン光体」と呼ばれ、一方、マイクロ秒以内で光を発する化合物は、「蛍光物質」と呼ばれる。本明細書中の好ましい発光色素は、リン光色素である。

40

【0100】

本発明の組成物におけるドーパントとして適切なリン光色素としては、有機金属錯体（例えば、Sanjurjoらに対する米国特許第6,039,894号（SR International（Menlo Park, CA）に譲渡された）に記載される有機金属錯体）が挙げられるが、これらに限定されない。これらの有機金属錯体は、反応性気体による選択されたリン光体前駆体の処理によって形成され、この前駆体は、一般的には、ランタノイド元素の塩、アクチノイド元素の塩、イットリウム塩、またはそれらの組み合わせから構成され、そして反応性気体は、例えば、酸素含有気体（オキシドリン光体を形成するように）、イオウ含有気体（スルフィドリン光体を形成するように）または塩素含

50

有気体（クロリドリン光体を形成するように）であり得る。好ましいそのようなリン光体は、イットリウム（Y）、イッテルビウム（Yb）またはエルビウム（Er）を含む。

【0101】

本発明における使用に適切な他のリン光錯体は、リン光金属複合体（例えば、遷移金属またはランタニド金属）である。好ましい錯体は、イリジウム、オスミウム、白金、タングステンおよび金の錯体であり、好ましくは、イリジウム、オスミウムまたは白金の複合体であり、ここで、配位子は、一般にN-ヘテロアリール基中に存在する少なくとも1個の窒素原子を介して配位する。このような配位子としては、二座配位子（例えば、2-フェニルピリジン（ppy）、2,2'-ビピリジン、4-フェニルピリミジン、2-チエニルピリジン、ベンゾキノリン、アセチルアセトネート、2-フェニルベンゾチアゾール）、および四座配位子（例えば、ポルフィリン（テトラベンゾポルフィリン（TPP）、テトラナフタロポルフィリン（TNP）およびテトラフェニルテトラベンゾポルフィリン（TPTPP）を含む）が挙げられる。好ましいポルフィリンは、オクタ-アルキル置換ポルフィリンであり、白金オクタエチルポルフィリン（すなわち、2,3,7,8,12,13,17,18-オクタエチル-21H,23H-ポルフィリン）は特に好ましい。

10

【0102】

概して、特定の発光ドーパントの選択は、ドーパントの発光の色に部分的に依存する。なぜなら、ドーパントの1つの特徴は、エレクトロルミネセンスポリマーによって放射された光の色を変化させる能力であるからである。本発明における好ましい発光ドーパントは、エレクトロルミネセンスポリマーによって発光される光を吸収しかつ異なる波長の光を放射する色素である。いくつかの例において、ホストポリマーにおいて形成される励起子は、ドーパントに移り、下方変換する（down-converting）色変化をもたらす。よって、これらの好ましい発光ドーパントは、400nm~700nmの可視波長範囲の光（青色光（430nm~500nm）、緑色光（500nm~560nm）および赤色光（620nm~700nm）を含む）を吸収し、そして異なる色の光を発光する。他の発光ドーパントは、紫外光を吸収するにもかかわらず、可視光を発光する。

20

【0103】

この下方変換する色変化を生じるドーパントとしては、例えば、赤色光を発光するユーロピウムとのジケトネート錯体（特に、トリス（アセチルアセトネート）（モノフェナントロリン）ユーロピウム）が挙げられる。ユーロピウムとの錯体についての配位子の選択は、ジケトネート錯体に限定されない。一般に、配位子の三重項レベルが Eu^{3+} の放射レベル（ $^5\text{D}_0$ ）より高いエネルギーである場合、そしてこの配位子が本明細書中で記載される本発明のポリマーの発光スペクトルを吸収する場合、任意の配位子が、適切である。これらのドーパントのさらなる記載は、McGehee et al., Adv. Mater. (1999) Vol. 11 (16), pp. 1349-1354に見出され得る。赤色色素のさらなる例としては、二価金属マレオニトリルジチオレート複合体（例えば、C.E. Johnson et al., "Luminescent Iridium (I), Rhodium (I), and Platinum (II) Dithiolate Complexes," Journal of the American Chemical Society (1983) Vol. 105, p. 1795によって記載されるもの）が挙げられる。例えば、白金（Pt（Pph₃））とのマレオニトリルジチオレート（maleonitriledithiolate）錯体は、652nmの特徴的な発光波長を有する。

30

40

【0104】

しかし、発光ドーパントは、金属含有化合物である必要はない。多くの蛍光色素は、有機性であり、そしてわずかな有機リン光体しか公知ではないが、非金属性のいくつかのリン光物質が開示されている（その1例が、デカシクレン（decacyclene）である）。他の非金属性発光ドーパントとしては、例示の目的で、ジフェニルアントラセン、ジベンズアントラセン、ペンタセン、ジベンズペンタセン、ビス（フェニルエチニル）アントラセン、ナフタセンおよび置換ナフタセン（例えば、ビス（フェニルエチニル）ナフタ

50

セン、ペンタフェニルシクロペンタジエン、テトラフェニルシクロペンタジエン、ルブレ
ン (rubrene) などが挙げられる。蛍光化合物 (例えば、レーザー色素または共役
ポリマー) は、本発明のポリマーを有する有用なドーパントであり、そして所望の発光ス
ペクトル特性を選択するために使用され得る。これらの化合物は、ホスフェートとポリマ
ーによって発光される光を吸収し、そしてその独自の特徴的蛍光スペクトルを再放射する
。(Nishio, H. et al., Synthetic Metals (1995)
Vol. 68, pp. 243 - 247)。例えば、緑色蛍光色素 (例えば、ポリメチン色
素 (シアニン、メロシアニン、シアニンとメロシアニンとの複合体、オキソノール、ヘミ
オキソノール、スチリル、メロスチリル、ストレプトシアニンおよびクマリンを含む))
を本発明のポリマーとともに使用して、緑色発光を達成し得る。クマリン - 6 は、緑色発
光を達成するために本発明のポリマーとともに使用され得る好ましい色素である。赤色蛍
光色素の例は、4 - ジシアノ - メチレン - 4 H - ピランおよび 4 - ジシアノメチレン - 4
H - チオピランである。

10

【0105】

発光ドーパントは、このドーパントをポリマー材料に浸透させる任意の適切な技術を使用
して、本発明の組成物に組み込まれ得る。例えば、ドーパントは、真空蒸着を使用して、
本発明の固体ポリマーマトリクスに組み込まれ得るか、あるいはポリマー合成の間および
/またはエレクトロルミネセンスデバイスの製造の間に、共役ポリマーとともに溶解され
得る。また、適切な発光化合物とこのポリマー上の官能基 F n との反応によって、このポ
リマー骨格またはこのポリマー上のペンダント基に発光ドーパントを共有結合させ得る。
選択された発光化合物が適切な反応部位を含まない場合、この化合物は、ポリマーへの共
有結合の前に修飾され得る。例えば、官能基 F n が求核基 (例えば、ヒドロキシル基また
はアミノ基) である場合、発光化合物は、それぞれヒドロキシル反応部位またはアミノ反
応部位を含むべきである。適切なヒドロキシル反応部位およびアミノ反応部位は、共有結
合を形成するために求核置換反応を容易にする求電子部分を含む。

20

【0106】

導電性組成物は、導電状態への変換のために本発明のポリマーをドーピングすることによ
って調製され得る。用語「ドーピング」は、本明細書において通常の意味で使用され、共
役ポリマーに電子を付加するかまたは共役ポリマーから電子を引き抜き、共役ポリマーに
正電荷または負電荷が導入されることをいう。したがって、ドーピングは、本質的には、
共役ポリマーとドーパントとの間の電子移動を含む酸化還元反応である。ドーピングは、
ドーパント (例えば、AsF₅、FeCl₃、ヨウ素、H₂SO₄、SO₃、HClO₄
、CF₃COOH、H₂O₂ などのような酸化剤ドーパント) での化学処理によって、ま
たは当業者に理解されるような (例えば、T. A. Skotheimら「Electro
responsive Molecular and Polymeric Systems」(New York: Marcel Dekker, 1991) を参照) 他の手段
によって、電気化学的に実施され得る。ドーピングは、一般には可逆的であり、その結果
、導電性ポリマーは元の半導電性状態に復帰し得るか、またはいくつかの場合には、永久
的であり得る。

30

【0107】

本発明のポリマーは、エレクトロルミネセンスデバイス (例えば、LED、光検出器デバ
イス、発光電気化学セルなど) におけるエレクトロルミネセンス材料として (すなわち、
電気励起により発光し得る材料として) 特に有用である。エレクトロルミネセンスデバ
イス (LEDを含む) は、一般に、正孔注入電極層と電子注入電極層との間に配置された適
切なエレクトロルミネセンス材料の層から作製される。さらなる層、素子、および/また
は基板が存在してもよく、またはしなくてもよい。例えば、光検出器デバイスには、電極
間を流れる光電流 (すなわち、光が誘導した電流) を検出する手段が含まれる。本ポリマ
ーの別の使用は、発電に使用される光起電性デバイスにおいてである。このようなデバイ
スは、一般に、第一の電極、第一の電極上に提供される半導電性層、および半導電性層の
光入射表面上に提供される第二の電極 (時に「コレクタ電極」と呼ばれる) を含む。本発

40

50

明のポリマーは上記半導電性層として有利に使用され得る。電気化学センサもまた本ポリマーを使用して製作され得る。このようなセンサは、一般に、対電極、参照電極、作用電極、オプションの参照電極、および作用電極と対電極との間に電位を印加する手段から作製される。ここで、本ポリマーは作用電極の表面に適用される。ポリマーはまた、トランジスタ、特に電界効果トランジスタの製作において有用である。FETは、当該分野において周知であるように、ゲート電極、ソース電極、ドレイン電極、およびソース電極とドレイン電極とを電氣的に接続する半導電性チャンネル（例えば、本発明のポリマーを含む）から作製される。

【0108】

本ポリマーの特に好ましい適用は、Peiらの国際公開WO01/06577「Cavity Emission Electroluminescent Device and Method for Forming the Device」に記載されるような、空腔放射エレクトロルミネセンスデバイスの製作においてである。空腔放射エレクトロルミネセンスデバイスは、エレクトロルミネセンス材料中に正孔を注入するための正孔注入電極層、エレクトロルミネセンス材料中に電子を注入するための電子注入電極層、および正孔注入電極層と電子注入電極層との間に挟まれた誘電層を有する積層構造から作製される。空腔は、少なくとも誘電層および電極層の1つを通して伸びて形成され、そして正孔注入電極領域、電子注入電極領域および誘電領域を含む内部空腔表面を有する。一旦空腔が形成されると、内部空腔表面は、本発明のエレクトロルミネセンスコーティング材料でコーティングされ、その結果、エレクトロルミネセンス材料は、その表面の正孔注入電極領域および電子注入電極領域と電氣的に接続する。随意に、アレイ中に複数の空腔が積層構造で形成されて、エレクトロルミネセンス表示デバイスを形成し得る。

【0109】

（実験）

本発明の実施は、他に示さない限り、当業者の範囲内であるポリマー化学などの通常の技術を用いる。このような技術は適切な教科書および文献中で十分に説明される（例えば、Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry 第5版 B.S.Furnissら編（New York: Longman Scientific and Technical 1989）；A.Kraftら（1998）Angew. Chem. Int. Ed. 37: 402 - 428；およびT.A.Skotheimら「Electroresponsive Molecular and Polymeric Systems」（New York: Marcel Dekker、1991）前出を参照）。

【0110】

以下の実施例では、使用する数（例えば、量、温度など）に関して正確性を確保する努力をなしたが、幾分かの実験誤差および偏差が考慮されるべきである。他に示されない限り、温度は であり、圧力は大気圧または大気圧近辺である。すべての溶媒はHPLC等級を購入し、そして全ての反応は、他に示されない限り、窒素の不活性雰囲気下で慣用的に行った。すべての試薬は、他に示されない限り、商業的に入手した。

【実施例】

【0111】

（実施例1）

（4,4'-ジブromo-2-ジフェニルアミノ-1,1'-ビフェニルの合成）

4,4'-ジブromo-2-アミノ-1,1'-ビフェニル（16.35 g、LibmanおよびSlack（1951）J. Chem. Soc., 2588頁に従って調製）、ヨードベンゼン（26.52 g、0.13モル）、薄片の水酸化カリウム（22.4 g、0.35モル）、1,10-フェナントリン（0.45 g）、塩化銅（I）（0.25 g）およびトルエン（30 ml）を、フラスコに入れ、そして15時間還流で攪拌させた。黒っぽい反応混合物を室温に冷却し、そして200 mlのトルエンで希釈した。このトルエン溶液をDI水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥させ、そしてエバポレートした。得

られた黒っぽい残渣を、ヘキサン/トルエン（容量 4 : 1）から 2 回再結晶化させて 1.0 グラムの白色結晶を得、所望の単量体を得た。¹H NMR (CDCl₃): δ = 6.8 ~ 7.5、複数のピーク。

【0112】

（実施例 2）

（4, 4'-ジブロモ-2-ビス（4-メトキシフェニル）アミノ-1, 1'-ビフェニルの合成）

4, 4'-ジブロモ-2-アミノ-1, 1'-ビフェニル（16.35 g、0.05 モル）、ヨードアニソール（28 g、0.12 モル）、炭酸カリウム（-325 メッシュ微細粉、16.6 g、0.12 モル）、銅粉末（-150 メッシュ、1.0 g）およびニトロベンゼン（20 ml）を、フラスコに入れ、そして 15 時間穏やかな還流で攪拌させた。黒っぽい反応混合物を室温に冷却し、そして 200 ml のトルエンで抽出した。このトルエン溶液をエバポレートした。次いで、得られた黒っぽい残渣を 10 ml のトルエンと混合し、ヘキサンおよびヘキサン/酢酸エチル（20 : 1）溶出液を使用してシリカゲルカラムでクロマトグラフにかけた。生成物を含む部分を回収し、エバポレートした。残渣を、ヘキサン/トルエン（300 ml / 60 ml）から 2 回再結晶化させて、7.4 グラムのオフホワイトの所望の単量体の結晶を得た。¹H NMR (CDCl₃): δ = 6.8 ~ 7.5（15 H、複数のピーク）；3.78（6 H）。

10

【0113】

（実施例 3）

（4, 4'-ジブロモ-2-ジオクチルアミノ-1, 1'-ビフェニルの合成）

ヨードベンゼンの代わりに 1-ブromoオクタン（25.09 g、0.13 モル）を使用した以外は、実施例 1 の反応を繰り返した。溶出液としてヘキサンを使用してシリカゲルでカラムクロマトグラフィーにより生成物を精製した。

20

【0114】

（実施例 4）

（ポリ（2-ジフェニルアミノ-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジイル）の調製）

4, 4'-ジブロモ-2-ジフェニルアミノ-1, 1'-ビフェニル（2.87 g、実施例 1 において調製）、トリフェニルホスフィン（1.57 g）、亜鉛粉（1.17 g）、2, 2'-ジピリジル（0.047 g）、および塩化ニッケル（II）（0.039 g）を、100 ml 丸底フラスコに置き、そして純粋窒素でパージした。次いで、1-メチル-2-ピロリジノン（30 ml）をシリンジを介して加え、そして混合物を、窒素下にて 75 °C で 60 時間攪拌させた。温度を 85 °C まで上昇させ、そして 1 滴の 1-ブromo-4-t-ブチルベンゼンを加えた。混合物を 85 °C にて 5 時間さらに攪拌させ、次いで室温まで冷却させた。メタノール（50 ml）を加えた。沈殿物を遠心分離により回収し、メタノールで繰り返し洗浄した。これを、50 ml クロロホルム中で再溶解させた。クロロホルム溶液を遠心分離して不溶性粒子を除去した。この明澄な溶液に 100 ml メタノールを加えた。遠心分離によりポリマー沈殿物を回収した。ポリマーを減圧下で乾燥させて、1.5 グラムのオフホワイトの固体を得た。

30

【0115】

（実施例 5）

（ポリ〔（2-ジフェニルアミノ-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジイル）-co-（2-ジオクチルアミノ-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジイル）〕の調製）

4, 4'-ジブロモ-2-ジフェニルアミノ-1, 1'-ビフェニルに加えて 0.33 g の 4, 4'-ジブロモ-2-ジオクチルアミノ-1, 1'-ビフェニルを使用した以外は、実施例 4 の手順に従った。

【0116】

（実施例 6）

（ポリ（2-ジフェニルアミノ-1, 4-フェニレン）の調製）

1, 4-ジブロモ-2-ジフェニルアミノベンゼン（2.01 g）（実施例 2 の方法を使

50

用して2, 5-ジブロモアニリンおよびヨードベンゼンから調製)、トリフェニルホスフィン(1.6 g)、亜鉛粉(1.2 g)、2, 2'-ジピリジル(0.05 g)、および塩化ニッケル(II)(0.04 g)を、100 ml 丸底フラスコに置き、そして純粋窒素でパージした。次いで、N, N-ジメチルホルムアミド(25 ml)をシリンジを介して加え、そして混合物を、窒素保護下にて80℃で48時間攪拌させた。メタノール(40 ml)を加えた。沈殿物を遠心分離により回収し、メタノールで繰り返し洗浄し、次いで50 ml テトラヒドロフラン中で再溶解させた。THF 溶液を遠心分離して不溶性粒子(ほとんどが未反応の亜鉛)を除去した。この明澄な溶液に5 ml の10% HCl 溶液を加えた。次いでDI 水(50 ml)を加え、遠心分離によりポリマー沈殿物を回収した。ポリマーをTHF/メタノール中でさらに精製し、減圧下で乾燥させて、0.65 g の白色固体を得た。 10

【0117】

(実施例7)

(ポリ(2-ビス[4-メトキシフェニル]アミノ-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジイル)の合成)

4, 4'-ジブロモ-2-ビス(4-メトキシフェニル)アミノ-1, 1'-ビフェニル(5.4 g、実施例2において調製)、トリフェニルホスフィン(1.3 g)、亜鉛粉(1.96 g)、2, 2'-ジピリジル(0.078 g)、および塩化ニッケル(II)(0.065 g)を、100 ml 丸底フラスコに置き、そして純粋窒素でパージした。次いで、1-メチル-2-ピロリジノン(30 ml)をシリンジを介して加え、そして混合物を窒素保護下にて75℃で15時間攪拌させると、溶液が非常に粘ちょうになった。さらに1-メチル-2-ピロリジノン(20 ml)を加えた。温度を85℃まで上昇させた。20時間後に、1滴の1-ブromo-4-t-ブチルベンゼンを加えた。混合物を85℃にて5時間さらに攪拌させ、次いで室温まで冷却させた。メタノールおよびクロロホルム中での繰り返しの沈殿および溶解によってポリマーを精製し、2.4 g の明るい黄色の固体を得た。¹H NMR(CDCl₃): δ = 6.55~7.5(複数のピーク)、3.7(単一ピーク)、1.6(単一ピーク)。H 含有量の相対比率は、4-t-ブチルフェニル基で末端キャップされた、18 2-ビス[4-メトキシフェニル]アミノ-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジイルモノマー単位を含む平均ポリマー鎖を示す。これは、約7100の平均分子量に対応する。 20 30

【0118】

(実施例8)

(加工可能性および蛍光)

実施例4、5、6および7において調製されたポリマーを、種々の有機溶媒(水、塩素化溶媒(例えば、クロロホルムおよびクロロベンゼン)および他の有機溶媒(例えば、メタノールおよび酢酸n-ブチル)を含む)と混合した。各ポリマーは、塩素化溶媒における良好な溶解性を有することが見い出されたが、メタノール、酢酸n-ブチルおよび水には比較的不溶であった。ポリマー溶液をスライドガラス上で成型し、溶媒をエバポレートした後に、高品質の薄フィルムを形成した。ポリ(2-ジフェニルアミノ-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジイル)のフィルムは、無色に見え、そして50%を超える光ルミネセンス量子効率で鮮やかな青色の蛍光を発した。ポリ(2-ビス[4-メトキシフェニル]アミノ-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジイル)のフィルムは、明るい黄色に見え、そしてまた50%を超える光ルミネセンス量子効率で鮮やかな緑色の蛍光を発した。 40

【0119】

(実施例9)

(安定性評価)

それぞれ実施例4および7において調製された、ポリ(2-ジフェニルアミノ-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジイル)およびポリ(2-ビス[4-メトキシフェニル]アミノ-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジイル)の薄フィルムは、高い温度でさえ空气中で非常に安定であることが見出された。ホットプレート上で130℃に5時間加熱された 50

後、吸収色にも蛍光色にも観察可能な変化はなく、光ルミネセンス量子効率の劣化も観察されなかった。さらなる安定性試験をポリ(2-ジフェニルアミノ-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジイル)で実施したが、170で5時間加熱された後、光吸収にも蛍光色にも観察可能な変化はなく、光ルミネセンス量子効率の劣化も観察されなかった。

【0120】

(実施例10)

(ドーピングしたポリマー発光ダイオードの電流-光-電圧応答)

イリジウム(III)ビス(2-フェニルベンゾチオゾラト-N, C²)(アセチルアセトネート)(BTIr)をドーブしたPLEDに対するホストとして、DPA-PBP(ポリ(2-ジフェニルアミノ-ビフェニレン))を用いた。透明なインジウム-酸化スズ(ITO)コーティングしたガラス基板上に発光ダイオードを製作した。良好な界面のために導電性ポリマー(ポリ(3,4-エチレンジオキシ-チオフェン)(PEDOT))の薄層をITO表面上にコーティングした。次いで、クロロベンゼン中のBTIrでドーブしたDPA-PBPの薄層をPEDOT/ITO上にスピンコーティングした。次いで、カルシウムおよびアルミニウムの薄層を続けて、約 10^{-6} トルの圧力でエバポレートした。電圧(0~8V)を、ITO層とAl層とを横切って印加した場合、発光し、そしてITO側を通して光が見えた。図2は、観察された電流-光-電圧応答を示す。デバイス効率は、4Vより低いデバイスターンオン電圧で、11cd/Aまで達成し得た。ドーバントからの明らかな放射が観察された(図3)。

10

【図面の簡単な説明】

20

【0121】

【図1】図1は、実施例1に記載されるモノマー前駆体4,4'-ジブromo-2-ジフェニルアミノ-1,1'-ビフェニルの調製、そしてその後の実施例4に記載されるポリ(2-ジフェニルアミノ-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジイル)を生じるための重合を模式的に示す。

【図2】図2は、実施例10に記載されるITO/PEDOT/(DPA-RBP+BTIr)/Ca/AlポリマーLEDの電流-光電圧応答を示すグラフである。

【図3】図3は、図2のLEDのエレクトロルミネセンススペクトルを示す。

【図 1】

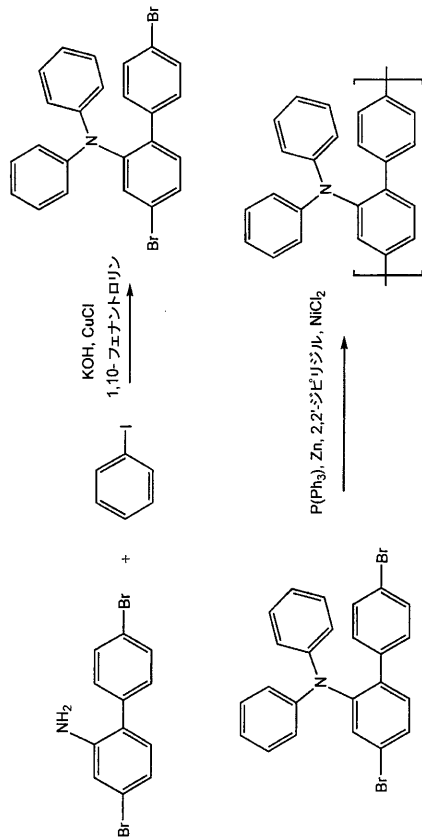


FIG. 1

【図 2】

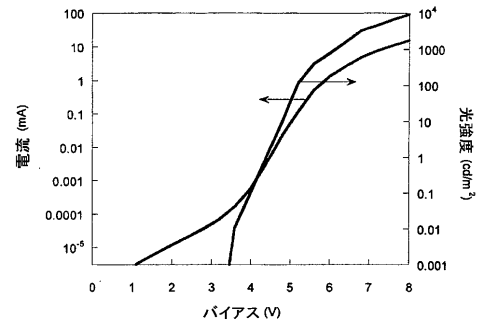


FIG. 2

【図 3】

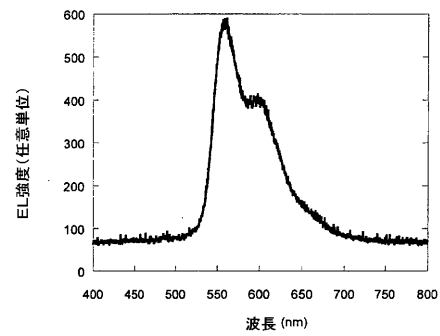


FIG. 3

【国際公開パンフレット】

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

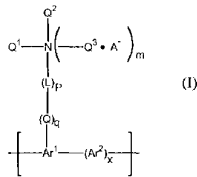
(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
28 November 2002 (28.11.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/094910 A1

- (51) International Patent Classification: C08G 73/00 (81) Designated States (national): AI, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GI, GM, 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, MY, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (21) International Application Number: PCT/US02/16180 (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KR, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IL, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (22) International Filing Date: 22 May 2002 (22.05.2002)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 09/864,704 23 May 2001 (23.05.2001) US
- (71) Applicant: SRI INTERNATIONAL [US/US]; 333 Ravenswood Avenue, Menlo Park, CA 94025-3493 (US).
- (72) Inventor: PEI, Qibing; 46170 Paseo Padre Parkway, Fremont, CA 94539 (US).
- (74) Agents: REED, Dianne, E.; Reed & Associates, 800 Menlo Avenue, Suite 210, Menlo Park, CA 94025 et al. (US).
- Published: with international search report
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: ELECTROLUMINESCENT POLYMERS AND USE THEREOF IN LIGHT-EMITTING DEVICES



(57) Abstract: The invention provides conjugated polymers that have good solubility and semiconductivity, and that display high photoluminescent and electroluminescent efficiency. Representative polymers containing monomer units having the general structure of formula (I), wherein: Ar¹ and Ar² are independently selected from the group consisting of monocyclic, bicyclic and polycyclic arylene, heteroarylene, substituted arylene and substituted heteroarylene groups; L is alkylene, alkenylene, substituted alkylene, substituted alkenylene, heteroalkylene, heteroalkenylene, substituted heteroalkylene, substituted heteroalkenylene, arylene, heteroarylene, substituted arylene, substituted heteroarylene, or a combination thereof; Q is a heteroatom; m is zero or 1; p is zero or 1, and q is zero or 1, with the proviso that when p is zero, then q is zero; x is zero or 1; Q¹ and Q² are independently selected from the group consisting of H, aryl, heteroaryl, substituted aryl, substituted heteroaryl, alkyl, substituted alkyl, heteroalkyl, and substituted heteroalkyl, and Q³ is selected from the group consisting of alkyl, substituted alkyl, heteroalkyl, and substituted heteroalkyl, with the proviso that when m is 1, Q¹ and Q² are other than H; and A^x is a negatively charged counterion. Electroluminescent and other devices containing a polymer of the invention are also provided.

WO 02/094910 A1

WO 02/094910

PCT/US02/16180

-1-

**ELECTROLUMINESCENT POLYMERS AND
USE THEREOF IN LIGHT-EMITTING DEVICES**

TECHNICAL FIELD

[0001] This invention relates generally to the field of conjugated polymers, and more particularly relates to a novel class of conjugated electroluminescent polymers useful as semiconductive materials in electroluminescence devices and the like.

BACKGROUND

[0002] "Conjugated" polymers are polymers containing a π -electron conjugated system along the main chain (or "backbone"), and have been known for some time to have utility as organic semiconducting materials. See, e.g., *Organic Conductors*, ch. 11, J.P. Fargier, Ed. (New York, NY: Marcel Dekker, 1994). Conjugated polymers include, for example, *cis* and *trans* polyacetylenes, polydiacetylenes, polyparaphenylenes, polypyrroles, polythiophenes, polybithiophenes, polyisothianaphthene, polyphenylenevinylenes, polythienylvinylenes, polyphenylenesulfide, and polyaniline. More recently, conjugated polymers have also been discovered to be useful as electroluminescent materials, i.e., as materials that emit light when excited by application of an electric current (Burroughs et al. (1990) *Nature* 347:539-541; May (1995) *Phys. World* 8(3):52-57).

Accordingly, these polymers have been proposed for use in a variety of applications. For example, conjugated polymers may be used as the active material in semiconductor thin film devices such as light-emitting diodes (LEDs), transistors, photodetectors and solar cells. Conjugated polymers may also be used in electrochemical devices such as rechargeable batteries and light emitting electrochemical cells (both as thin films and in solution), as electrochemical sensors, and as electrical conductors (after being heavily doped).

[0003] The most promising application for conjugated polymers is in electroluminescent displays. Red, green, and blue emissions from conjugated polymers have all been demonstrated. Currently, red and green polymer LEDs are sufficiently bright, efficient, and stable for a number of display applications, whereas blue polymer LEDs lag in power efficiency and lifetime. Blue light emitting polymers are for the most part based on poly(paraphenylene) (PPP) and poly(fluorene), which is itself a type of poly(paraphenylene) except that every two neighboring phenyl rings are locked in one plane. Other blue light emitting polymers include alkoxy-substituted PPP, as disclosed by Yang et al. (1996), "Efficient Blue Polymer Light-Emitting Diodes from a Series of Soluble Poly(paraphenylene)s," *J. Appl. Phys.* 79(2):934-939. Polyfluorenes with 9,9-dialkyl side groups are currently the best performing blue polymers, and are described, for example, in U.S. Patent No. 5,900,327 to Pei et al. and U.S. Patent No. 6,169,163 to Woo et al. Compared to red- and

WO 02/094910

PCT/US02/16180

-2-

green-emitting polymers, however, blue-emitting polymers still lag in power efficiency (thus requiring a high operating voltage) and lifetime (i.e., the spectrum is not stable and tends to red-shift with time, heat, and operation). The problems stem from the dialkyl side groups, which reduce the polymers' glass transition temperature. The fluorene rings tend to aggregate, forming intraband defects that cause the color shift toward red.

[0004] There is accordingly a need in the art for blue-emitting polymers that have high blue luminescence, decreasing the required operating voltage for a blue polymer LED. Ideal polymers would also be conjugated, semiconductive polymers that are soluble in common organic solvents, particularly those used in semiconductor processing, but nevertheless retain semiconductivity, photoluminescence and electroluminescence efficiency, tensile strength, and thermal, chemical and photochemical stability. It would also be desirable to provide such polymers that may be easily modified so as to emit light in the red and green wavelength ranges.

DISCLOSURE OF THE INVENTION

[0005] The present invention is addressed to the aforementioned need in the art, and provides a novel family of conjugated electroluminescent polymers useful in a variety of applications, including fabrication of semiconductor thin film devices (e.g., LEDs, transistors, photodetectors and solar cells) and electrochemical devices (e.g., rechargeable batteries, light-emitting electrochemical cells, and electrochemical sensors).

[0006] It is another object of the invention to provide such polymers in the form of electroluminescent amino-substituted conjugated polymers, copolymers, and analogs thereof.

[0007] It is another object of the invention to provide such polymers in the form of substituted poly(paraphenylenes).

[0008] It is still another object of the invention to provide such polymers wherein the polymers are blue light emitting.

[0009] It is an additional object of the invention to provide electroluminescence devices containing a polymer of the invention as the electroluminescent material.

[0010] It is a further object of the invention to provide other types of semiconductor thin film devices and electrochemical devices fabricated with a polymer of the invention.

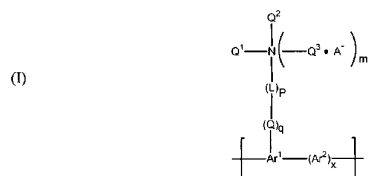
WO 02/094910

PCT/US02/16180

-3-

[00011] Additional objects, advantages and novel features of the invention will be set forth in part in the description which follows, and in part will become apparent to those skilled in the art upon examination of the following, or may be learned by practice of the invention.

[00012] In one embodiment, a conjugated electroluminescent polymer is provided containing monomer units having the general structure of formula (I)



wherein:

Ar¹ and Ar² are independently selected from the group consisting of monocyclic, bicyclic and polycyclic arylene, heteroarylene, substituted arylene and substituted heteroarylene groups;

L is alkylene, alkenylene, substituted alkylene, substituted alkenylene, heteroalkylene, heteroalkenylene, substituted heteroalkylene, substituted heteroalkenylene, arylene, heteroarylene, substituted arylene, substituted heteroarylene, or a combination thereof;

Q is a heteroatom;

m is zero or 1;

p is zero or 1, and q is zero or 1, with the proviso that when p is zero, then q is zero;

x is zero or 1;

Q¹ and Q² are independently selected from the group consisting of H, aryl, heteroaryl, substituted aryl, substituted heteroaryl, alkyl, substituted alkyl, heteroalkyl, and substituted heteroalkyl, and Q³ is selected from the group consisting of alkyl, substituted alkyl, heteroalkyl, and substituted heteroalkyl, with the proviso that when m is 1, Q¹ and Q² are other than H; and

A⁻ is a negatively charged counterion.

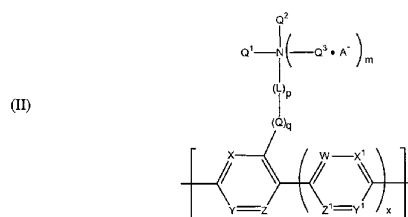
[00013] It will be appreciated that given the definitions of Q¹, Q², Q³, m and A⁻, the polymer may be substituted with a primary amino group, a secondary amino group, a tertiary amino group, or a quaternary amine salt. Diarylamino substituents are preferred (wherein m is zero and Q¹ and Q² are aryl, heteroaryl, substituted aryl, or substituted heteroaryl), with diarylamino-substituted poly(paraphenylenes) and copolymers and analogs thereof particularly preferred.

WO 02/094910

PCT/US02/16180

-4-

[00014] In a preferred embodiment, the electroluminescent polymers are comprised of monomer units having the structure of formula (II)



wherein:

L, Q, m, p, q, x, Q¹, Q², Q³ and A⁻ are as defined above; and

W, X, Y, Z, X¹, Y¹, and Z¹ are independently selected from the group consisting of N, CH, and CR¹, wherein R¹ is -(Q)ₙ-(L)ₚ-N(Q¹Q²), -(Q)ₙ-(L)ₚ-N(Q¹Q²Q³)⁺A⁻, -NO₂, sulfo (-SO₃H), carboxyl (-COOH), phosphono (-O(PO)(OH)₂), sulfonato (-SO₂O⁻), carboxylate (-COO⁻), phosphonate (-P(O)(O⁻)₂), -CN, halo, C₁-C₂₀ hydrocarbyl, substituted C₁-C₂₀ hydrocarbyl, heteroatom-containing C₁-C₂₀ hydrocarbyl, or substituted heteroatom-containing C₁-C₂₀ hydrocarbyl, and further wherein Z and Z¹ may be linked to form a cyclic group. When any of W, X, Y, Z, X¹, Y¹, and Z¹ is charged, as in the anionic sulfonato, carboxylate, and phosphonate groups, it will be appreciated that the charged atom or group is associated with a suitable counterion, e.g., a metal cation, the ammonium ion -NH₄⁺, or the like.

[00015] In another embodiment, a copolymer is provided comprising at least one first monomer unit having the structure of formula (I), preferably having the structure of formula (II), and at least one second monomer unit comprised of a vinylene unit or a monocyclic, bicyclic, or polycyclic arylene, heteroarylene, substituted arylene or substituted heteroarylene unit. The copolymer may be a alternating copolymer, a random copolymer, or an alternating copolymer.

[00016] In a further embodiment, electroluminescence devices are provided that contain a polymer of the invention as the electroluminescent material. In some embodiments, it is desirable to incorporate phosphorescent dyes or other additives into the polymer for use in electroluminescence devices. These devices include light-emitting diodes (LEDs), photodetector devices, and light-emitting electrochemical cells. In a particularly preferred embodiment, an

WO 02/094910

-5-

PCT/US02/16180

electroluminescence device prepared with a polymer of the invention is a cavity-emission electroluminescence device.

[00017] In an additional embodiment, other types of devices are provided that are fabricated with a polymer of the invention, particularly photovoltaic devices used for the generation of electrical power, electrochemical sensors used for detecting and/or quantitating chemical and/or biological materials, and transistors, e.g., field-effect transistors (FETs).

[00018]

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

[00019] FIG. 1 schematically illustrates the preparation of the monomeric precursor 4,4'-dibromo-2-diphenylamino-1,1'-biphenyl as described in Example 1, followed by polymerization to give poly(2-diphenylamino-1,1'-biphenyl-4,4'-diyl), as described in Example 4.

[00020] FIG. 2 is a graph illustrating the current-light-voltage response of an ITO/PEDOT/(DPA-PBP+BTTr)/Ca/Al polymer LED, described in Example 10.

[00021] FIG. 3 illustrates the electroluminescent spectrum of the LED of FIG. 2.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

DEFINITIONS AND NOMENCLATURE:

[00022] It is to be understood that unless otherwise indicated, this invention is not limited to specific starting materials, reagents or reaction conditions, as such may vary. It is also to be understood that the terminology used herein is for the purpose of describing particular embodiments only and is not intended to be limiting.

[00023] As used in this specification and the appended claims, the singular forms "a," "an" and "the" include plural referents unless the context clearly dictates otherwise. Thus, a reference to "a monomer unit" includes a single monomer unit as well as a combination of two or more monomer units that may be the same or different, reference to "a polymer" includes a combination or mixture of polymers as well as a single polymer, and the like.

[00024] As used herein, the phrase "having the structure" is not intended to be limiting and is used in the same way that the term "comprising" is commonly used. The term "independently

WO 02/094910

PCT/US02/16180

-6-

selected from the group consisting of" is used herein to indicate that the recited elements, e.g., R groups or the like, can be identical or different.

[00025] The term "alkyl" as used herein refers to a branched or unbranched saturated hydrocarbon group typically although not necessarily containing 1 to about 24 carbon atoms, such as methyl, ethyl, *n*-propyl, isopropyl, *n*-butyl, isobutyl, *t*-butyl, octyl, decyl, and the like, as well as cycloalkyl groups such as cyclopentyl, cyclohexyl and the like. Generally, although again not necessarily, alkyl groups herein contain 1 to about 18 carbon atoms, preferably 1 to about 12 carbon atoms. The term "lower alkyl" intends an alkyl group of 1 to 6 carbon atoms. Preferred substituents identified as "C₁-C₆ alkyl" or "lower alkyl" contain 1 to 3 carbon atoms, and particularly preferred such substituents contain 1 or 2 carbon atoms (i.e., methyl and ethyl). "Substituted alkyl" refers to alkyl substituted with one or more substituent groups, and the terms "heteroatom-containing alkyl" and "heteroalkyl" refer to alkyl in which at least one carbon atom is replaced with a heteroatom, as described in further detail *infra*. If not otherwise indicated, the terms "alkyl" and "lower alkyl" include linear, branched, cyclic, unsubstituted, substituted, and/or heteroatom-containing alkyl or lower alkyl, respectively.

[00026] The term "alkenyl" as used herein refers to a linear, branched or cyclic hydrocarbon group of 2 to about 24 carbon atoms containing at least one double bond, such as ethenyl, *n*-propenyl, isopropenyl, *n*-butenyl, isobutenyl, octenyl, decenyl, tetradecenyl, hexadecenyl, eicosenyl, tetracosenyl, and the like. Generally, although again not necessarily, alkenyl groups herein contain 2 to about 18 carbon atoms, preferably 2 to 12 carbon atoms. The term "lower alkenyl" intends an alkenyl group of 2 to 6 carbon atoms, and the specific term "cycloalkenyl" intends a cyclic alkenyl group, preferably having 5 to 8 carbon atoms. The term "substituted alkenyl" refers to alkenyl substituted with one or more substituent groups, and the terms "heteroatom-containing alkenyl" and "heteroalkenyl" refer to alkenyl in which at least one carbon atom is replaced with a heteroatom. If not otherwise indicated, the terms "alkenyl" and "lower alkenyl" include linear, branched, cyclic, unsubstituted, substituted, and/or heteroatom-containing alkenyl and lower alkenyl, respectively.

[00027] The term "alkylene" refers to a difunctional linear, branched or cyclic alkyl group, where "alkyl" is as defined above. Alkylene linkages thus include -CH₂-CH₂- and -CH₂-CH₂-CH₂-, as well as substituted versions thereof wherein one or more hydrogen atoms is replaced with a nonhydrogen substituent. "Heteroalkylene" linkages refer to an alkylene moiety wherein one or more methylene units is replaced with a heteroatom.

WO 02/094910

PCT/US02/16180

-7-

[00028] The term "alkenylene" as used herein refers to a difunctional branched or unbranched hydrocarbon group of 2 to 24 carbon atoms containing at least one double bond, such as ethenylene, *n*-propenylene, *n*-butenylene, *n*-hexenylene, and the like. The term "lower alkenylene" refers to an alkenylene group of two to six carbon atoms, preferably two to four carbon atoms.

[00029] The term "alkoxy" as used herein intends an alkyl group bound through a single, terminal ether linkage; that is, an "alkoxy" group may be represented as -O-alkyl where alkyl is as defined above. A "lower alkoxy" group intends an alkoxy group containing 1 to 6 carbon atoms, and includes, for example, methoxy, ethoxy, *n*-propoxy, isopropoxy, *t*-butoxy, etc. Preferred substituents identified as "C₁-C₆ alkoxy" or "lower alkoxy" herein contain 1 to 3 carbon atoms, and particularly preferred such substituents contain 1 or 2 carbon atoms (i.e., methoxy and ethoxy).

[00030] The term "aryl" as used herein, and unless otherwise specified, refers to an aromatic substituent containing a single aromatic ring or multiple aromatic rings that are fused together, directly linked, or indirectly linked (such that the different aromatic rings are bound to a common group such as a methylene or ethylene moiety). Preferred aryl groups contain 5 to 20 carbon atoms, and particularly preferred aryl groups contain 5 to 12 carbon atoms. Exemplary aryl groups contain one aromatic ring or two fused or linked aromatic rings, e.g., phenyl, naphthyl, biphenyl, diphenylether, diphenylamine, benzophenone, and the like. "Substituted aryl" refers to an aryl moiety substituted with one or more substituent groups, and the terms "heteroatom-containing aryl" and "heteroaryl" refer to aryl substituent, in which at least one carbon atom is replaced with a heteroatom, as will be described in further detail *infra*. If not otherwise indicated, the term "aryl" includes unsubstituted, substituted, and/or heteroatom-containing aromatic substituents.

[00031] The term "cyclic" refers to alicyclic or aromatic substituents that may or may not be substituted and/or heteroatom containing, and that may be monocyclic, bicyclic, or polycyclic. The term "alicyclic" is used in the conventional sense to refer to an aliphatic cyclic moiety, as opposed to an aromatic cyclic moiety, and may be monocyclic, bicyclic or polycyclic.

[00032] The terms "halo" and "halogen" are used in the conventional sense to refer to a chloro, bromo, fluoro or iodo substituent.

[00033] "Hydrocarbyl" refers to univalent hydrocarbyl radicals containing 1 to about 30 carbon atoms, preferably 1 to about 20 carbon atoms, most preferably 1 to about 12 carbon atoms, including linear, branched, cyclic, saturated and unsaturated species, such as alkyl groups, alkenyl groups, aryl groups, and the like. The term "lower hydrocarbyl" intends a hydrocarbyl group of 1 to

WO 02/094910

PCT/US02/16180

-8-

6 carbon atoms, and the term "hydrocarbylene" intends a divalent hydrocarbyl moiety containing 1 to about 30 carbon atoms, preferably 1 to about 20 carbon atoms, most preferably 1 to about 12 carbon atoms, including linear, branched, cyclic, saturated and unsaturated species. The term "lower hydrocarbylene" intends a hydrocarbylene group of 1 to 6 carbon atoms. "Substituted hydrocarbyl" refers to hydrocarbyl substituted with one or more substituent groups, and the terms "heteroatom-containing hydrocarbyl" and "heterohydrocarbyl" refer to hydrocarbyl in which at least one carbon atom is replaced with a heteroatom, as explained in further detail below. Similarly, "substituted hydrocarbylene" refers to hydrocarbylene substituted with one or more substituent groups, and the terms "heteroatom-containing hydrocarbylene" and "heterohydrocarbylene" refer to hydrocarbylene in which at least one carbon atom is replaced with a heteroatom. Unless otherwise indicated, the term "hydrocarbyl" and "hydrocarbylene" are to be interpreted as including substituted and/or heteroatom-containing hydrocarbyl and hydrocarbylene moieties, respectively.

[00034] The term "heteroatom-containing" as in a "heteroatom-containing hydrocarbyl group" refers to a hydrocarbon molecule or a hydrocarbyl molecular fragment in which one or more carbon atoms are replaced with an atom other than carbon, e.g., nitrogen, oxygen, sulfur, phosphorus or silicon, typically nitrogen, oxygen or sulfur. Similarly, the term "heteroalkyl" refers to an alkyl substituent that is heteroatom-containing, the term "heterocyclic" refers to a cyclic substituent that is heteroatom-containing, the terms "heteroaryl" and "heteroaromatic" respectively refer to "aryl" and "aromatic" substituents that are heteroatom-containing, and the like. It should be noted that a "heterocyclic" group or compound may or may not be aromatic, and further that "heterocycles" may be monocyclic, bicyclic, or polycyclic as described above with respect to the term "aryl." Examples of heteroalkyl groups include alkoxyalkyl, alkylsulfanyl-substituted alkyl, N-alkylated amino alkyl, and the like. Examples of heteroaryl substituents include pyrrolyl, pyrrolidinyl, pyridinyl, quinolinyl, indolyl, pyrimidinyl, imidazolyl, 1,2,4-triazolyl, tetrazolyl, etc., and examples of heteroatom-containing alicyclic groups are pyrrolidino, morpholino, piperazino, piperidino, etc.

[00035] By "substituted" as in "substituted hydrocarbyl," "substituted alkyl," "substituted aryl," and the like, as alluded to in some of the aforementioned definitions, is meant that in the hydrocarbyl, alkyl, aryl, or other moiety, at least one hydrogen atom bound to a carbon (or other) atom is replaced with one or more non-hydrogen substituents. Examples of such substituents include, without limitation: functional groups such as halo, hydroxyl, sulfhydryl, alkoxy, alkenyloxy, alkynyloxy, aryloxy, acyl (including alkylcarbonyl (-CO-alkyl) and arylcarbonyl (-CO-aryl)), acyloxy (-O(-CO)-R, R = alkyl, aryl, alkaryl, etc.), alkoxycarbonyl (-CO-O-alkyl), aryloxy carbonyl (-CO-O-aryl), halocarbonyl (-CO)-X where X is halo, carboxy (-COOH), carboxylato (-COO⁻), carbamoyl (-CO-NH₂), alkylcarbamoyl (-CO-NH-alkyl), arylcarbamoyl (-

WO 02/094910

PCT/US02/16180

-9-

(CO)-NH-aryl), thiocarbamoyl (-(-CS)-NH₂), carbamido (-NH-(CO)-NH₂), cyano(-C≡N), isocyano (-N≡C), cyanato (-O-C≡N), isocyanato (-O-N≡C), isothiocyanato (-S-C≡N), azido (-N=N⁺=N⁻), formyl (-CO-H), thioformyl (-CS-H), primary amino (-NH₂), mono- and di-(alkyl)-substituted amino, mono- and di-(aryl)-substituted amino, alkylamido (-NH-(CO)-alkyl), arylamido (-NH-(CO)-aryl), imino (-CR=NH where R = hydrogen, alkyl, aryl, alkaryl, etc.), alkylimino (-CR=N(alkyl), where R = hydrogen, alkyl, aryl, alkaryl, etc.), arylimino (-CR=N(aryl), where R = hydrogen, alkyl, aryl, alkaryl, etc.), nitro (-NO₂), nitroso (-NO), sulfo (-SO₂-OH), sulfonato (-SO₂-O), alkylsulfanyl (-S-alkyl; also termed "alkylthio"), arylsulfanyl (-S-aryl; also termed "arylthio"), alkylsulfinyl (-SO-O-alkyl), arylsulfinyl (-SO-O-aryl), boryl (-BH₂), borono (-B(OH)₂), phosphono (-P(O)(OH)₂), phosphonato (-P(O)(O)₂), phosphinato (-P(O)(O)₂), phospho (-PO₂), and phosphino (-PH₂); and the hydrocarbyl moieties C₁-C₂₄ alkyl (preferably C₁-C₁₈ alkyl, more preferably C₁-C₁₂ alkyl, most preferably C₁-C₆ alkyl), C₂-C₂₄ alkenyl (preferably C₂-C₁₈ alkenyl, more preferably C₂-C₁₂ alkenyl, most preferably C₂-C₆ alkenyl), C₂-C₂₄ alkynyl (preferably C₂-C₁₈ alkynyl, more preferably C₂-C₁₂ alkynyl, most preferably C₂-C₆ alkynyl), C₇-C₂₀ aryl (preferably C₇-C₁₂ aryl), and C₅-C₂₀ aralkyl (preferably C₅-C₁₂ aralkyl).

[00036] In addition, the aforementioned functional groups may, if a particular group permits, be further substituted with one or more additional functional groups or with one or more hydrocarbyl moieties such as those specifically enumerated above. Analogously, the above-mentioned hydrocarbyl moieties may be further substituted with one or more functional groups or additional hydrocarbyl moieties such as those specifically enumerated.

[00037] When the term "substituted" appears prior to a list of possible substituted groups, it is intended that the term apply to every member of that group. For example, the phrase "substituted alkyl and aryl" is to be interpreted as "substituted alkyl and aryl."

[00038] "The term "polyether" as in a "polyether substituent" refers to an alkyl substituent containing two or more ether linkages. Such substituents include, by way of example, the moiety -(CH₂)_x-(OCH₂CH₂)_yOR wherein x is zero, 1 or 2, y is generally 1 to 12, preferably 1 to 6, most preferably 1 to 3, and R is alkyl, preferably lower alkyl such as methyl or ethyl.

[00039] The term "conjugated" refers to a polymer having a π-electron conjugated system along the main chain (or "backbone"), and includes polymers that contain discrete conjugated segments as well as polymers that are completely conjugated.

WO 02/094910

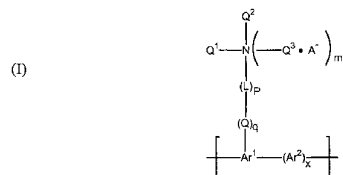
PCT/US02/16180

-10-

[00040] The term "analog," as in an "analog" of poly(paraphenylene), refers to a poly(paraphenylene) in which one or more of the ring carbon atoms in the phenylene units are replaced with a nitrogen atom or substituted with a non-hydrogen substituent.

THE NOVEL POLYMERS:

[00041] The polymers of the invention are comprised of monomer units having the general structure of formula (I)



wherein:

Ar¹ and Ar² are independently selected from the group consisting of monocyclic, bicyclic and polycyclic arylene, heteroarylene, substituted arylene and substituted heteroarylene groups;

L is alkylene, alkenylene, substituted alkylene, substituted alkenylene, heteroalkylene, heteroalkenylene, substituted heteroalkylene, substituted heteroalkenylene, arylene, heteroarylene, substituted arylene, substituted heteroarylene, or a combination thereof;

Q is a heteroatom;

m is zero or 1;

p is zero or 1, and q is zero or 1, with the proviso that when p is zero, then q is zero;

x is zero or 1;

Q¹ and Q² are independently selected from the group consisting of H, aryl, heteroaryl, substituted aryl, substituted heteroaryl, alkyl, substituted alkyl, heteroalkyl, and substituted heteroalkyl, and Q³ is selected from the group consisting of alkyl, substituted alkyl, heteroalkyl, and substituted heteroalkyl, with the proviso that when m is 1, Q¹ and Q² are other than H; and

A⁻ is a negatively charged counterion, e.g., a halide ion, an oxyanion (such as nitrate, sulfate, phosphate, carbonate, bromate, chlorate, or iodate) or the cyanide ion (NC⁻).

[00042] Ar¹ and Ar² may be a five-membered or six-membered arylene, heteroarylene, substituted arylene or substituted heteroarylene group, or may contain one to five, typically one to three such groups, either fused or linked. Preferably, Ar¹ and Ar² are comprised of one or two

WO 02/094910

PCT/US02/16180

-11-

aromatic rings. Ar^1 and Ar^2 , and Q^1 and Q^2 (when other than H) and/or Q^3 , may be substituted with one or more substituents that do not adversely affect the electroluminescent properties of the polymer, and that, ideally, enhance copolymer properties such as solubility and processability.

[00043] For polymers in which Ar^1 , Ar^2 , Q^1 , Q^2 and/or Q^3 are substituted, examples of suitable substituents include:

$-(Q)_q-(L)_p-N(Q^1Q^2)$, wherein p, q, L, Q^1 and Q^2 are as defined above;
 $-(Q)_q-(L)_p-N(Q^1Q^2Q^3)^+A^-$ wherein p, q, L, Q^1 , Q^2 , Q^3 and A^- are as defined above;
 halo (with fluoro and chloro preferred);
 cyano;
 nitro;
 sulfo ($-SO_2H$);
 carboxyl ($-COOH$);
 phosphono ($-O(PO)(OH)_2$);
 sulfonato ($-SO_2O^-$);
 carboxylato ($-COO^-$);
 phosphonato ($-P(O)(O^-)_2$);
 substituted and unsubstituted amino;
 carbamoyl ($-(CO)-NH$);
 $C_{1-C_{20}}$ hydrocarbyl including, but not limited to, $C_{1-C_{20}}$ alkyl, $C_{2-C_{20}}$ alkenyl and $C_{3-C_{20}}$

aryl;

substituted $C_{1-C_{20}}$ hydrocarbyl;
 heteroatom-containing $C_{1-C_{20}}$ hydrocarbyl; and
 substituted heteroatom-containing $C_{1-C_{20}}$ hydrocarbyl.

[00044] In one embodiment, the polymer is functionalized so as to enable reaction with additional molecular species. For example, the polymer may be substituted with at least one functional group that enables intramolecular crosslinking, intermolecular crosslinking, or covalent attachment of additional polymeric segments that may or may not be conjugated. In addition, functional groups may be introduced that enable covalent attachment to a dopant such as an electroluminescent dye. The functional groups will generally be indirectly bound to the polymer, and will typically, although not necessarily, represent substituents on the Ar^1 , Ar^2 , Q^1 , Q^2 and/or Q^3 moieties. Accordingly, in functionalized polymers of the invention, Q^1 , Q^2 , Q^3 , Ar^1 and/or Ar^2 is substituted with a pendant group $-Sp-Fn$ wherein Sp is a spacer, typically a $C_{1-C_{20}}$ alkylene or $C_{2-C_{20}}$ alkenylene linker that may contain one or more heteroatoms and/or substituents, and Fn is a

WO 02/094910

PCT/US02/16180

-12-

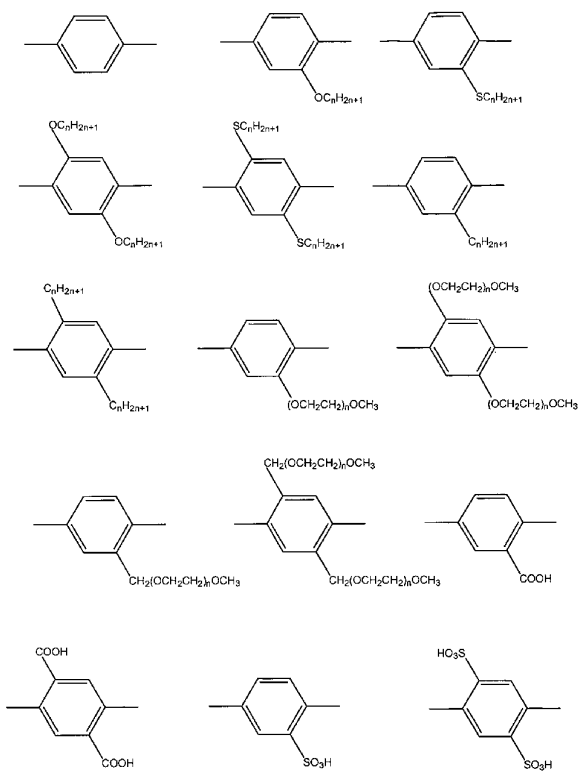
functional group enabling reaction with an additional molecular moiety, e.g., a functional group that is capable of participating in a nucleophilic substitution reaction or another reaction that provides covalent attachment of the additional molecular moiety. Fn groups include, by way of example, hydroxyl, sulfhydryl, amino, carboxyl, halo, cyano, and carbamoyl groups, as well as olefinic species. Preferably Sp is C₁-C₂₈ alkylene and Fn is a terminal hydroxyl or carboxyl group, or a terminal vinyl group -CH=CH₂, allyl group -CH₂-CH=CH₂, or acrylate group -O-(CO)-CH=CH₂.

[00045] Examples of suitable Ar¹ and Ar² moieties include, but are not limited to, the following:

WO 02/094910

-13-

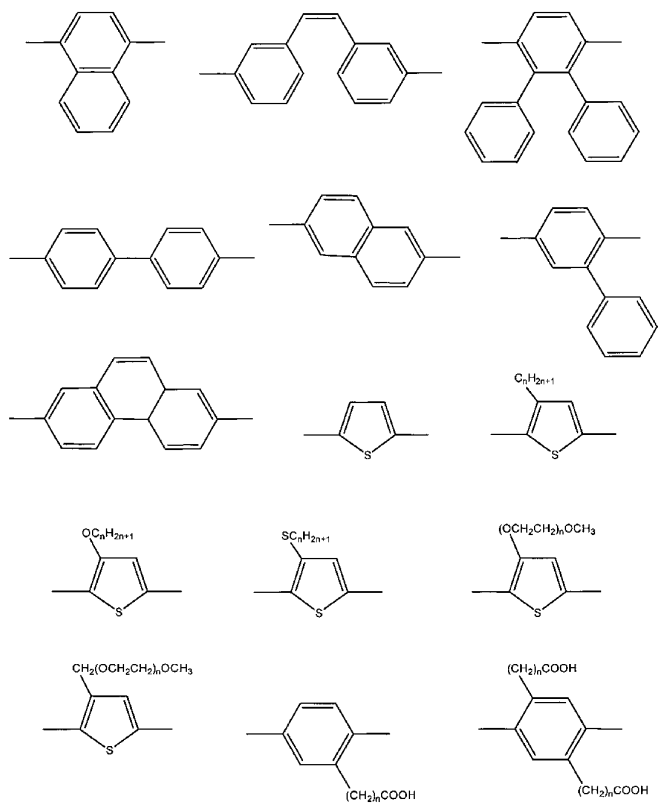
PCT/US02/16180



WO 02/094910

-14-

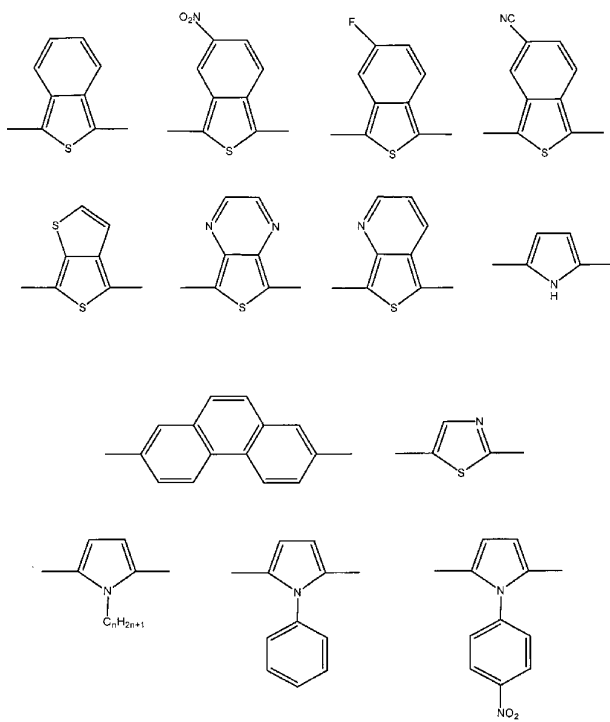
PCT/US02/16180



WO 02/094910

-15-

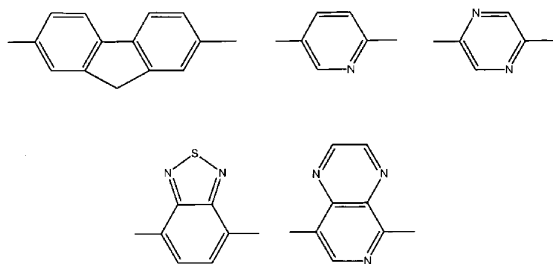
PCT/US02/16180



WO 02/094910

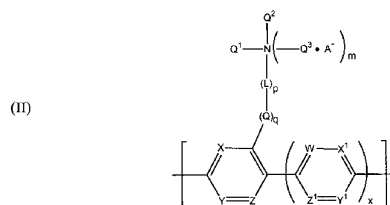
-16-

PCT/US02/16180



[00046] In the above structures, n is generally in the range of 1 to 12 inclusive.

[00047] Preferred polymers of formula (I) are comprised of monomeric units having the structure of formula (II)



wherein:

L, Q, m, p, q, x, Q¹, Q², Q³ and A⁻ are as defined above; and

W, X, Y, Z, X¹, Y¹, and Z¹ are independently selected from the group consisting of N, CH, and CR¹, wherein R¹ is selected from the group consisting of: $-(Q)_q(L)_p-N(Q¹Q²)$; $-(Q)_q(L)_p-N(Q¹Q²Q³)A⁻$; halo (with fluoro and chloro preferred); cyano; nitro; sulfo; carboxyl; phosphono; sulfonato; carboxylato; phosphonato; C₁-C₂₀ hydrocarbyl, including, but not limited to, C₁-C₂₀ alkyl, C₂-C₂₀ alkenyl and C₃-C₂₀ aryl; substituted C₁-C₂₀ hydrocarbyl, wherein the substituents may

WO 02/094910

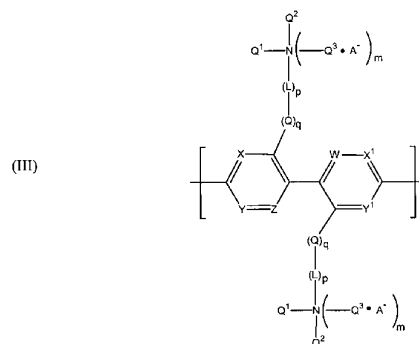
PCT/US02/16180

-17-

include, for example, halo (preferably fluoro or chloro), hydroxyl, sulfhydryl, amino, carboxyl, halo, cyano, sulfo, phosphono, sulfonato, carboxylato, phosphonato, and carbamoyl groups; heteroatom-containing C₁-C₂₀ hydrocarbyl including, but not limited to, C₁-C₂₀ alkoxy, alkylthio, arylthio, and polyether substituents; substituted heteroatom-containing C₁-C₂₀ hydrocarbyl such as C₁-C₂₀ alkoxy carbonyl, C₆-C₂₀ aryloxy carbonyl, C₂-C₂₀ acyloxy, and halo-substituted polyether substituents; or wherein the Z and Z' moieties may be linked to form a cyclic group.

[00050] It will be appreciated that when W, X, Y, Z, X', Y', and Z' are all CH, and x is 1, the monomer unit shown represents a monomer unit of a poly(paraphenylene) polymer or copolymer. Further, when at least one of X, Y and Z (or W, X', Y', and Z') is N, the aromatic ring will be, for example, substituted or unsubstituted pyridinyl, pyridazinyl, pyrimidinyl, pyrazinyl, 1,2,4-triazinyl, or 1,2,3-triazinyl.

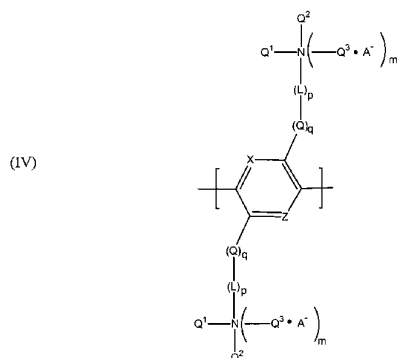
[00051] In preferred monomer units substituted with a -(Q)_q-(L)_p-N(Q¹Q²) or a -(Q)_q-(L)_p-N(Q¹Q²Q³)⁺A⁻ group, either: (a) x is 1 and Z' is CR¹ wherein R¹ is -(Q)_q-(L)_p-N(Q¹Q²) or -(Q)_q-(L)_p-N(Q¹Q²Q³)⁺A⁻; or (b) x is zero and Y is CR¹ wherein R¹ is -(Q)_q-(L)_p-N(Q¹Q²) or -(Q)_q-(L)_p-N(Q¹Q²Q³)⁺A⁻. Such monomer units have the structure of formula (III) or formula (IV), respectively:



WO 02/094910

PCT/US02/16180

-18-



[00052] The polymer may also be functionalized as described with respect to formula (I). Here, preferred functionalized polymers, i.e., functionalized polymers comprised of monomer units having the structure of formula (II) are those wherein one or more of W, X, Y, Z, X', Y', Z', Q', Q², Q³ has the structure -Sp-Fn, wherein Sp is a spacer moiety and Fn is a functional group, wherein examples of Sp and Fn groups are as described above.

[00053] Preferred L moieties are arylene, alkylene and alkenylene linkages, or comprise a combination thereof, e.g., an arylene moiety linked to an alkylene or alkenylene moiety. Particularly preferred L groups include phenylene and substituted phenylene.

[00054] When q is 1, such that the Q linkage is present, preferred moieties for Q are O and S, thus introducing an ether or thioether linkage between the arylene moiety of the polymer backbone and L. Q, if present, is most preferably O. Q may, however, be a nitrogen atom, in which case it will be in the form of an -NH- or -NR- linkage, wherein R is typically lower alkyl. In a particularly preferred embodiment, however, q is zero, such that Q is absent.

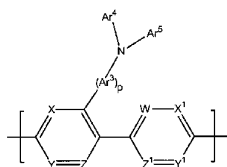
[00055] In a particularly preferred embodiment, m is zero, q is zero, x is 1, and L (if present), Q', and Q² are aromatic, such that the polymer is comprised of monomer units having the structure of formula (V)

WO 02/094910

PCT/US02/16180

-19-

(V)



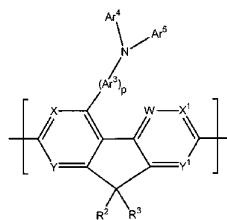
wherein the various substituents are as follows:

[00056] Ar³ is arylene, heteroarylene, substituted arylene or substituted heteroarylene containing one to three aromatic rings. If present (i.e., when p is 1), Ar³ is preferably phenylene.

[00057] Ar⁴ and Ar⁵ are independently selected from the group consisting of aryl, heteroaryl, substituted aryl and substituted heteroaryl containing one or two aromatic rings. Ar⁴ and Ar⁵ are preferably unsubstituted. If Ar⁴ and/or Ar⁵ are substituted, preferred substituents are C₁-C₁₂ alkyl, fluorinated (including perfluorinated) C₁-C₁₂ alkyl, C₁-C₁₂ alkoxy, fluoro, cyano, nitro, sulfonato, carboxylate, and phosphonate, and particularly preferred substituents are lower alkyl, fluorinated (including perfluorinated) lower alkyl, lower alkoxy, fluoro, cyano, nitro, and alkali metal (e.g., Na⁺, K⁺) sulfonate.

[00058] W, X, Y, Z, X', Y', and Z' are independently selected from the group consisting of N, CH, and CR¹, wherein R¹ is selected from the group consisting of: -(Ar³)_p-Ar⁴Ar⁵ wherein Ar³, p, Ar⁴ and Ar⁵ are as defined above; C₁-C₁₂ alkyl; fluorinated (including perfluorinated) C₁-C₁₂ alkyl; C₁-C₁₂ alkoxy; fluoro; cyano; nitro; sulfo; carboxyl; phosphono; sulfonato; carboxylate; and phosphonate; or -Z and Z' may be linked to form cyclic group so as to form a tricyclic compound having the structure (VI)

(VI)



WO 02/094910

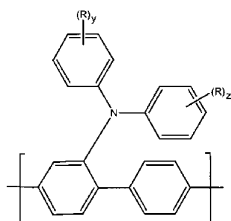
PCT/US02/16180

-20-

in which R^2 and R^3 are independently selected from the group consisting of hydrogen, alkyl, substituted alkyl, heteroatom-containing alkyl, and substituted heteroatom-containing alkyl. R^2 and R^3 are preferably selected from the group consisting of: hydrogen; linear and branched C_4 - C_{12} ; cyano-substituted C_4 - C_{12} alkyl containing 1 or 2 cyano groups; and polyether substituents containing 2 to 5 ether oxygen atoms, with any two oxygen atoms separated by a C_1 - C_3 alkylene linkage.

[00059] In this embodiment, the most preferred polymers are wherein n is zero, Ar^4 and Ar^5 are both phenyl optionally substituted with lower alkyl, lower alkoxy, fluoro, cyano, nitro, sulfonato and/or carboxylate groups, and the backbone aromatic moieties are either unsubstituted or substituted with an additional $-N(Ar^4Ar^5)$ group. Polar groups such as sulfonato and carboxylate, as will be appreciated, increase the aqueous solubility of the polymer, and may therefore be preferred substituents for Ar^4 and Ar^5 as well as preferred R^1 moieties, when enhanced solubility is desired. An exemplary polymer of this type has the structure of formula (VII), wherein the R moieties may be the same or different and are selected from the group consisting of lower alkyl, lower alkoxy, fluoro, cyano, nitro, and/or sulfonate groups, and y and z are independently integers in the range of zero to 5, typically in the range of zero to 2.

(VII)

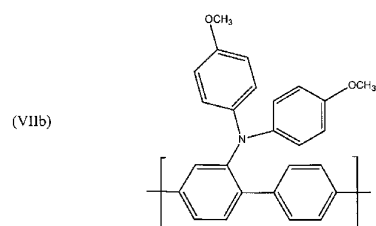
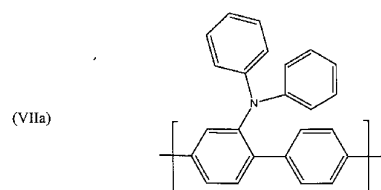


WO 02/094910

PCT/US02/16180

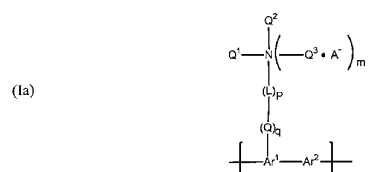
-21-

[00060] Such polymers include those comprised of unsubstituted monomer units having the structure of formula (VIIa) as well as the di-substituted (i.e., di-methoxy) monomer units having the structure of formula (VIIb):



COPOLYMERS:

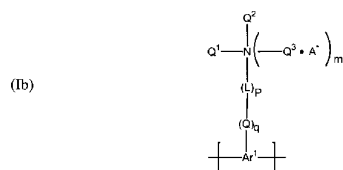
[00061] In another embodiment of the invention, conjugated copolymers are provided, containing at least one first monomer unit M^1 and at least one second monomer unit M^2 . The first monomer unit has the structure of formula (I), and, as such, includes monomer units having the structure (Ia) as well as monomer units having the structure (Ib)



WO 02/094910

PCT/US02/16180

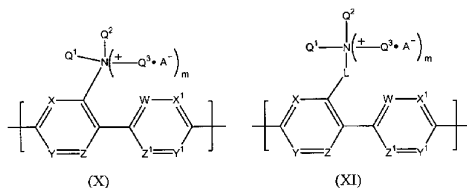
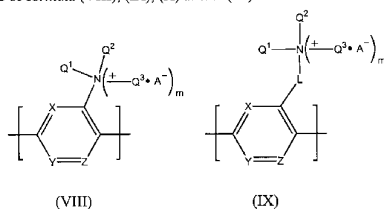
-22-



wherein m, p, q, Ar¹, Ar², Q¹, Q², Q³, L, and A⁻ are as defined earlier herein.

[00062] The second monomer unit M² is comprised of a vinylene unit or a monocyclic, bicyclic or polycyclic arylene, heteroarylene, substituted arylene or substituted heteroarylene unit, and may also be encompassed within formula (Ia) or (Ib). Bicyclic and polycyclic structures may be either fused or linked. The copolymer may be a random copolymer, but, more typically, will either be an alternating copolymer comprised of recurring -M¹-M²- segments, or a block copolymer comprised of segments containing recurring M¹ units and other segments containing recurring M² units.

[00063] Preferably, copolymers of the invention contain at least one first monomer unit having the structure of formula (VIII), (IX), (X) and/or (XI)



WO 02/094910

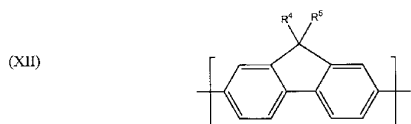
PCT/US02/16180

-23-

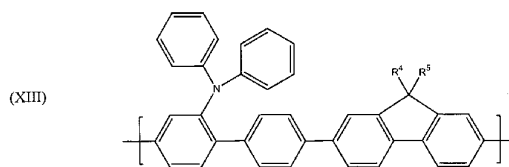
wherein W, X, Y, Z, W, X¹, Y¹, Z¹, m, Q¹, Q², Q³, L, and A⁻ are as defined earlier herein.

[00064] In particularly preferred copolymers herein, m is zero, L is Ar³, Q¹ and Q² are Ar⁴ and Ar⁵, respectively, wherein Ar³, Ar⁴ and Ar⁵ are as defined earlier.

[00065] One example of a suitable second monomer unit M² is a fluorenyl moiety optionally 9,9-disubstituted with linear or branched alkyl substituents containing 4 to 10 carbon atoms, cyano-substituted alkyl substituents containing 1 or 2 cyano groups on a 4 to 10 carbon atom linear or branched alkyl group, or polyether substituents containing 2 to 5 ether oxygen atoms separated from one another by 1, 2 or 3 carbon alkylene bridges. Such monomer units have the structure (XII)



wherein R⁴ and R⁵ are H or represent the aforementioned substituents at the 9-position. Accordingly, an exemplary copolymer containing this type of monomer unit has the structure of formula (XIII)



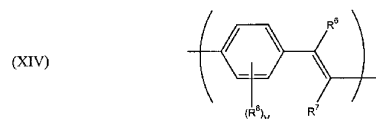
[00066] Another type of additional monomer unit is a phenylene vinylene monomer unit, either unsubstituted or substituted as described in co-pending U.S. patent application Serial No.

WO 02/094910

-24-

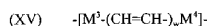
PCT/US02/16180

09/619,372, filed July 19, 2000, published through the PCT on January 25, 2001 as WO 01/05863. Such monomer units will generally have the structure of formula (XIV)



[00067] In formula (XIV), the substituents R^6 and R^7 are generally H but may also be halo (particularly chloro or fluoro) cyano, substituted or unsubstituted C_1 - C_{20} , preferably C_1 - C_{12} , alkyl or alkoxy, substituted or unsubstituted C_2 - C_{20} , preferably C_2 - C_{12} , alkenyl or alkynyl, and substituted or unsubstituted C_3 - C_{20} , preferably C_3 - C_{12} , aryl or heteroaryl. Alternatively, R^6 and R^7 may together form an additional bond, such that a triple bond connects the two carbon atoms shown. R^8 is halo, cyano, alkyl (C_1 - C_{20} , preferably C_1 - C_{12}), substituted alkyl (C_1 - C_{20} , preferably C_1 - C_{12}), heteroatom-containing alkyl (e.g., alkoxy, substituted alkoxy, or polyether; again, generally C_1 - C_{20} , preferably C_1 - C_{12}), aryl (C_3 - C_{20} , preferably C_3 - C_{12}), heteroaryl (C_3 - C_{20} , preferably C_3 - C_{12}), substituted aryl (C_3 - C_{20} , preferably C_3 - C_{12}), or substituted heteroaryl (C_3 - C_{20} , preferably C_3 - C_{12}), and v is an integer in the range of zero to 4 inclusive. When v is 2 or more, two R^8 moieties on adjacent carbon atoms may be linked to form an additional cyclic group.

[00068] The additional monomer unit may also have the structure (XV)

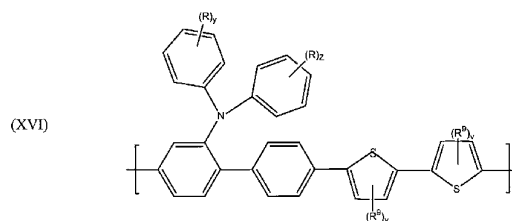


wherein w is zero or 1 and M^3 and M^4 are independently selected from the group consisting of: cyclopentadienyl; five-membered heterocycles containing one, two or three heteroatoms selected from S, O and N; and six-membered heterocycles containing one, two, three or four heteroatoms selected from S, O and N, wherein either M^3 , M^4 or both are optionally substituted with one or two substituents selected from alkyl, alkoxy, nitro, sulfonic acid groups, and $-(Ar^3)_x-N(Ar^4Ar^5)$ moieties. Preferred additional monomer units of this type are wherein x is zero and M^3 and M^4 are thiophene, either unsubstituted or substituted with one to five $-(Ar^3)_x-N(Ar^4Ar^5)$, C_{1-20} alkyl, or C_{1-20} alkoxy substituents, typically with one or two $-(Ar^3)_x-N(Ar^4Ar^5)$, C_{1-12} alkyl, or C_{1-12} alkoxy substituents, and preferably with one or two C_{1-12} alkyl or C_{1-12} alkoxy substituents. Exemplary copolymers containing monomer unit (XV) have the structure (XVI)

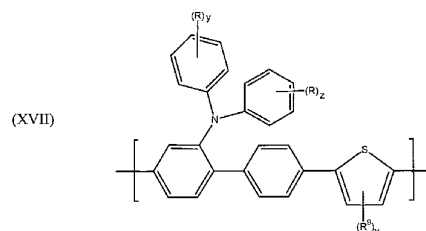
WO 02/094910

PCT/US02/16180

-25-



and related copolymers have the structure (XVII)

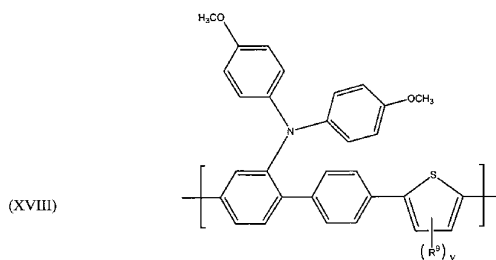


wherein y and z are independently integers in the range of zero to 5 inclusive, the R substituents may be the same or different and are selected from the group consisting of lower alkyl, lower alkoxy, fluoro, cyano, nitro, and sulfonate, v is zero, 1 or 2, preferably zero or 1, and R⁹ is -(Ar³)_q-N(Ar⁴Ar⁵) (wherein Ar³, q, Ar⁴ and Ar⁵ are as defined previously), C₁-C₂₀ alkyl or C₁-C₂₀ alkoxy, preferably -(Ar³)_q-NAr⁴Ar⁵, C₁-C₁₂ alkyl or C₁-C₁₂ alkoxy, and most preferably C₁₋₁₂ alkyl or C₁-C₁₂ alkoxy. Additional related copolymers contain para-methoxy substituents on each phenyl ring of the diphenylamino substituent; such copolymers have the structure (XVIII):

WO 02/094910

PCT/US02/16180

-26-



[00069] Preferred additional monomer unit or units suitable for incorporation into copolymers of the invention as M^2 are comprised of a C_5 - C_{30} , preferably C_5 - C_{20} , mononuclear, binuclear, or polynuclear aromatic hydrocarbon, or a C_5 - C_{20} , preferably C_5 - C_{12} , mononuclear, binuclear, or polynuclear heteroaromatic group. In addition to the above, then, examples of other aromatic moieties suitable as the additional monomer unit(s) include, but are not limited to: the aromatic hydrocarbons naphthalene, acenaphthene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene, rubrene, and chrysene; heterocycles such as furan, thiophene, pyrrole, oxazole, isooxazole, thiazole, isothiazole, imidazole, oxadiazoles, thiadiazole, pyrazoles, pyridine, pyridazine, pyrimidine, pyrazine, triazines, and tetrazines; benzo-fused ring systems such as benzoxazole, benzothiazole, benzimidazole, quinoline, isoquinoline, cinnoline, quinazoline, quinoxaline, phthalazine, benzothiadiazole, and benzotriazines; and polynuclear condensed ring systems such as phenazine, phenanthridine, acridine, carbazole, and diphenylene oxide. Like the first monomer unit, the additional monomer unit(s) are optionally substituted with one or more substituents that do not adversely affect the electroluminescent properties of the copolymer, and that, ideally, enhance copolymer properties such as solubility and processability. Examples of substituents include those moieties encompassed by the definition of R^1 , as above.

[00070] As noted above, the copolymer may be a random copolymer, an alternating copolymer, or a block copolymer. With alternating copolymers, having the structure $-(M^1-M^2)-$, wherein M^1 and M^2 represent the first monomer unit and the second monomer unit, respectively, the molar ratio of the two monomer units is 50:50. With random copolymers and block copolymers, the molar ratio of the different monomer units in the copolymer is not critical; generally, however, the ratio of the first monomer unit to the second monomer unit will be in the range of about 20:80 to about 99:1.

WO 02/094910

PCT/US02/16180

-27-

[00071] The polymers of the invention exhibit a number of advantageous properties. In particular, the polymers:

- display good semiconductivity, particularly hole mobility;
- exhibit high photoluminescent and electroluminescent efficiency, in the range of 20-100%;
- are quite soluble in organic solvents, presumably since the pendant amino groups tend to effect separation of the conjugated polymer chains from one another;
- display good aqueous solubility when substituted with polar groups such as sulfonate and carboxylate groups;
- form high quality thin films and fibers; and
- exhibit high thermal, chemical and photochemical stability.

[00072] Furthermore, those polymers comprising a poly(paraphenylene) backbone are blue light emitting, and display high photoluminescent and electroluminescent efficiency, i.e., in the range of 20-100%, as mentioned above. Minor modifications to the molecular structure of the blue-emitting polymers can be made so that light of a different wavelength is emitted, e.g., green rather than blue light.

[00073] Although the polymers are primarily useful as soluble, semiconductive polymers that emit blue light, it may be desirable to modify the polymers so as to shift the emission wavelength so that light of a different color is emitted as alluded to above. A wavelength shift may be readily achieved by introducing various side chains into the polymer and/or incorporating co-monomers that emit light in a different wavelength range. For example, as described in Example 8, poly(2-diphenylamino-1,1'-biphenyl-4,4'-diyl) emits blue light, but when 4-methoxyphenyl is substituted for phenyl in the diphenylamino group, the polymer emits green light. As another example, polythiophenes substituted at the 3-position with a C₆-C₁₂ alkyl group may be incorporated into a copolymer so as to provide emission of red light. See, for example, Kraft (1998) *Angew. Chem. Int. Ed.* 37:402-428.

[00074] The polymers may, in some embodiments, be comprised of conjugated segments separated by nonconjugated linkages, e.g., linking groups such as methylene, ethylene, methoxy-ethylene, ethylene oxide, propylene oxide, and the like. Incorporating a high concentration of interruptions in an otherwise conjugated polymer chain can also shift the wavelength of emitted light. (With PPV, for example, it has been established that incorporation of substituted ethylene units in place of PPV's vinyl units can result shifting PPV's green emission into the blue-green range; see Kraft, *supra*.)

WO 02/094910

PCT/US02/16180

-28-

[00075] Other substituents, comonomers and linkages useful for effecting a wavelength shift and thereby changing the color of emitted light can be readily determined by one of skill in the art by reference to the pertinent texts and literature or by using routine experimentation.

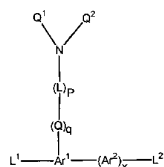
[00076] Typically, the number average molecular weight of the polymers is in the range of approximately 1000 to 2,000,000, with preferred polymers having a number average molecular weight in the range of about 5000 to 1,000,000, and particularly preferred polymers having a number average molecular weight in the range of approximately 10,000 to 500,000. It will be appreciated that molecular weight can be varied to optimize polymer properties. For example, lower molecular weight is preferred to ensure solubility, while a higher molecular weight is generally necessary to provide for advantageous electrical and film-forming properties.

[00077] The invention additionally pertains to polymer blends containing one or more polymers of the invention as described above, and at least one additional polymer. For example, conductive blends may be prepared with at least one additional conjugated polymer, with the molar ratio of the polymers in the blend selected to maximize electroluminescence efficiency. Suitable additional conjugated polymers include, for example, *cis* and *trans* polyacetylenes, polydiacetylenes, polypyrroles, polythiophenes, polybithiophenes, polyisothianaphthene, polythienylvinylenes, polyphenylenesulfide, polyaniline, polyphenylenevinylenes, and polyphenylenevinylene derivatives, e.g., poly(2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene vinylene ("MEH-PPV") (see U.S. Patent No. 5,189,136 to Wudl et al.), poly(2,5-bis(hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene) ("BCHA-PPV") (e.g., as described in International Patent Publication No. WO 98/27136), poly(2-N,N-dimethylamino phenylene vinylene) (described in U.S. Patent No. 5,604,292 to Stenger-Smith et al.), and polythienylvinylenes.

POLYMERIZATION:

[00078] The polymers of the invention are generally synthesized by polymerizing monomers having the structure of formula (XIX)

(XIX)



WO 02/094910

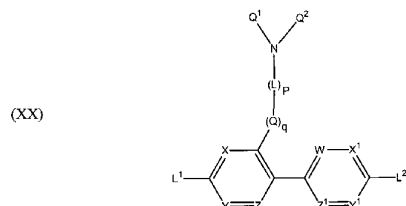
PCT/US02/16180

-29-

wherein:

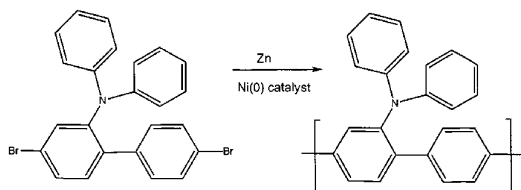
Ar^1 , Ar^2 , L , p , q , x , Q , Q^1 and Q^2 are as defined previously, and L^1 and L^2 are selected from the group consisting of Br , I and Cl , thereby enabling reaction with other appropriately substituted monomers. The nitrogen atom indicated in the above structure may also be substituted with a fourth moiety, Q^3 (see structure (I) and accompanying substituent definitions) if a polymer substituted with a quaternary ammonium salt is desired rather than a polymer substituted with an uncharged amino group.

[00079] In preferred polymers, such monomers have the structure of formula (XX)



wherein X , Y , Z , W , X^1 , Y^1 , Z^1 , L , p , q , x , Q , Q^1 and Q^2 are as defined earlier.

[00080] By way of example, the polymers of the invention may be synthesized via the Yamamoto reductive coupling polymerization reaction from dihalo monomers. One specific example of such a reaction is as follows:



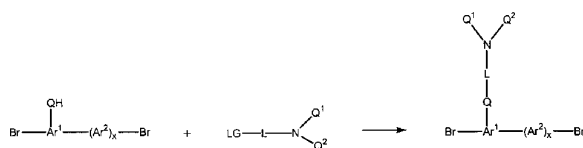
WO 02/094910

PCT/US02/16180

-30-

[00081] The Ni(0) catalyst can be generated from Zn and NiCl₂ in the presence of triphenylphosphine and, optionally, 2,2'-dipyridyl; see Example 4. Some commercially available Ni(0) catalysts may also be used, such as bis(triphenylphosphine) nickel chloride. Coupling reactions involving dihalo-functional reactants and nickel catalysts have been described, for example, by Colon et al. (1990) *Journal of Polymer Science, Part A, Polymer Chemistry Edition* 28:367 and Colon et al. (1986) *Journal of Organic Chemistry* 51:2627. The reaction is typically conducted in a polar aprotic solvent (e.g., dimethylacetamide) with a catalytic amount of nickel salt (e.g., NiCl₂, as indicated above), a substantial amount of triphenylphosphine and a large excess of zinc dust. A variant of this process is described by Ioyda et al. (1990) *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 63:80, wherein an organo-soluble iodide was used as an accelerator. Another nickel-coupling reaction is disclosed by Yamamoto (1992) *Progress in Polymer Science* 17:1153 wherein a mixture of dihaloaromatic compounds were treated with an excess amount of nickel (1,5-cyclooctadiene) complex in an inert solvent. All nickel-coupling reactions when applied to reactant mixtures of two or more aromatic dihalides yield essentially random copolymers. Such polymerization reactions may be terminated by the addition of small amounts of water to the polymerization reaction mixture, which will replace the terminal halo substituents atoms with hydrogen atoms. Alternatively, a monofunctional aryl halide may be used as a chain terminator in such reactions, which will result in the formation of a terminal aryl group. By introducing appropriate end groups, stability and processability can be enhanced. Crosslinkable functional groups such as carboxylic acid groups and amino moieties may also be introduced into the polymer as end groups. Furthermore, by using an appropriately substituted starting material, e.g., a starting material substituted with a polar group such as a lower alkoxy, nitro or sulfonic acid substituent, the aqueous solubility of the polymeric product can be enhanced.

[00082] Monomers of formula (XIX) wherein Q is present can be readily synthesized according to the following scheme:



WO 02/094910

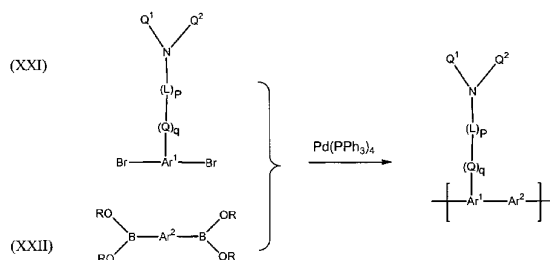
PCT/US02/16180

-31-

where LG is a leaving group capable of undergoing a nucleophilic addition reaction with the nucleophilic QH moiety, e.g., halo, preferably I, and Q is O or S, preferably O, and Ar^1 , Ar^2 , L, x, Q^1 and Q^2 are as defined previously. The resulting dihalo-monomers can be polymerized using the Suzuki coupling method shown below or by the Yamamoto coupling method illustrated above.

[00083] Copolymers of the invention may also be prepared using the Yamamoto reaction, wherein a dihalo-substituted (e.g., dibromo-substituted) first monomer is reacted with a dihalo-substituted second monomer. The first monomer may be any one of (VIII), (IX), (X) and (XI), and the second monomer will be a dihalo-substituted monomer corresponding to the second monomer units described in the preceding section.

[00084] Other processes may also be used to synthesize the polymers of the invention. One notable example is the Suzuki coupling polymerization process, as follows:



[00085] In the above scheme, Ar^1 , Ar^2 , L, n, Q^1 and Q^2 are as defined previously, and R is H or alkyl, or two R groups bound to the same boron atom may form a ring such as ethylenedioxy or 1,1,2,2-tetramethylethylenedioxy. Such a condensation reaction of an aromatic boronate and a bromide, commonly referred to as the "Suzuki reaction", is tolerant of the presence of a variety of organic functional groups, as reported by Miyaura and Suzuki in *Chemical Reviews* 95: 2457-2483 (1995). This reaction can be applied to preparing high molecular weight polymers and copolymers. Procedurally, the substituted aromatic dibromide shown is reacted with an approximately equimolar amount of the diboronate under the catalytic action of Pd and triphenylphosphine. The reaction is typically conducted at about 70 °C to 120 °C in an aromatic hydrocarbon solvent such as toluene.

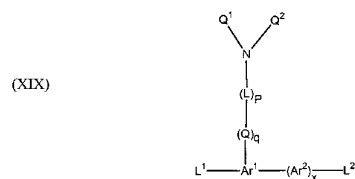
WO 02/094910

-32-

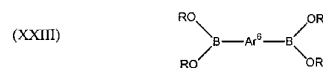
PCT/US02/16180

Other solvents such as dimethylformamide and tetrahydrofuran can also be used, either alone or in mixtures with an aromatic hydrocarbon. An aqueous base, preferably sodium carbonate or bicarbonate, is used as the HBr scavenger. Depending on the reactivities of the reactants, the polymerization reaction may take 2 to 100 hours. Other variations of reaction conditions are given by Wallow and Novak (1994) *Journal of Organic Chemistry* 59:5034-5037 (1994), and by Remmers et al. (1996) *Macromolecular Rapid Communications* 17:239-252. An alternating copolymer results using the Suzuki reaction, although it is possible to control the sequencing of the monomeric units in the copolymer by controlling the order and composition of monomer feeds. If desired, a monofunctional aryl halide or aryl boronate may be used as a chain terminator in such reactions, which will result in the formation of terminal aryl groups.

[00086] It will be appreciated that the aforementioned reaction can also be used to prepare copolymers of the invention by starting with the monomer (XIX)



and polymerizing with the comonomer (XXIII)



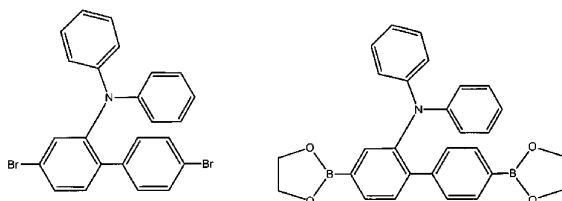
wherein R is as defined previously and Ar² represents the second monomer unit M² as defined herein.

For example, the compounds shown below are used as monomeric reactants in a preferred method of synthesizing poly(2-diphenylamino-1,4-phenylene). This method is useful for synthesizing polymers having a higher molecular weight than polymers synthesized using Suzuki coupling or the Yamamoto reduction described above.

WO 02/094910

PCT/US02/16180

-33-



[00087] As will be appreciated by those working in the field of conjugated polymers, the conjugated electroluminescent polymers of the invention may be prepared by a host of other techniques not specifically described above. See, for example, *Handbook of Conducting Polymers*, 2nd Ed., Skotheim et al., Eds. (New York: Marcel Dekker, Inc., 1998), particularly Chapter 13, and references cited therein.

UTILITY:

[00088] In general, the polymers of the invention are useful in any application wherein a conjugated polymer, particularly a conjugated electroluminescent polymer, would have utility. For example, the present polymers are suitable as the active material in the following devices: thin film semiconductor devices such as light emitting diodes and displays, laser diodes, transistors, photodetectors, photoconductors, and solar cells; electrochemical devices such as rechargeable batteries, capacitors, supercapacitors, electrochromic devices, electrode-modifying materials, light emitting electrochemical cells (both in thin film and in solution), and sensors; and in optoelectronic devices such as photorefractive devices, optical switches, and optical data storage devices. Furthermore, upon being rendered conductive by doping or admixture with an ionizable species (e.g., using ion implantation), the polymers of the invention will find additional utility in those contexts wherein a conductive polymer would be useful.

[00089] Semiconductive compositions may be prepared that comprise a polymer of the invention optionally combined with an admixer, typically a compound selected such that charge and/or energy transfer takes place between the admixer and the polymer when a voltage is applied across the composition. For example, the admixer may be a second conjugated polymer, either a poly(paraphenylene) polymer, copolymer or analog as provided herein, or another type of

WO 02/094910

PCT/US02/16180

-34-

conjugated polymer, typically selected from *cis* and *trans* polyacetylenes, polydiacetylenes, polypyrroles, polythiophenes, polybithiophenes, polyisothianaphthene, polythienylvinylenes, polyphenylenesulfide, polyaniline, polyphenylenevinylenes, and polyphenylenevinylene derivatives, for example, MEH-PPV, BCHA-PPV, poly(2-N,N-dimethylamino phenylene vinylene) and polythienylvinylenes. The admixer may also be a fullerene such as: C₆₀ itself ("Buckminsterfullerene"), having icosahedral symmetry and consisting of 12 five-membered rings and 20 six-membered rings; a higher order fullerene such as the ellipsoidally shaped C₇₀ and C₈₄, the icosahedrally shaped C₈₀ or C₁₄₀, or the giant, spherically shaped C₂₃₆; a hyperfullerene (or fullerene "onion") comprised of a concentric carbon cage that preferably contains C₆₀ (e.g., C₆₀@C₁₈₀, C₆₀@C₂₄₀, C₆₀@C₅₄₀, C₆₀@C₂₄₀@C₅₄₀); fullerene nanotubes; and fullerene capsules. Such semiconductive compositions may also advantageously contain one or more additional components, such as color modifiers, stability enhancers, crosslinking agents, ionizable species, luminescent dyes that serve as dopants, and the like.

[00090] A preferred admixer incorporated into semiconductive compositions containing a polymer of the invention is a luminescent dye that serves as a dopant, insofar as the present polymers are particularly suitable as a host for luminescent dyes to achieve electroluminescence. Luminescent dyes suitable for use herein include both phosphorescent dyes and fluorescent dyes. As is understood in the art, luminescent compounds absorb radiative energy (e.g., x-rays, ultraviolet radiation, or visible light), and then emit light at a lower energy. Those compounds whose emission is prolonged, i.e., continues for a time period in the range of tens of microseconds to several minutes after excitation is discontinued, are called "phosphors," while those that emit light within a microsecond are termed "fluorescent." The preferred luminescent dyes herein are phosphorescent.

[00091] Phosphorescent dyes suitable as dopants in the present compositions include, but are not limited to, organometallic complexes such as those described in U.S. Patent No. 6,039,894 to Sanjurjo et al., assigned to SRI International (Menlo Park, CA). Those organometallic complexes are formed by treatment of selected phosphor precursors with a reactive gas, wherein the precursors are generally comprised of a salt of a lanthanide element, an actinide element, yttrium, or a combination thereof, and the reactive gases may be, for example, oxygen-containing (so as to form oxide phosphors), sulfur-containing (so as to form sulfide phosphors), or chlorine-containing (so as to form chloride phosphors). Preferred such phosphors contain yttrium (Y), ytterbium (Yb) or erbium (Er).

[00092] Other phosphorescent complexes suitable for use herein are phosphorescent metal complexes, such as transition or lanthanide metals. Preferred complexes comprise iridium,

WO 02/094910

-35-

PCT/US02/16180

osmium, platinum, tungsten, and gold, most preferably iridium, osmium or platinum complexes, wherein the ligands generally coordinate through at least one nitrogen atom present in an N-heteroaryl group. Such ligands include bidentate ligands such as 2-phenylpyridine (ppy), 2,2'-bipyridine, 4-phenylpyrimidine, 2-thienylpyridine, benzoquinoline, acetylacetonate, 2-phenylbenzothiazole, as well as tetradentate ligands such as the porphyrins, including tetrabenzoporphyrin (TBP), tetranaphthaloporphyrin (TNP), and tetraphenyltetrabenzoporphyrin (TPTBP). Preferred porphyrins are octa-alkyl substituted porphines, with platinum octaethylporphine (i.e., 2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-21H,23H-porphine) particularly preferred.

[00093] Generally, selection of a particular luminescent dopant will depend, in part, on the color of the dopant's emitted light, since one feature of a dopant is the capability of altering the color of light emitted by an electroluminescent polymer. Preferred luminescent dopants herein are dyes that absorb the light emitted by the electroluminescent polymer and emit light at a different wavelength. In some instances, excitons formed in the host polymer transfer to the dopants, effecting a down-converting color change. Accordingly, these preferred luminescent dopants absorb light in the visible wavelength range of 400 nm to 700 nm, including blue light (430 nm to 500 nm), green light (500 nm to 560 nm), and red light (620 nm to 700 nm), and emit light of a different color. Other luminescent dopants absorb ultraviolet light, but nevertheless emit visible light.

[00094] Dopants that result in this down-converting color change include, for example, beta-diketonate complexes with Europium, which emit red light, in particular, tris(acetylacetonato)(monophenanthroline) europium. The choice of ligand for the complex with Europium is not limited to diketonate complexes. In general, any ligand will be suitable if the triplet level of the ligand is higher in energy than the emissive level (3D_0) of Eu^{3+} , and if the ligand absorbs in the emission spectrum of the inventive polymers described herein. Further description of these dopants can be found in McGehee et al., Adv. Mater. (1999) Vol. 11(16), pp. 1349-1354. Additional examples of red dyes include divalent metal malonitriledithiolate complexes, such as those described by C. E. Johnson et al. in "Luminescent Iridium(I), Rhodium(I), and Platinum(II) Dithiolate Complexes," Journal of the American Chemical Society (1983) Vol. 105, p. 1795. For example, the malonitriledithiolate complex with platinum ($\text{Pt}(\text{Pph}_3)$) has a characteristic wavelength emission of 652 nm.

[00095] The luminescent dopant is not, however, necessarily a metal-containing compound. Many fluorescent dyes are organic, and, while few organic phosphors are known, several phosphorescent materials have been disclosed that are non-metallic, one example of which is decacyclene. Other nonmetallic luminescent dopants include, by way of example,

WO 02/094910

-36-

PCT/US02/16180

diphenylanthracene, dibenzanthracene, pentacene, dibenzpentalene, bis(phenylethynyl)anthracene, naphthalenes and substituted naphthalenes such as bis(phenylethynyl)naphthalene, pentaphenyl cyclopentadiene, tetraphenyl cyclopentadiene, rubrene, and the like. Fluorescent compounds, such as laser dyes or conjugated polymers, are useful dopants with the polymers of the invention and can be used to select desired emission spectral characteristics. These compounds absorb the light emitted by the host polymer and re-emit their own characteristic fluorescent spectrum. (Nishio, H. et al., *Synthetic Metals* (1995) Vol. 68, pp. 243-247.) For example, green fluorescent dyes such as polymethine dyes including cyanines, merocyanines, complex cyanines and merocyanines, oxonols, hemioxonols, styryls, merostyryls, streptocyanines and coumarins can be used with the present polymers to achieve a green emission. Coumarin-6 is a preferred dye that can be used with the present polymers to achieve a green emission. Examples of red fluorescent dyes are 4-dicyanomethylene-4H-pyrans and 4-dicyanomethylene-4H-thiopyrans.

[00096] The luminescent dopant may be incorporated into a composition of the invention using any suitable technique that allows the dopant to infiltrate the polymer matrix. For example, the dopant may be incorporated into a solid polymer matrix of the invention using vacuum deposition, or may be dissolved along with the conjugated polymer during polymer synthesis and/or during manufacture of an electroluminescent device. It is also possible to covalently attach the luminescent dopant to the polymer backbone or to a pendant group on the polymer, by reaction of a suitable luminescent compound with a functional group Fn on the polymer. If the selected luminescent compound does not contain a suitable reactive site, the compound may be modified prior to covalent attachment to the polymer. For example, if the functional group Fn is a nucleophilic group such as a hydroxyl or amino group, the luminescent compound should contain a hydroxyl-reactive or amino-reactive site, respectively. Suitable hydroxyl-reactive and amino-reactive sites include electrophilic moieties that facilitate a nucleophilic substitution reaction to form covalent bonds.

[00097] Conductive compositions may be prepared by doping the polymers of the invention for conversion thereof to a conductive state. The term "doping" is used herein in its conventional sense to refer to the addition or withdrawal of electrons to a conjugated polymer so that positive or negative charge is introduced therein. Doping is thus essentially a redox reaction that involves electron transfer between a conjugated polymer and a dopant. Doping may be carried out electrochemically, by chemical treatment with a dopant (e.g., an oxidant dopant such as AsF₅, FeCl₃, iodine, H₂SO₄, SO₃, HClO₄, CF₃COOH, H₂O₂, etc.) or by other means, as will be appreciated by those skilled in the art. See, e.g., T.A. Skotheim et al., *"Electroresponsive Molecular and Polymeric Systems,"* (New York: Marcel Dekker, 1991). Doping will generally be reversible, such

WO 02/094910

PCT/US02/16180

-37-

that the conductive polymer can return to its original semiconductive state, or in some cases it may be permanent.

[00098] The polymers of the invention are particularly useful as electroluminescent materials (i.e., as materials that can generate light upon electrical excitation) in electroluminescence devices such as LEDs, photodetector devices, light-emitting electrochemical cells, and the like.

Electroluminescence devices, including LEDs, are generally comprised of laminates of a suitable electroluminescent material disposed between a hole-injecting electrode layer and an electron-injecting electrode layer. Additional layers, elements, and/or a substrate may or may not be present. In a photodetector device, for example, a means for detecting a photocurrent (i.e., a light-induced electrical current) flowing between the electrodes will be included. Another use of the present polymers is in a photovoltaic device used for the generation of electrical power. Such devices generally comprise a first electrode, a semiconductive layer provided on the first electrode, and a second electrode (sometimes termed a "collector electrode") provided on the light incidence surface of the semiconductive layer; a polymer of the invention may be advantageously used as the aforementioned semiconductive layer. Electrochemical sensors may also be fabricated using the present polymers; such sensors are generally comprised of a counter electrode, a reference electrode, a working electrode, an optional reference electrode, and a means for applying an electrical potential between the working and counter electrodes, wherein a polymer of the invention is applied to the surface of the working electrode. The polymers are also useful in the fabrication of transistors, particularly field effect transistors. FETs, as is well known in the art, are comprised of a gate electrode, a source electrode, a drain electrode, and a semiconductive channel, e.g., comprising a polymer of the invention, electrically connecting the source electrode and the drain electrode.

[00099] A particularly preferred application of the present polymers is in the fabrication of an cavity-emission electroluminescent device as described in International Patent Publication No. WO 01/06577 to Pei et al. for "Cavity Emission Electroluminescent Device and Method for Forming the Device." The cavity-emission electroluminescent device is comprised of a layered structure having a hole-injection electrode layer for injecting holes into an electroluminescent material, an electron-injection electrode layer for injecting electrons into an electroluminescent material and a dielectric layer interposed between the hole-injecting and electron-injecting electrode layers. A cavity is formed extending through at least the dielectric layer and one of the electrode layers and has an interior cavity surface comprising a hole-injection electrode region, an electron-injection electrode region and a dielectric region. Once the cavity is formed, the interior cavity surface is coated with an electroluminescent coating material of the invention such that the electroluminescent material electrically contacts the hole-injection and electron-injection electrode regions of the surface.

WO 02/094910

-38-

PCT/US02/16180

Optionally, a plurality of cavities in an array may be formed in a layered structure to form an electroluminescent display device.

EXPERIMENTAL

[000100] The practice of the present invention will employ, unless otherwise indicated, conventional techniques of polymer chemistry, and the like, which are within the skill of the art. Such techniques are explained fully in the pertinent texts and literature. See, e.g., *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, 5th Ed., B.S. Furniss et al., eds. (New York: Longman Scientific and Technical, 1989); A. Kraft et al. (1998) *Angew. Chem. Int. Ed.* 37:402-428; and T.A. Skotheim et al., "Electroresponsive Molecular and Polymeric Systems," (New York: Marcel Dekker, 1991), cited *supra*.

[000101] In the following examples, efforts have been made to ensure accuracy with respect to numbers used (e.g., amounts, temperature, etc.) but some experimental error and deviation should be accounted for. Unless indicated otherwise, temperature is in degrees C and pressure is at or near atmospheric. All solvents were purchased as HPLC grade, and all reactions were routinely conducted under an inert atmosphere of nitrogen unless otherwise indicated. All reagents were obtained commercially unless otherwise indicated.

EXAMPLE 1

SYNTHESIS OF 4,4'-DIBROMO-2-DIPHENYLAMINO-1,1'-BIPHENYL

[000102] 4,4'-Dibromo-2-amino-1,1'-biphenyl (16.35 g, prepared according to Libman and Slack (1951) *J. Chem. Soc.*, p. 2588), iodobenzene (26.52 g, 0.13 mol), flake potassium hydroxide (22.4 g, 0.35 mol), 1,10-phenanthroline (0.45 g), copper (I) chloride (0.25 g), and toluene (30 ml) were charged into a flask and stirred at reflux for 15 hours. The dark reaction mixture was cooled to room temperature and diluted with 200 ml of toluene. The toluene solution was washed with DI water, dried with magnesium sulfate, and evaporated. The dark residue obtained was recrystallized twice from hexane/toluene (4:1 in volume) to yield 10 grams of white crystals to yield the desired monomer. ¹H NMR (CDCl₃): δ = 6.8-7.5, multiple peaks.

EXAMPLE 2

SYNTHESIS OF 4,4'-DIBROMO-2-BIS(4-METHOXYPHENYL)AMINO-1,1'-BIPHENYL

[000103] 4,4'-Dibromo-2-amino-1,1'-biphenyl (16.35 g, 0.05 mol), 4-iodoanisole (28 g, 0.12 mol), potassium carbonate (-325 mesh fine powder, 16.6 g, 0.12 mole), copper dust (-150 mesh, 1.0 g), and nitrobenzene (20 ml) were charged into a flask and stirred at gentle reflux for 15 hours. The dark reaction mixture was cooled to room temperature and extracted with 200 ml of toluene. The

WO 02/094910

-39-

PCT/US02/16180

toluene solution was evaporated. The dark residue obtained was then mixed with 10 ml of toluene and chromatographed on a silica gel column using hexane and hexane/ethyl acetate (20:1) eluant. The portions containing the product were collected and evaporated. The residue was recrystallized twice from hexane/toluene (300 ml/60 ml) to yield 7.4 grams of off-white crystals of the desired monomer. ¹H NMR (CDCl₃): δ = 6.8-7.5 (15H, multiple peaks); 3.78 (6H).

EXAMPLE 3**SYNTHESIS OF 4,4'-DIBROMO-2-DIOCTYLAMINO-1,1'-BIPHENYL**

[000104] The reaction of Example 1 was repeated, except that 1-bromooctane (25.09 g, 0.13 mole) was used in place of iodobenzene. The product was purified by column chromatography on silica gel using hexanes as eluant.

EXAMPLE 4**PREPARATION OF POLY(2-DIPHENYLAMINO-1,1'-BIPHENYL-4,4'-DIYL**

[000105] 4,4'-Dibromo-2-diphenylamino-1,1'-biphenyl (2.87 g, prepared in Example 1), triphenylphosphine (1.57 g), zinc powders (1.17 g), 2,2'-dipyridyl (0.047 g), and Ni(II) chloride (0.039 g) were placed in a 100 ml round-bottom flask, and purged with pure nitrogen. Then, 1-methyl-2-pyrrolidinone (30 ml) was added via syringe, and the mixture was stirred under nitrogen at 75 °C for 60 hours. The temperature was raised to 85 °C, and one drop of 1-bromo-4-*t*-butylbenzene was added. The mixture was further stirred at 85 °C for 5 hours and then cooled to room temperature. Methanol (50 ml) was added. The precipitate was collected by centrifugation and washed repeatedly with methanol. It was redissolved in 50 ml chloroform. The chloroform solution was centrifuged to remove insoluble particles. Into the clear solution, 100 ml methanol was added. The polymer precipitate was collected by centrifugation. The polymer was dried in vacuum to yield 1.5 gram of off-white solid.

EXAMPLE 5**PREPARATION OF POLY[(2-DIPHENYLAMINO-1,1'-BIPHENYL-4,4'-DIYL)-CO-(2-DIOCTYLAMINO-1,1'-BIPHENYL-4,4'-DIYL)]**

[000106] The procedure of Example 4 was followed, except that 0.33 g of 4,4'-dibromo-2-dioctylamino-1,1'-biphenyl was used in addition to 4,4'-dibromo-2-diphenylamino-1,1'-biphenyl.

EXAMPLE 6**PREPARATION OF POLY[(2-DIPHENYLAMINO-1,4-PHENYLENE)**

[000107] 1,4-Dibromo-2-diphenylaminobenzene (2.01 g) (prepared from 2,5-dibromoaniline and iodobenzene using the method of Example 2), triphenylphosphine (1.6 g), zinc powders (1.2 g),

WO 02/094910

PCT/US02/16180

-40-

2,2'-dipyridyl (0.05 g), and Ni(II) chloride (0.04 g) were placed in a 100 ml round-bottom flask, and purged with pure nitrogen. Then N,N-dimethylformamide (25 ml) was added via syringe, and the mixture was stirred under nitrogen protection at 80 °C for 48 hours. Methanol (40 ml) was added. The precipitate was collected by centrifugation, washed repeatedly with methanol, and then redissolved in 50 ml tetrahydrofuran. The THF solution was centrifuged to remove insoluble particles (mostly unreacted zinc). Into the clear solution, 5 ml of 10% HCl solution was added. DI water (50 ml) was then added, and the polymer precipitate was collected by centrifugation. The polymer was further purified in THF/methanol, and dried in vacuum to yield 0.65 gram of white solid.

EXAMPLE 7**SYNTHESIS OF POLY(2-BIS[4-METHOXYPHENYL]AMINO-1,1'-BIPHENYL-4,4'-DIYL)**

[000108] 4,4'-Dibromo-2-bis(4-methoxyphenyl)amino-1,1'-biphenyl (5.4 g, prepared in Example 2), triphenylphosphine (1.3 g), zinc powders (1.96 g), 2,2'-dipyridyl (0.078 g), and Ni(II) chloride (0.065g) were placed in a 100 ml round-bottom flask, and purged with pure nitrogen. Then, 1-methyl-2-pyrrolidinone (30 ml) was added via syringe, and the mixture was stirred under nitrogen protection at 75 °C for 15 hours when the solution became very viscous. More 1-methyl-2-pyrrolidinone (20 ml) was added. The temperature was raised to 85 °C. After 20 hours, 1 drop of 1-bromo-4-tert-butylbenzene was added. The mixture was further stirred at 85 °C for 5 hours and cooled to room temperature. The polymer was purified by repeated precipitation and dissolution in methanol and chloroform to yield 2.4 g of a bright yellow solid. ¹H NMR (CDCl₃): δ = 6.55-7.5 (multiple peaks), 3.7 (single peak), 1.6 (single peak). The relative ratio of H content indicates an average polymer chain containing 18 2-bis[4-methoxyphenyl]amino-1,1'-biphenyl-4,4'-diyl monomer units end-capped with 4-tert-butylphenyl groups. This corresponds to a number average molecular weight of approximately 7100.

EXAMPLE 8**PROCESSABILITY AND FLUORESCENCE**

[000109] The polymers prepared in Examples 4, 5, 6 and 7 were admixed with various organic solvents, including water, chlorinated solvents such as chloroform and chlorobenzene, and other organic solvents such as methanol and n-butyl acetate. Each of the polymers were found to have good solubility in the chlorinated solvents, but were relatively insoluble in methanol, n-butyl acetate and water. High quality thin films were formed after the polymer solutions were cast on glass slides and solvents evaporated. The films of poly(2-diphenylamino-1,1'-biphenyl-4,4'-diyl) appeared colorless, and fluoresced brilliant blue light with a photoluminescent quantum efficiency of greater than 50%. Films of poly(2-bis[4-methoxyphenyl]amino-1,1'-biphenyl-4,4'-diyl) appeared

WO 02/094910

PCT/US02/16180

-41-

light yellow and fluoresced brilliant green light, also with a photoluminescent quantum efficiency greater than 50%.

EXAMPLE 9

STABILITY EVALUATION

[000110] Thin films of poly(2-diphenylamino-1,1'-biphenyl-4,4'-diyl) and poly(2-bis[4-methoxyphenyl]amino-1,1'-biphenyl-4,4'-diyl) as prepared in the Examples 4 and 7, respectively, were found to be very stable in air even at elevated temperatures. After being heated on a hot plate at 130 °C for 5 hours, there was no observable change in absorption color or fluorescent color, nor was any degradation in photoluminescent quantum efficiency observed. Additional stability testing was conducted with poly(2-diphenylamino-1,1'-biphenyl-4,4'-diyl), and after heating at 170 °C for 5 hours, there was no observable change in optical absorption or fluorescent color, nor was any degradation in photoluminescent quantum efficiency observed.

EXAMPLE 10

CURRENT-LIGHT-VOLTAGE RESPONSE OF A DOPED POLYMER LIGHT EMITTING DIODE

[000111] DPA-PBP (poly(2-diphenylamino-biphenylene)) was employed as the host for iridium (III) bis(2-phenylbenzothiazolato-N,C²)(acetylacetonate)(BTIr) doped PLEDs. Light emitting diodes were fabricated on a transparent, indium-tin oxide (ITO) coated glass substrate. A thin layer of a conducting polymer, poly(3,4-ethylenedioxy-thiophene) (PEDOT), was coated onto the ITO surface for a better interface. A thin layer of DPA-PBP doped with BTIr in chlorobenzene was then spin coated on the PEDOT/ITO. Then, thin layers of calcium and aluminum were evaporated successively at pressures around 10⁻⁶ Torr. When a voltage (0-8V) was applied across the ITO and Al layers, light was emitted and visible through the ITO side. Figure 2 shows the current-light-voltage response observed. The device efficiency can reach up to 11cd/A with the device turn-on voltage lower than 4V. A clear emission from the dopant was observed (Figure 3).

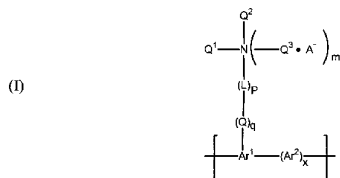
WO 02/094910

-42-

PCT/US02/16180

WE CLAIM:

1. A conjugated electroluminescent polymer comprised of monomer units having the structure of formula (I)



wherein:

Ar¹ and Ar² are independently selected from the group consisting of monocyclic, bicyclic and polycyclic arylene, heteroarylene, substituted arylene and substituted heteroarylene;

L is alkylene, alkenylene, substituted alkylene, substituted alkenylene, heteroalkylene, heteroalkenylene, substituted heteroalkylene, substituted heteroalkenylene, arylene, heteroarylene, substituted arylene, substituted heteroarylene, or a combination thereof;

Q is a heteroatom;

m is zero or 1;

p is zero or 1, and q is zero or 1, with the proviso that when p is zero, then q is zero;

x is zero or 1;

Q¹ and Q² are independently selected from the group consisting of H, aryl, heteroaryl, substituted aryl, substituted heteroaryl, alkyl, substituted alkyl, heteroalkyl, and substituted heteroalkyl, and Q³ is selected from the group consisting of alkyl, substituted alkyl, heteroalkyl, and substituted heteroalkyl, with the proviso that when m is 1, Q¹ and Q² are other than H; and

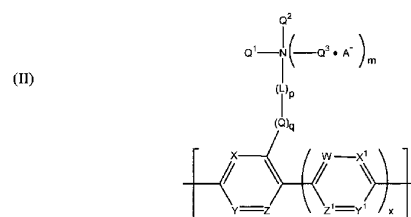
A⁻ is a negatively charged counterion.

WO 02/094910

PCT/US02/16180

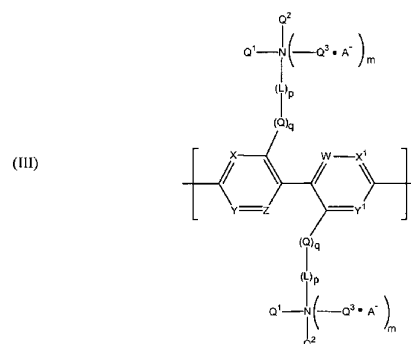
-43-

2. The polymer of claim 1, wherein the monomer units have the structure of formula (II)



wherein W, X, Y, Z, X', Y', and Z' are independently selected from the group consisting of N, CH, and CR¹, wherein R¹ is -(Q)_q-(L)_p-N(Q'¹Q²), -(Q)_q-(L)_p-N(Q'¹Q²Q³)⁺A⁻, -NO₂, sulfo (-SO₃H), carboxyl (-COOH), phosphono (-O(PO)(OH)₂), sulfonato (-SO₂-O⁻), carboxylate (-COO⁻), phosphonate (-P(O)(O⁻)₂), -CN, halo, C₁-C₂₀ hydrocarbyl, substituted C₁-C₂₀ hydrocarbyl, heteroatom-containing C₁-C₂₀ hydrocarbyl, or substituted heteroatom-containing C₁-C₂₀ hydrocarbyl, and further wherein Z and Z' may be linked to form a cyclic group.

3. The polymer of claim 2, wherein the monomer units have the structure (III)

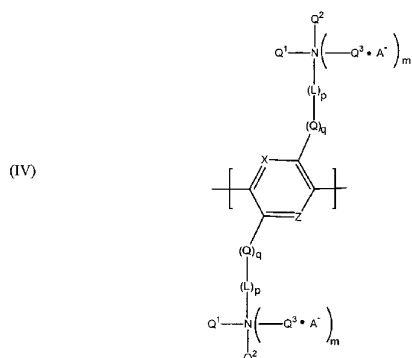


WO 02/094910

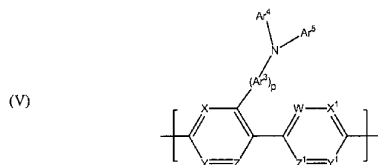
-44-

PCT/US02/16180

4. The polymer of claim 2, wherein the monomer units have the structure (IV)



5. The polymer of claim 1, wherein the monomer units have the structure (V)



wherein p is zero or 1, Ar³ is arylene, heteroarylene, substituted arylene or substituted heteroarylene containing one to three aromatic rings, Ar⁴ and Ar⁵ are independently selected from the group consisting of aryl, heteroaryl, substituted aryl and substituted heteroaryl containing one or two aromatic rings, and W, X, Y, Z, X¹, Y¹, and Z¹ are independently selected from the group consisting of N, CH, and CR¹, wherein R¹ is selected from the group consisting of: -(Ar³)_p-Ar⁴Ar⁵; C₁-C₁₂ alkyl; C₁-C₁₂ alkoxy; fluoro; cyano; nitro; sulfo; carboxyl; phosphono; sulfonato; carboxylate; and phosphonate; or -Z and Z¹ may be linked to form cyclic group.

WO 02/094910

PCT/US02/16180

-45-

6. The polymer of claim 5, wherein Ar^3 , Ar^4 and Ar^5 are substituted with one or more substituents independently selected from the group consisting of C_1 - C_{12} alkyl, C_1 - C_{12} alkyl, C_1 - C_{12} alkoxy, fluoro, cyano, nitro, sulfonato, carboxylato, and phosphonato, and alkali metal sulfonato.

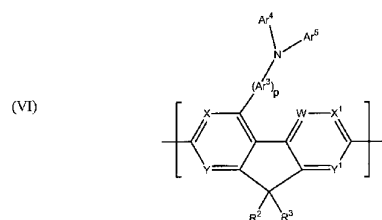
7. The polymer of claim 5, wherein Ar^2 is phenylene.

8. The polymer of claim 5, wherein W, X, Y, Z, X^1 and Y^1 are each CH.

9. The polymer of claim 5, wherein Z and Z^1 are CH or CR^1 .

10. The polymer of claim 5, wherein at least one of W, X, Y, Z, Y^1 and Z^1 is N.

11. The polymer of claim 5, having the structure (VI)



wherein R^2 and R^3 are independently selected from the group consisting of hydrogen; linear and branched C_4 - C_{12} ; cyano-substituted C_4 - C_{12} alkyl containing 1 or 2 cyano groups; polyether substituents containing 2 to 5 ether oxygen atoms, with any two oxygen atoms separated by a C_1 - C_3 alkylene linkage.

12. The polymer of claim 11, wherein R^2 and R^3 are the same.

13. The polymer of claim 11, wherein R^2 and R^3 are selected from the group consisting of hydrogen, linear or branched alkyl substituents containing 4 to 12 carbon atoms, cyano-substituted alkyl containing 1 or 2 cyano groups on a 4 to 10 carbon atom linear or branched alkyl group, and polyether substituents containing 2 to 5 ether oxygen atoms separated from one another by 1, 2, or 3 carbon alkylene bridges.

WO 02/094910

PCT/US02/16180

-46-

14. The polymer of claim 5, wherein R¹ is alkoxy.
15. The polymer of claim 5, wherein R¹ is a polyether substituent.
16. The polymer of claim 5, wherein Ar⁴ and Ar⁵ are independently selected from the group consisting of unsubstituted phenyl and phenyl substituted with at least one substituents selected from the group consisting of C₁-C₁₂ alkyl, fluorinated C₁-C₁₂ alkyl, C₁-C₁₂ alkoxy, fluoro, cyano, nitro, sulfonate, carboxylate and phosphonate groups.
17. The polymer of claim 1, in the form of a homopolymer.
18. The polymer of claim 1, in the form of a copolymer containing at least one additional type of monomer unit.
19. The polymer of claim 18, wherein the copolymer is comprised of two or more conjugated segments separated by non-conjugated linkages.
20. The polymer of claim 18, wherein the at least one additional type of monomer unit is selected from the group consisting of vinylene, arylene, heteroatom-containing arylene, substituted arylene, substituted heteroatom-containing arylene and combinations thereof.
21. The polymer of claim 18 wherein the at least one additional type of monomer unit is monocyclic, bicyclic or polycyclic.
22. The polymer of claim 20, wherein the at least one additional type of monomer unit is fluorenyl moiety optionally 9,9-disubstituted with linear or branched alkyl substituents containing 4 to 12 carbon atoms, cyano-substituted alkyl substituent containing 1 or 2 cyano groups on a 4 to 10 carbon atom linear or branched alkyl group, or polyether substituents containing 2 to 5 ether oxygen atoms separated from one another by 1, 2 or 3 carbon alkylene bridges.
23. The polymer of claim 20, wherein the at least one additional type of monomer unit is a vinylene or a phenylene vinylene monomer unit.
24. The polymer of claim 20, wherein the at least one additional type of monomer unit has the structure $-[M^1-(CH=CH)_wM^1]$, wherein w is zero or one, and M³ and M⁴ are independently selected from the group consisting of cyclopentadiene, five-membered heterocycles

WO 02/094910

-47-

PCT/US02/16180

containing one, two or three heteroatoms selected from S, O and N; six-membered heterocycles containing one, two, three or four heteroatoms selected from S, O and N, wherein either M³, M⁴ or both are optionally substituted with one or two substituents selected from C₁-C₁₂ alkyl, C₁-C₁₂ alkoxy and -(Ar³)_pN(Ar⁴Ar⁵) moieties.

25. A semiconductive composition comprising a polymer or copolymer according to claim 1.

26. The semiconductive composition of claim 25, further comprising at least one admixer.

27. The composition of claim 26, wherein the admixer is selected such that charge and/or energy transfer takes place between the admixer and the polymer which a voltage is applied across the composition.

28. The composition of claim 27, wherein the admixer is a second polymer.

29. The composition of claim 27, wherein the admixer is a fullerene selected from the group consisting of C₆₀, higher order fullerenes and mixtures thereof.

30. The composition of claim 29, wherein the fullerene is a nanotube.

31. The composition of claim 25, further including at least one of a color modifier, stability enhancer, cross-linking agent, and ionizable species.

32. The composition of claim 25, further including at least one luminescent dopant.

33. The composition of claim 32, wherein the luminescent dopant is a phosphorescent dye or a fluorescent dye.

34. The composition of claim 33, wherein the luminescent dopant is selected from the group consisting of cyanine, merocyanine, complex cyanine, complex merocyanine, oxonol, hemioxonol, styryl, merostyryl, streptocyanine and coumarin dyes.

35. The composition of claim 33, wherein the luminescent dopant is selected from the group consisting of 4-dicyano-methylene-4H-pyran and 4-dicyanomethylene-4H-thiopyran.

WO 02/094910

PCT/US02/16180

-48-

36. The composition of claim 33, wherein the luminescent dopant is selected from the group consisting of a metal complex comprising a bidentate or tetradentate ligand and a transition metal or a lanthanide.

37. The composition of claim 36, wherein the metal is selected from the group consisting of iridium, osmium, platinum, tungsten, europium and gold.

38. The composition of claim 37, wherein the bidentate ligand is selected from the group consisting of as 2-phenylpyridine, 2,2'-bipyridine, 4-phenylpyrimidine, 2-thienylpyridine, benzoquinoline, acetylacetonate and 2-phenylbenzothiazole.

39. The composition of claim 37, wherein the tetradentate ligand is a porphyrin.

40. The composition of claim 39, wherein the porphyrin is selected from the group consisting of tetrabenzoporphyrin (TBP), tetranaphthaloporphyrin (TNP), tetraphenyltetrabenzoporphyrin (TPTBP) and octaethylporphine.

41. The composition of claim 40, wherein the porphyrin is platinum 2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-21H,23H-porphine.

42. The composition of claim 36, wherein the metal complex is a divalent metal maleonitriledithiolate complex.

43. The composition of claim 36, wherein the metal complex is tris(acetylacetonato) (monophenanthroline)europium.

44. The composition of claim 32, wherein the luminescent dopant is selected from the group consisting of decacycene, diphenylanthracene, dibenzanthracene, pentacene, dibenzpentacene, bis(phenylethynyl)anthracene, naphthalenes and substituted naphthalenes such as bis(phenylethynyl)naphthalene, pentaphenyl cyclopentadiene, tetraphenyl cyclopentadiene, rubrene, and combinations thereof.

45. In a conductive composition comprised of a doped conjugated polymer, the improvement comprising employing a polymer or copolymer according to claim 1 as the conjugated polymer.

46. In an electroluminescence device having an organic light-emitting layer disposed between a hole-injecting electrode and an electron-injecting electrode, the improvement which comprises employing an organic light-emitting layer comprised of a polymer or copolymer according to claim 1.

47. In a field effect transistor comprising a gate electrode, a source electrode, a drain electrode and a channel electrically connecting the source electrode and the drain electrode, the improvement which comprises employing a channel comprising a polymer or copolymer according to claim 1.

48. In a photodetector device comprised of a semiconductive layer disposed between first and second electrodes, and a means for detecting a photocurrent flowing between the electrodes, the improvement which comprises employing a semiconductive layer comprised of a polymer or copolymer according to claim 1.

49. In a photovoltaic device useful for the generation of electrical power comprised of a first electrode, a semiconductive layer provided on the first electrode, and a second electrode provided on the light incidence surface of the semiconductive layer, the improvement which comprises employing a semiconductive layer comprised of the a polymer or copolymer according to claim 1.

50. In a light-emitting electrochemical cell comprised of a conductive transparent or semitransparent substrate, a thin film or a conjugated polymer and an ionizable species deposited on the substrate, and an electrode deposited on the thin film, the improvement which comprises employing a polymer or copolymer according to claim 1.

51. In an electrochemical sensor comprising a counter electrode, a working electrode, and a means for applying or measuring an electrical potential between the working and counter electrodes, the improvement which comprises employing a polymer or copolymer according to claim 1.

52. A cavity emission electroluminescent device, comprising: a hole-injection electrode layer; an electron-injection electrode layer; a dielectric layer interposed between the hole-injecting and electron-injecting electrode layers; and a cavity extending through at least the dielectric layer and one of the electrode layers and having an interior cavity surface comprising a

WO 02/094910

PCT/US02/16180

-50-

hole-injection electrode region, and an electron-injection electrode region and a dielectric region, wherein an electroluminescent coating material comprising a polymer or copolymer according to claim 1 is in electrical contact with the hole-injection and electron-injection regions of the interior cavity surface.

WO 02/094910

PCT/US02/16180

1/3

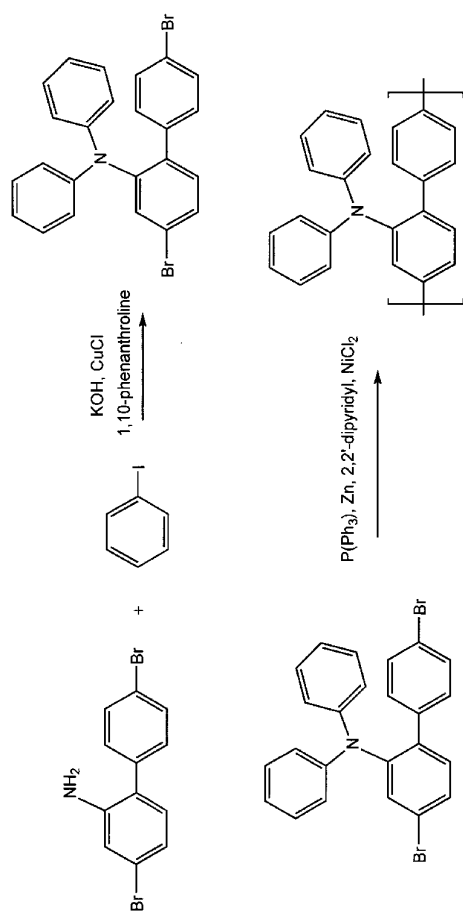
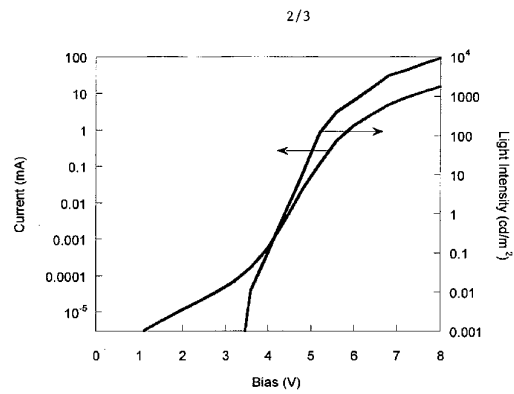


FIG. 1

WO 02/094910

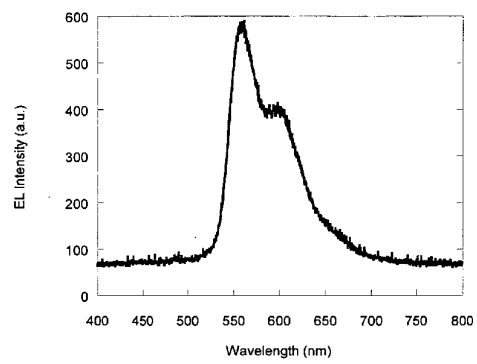
PCT/US02/16180

**FIG. 2**

WO 02/094910

PCT/US02/16180

3/3

**FIG. 3**

【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

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

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
28 November 2002 (28.11.2002)

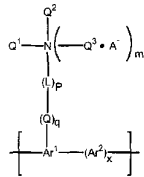
PCT

(10) International Publication Number
WO 02/094910 A1

- (51) International Patent Classification: C08G 73/00
(21) International Application Number: PCT/US02/16180
(22) International Filing Date: 22 May 2002 (22.05.2002)
(25) Filing Language: English
(26) Publication Language: English
(30) Priority Data: 09/864,704 23 May 2001 (23.05.2001) US
(71) Applicant: SRI INTERNATIONAL [US/US]; 333 Ravenswood Avenue, Menlo Park, CA 94025-3493 (US).
(72) Inventor: PEI, Qibing, 46170 Paseo Padre Parkway, Fremont, CA 94539 (US).
(74) Agents: REED, Dianne, E., Reed & Associates, 800 Menlo Avenue, Suite 210, Menlo Park, CA 94025 et al. (US).
(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GH, GM, GR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PT, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
Published: — with international search report
— with amended claims
Date of publication of the amended claims: 16 January 2003
For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: ELECTROLUMINESCENT POLYMERS AND USE THEREOF IN LIGHT-EMITTING DEVICES

WO 02/094910 A1



(I)

(57) Abstract: The invention provides conjugated polymers that have good solubility and semiconductivity, and that display high photoluminescent and electroluminescent efficiency. Representative polymers containing monomer units having the general structure of formula (I), wherein: Ar¹ and Ar² are independently selected from the group consisting of monocyclic, bicyclic and polycyclic arylene, heteroarylene, substituted arylene and substituted heteroarylene groups; L is alkylene, alkenylene, substituted alkylene, substituted alkenylene, heteroalkylene, heteroalkenylene, substituted heteroalkylene, substituted heteroalkenylene, arylene, heteroarylene, substituted arylene, substituted heteroarylene, or a combination thereof; Q is a heteroatom; m is zero or 1; p is zero or 1, and q is zero or 1, with the provision that when p is zero, then q is zero; x is zero or 1; Q¹ and Q² are independently selected from the group consisting of H, aryl, heteroaryl, substituted aryl, substituted heteroaryl, alkyl, substituted alkyl, heteroalkyl, and substituted heteroalkyl, and Q³ is selected from the group consisting of alkyl, substituted alkyl, heteroalkyl, and substituted heteroalkyl, with the proviso that when m is 1, Q¹ and Q² are other than H; and A⁻ is a negatively charged counterion. Electroluminescent and other devices containing a polymer of the invention are also provided.

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US02/16180
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(7) : C08G 73/00 US CL : 528/86, 211, 422, 423, 486; 525/242; 544/1; 428/690, 917 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 528/86, 211, 422, 423, 486; 525/242; 544/1; 428/690, 917 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched NONE Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAS, STN, search terms: PEI, Qibing/in, electroluminescen?, polymer#, conjugated, negative?, charge?, counterion#, dye		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X --- Y	CHANG et al, Dual color polymer ---hybrid inkjet printing, SPIE-The International Society for Optical Engineering, 1998, Chem Abstract 130: 359212	1-3 ----- 4 & 17-52
X --- Y	CHANG et al, Dual color polymer light emitting pixels processed by hybrid ink-jet printing, American Institute of Physics, 1998, Chem Abstract 130: 45177	1-3 ----- 4 & 17-52
X --- Y	NOTHOFFER et al, Liquid crystalline polyfluorenes for blue polarized electroluminescence, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2000, Chem Abstract 133: 141917	11-13 ----- 5-10 & 14-16
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "T" later documents published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "E" earlier application or patent published on or after the international filing date "X" documents of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "Δ" document member of the same patent family "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 05 August 2002 (05.08.2002)		Date of mailing of the international search report 11 SEP 2002
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703)305-3230		Authorized officer Duc Truong <i>Bien Hieu J</i> Telephone No. 703-308-0661

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷ F I テーマコード(参考)
H 0 5 B 33/14 B
H 0 1 L 29/28
H 0 1 L 29/78 6 1 8 B

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

(72)発明者 ベイ , クイピング
アメリカ合衆国 カリフォルニア 9 4 5 3 9 , フレモント , パセオ パドレ パークウェイ
4 6 1 7 0

F ターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB06 DB03
4J032 BA12 BA21 BB01 BC02 BC03 CA03 CA04 CB01 CD01 CD02
CG03
5F110 AA01 GG05

专利名称(译)	<无法获取翻译>		
公开(公告)号	JP2004534872A5	公开(公告)日	2005-08-18
申请号	JP2002592380	申请日	2002-05-22
[标]申请(专利权)人(译)	斯坦福研究院		
申请(专利权)人(译)	ES伯爵国际眼		
[标]发明人	ペイクイビング		
发明人	ペイ, クイビング		
IPC分类号	H01L51/50 C08G61/00 C08G61/10 C08G61/12 C08G73/06 C09K11/06 H01L29/786 H01L51/05 H01L51/30 H01L51/00 H05B33/14		
CPC分类号	C08G61/10 C08G61/122 C08G73/0627 C08G73/0633 C08G73/0638 C09K11/06 C09K2211/1003 C09K2211/1007 C09K2211/1014 C09K2211/1408 C09K2211/1416 C09K2211/1425 C09K2211/1458 H01G11/48 Y02E60/13 Y10S428/917		
FI分类号	C08G61/00 C09K11/06.610 C09K11/06.635 C09K11/06.660 C09K11/06.680 H05B33/14.B H01L29/28 H01L29/78.618.B		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB03 3K007/AB06 3K007/DB03 4J032/BA12 4J032/BA21 4J032/BB01 4J032/BC02 4J032/BC03 4J032/CA03 4J032/CA04 4J032/CB01 4J032/CD01 4J032/CD02 4J032/CG03 5F110/AA01 5F110/GG05		
代理人(译)	夏木森下		
优先权	09/864704 2001-05-23 US		
其他公开文献	JP2004534872A		

摘要(译)

本发明提供的共轭聚合物具有良好的溶解性和半导体性，并且显示出高的光致发光和电致发光效率。含有具有通式 (I) 结构的单体单元的代表性聚合物：其中：Ar 1和Ar 2独立地选自单环，双环和多环亚芳基，亚杂芳基，取代的亚芳基和取代的亚杂芳基；L为亚烷基，亚烯基，取代的亚烷基，取代的亚烯基，杂亚烷基，杂亚烯基，取代的亚杂烷基，取代的亚杂烯基，亚芳基，亚杂芳基，取代的亚芳基，取代的亚杂芳基或其组合；Q是杂原子；m为零或1；p为0或1，q为0或1，条件是当p为零时，则q为零；x为零或1；Q 1和Q 2独立地选自H，芳基，杂芳基，取代的芳基，取代的杂芳基，烷基，取代的烷基，杂烷基和取代的杂烷基，并且Q 3选自：由烷基，取代的烷基，杂烷基和取代的杂烷基组成，条件是当m为1时，Q 1和Q 2不是H；A⁻是带负电的反离子。电致发光和含有本发明聚合物的其他装置是还提供。