(19) Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 11 2006 000 379 T5** 2008.02.07

(12) **Veröffentlichung**

der internationalen Anmeldung mit der
(87) Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2006/091799**
in deutscher Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2 IntPatÜG)
(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2006 000 379.8**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US2006/006565**
(86) PCT-Anmeldetag: **22.02.2006**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **31.08.2006**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: **07.02.2008**

(51) Int Cl.[8]: ***C08G 61/10*** (2006.01)
H01B 1/12 (2006.01)
H01L 51/30 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
60/655,678 **22.02.2005** **US**

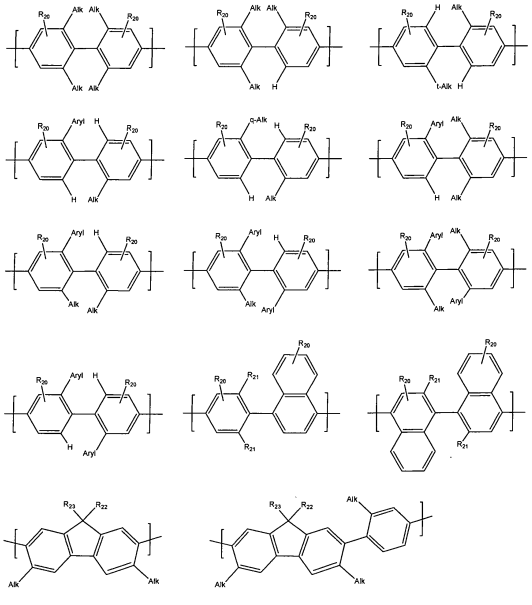
(74) Vertreter:
Prinz und Partner GbR, 80335 München

(71) Anmelder:
Sumation Co. Ltd., Tokyo, JP

(72) Erfinder:
Marrocco, Matthew L., Fontana, Calif., US; Lee, Virgil J., Upland, Calif., US; Motamedi, Farshad J., Claremont, Calif., US

(54) Bezeichnung: **Arylenpolymere mit grosser Bandlücke**

(57) Hauptanspruch: Polymerzusammensetzung mit einer Grundeinheit des Typs, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:



worin Alk eine wahlweise fluorsubstituierte Alkylgruppe ist, t-Alk eine wahlweise fluorsubstituierte Alkylgruppe mit einem tertiären Kohlenstoff α an der Aryl-Grundeinheit ist, q-Alk eine wahlweise fluorsubstituierte Alkylgruppe mit einem quaternären Kohlenstoff α an der Aryl-Grundeinheit ist, Aryl eine wahlweise fluorsubstituierte Aryl- oder Heteroarylgruppe ist, R_{20} eine oder mehrere wahlweise vorhandene Gruppen umfasst, die unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Alkyl, Aryl, Heteroalkyl, Heteroaryl, Fluoralkyl, Fluoraryl, Alkoxy und Aryloxy, mindestens eine der Gruppen R_{21} nicht Wasserstoff ist und R_{21} ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Heteroalkyl, Heteroaryl, Fluoralkyl, Fluoraryl, Alkoxy und Aryloxy, R_{22} und R_{23} jeweils unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Alkyl, substituiertem Alkyl, Aryl, substituiertem Aryl, Heteroaryl und substituiertem Heteroaryl.

Beschreibung

PRIORITÄTSDATEN

[0001] Diese Anmeldung beansprucht Priorität aus der vorläufigen US-Anmeldung mit der Nummer 60/655,678, eingereicht am 22. Februar 2005, auf die hierin in ihrer Gesamtheit Bezug genommen wird.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

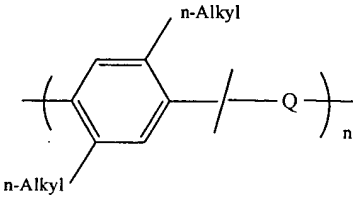
[0002] Organische Licht emittierende Dioden (OLEDs) sind für elektronische Geräte, Gebäudebeleuchtung, Signalgebung und andere Anwendungszwecke nützlich, bei denen effiziente, leichte Lichtquellen mit dünnem Formfaktor notwendig sind. Eine OLED entsteht durch Anordnen eines fluoreszierenden oder phosphoreszierenden organischen Films zwischen zwei Elektroden, von denen mindestens eine lichtdurchlässig ist. Löcher aus der Anode und Elektronen aus der Kathode rekombinieren in dem organischen Film und erzeugen Licht. Ist der organische Film ein Polymerfilm, handelt es sich bei der Vorrichtung um eine Polymer-OLED oder p-OLED. Die Verbesserung des Wirkungsgrades von OLEDs und p-OLEDs durch Einschluss verschiedener anderer Schichten in der Sandwichstruktur, z. B., jedoch nicht ausschließlich, Lochinjektionsschichten, Lochtransportschichten, Pufferschichten, Elektroneninjektionsschichten, Elektronentransportschichten, Lochblockierungsschichten, Elektronenblockierungsschichten, Exzitonenblockierungsschichten, optischer Schichten zur Erhöhung des Lichtextraktionswirkungsgrades und dergleichen, ist im Stand der Technik bekannt. Im Stand der Technik ist auch bekannt, dass die Eigenschaften des organischen Films bzw. der Emissionsschicht sorgfältig konzipiert sein müssen, um 1) den Lochtransport zu ermöglichen, 2) den Elektronentransport zu ermöglichen, 3) den nicht-radiativen Zerfall des angeregten Zustands zu verhindern und 4) sicherzustellen, dass es während des Betriebs der Vorrichtung nicht zu irreversiblen chemischen Reaktionen kommt. Die Vorgaben 1–3 beziehen sich auf den Wirkungsgrad der Vorrichtung, Vorgabe 4 auf die Lebensdauer der Vorrichtung. Die Emissionsschicht umfasst häufig mehrere Substanzen oder Komponenten, z.B. einen oder mehrere Ladungsträger, ein fluoreszierendes oder phosphoreszierendes Material und eine mehr oder weniger inerte Matrix.

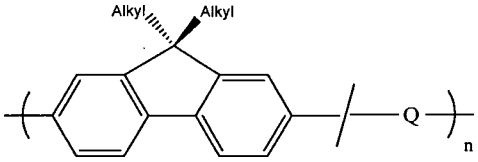
[0003] Zwar besagt die Theorie, dass OLEDs und p-OLEDs einen hohen Wirkungsgrad aufweisen können, im Handel erhältliche Vorrichtungen weisen jedoch noch immer einen geringeren Wirkungsgrad auf als herkömmliche Leuchtröhren. In der Praxis hängt der Wirkungsgrad einer Vorrichtung von der Farbe ab und hängt mit der Empfindlichkeit des menschlichen Auges zusammen, so dass grüne Vorrichtungen per se effizienter sind als rotes oder blaues Licht emittierende Vorrichtungen; dennoch ist eine Verbesserung des Wirkungsgrades aller Farben erwünscht. Ein Grund für den geringen Wirkungsgrad ist die Energieübertragung von der angeregten emittierenden Verbindung (die fluoreszierend oder phosphoreszierend, ein kleines Molekül oder ein Polymer sein kann) auf ein Material mit einem angeregten Zustand niedrigerer Energie. Materialien mit einem angeregten Zustand niedrigerer Energie können z.B. Verunreinigungen, Defekte oder Excimere sein. Häufig weist die Matrix einen ersten angeregten Triplettzustand, dessen Energie unter oder nur leicht über der des angeregten Zustands des emittierenden Materials liegt, und einen ersten angeregten Singulettzustand auf, der über dem angeregten Zustand des emittierenden Materials liegt. Es wäre wünschenswert, die Energieübertragung von dem gewünschten angeregten Zustand auf andere angeregte Zustände niedrigerer Energie zu reduzieren bzw. zu eliminieren und die Energieübertragung von dem gewünschten angeregten Zustand auf den Triplettzustand des Matrixmaterials zu eliminieren.

[0004] Die abnehmende Helligkeit von OLEDs und p-OLEDs als Funktion der Zeit ist das Haupthindernis bei der kommerziellen Anwendung. Viele Faktoren beeinträchtigen die Lebensdauer. Ein wichtiger Faktor scheint die Redox-Stabilität der Emissionsschicht zu sein (das heißt, die Stabilität der reduzierten und oxidierten Zustände der Materialien in der Emissionsschicht). Ohne an eine Theorie gebunden sein zu wollen, glaubt man, dass die Löcher bei ihrer Ausbreitung durch die Emissionsschicht die Form von Kationen oder Radikalkationen annehmen. Ein Radikal ist ein Molekül mit einer ungleichen Anzahl von Elektronen, das geladen (Anion oder Kation) oder neutral (freies Radikal) sein kann. Radikale sind im Allgemeinen reaktiver als Moleküle mit einer geraden Anzahl von Elektronen. Bei ihrer Ausbreitung durch die Emissionsschicht nehmen Elektronen die Form von Anionen oder Radikalanionen an. Radikalkationen können sich in ein Kation und ein freies Radikal dissoziieren, Radikalanionen in ein Anion und ein freies Radikal. Kationen, Radikalkationen, Anionen, Radikalanionen und freie Radikale sind alles reaktive Spezies, die unerwünschte chemische Reaktionen miteinander oder mit nahe gelegenen neutralen Molekülen eingehen können. Solche chemischen Reaktionen verändern die elektronischen Eigenschaften der Emissionsschicht und können zu einer Abnahme der Helligkeit, des Wirkungsgrades und (letztlich) zum Versagen der Vorrichtung führen. Aus diesem Grund wäre es wünschenswert, chemische Reaktionen dieser aktiven Spezies in OLEDs und p-OLEDs zu reduzieren bzw. zu eliminieren.

[0005] Selbst die vielversprechendsten p-OLED-Materialien sind durch eine kurze Lebensdauer beschränkt. Copolymere aus methylen-überbrückten Polyphenylenen (auch Polyfluorene genannt) und anderen Aryleneinheiten Q (z. B. 4,4'-Triphenylamin, 3,6-Benzothiazol, 2,5-(1,4-Dialkoxyphenylen) oder mit einer zweiten überbrückten Biphenyleinheit) werden häufig für p-OLED-Anwendungszwecke eingesetzt. Zwar wurde berichtet, dass grünes Licht emittierende p-OLEDs auf der Basis solcher Polyfluoren-Copolymere eine Lebensdauer von mehr als 10.000 Stunden besitzen, doch die Lebensdauer von auf diesen Systemen basierenden, rotes und blaues Licht emittierenden p-OLEDs ist kürzer. Die Lebensdauer wird im Allgemeinen als Zeit bis zur halben Helligkeit bei einer festen Stromdichte, beginnend bei 100 cd/m^2, gemessen. De facto eignet sich die Lebensdauer der besten blauen Polyfluoren-Phosphore nicht für kommerzielle p-OLED-Anwendungszwecke. Aus diesem Grund wäre eine Verbesserung der emittierenden Materialien, insbesondere solcher, die im blauen Farbbereich emittieren, wünschenswert.

[0006] Allgemeine Strukturen 1 und 2 von Polyphenylen (oben, Allgemeine Struktur 1) und methylen-überbrücktem Polyphenylen (unten, Allgemeine Struktur 2), in denen Q Arylen ist, sind die folgenden:





[0007] In grünes und rotes Licht emittierenden Polymeren vom Polyarylen-Typ (z.B. Polyfluoren als Unterklasse von Polyarylen) ist das Emissionszentrum typischerweise eine spezielle Grundeinheit, die so ausgewählt ist, dass sie einen ersten angeregten Singulettzustand einer geeigneten Energie zur Emission von grünem oder rotem Licht aufweist. In blaues Licht emittierenden Polymeren vom Polyarylen-Typ (z.B. Polyfluorenen) besteht das Emissionszentrum typischerweise aus einer oder mehreren angrenzenden Phenylen-(oder überbrückten Biphenylen-)Grundeinheiten. In diesem Fall besitzt das Grundgerüst des Phenylens (oder des überbrückten Biphenylens) den niedrigsten angeregten Singulettzustand aller verwendeten Grundeinheiten bzw. sonstigen Materialien. Das heißt, die Hauptgrundeinheit ist der Emitter. Dies bedeutet, dass sich die angeregten Zustände die meiste Zeit auf der Hauptgrundeinheit befinden. Da angeregte Zustände reaktiver sind als Grundzustände, gehen die Hauptgrundeinheiten leicht unerwünschte Reaktionen ein.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0008] Ein Aspekt der vorliegenden Erfindung sind Polymermaterialien mit verdrehten Biaryleneinheiten, die die ersten angeregten Singulett- und Triplettzustände im Vergleich mit ähnlichen Polymeren ohne solche sterisch verdrehten Strukturen erhöhen.

[0009] Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Polymermaterial mit sterisch verdrehten Biaryleneinheiten, die sich als Wirtmatrix für fluoreszierende oder phosphoreszierende Emitter zur Verwendung für p-OLED-Anwendungszwecke eignen.

[0010] Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Oligomermaterial aus sterisch verdrehten Biaryleneinheiten, die sich als Wirtmatrix für fluoreszierende oder phosphoreszierende Emitter zur Verwendung für p-OLED-Anwendungszwecke eignen.

[0011] Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Copolymermaterial mit sterisch verdrehten Biarylen-Grundeinheiten und fluoreszierenden oder phosphoreszierenden Grundeinheiten.

[0012] Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Copolymer mit 1) sterisch verdrehten Biarylen-Grundeinheiten, 2) fluoreszierenden oder phosphoreszierenden Grundeinheiten und 3) Loch- und/oder Elektronentransport-Grundeinheiten.

[0013] Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von OLED- und p-OLED-Vor-

richtungen mit verbesserter Helligkeit und/oder Lebensdauer.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

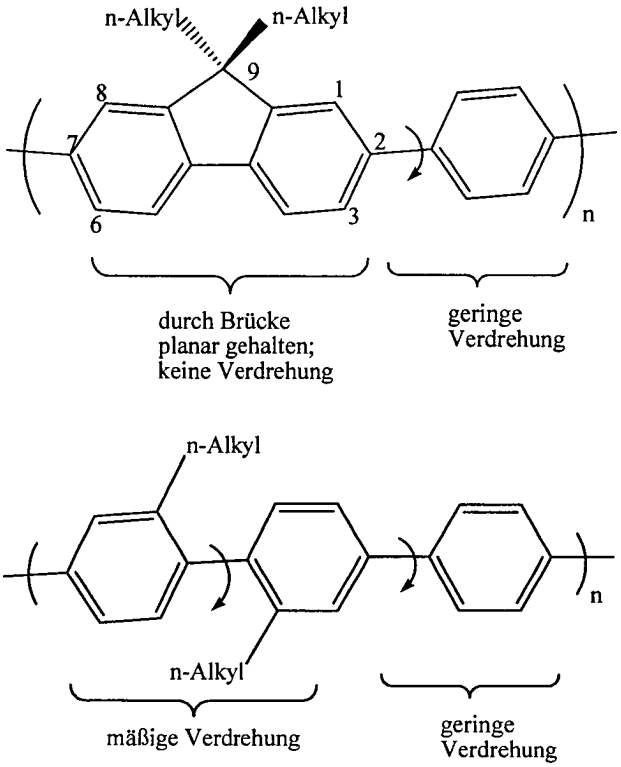
[0014] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines blaues Licht emittierenden Polymers mit einer langen Lebensdauer. Die Lebensdauer bis zur halben Helligkeit, beginnend bei 100 cd/m^2, sollte mehr als 1000 Stunden, vorzugsweise mehr als 2000 Stunden, noch bevorzugter mehr als 5000 Stunden, noch bevorzugter mehr als 10.000 Stunden und am bevorzugtesten mehr als 20.000 Stunden betragen. p-OLED-Vorrichtungen werden häufig in einem beschleunigten Alterungstest mit höherer Anfangshelligkeit getestet. Die Lebensdauer bis zur halben Helligkeit, beginnend bei 1000 cd/m^2, sollte mehr als 100 Stunden, vorzugsweise mehr als 200 Stunden, noch bevorzugter mehr als 500 Stunden, noch bevorzugter mehr als 1000 Stunden und am bevorzugtesten mehr als 2000 Stunden betragen.

[0015] Ohne an eine Theorie gebunden sein zu wollen, ist der Grund für die kurze Lebensdauer des blaues Licht emittierenden Polyphenylens und überbrückten Polyphenylens aus dem Stand der Technik wahrscheinlich, dass das Polymer als Emissionszentrum dient. Besitzt das Polymer selbst das niedrigste Singulettniveau, muss es das Exziton (den angeregten Zustand) länger tragen als bei einer Übertragung der Energie auf einen Emitter mit einem niedrigeren Niveau. Die Tatsache, dass sich dieses Exziton über einen längeren Zeitraum auf dem Polymer befindet, hat verschiedene schädliche Auswirkungen. Erstens bietet sich für die Hauptgrundeinheit des Polymergrundgerüstes die Gelegenheit, irreversibel zu reagieren, da der angeregte Zustand eine chemisch sehr reaktive Spezies ist. Zweitens nimmt die Zeit, die sich der angeregte Zustand auf der Hauptpolymergrundeinheit befindet, zu, was die Wahrscheinlichkeit von Nebenreaktionen weiter erhöht. Drittens ist der Schutz eines angeregten Zustandes, der über das gesamte Polymergrundgerüst verteilt ist, schwieriger als der eines isolierten angeregten Zustands auf einer gelegentlich auftretenden (typischerweise 10 Mol-% bis 1 Mol-% oder weniger) emittierenden Grundeinheit. Schließlich ist die Veränderung der Farbe des emittierten Lichts (das heißt, die Herstellung eines für die Emission einer anderen Farbe modifizierten Polymers) dann, wenn die Hauptpolymergrundeinheit Licht emittiert, schwieriger als wenn der kleinere Teil der Polymergrundeinheit Licht emittiert.

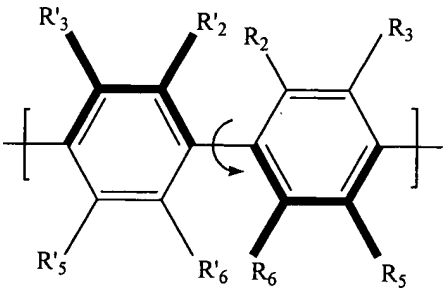
[0016] Die Entwicklung eines nützlichen Polymers, bei dem der Großteil der Grundgerüststruktur nicht als Emissionseinheit für p-OLED-Anwendungszwecke dient, war nur bedingt erfolgreich. Grüne und rote Phosphore geringerer Energie wurden aus methylen-überbrückten Polyphenylen-Copolymeren gewonnen, da das niedrigste Singulett-Energieniveau der einzelnen Polymereinheiten höher ist als das der Emissionsgrundeinheit. Dies deutet darauf hin, dass auf den Polymereinheiten in diesen grünen oder roten Systemen Exzitone entstehen, die aufgrund der raschen Übertragung ihrer Energie auf die Emissionsgrundeinheiten niedrigerer Energie kurzlebig sind, was zu einer längeren Lebensdauer führt. Dies ist bei blauen Phosphoren höherer Energie nicht der Fall, da das niedrigste Singulett-Energieniveau der einzelnen Polymereinheiten mit dem der Emissionsgrundeinheiten vergleichbar ist. Dies bedeutet, dass die Exzitone länger auf den Grundgerüsteinheiten blauer Phosphore verweilen, was zu schädlichen Nebenreaktionen führt und die kürzere Lebensdauer dieser Systeme erklärt.

[0017] Die elektronische Konjugation ist eine Schlüsselkomponente für das Energieniveau der Polymergrundeinheiten, wobei stärker konjugierte Systeme eine niedrigere Energie aufweisen. In diesem Zusammenhang gibt es zwei Faktoren, die zur Konjugation beitragen: 1) die Konjugation der Grundeinheit selbst und 2) die Konjugation der Grundeinheit mit angrenzenden aromatischen Einheiten. Diese beiden Faktoren sind bei Polyfluoren-Copolymeren zu beobachten (vergleiche Strukturen 3 und 4). In diesen Systemen hält die Methylenbrücke der Fluoreneinheit zwei angrenzende Phenyleneinheiten in einer planen Konfiguration (keine Verdrehung), was zur maximal möglichen Konjugation zwischen diesen beiden Einheiten und der niedrigstmöglichen Energie führt. Darüber hinaus besitzen die Fluoreneinheiten in diesen Systemen im Allgemeinen nur kleine Wasserstoffsubstituenten an den ortho zum Polymergrundgerüst liegenden Positionen, was ebenfalls zu einer erhöhten Konjugation und einer geringeren Energie führt. In typischen Polyphenylensystemen sind ein oder zwei der vier ortho-Positionen mit einer geradkettigen Alkyl- oder Alkoxygruppe substituiert, was zu einer Verdrehung führt. In der Praxis der vorliegenden Erfindung werden Gruppen eingesetzt, die größer sind als n-Alkyl, bzw. drei oder vier der ortho-Positionen substituiert, so dass es zu einer stärkeren Verdrehung von nahezu 90° und einem signifikanten Anstieg der Bandlücke kommt.

[0018] Polyfluoren-Copolymere (Struktur 3, oben) und Polyphenylen-Copolymere (Struktur 4, unten), die die Verdrehung des Polymers verdeutlichen:



[0019] Ein Schlüsselaspekt der vorliegenden Erfindung sind sterisch verdrehte Polyarylenpolymersysteme mit Grundeinheiten höherer Energie. Dies wird durch Herabsetzen der Konjugation der Polyarylen-Grundeinheit durch Herausdrängen angrenzender Arylgruppen aus der planen Konfiguration erreicht. In der Allgemeinen Struktur 5 hängt der Verdrehungswinkel zwischen den dargestellten Ringen von der Größe der Substituenten R_2, R'_2, R_6 und R'_6 ab.



Allgemeine Strukur 5 mit zwei Aryl-Grundeinheiten

[0020] Die Ringe weisen eine ausreichende Verdrehung auf (hierin als "sterisch verdrehte Biarylen" (STB)-Gruppe, -Einheit oder -Grundeinheit bezeichnet), um für die Praxis der vorliegenden Erfindung nützlich zu sein, wenn:

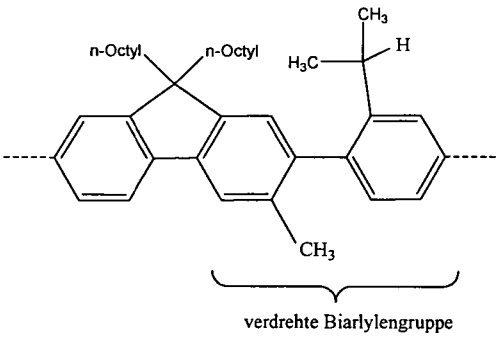
1) mindestens zwei der Gruppen R_2, R'_2, R_6 und R'_6 nicht -H sind und mindestens eine der Gruppen R_2, R'_2, R_6 und R'_6 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus $-CR_7R_8R_9$, $-OR_{10}$, $-NR_{10}R_{11}$, $-SR_{10}$ und $-SiR_{11}R_{12}R_{13}$ und eine Brücke mit R_3, R'_3, R_5 bzw. R'_5 bildet, wobei R_7 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus -H, Alkyl, Aryl, Heteroalkyl, Heteroaryl, Fluoro, Chloro, Alkoxy, Aryloxy, Cyano, Fluoralkyl und Fluoraryl, R_8 und R_9 unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Alkyl, Aryl, Heteroalkyl, Heteroaryl, Fluoro, Chloro, Alkoxy, Aryloxy, Cyano, Fluoralkyl und Fluoraryl, R_{10} ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus $-CR_7R_8R_9$ und R_{12} und R_{13} unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus -H, Alkyl, Aryl, Heteroalkyl, Heteroaryl, Fluoralkyl und Fluoraryl,
oder
2) mindestens drei der Gruppen R_2, R'_2, R_6 und R'_6 nicht -H sind
und eine der Gruppen R_2, R'_2, R_6 und R'_6 wahlweise eine oder mehrere Brücken mit R_3, R'_3, R_5 bzw. R'_5 bildet, eine der Gruppen R_3, R'_3, R_5 und R'_5 wahlweise eine oder mehrere Brücken mit R-Gruppen auf an die Grundeinheiten in der Allgemeinen Struktur 1 angrenzenden Grundeinheiten bildet und Kohlenstoffatome und ihre assoziierten R-Gruppen in den Ringen der Allgemeinen Struktur 1 durch Stickstoff ersetzt sein können, so dass ein Heterozyklus entsteht,

und eine der Gruppen R_7, R_8, R_9 R_{10} und R_{11} eine oder mehrere Brücken mit einer anderen R-Gruppe bilden kann und Fluoralkyl und Fluoraryl hier und anderswo mono-, di-, poly- oder perfluoriert sein können.

[0021] R_3, R'_3, R_5 und R'_5 können jede beliebige Gruppe sein, z.B., jedoch nicht ausschließlich H, Alkyl, Aryl, Heteroalkyl, Heteroaryl, Fluoro, Chloro, Alkoxy, Aryloxy, Cyano, Fluoralkyl, Fluoraryl, Ester, Amid, Imid, Thioalkyl, Thioaryl, Alkylketon und Arylketon.

[0022] Beispiele für Brückengruppen zwischen R_2 und R_3, R'_2 und R'_3, R_5 und R_6 und R'_5 und R'_6 sind $-CR_7=CR_7-CR_7=CR_7-$, $-CR_7=CR_7-CR_7=N-$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$, $-OCH_2CH_2O-$, =N-S-N= (d.h. die Arylengruppe ist Benzothiadiazol) und -S-CH=CH-.

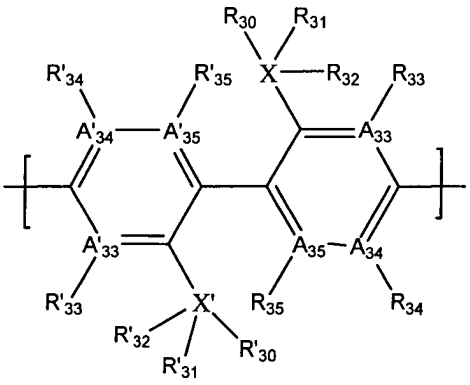
[0023] Ein nicht-beschränkendes Beispiel für eine Brücke zwischen R_3 und einer angrenzenden Grundeinheit ist:



Struktur 6

[0024] In der obigen Struktur ist R_6 Methyl und R'_2 Isopropyl.

[0025] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein Polymer aus im Schnitt mindestens einer Dyade pro Kette der folgenden Struktur bereitgestellt:



Struktur 7

worin R_{30}, R_{31}, R_{32}, R_{33}, R_{34}, R_{35}, R'_{30}, R'_{31}, R'_{32}, R'_{33}, R'_{34} und R'_{35} unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Heteroalkyl, Heteroaryl, Fluoralkyl, Fluoraryl, Alkylketon, Arylketon, Alkoxy und Aryloxy,
X und X' unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus C, N, O, Si, P und S, wobei,
wenn X C ist und R_{35} und R'_{35} H sind, R_{30} und R_{31} nicht H sind,
wenn X N oder P ist, R_{30} nichts ist und R_{31} einen an X gebundenen sekundären oder tertiären Kohlenstoff aufweist,
wenn X' N oder P ist, R'_{30} nichts ist und R'_{31} einen an X' gebundenen sekundären oder tertiären Kohlenstoff aufweist,
wenn X O oder S ist, R_{30} und R_{31} nichts sind und R_{32} einen an X gebundenen sekundären oder tertiären Kohlenstoff aufweist,
wenn X' O oder S ist, R'_{30} und R'_{31} nichts sind und R'_{32} einen an X' gebundenen sekundären oder tertiären Kohlenstoff aufweist,

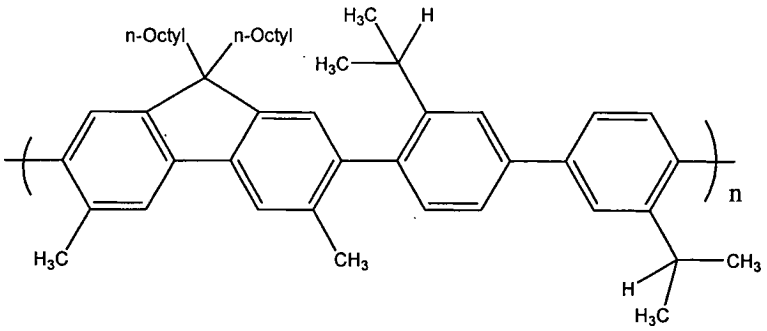
A_{33}, A_{34}, A_{35}, A'_{33}, A'_{34} und A'_{35} unabhängig ausgewählt sind aus C oder N, wobei, wenn A N ist, die entsprechende Gruppe R nichts ist,
R_{30}–R_{33} jeweils unabhängig eine Brücke miteinander bilden können,
R_{34} eine Brücke mit R_{35} bilden kann,
R'_{30}–R'_{33} jeweils unabhängig eine Brücke miteinander bilden können,
R'_{34} eine Brücke mit R'_{35} bilden kann,
R_{33}, R_{34}, R'_{33} und R'_{34} jeweils eine Brücke mit einer an die Dyade angrenzenden Grundeinheit bilden kann.

[0026] In dieser Ausführungsform können die R-Gruppen gesättigte oder ungesättigte kondensierte Ringe bilden, z.B. Naphthyl- oder Phenanthryl-Grundeinheiten. Um eine ausreichende Verdrehung aufrecht zu erhalten, muss die Anzahl der ortho zu der zentralen Dyadenbindung liegenden R-Gruppen drei oder vier betragen; beträgt sie nur zwei, sollte mindestens eine der R-Gruppen größer sein als ein einfaches geradkettiges Alkyl und im Falle von X=C einen tertiären oder quaternären Kohlenstoff als X und im Fall von O, N, S oder P einen an X (das heißt, an O, N, S bzw. P) gebundenen sekundären oder tertiären Kohlenstoff aufweisen.

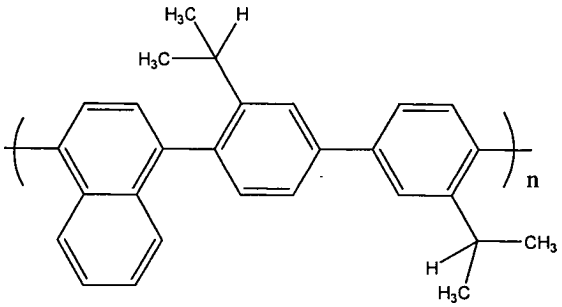
[0027] Um gute Ladungstransporteigenschaften aufrecht zu erhalten, ist es wünschenswert, dass ein erheblicher Teil der Grundeinheiten, vorzugsweise mehr als 25%, noch bevorzugter mehr als 45% und am bevorzugtesten mehr als 65% aus Arylen oder anderen konjugierten Einheiten (z.B. Ethylen, Acetylen, Arylamin, Thiophen) besteht.

[0028] Um eine große Bandlücke aufrecht zu erhalten, sollte ein erheblicher Teil der Dyaden, vorzugsweise mehr als 10%, noch bevorzugter mehr als 20%, noch bevorzugter mehr als 30% und noch bevorzugter mehr als 40%, aus sterisch verdrehten Dyaden der Struktur 7 bestehen. Es können auch größere Mengen sterisch verdrehter Dyaden in die fertigen Polymere eingebaut sein, z.B., jedoch nicht ausschließlich 50%, 75% und sogar 100%. Es ist zu beachten, dass bei einem Homopolymer 50% der Dyaden oder mehr verdreht sein können. Es ist zu beachten, dass ein Homopolymer eine zufällige Regiochemie aufweisen kann, so dass nicht alle Dyaden Kopf-an-Kopf oder Kopf-an-Ende liegen, und die Anzahl der verdrehten Dyaden eine statistische Verteilung aufweisen kann.

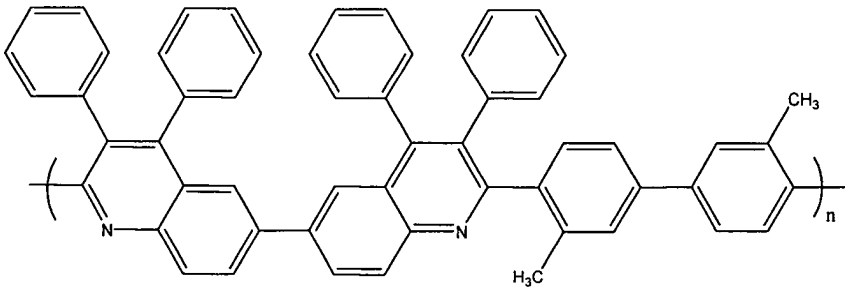
[0029] Spezielle nicht-beschränkende Beispiele für sterisch verdrehte Biarylenpolymere sind:



Struktur 8



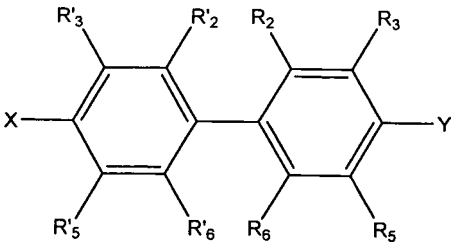
Strukur 9



Struktur 10

[0030] Wie in dem unmittelbar vorangegangenen Beispiel kann die Arylengruppe eine bizyklische oder polyzyklische kondensierte Ringgruppe sein und Heteratome enthalten.

[0031] Die Polymere können nach jedem der verschiedenen Aryl-Aryl-Kopplungsverfahren hergestellt werden, vorzugsweise mittels Suzuki-Kopplung. Die allgemeine Monomerstruktur ist:



Struktur 11

worin X und Y unabhängig ausgewählt sind aus Cl, Br, I, $B(OH)_2$, $B(OR_{12})_2$ und $OS(O)_2R_{13}$, wobei R_{12} Alkyl oder Aryl ist und die beiden R_{12}-Gruppen eine Brücke zur Bildung eines Rings bilden können, und R_{13} Alkyl, Aryl, Fluoralkyl und Fluoraryl, vorzugsweise Fluoralkyl ist.

[0032] X und Y können auch ausgewählt sein aus MgX, ZnX, Li, $Sn(R_{14})_3$ und dergleichen, wobei X ein Halogen ist, z.B. zur Verwendung bei der Yamamoto-Kopplungspolymerisation, der Negishi-Kopplungspolymerisation oder der Stille-Kopplungspolymerisation, und R_{14} unabhängig ausgewählt ist aus H, Halogenid und Alkyl.

[0033] Der Singulett- und Triplettzustand von Polymeren mit sterisch verdrehten Arylen-Grundeinheiten ist höher als der herkömmlicher Polyarylene, Polyphenylene und Polyfluorene. Das Singulettniveau kann höher sein als etwa 3 eV (413 nm), vorzugsweise höher als etwa 3,1 eV (400 nm) und noch bevorzugter höher als etwa 3,2 eV (388 nm).

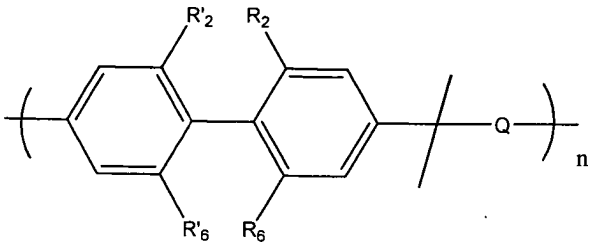
[0034] Polymere mit sterisch verdrehten Biarylensegmenten können auch Emissionsgrundeinheiten mit einer Singulettenergie im sichtbaren, IR- oder UV-Bereich enthalten. Die Emissionsgrundeinheit kann z.B. eine Peakemission von etwa 410 nm bis 450 nm aufweisen, wobei blaues Licht emittiert. Diese blauen Emissionsgrundeinheiten können in einer relativ kleinen Molfraktion vorliegen, vorzugsweise weniger als 10 Mol-%, noch bevorzugter weniger als 8 Mol-%, noch bevorzugter weniger als etwa 6 Mol-% und noch bevorzugter weniger als 5 Mol-%. Ein niedrigerer Anteil der blauen Emissionsgrundeinheiten kann ebenfalls praktisch sein, z.B. weniger als 4 Mol-%, weniger als 2 Mol-%, weniger als 1 Mol-% und sogar weniger als 0,5 Mol-%.

[0035] Die Stabilität der Emissionseinheiten der vorgeschlagenen Erfindung kann auf verschiedene Weise verbessert werden. Solche Emissionsgrundeinheiten können mit Hilfe im Stand der Technik bekannter Verfahren geschützt werden, um eine Reaktion dieser Einheiten miteinander oder mit anderen Komponenten der Emissionsschicht zu verhindern. Die Emissionsgrundeinheit kann z.B. große inerte Substituenten wie z.B., jedoch nicht ausschließlich Alkyl, Aryl, Heteroalkyl und Heteroaryl besitzen. Spezielle Beispiele für solche inerten Substituenten sind z.B., jedoch nicht ausschließlich t-Butyl, Phenyl, Pyridyl, Cyclohexyloxy und Trimethylsilyl. Die Anlagerung inerter Substituenten an reaktiven Positionen auf der Einheit kann die Emissionseinheiten ebenfalls stabilisieren. Es ist z.B. bekannt, dass die Triphenylamin-Kationen hauptsächlich an den Positionen 4, 4' und 4'' der Phenyleneinheiten (die para zum Stickstoff liegen) reagieren. Es ist auch bekannt, dass die Substitution dieser Positionen mit z.B. Alkylgruppen diese Reaktionen verhindert und die Lebensdauer des Radikalkations erheblich verlängert. Der Fachmann weiß, wie sich die reaktiven Positionen durch Herstellen und

Testen chemischer Modellverbindungen oder durch Rechenmodelle finden lassen und wie sich diese reaktiven Positionen mit inerten Substituenten wie Alkyl (z.B. Methyl, t-Butyl) oder Fluoro substituieren lassen bzw. wie die reaktive -CH=-Gruppe durch -N= ersetzt werden kann (z.B. Ersatz von Phenyl durch Pyridyl). Die Emissionseinheiten können auch stabil gemacht werden, wenn sie die Ladung über eine große Anzahl von Atomen hinweg delokalisieren können. Ein Triphenylamin-Kation ist z.B. stabiler als ein Alkyldiphenylamin-Kation, da die Ladung auf ersterem auf drei Phenylringe verteilt ist, in letzterem dagegen nur auf zwei Phenylringe. Schließlich kann der Einbau von voluminösen Gruppen in angrenzende Grundeinheiten die Emissionsgrundeinheiten schützen.

[0036] Diese Kombination aus Verdrehung angrenzender Aryleneinheiten, Übertragung von Energie auf den kleineren Anteil der Emissionsgrundeinheit und Schutz der Emissionseinheiten führt zu einer längeren Lebensdauer von OLED- und p-OLED-Vorrichtungen. Darüber hinaus reduziert bzw. eliminiert die Anhebung des Singulett- und Triplett-Energieniveaus des Polymers oder Oligomers durch sterisches Verdrehen nicht-radiative Wege und erhöht die Helligkeit und den Wirkungsgrad.

[0037] Eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist ein Homopolymer oder Copolymer eines Molekulargewichts von mehr als etwa 1000 mit einer verdrehten Biphenyleinheit der folgenden Struktur:

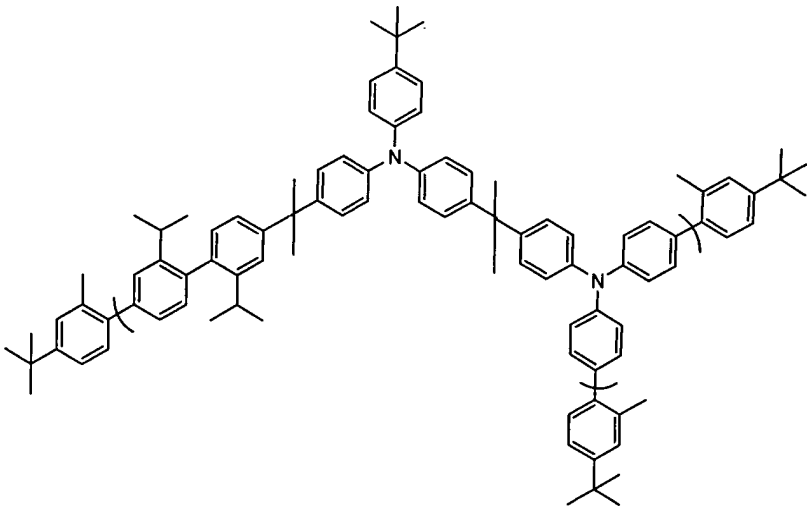


Struktur 12

worin R2, R'2, R6 und R'6 der obigen Definition entsprechen, R2, R'2, R6 und R'6 z.B. alle i-Propyl sind.

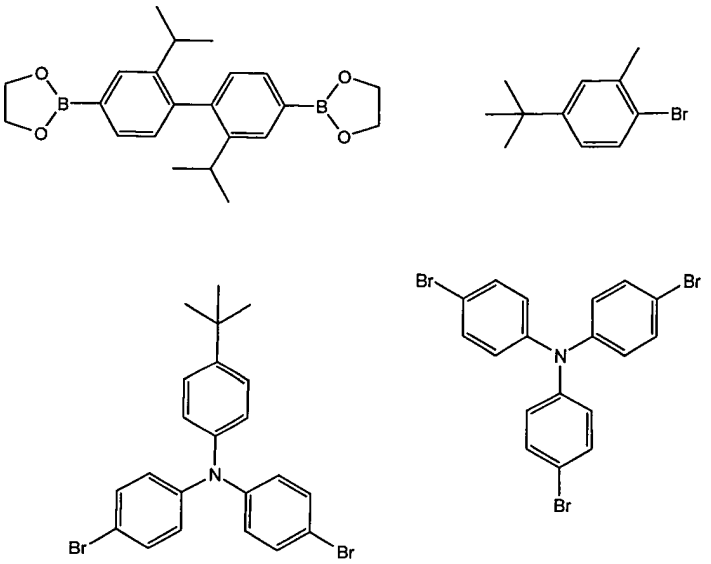
[0038] In einem Aspekt der vorliegenden Erfindung sind die sterisch verdrehten (STB-Biarylen)-Polymere nicht-linear und enthalten Verzweigungspunkte. Ein Vorteil nicht-linearer Polymere ist, dass Polymermischungen oder -gemische leichter herzustellen sind. Wenn z.B. zwei Dendrimere oder hyperverzweigte Polymere unähnliche Kerne, aber ähnliche Hüllen haben, sind sie häufig mischbar. Ein weiterer Vorteil ist, dass der zentrale Kern durch eine äußere Hüllstruktur geschützt ist. Ein weiterer Vorteil ist, dass die elektronischen Eigenschaften des Kerns und einer oder mehrerer Hüllen unabhängig variiert werden können; ein hyperverzweigtes Polymer kann z.B. einen Emissionskern, eine innere Lochtransporthülle und eine äußere Elektronentransporthülle aufweisen. Eine leichte Verzweigung oder Vernetzung kann für die Steuerung des Molekulargewichts und der Viskosität ebenfalls vorteilhaft sein.

[0039] Ein nicht-beschränkendes Beispiel für ein STB-Polymer mit einer verzweigten Struktur ist:



Struktur 13

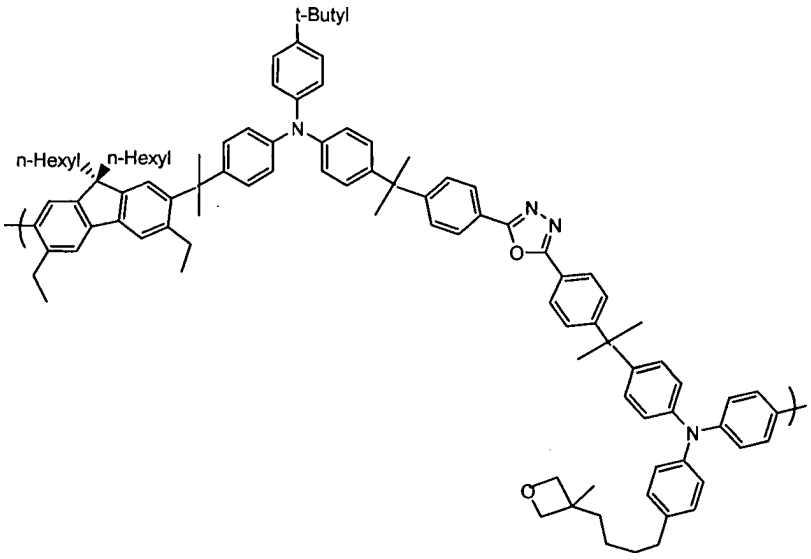
[0040] Die erfindungsgemäßen verzweigten Polymere können durch Einschluss eines trifunktionellen oder polyfunktionellen Monomers zusammen mit den difunktionellen Monomeren hergestellt werden. Struktur 13 lässt sich z.B. mittels Suzuki-Kopplung der folgenden Monomere unter Einsatz eines Endkappen-Mittels herstellen:



[0041] Der Verzweigungsgrad kann durch Anpassen der relativen Tribromphenylamin-Menge gesteuert werden. Es ist außerdem davon auszugehen, dass das Molekulargewicht durch die relative Menge des Endkappen-Mittels und das Verhältnis von Diborsäureestermonomeren zu Dibrommonomeren gesteuert wird. Ein ungewöhnliches Merkmal der Suzuki-Polymerisation ist, dass das Monomerverhältnis, das das höchste Molekulargewicht ergibt, häufig zugunsten des Diborsäureesters verschoben ist. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich eine Homokopplung der Borsäureester. Der Fachmann weiß, wie das Monomerverhältnis, die Menge des Endkappen-Mittels und die Menge des Vernetzungsmonomers einzustellen ist, um ein höheres oder niedrigeres Molekulargewicht zu erzielen.

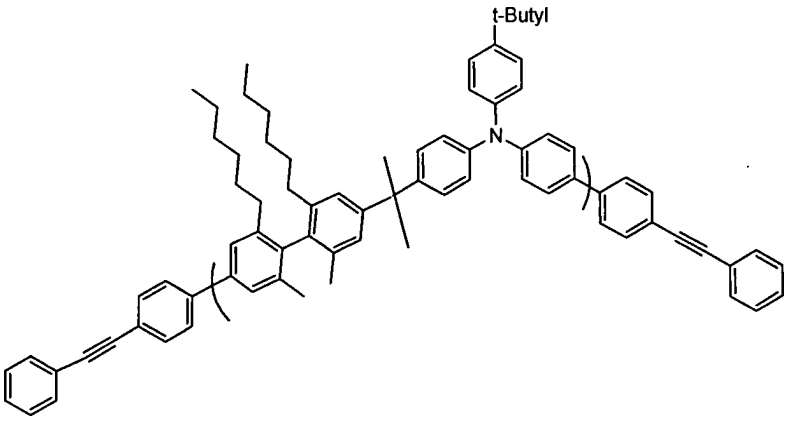
[0042] Die vorliegende Erfindung bezieht sich außerdem auf lineare Polymere mit sterisch verdrehten Aryleneinheiten und reaktiven Endgruppen oder Seitengruppen, die zur Bildung nicht-linearer Strukturen durch Reaktion an den reaktiven Endgruppen oder Seitengruppen angeregt werden können. Polymere mit reaktiven Seitengruppen sind in der U.S. 5,539,048 und 5,830,945 offenbart, auf die hierin in ihrer Gesamtheit Bezug genommen wird. Polymere mit reaktiven Endgruppen sind in der U.S. 5,670,564, 5,824,744, 5,827,927 und 5,973,075 offenbart, auf die hierin in ihrer Gesamtheit Bezug genommen wird.

[0043] Nicht-beschränkende Beispiele für STB-Polymere mit einer reaktiven Seitengruppe sind:



Struktur 14

und



Struktur 15

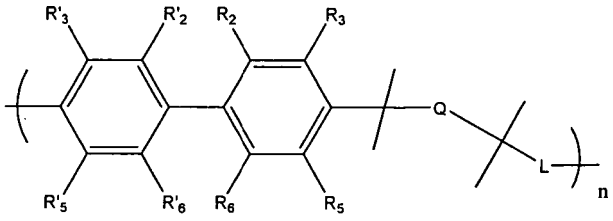
[0044] Verzweigte, hyperverzweigte und dendritische Polymere können ebenfalls reaktive Gruppen aufweisen.

[0045] Neben der Bildung verzweigter Strukturen können Polymere mit reaktiven Seitengruppen oder reaktiven Endgruppen auch zu einem unlöslichen Netzwerk, sogenannten Duroplasten, vernetzt sein. Vernetzte Polymere bieten verschiedene Vorteile gegenüber nicht vernetzten Polymeren, insbesondere für Anwendungszwecke auf dem Gebiet der OLEDs und p-OLEDs. p-OLEDs bestehen z.B. typischerweise aus mehreren Polymerschichten, die jeweils sehr dünn sind, typischerweise 50 nm bis 1000 nm. Bei der Herstellung müssen die Polymerschichten auf zuvor gebildeten Polymerschichten abgeschieden werden. Die darunter liegende Schicht darf sich in der zur Bildung der oberen Schicht aufgetragenen Polymerlösung nicht lösen bzw. durch sie gestört werden. Ein Verfahren, die Störung der unteren Schichten zu verhindern, ist die Vernetzung der unteren Schichten vor dem Auftragen der oberen Schichten. Nicht lineare, vernetzte Schichten werden durch Lösungsmittel und nachfolgende Bearbeitungsschritte nicht angegriffen.

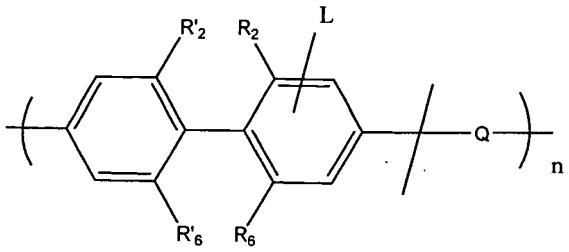
[0046] Die erfindungsgemäßen Polymere und Copolymere können linear, verzweigt, hyperverzweigt, dentritisch, pfropf-, kamm- oder sternförmig oder eine Kombination davon sein oder eine andere Polymerstruktur aufweisen. Die erfindungsgemäßen Polymere können regioregulär und/oder regiostatistisch sein. Die erfindungsgemäßen Polymere können Kopf-an-Kopf, Kopf-an-Ende oder gemischt Kopf-an-Kopf/Kopf-an-Ende vorliegen. Die erfindungsgemäßen Copolymere können alternierende, statistische oder Blockcopolymere oder eine Kombination davon sein. Die erfindungsgemäßen Polymere können chiral sein oder chirale Grundeinheiten enthalten. Es sind Kombinationen chiraler Grundeinheiten möglich, z.B. aller chiralen Einheiten eines Drehsinns, ein racemisches Einheitengemisch oder eine Mischung (z.B. aus teilweise getrennten chiralen Monomeren). Chirale Einheiten können wünschenswert sein, um eine Polarisierung des emittierten Lichts zu induzieren. Polarisierte OLEDs und p-OLEDs können als LCD-Hintergrundbeleuchtung eingesetzt werden, so dass einer der LCD-Display-Polarisatoren überflüssig wird. Da Polarisatoren einen Teil des einfallenden Lichts absorbieren, kann der Wegfall eines Polarisators den Wirkungsgrad erhöhen.

[0047] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst ein Polymer mindestens eine sterisch verdrehte Biarylen(STB)-Grundeinheit, mindestens eine lumineszierende Verbindung L und wahlweise andere Grundeinheiten Q.

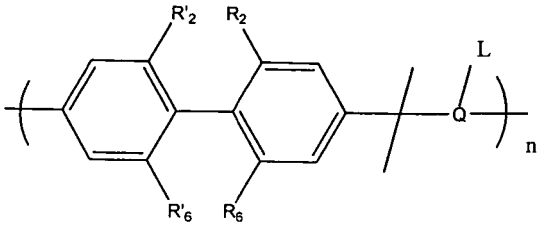
[0048] Der lumineszierende Farbstoff kann auf jede Weise in das Polymer eingebaut sein. Nicht-beschränkende Beispiele für Strukturtypen sind:



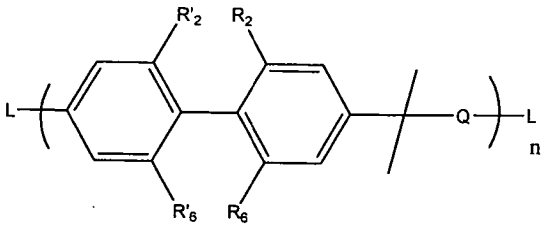
I



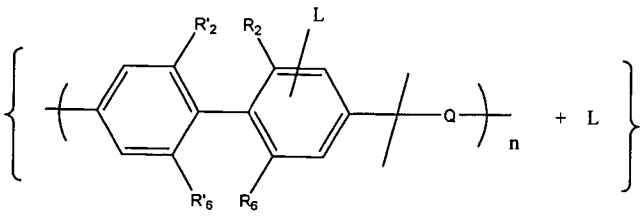
II



III



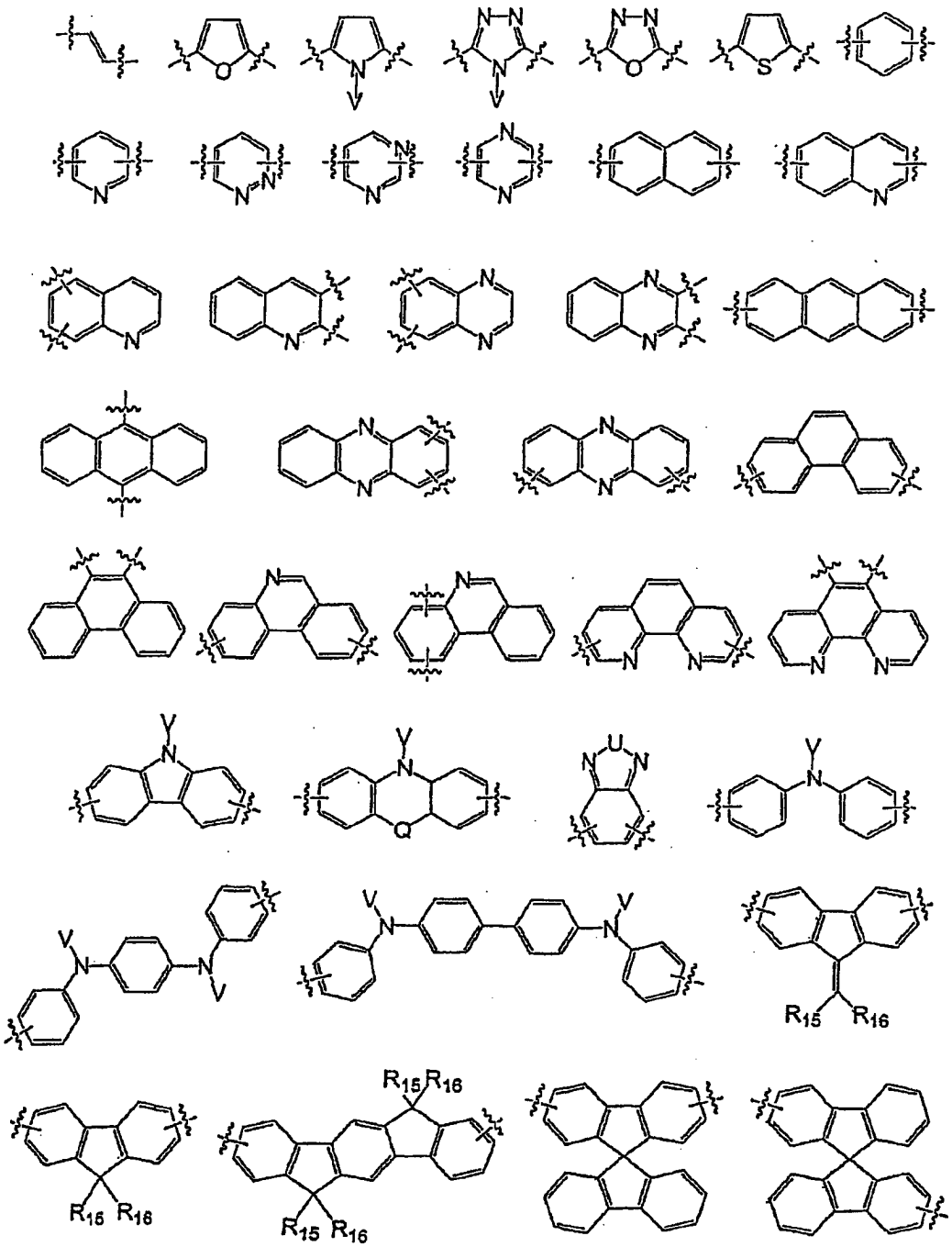
IV



V

worin X der obigen Definition entspricht,
Q nichts oder eine konjugierte Grundeinheit ist,
die Strukturen I-V, wenn sie Copolymere sind, eine Kombination aus alternierenden, Block- oder statistischen Copolymeren sein können, L eine lumineszierende Verbindung oder Gruppe ist, L zweiwertig ist, wenn es wie in Struktur I Teil eines Polymerkettengrundgerüsts ist, einwertig, wenn es wie in den Strukturen II-V an ein Polymer gebunden ist, nullwertig (d.h. keine Bindungen mit der STB-Polymerkette gemeinsam hat), wenn es wie in Struktur V Teil einer Mischung ist, und in Struktur II chemisch direkt an den aromatischen Ring oder an eine der Gruppen R_2, R'_2, R_6 und R'_6 gebunden sein kann. Die Struktur kann aus Homopolymeren bestehen; die STB-Einheiten und Q sind z.B. perfekt alternierende Copolymere mit einer beliebigen Anzahl und Art von Grundeinheiten, statistische, Block-, regioreguläre, regiostatistische, Pfropf-, kammförmige, verzweigte, hyperverzweigte, dendritische oder vernetzte Copolymere oder Kombinationen dieser Strukturen.

[0049] Nicht-beschränkende Beispiele für die konjugierten Grundeinheiten Q sind:



[0050] In Struktur I ist die lumineszierende Einheit L eine zweiwertige Einheit und Teil der Hauptkette. In Struktur II ist die lumineszierende Einheit L eine einwertige Einheit, die an einer Position der STB-Einheit hängt, z.B. einer Position auf dem Biarylenabschnitt oder einer Position auf einem der Brückenabschnitte. In Struktur III ist die lumineszierende Einheit L eine einwertige Einheit, die an mindestens einer der Grundeinheiten Q hängt. In Struktur IV ist die lumineszierende Einheit L eine Endgruppe. In Struktur V ist die lumineszierende Verbindung nicht chemisch an das Polymer gebunden, sondern liegt als Komponente eines Polymergemisches oder einer Polymermischung vor. In Struktur V kann die lumineszierende Verbindung ein kleines Molekül sein, das in der Polymermatrix gelöst ist. In einer anderen Ausführungsform von Struktur V ist die lumineszierende Verbindung ein Oligomer oder Polymer, das mit dem STB-haltigen Polymer gemischt ist. Ist L Teil eines Gemisches oder einer Mischung, können auch andere Verbindungen zur Erhöhung der Löslichkeit oder Kompatibilität von L mit dem STB-haltigen Polymer vorliegen. L muss in dem STB-haltigen Polymer nicht vollständig löslich oder damit kompatibel sein, wenn das Herstellungsverfahren zu einem Nicht-Gleichgewichtszustand führt, in dem L in dem Polymer gefangen ist und kinetisch an einer Kristallisation oder Separation gehindert wird.

[0051] Pro Polymerkette liegt jedoch im Schnitt mindestens eine STB-Einheit vor; vorzugsweise liegen die STB-Einheiten in einer Menge von mindestens 10 Mol-%, noch bevorzugter mindestens 20 Mol-% und am bevorzugtesten mindestens 25 Mol-% vor. Die STB-Einheiten können in einer Menge von bis zu 99,99 Mol-% vor-

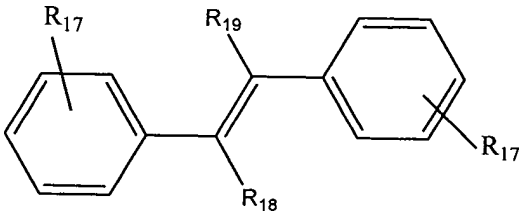
liegen. Q kann in einer Menge von 0 bis 99 Mol-% und vorzugsweise 0 bis 50 Mol-% vorliegen. Die lumineszierenden Einheiten L können in einer Menge von 0,01 bis 50 Mol-%, noch bevorzugter etwa 0,1 bis 25 Mol-%, noch bevorzugter etwa 0,2 bis 15 Mol-% und am bevorzugtesten etwa 0,5 Mol-% bis 5 Mol-% vorliegen.

[0052] In den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen weist die lumineszierende Komponente L eine Emission einer längeren Wellenlänge (niedrigeren Energie) als die STB-Polymerkomponente auf. Wie im Stand der Technik bekannt (siehe z.B. M. D. McGehee, T. Bergstedt, C. Zhang, A. P. Saab, M. B. O'Regan, G. C. Bazan, V. I. Srdanov und A. J. Heeger, Adv. Materials, 1999, 11(6), 1349–1354), wird, wenn ein lumineszierendes Material mit niedrigerer Energie in einer (in Abwesenheit von L) mit höherer Energie lumineszierenden Matrix eingebettet ist, Energie von der Matrix auf das lumineszierende Material übertragen, so dass die Emission aus dem lumineszierenden Material dominiert. Dies scheint bei elektrolumineszierenden Vorrichtungen, in denen die Matrix u.U. gar keine Lumineszenz erzeugt (hocheffiziente Übertragung auf L), besonders effektiv zu sein, selbst wenn Lumineszenz sowohl aus der Matrix als auch aus L in dem Photolumineszenzspektrum vorliegt. Man sagt zuweilen, daß ein Quenching der Lumineszenz der Matrix durch L erfolgt.

[0053] In der Praxis der vorliegenden Erfindung kann ein Quenching der gesamten Lumineszenz der Matrix oder eines Teils davon durch L erfolgen; vorzugsweise erfolgt ein Quenching (oder eine anderweitige Reduktion) von 20%, noch bevorzugter 40%, noch bevorzugter 60%, noch bevorzugter 80%, noch bevorzugter 90%, noch bevorzugter 95% und am bevorzugtesten 99% der Lumineszenz der Matrix durch das Vorliegen von L. Innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen kann es zu einem 100% Quenching der Lumineszenz der Matrix durch L kommen.

[0054] Die Übertragung der Energie auf eine lumineszierende Komponente ist wünschenswert, damit 1) die lumineszierende Komponente geschützt werden kann, um chemische Reaktionen des angeregten Zustands zu reduzieren bzw. zu eliminieren, 2) die Energie nicht auf der Hauptgrundgerüstgrundeinheit verbleibt, was eine unerwünschte chemische Reaktion der Hauptgrundeinheiten weniger wahrscheinlich macht, und 3) eine einzelne Matrixgrundeinheit mit verschiedenen lumineszierenden Grundeinheiten zur Erzeugung vieler Farben eingesetzt werden kann.

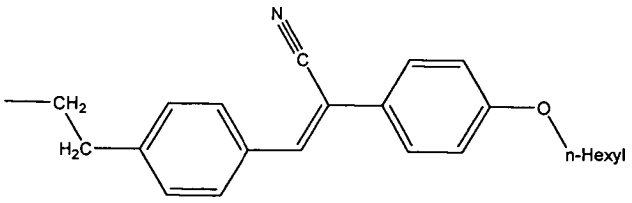
[0055] Die lumineszierenden Materialien, Gruppen, Farbstoffe oder Pigmente können aus allen im Stand der Technik bekannten lumineszierenden Materialien, Gruppen, Farbstoffen oder Pigmenten ausgewählt sein. Ein nicht-beschränkendes Beispiel für einen lumineszierenden Farbstoff ist Stilben:



Struktur 16

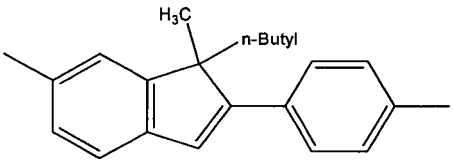
worin jeder Ring 0–5 R_{17}-Gruppen aufweisen kann, die einwertig oder zweiwertig sein oder eine Bindung mit einem Polymer bilden können, und zwei der Gruppen R_{17}–R_{19} zusammen eine Brücke bilden können. Einwertiges R bedeutet, dass die Gruppe R nur eine verbindende Bindung besitzt. Nicht-beschränkende Beispiele für einwertiges R sind Methyl, Hexyloxy und 4-t-Butylphenyl. Zweiwertiges R bedeutet, dass die Gruppe R zwei verknüpfende Bindungen aufweist. Nicht-beschränkende Beispiele für zweiwertiges R sind -CH_2-(Methylen), -$CH_2CH_2CH_2$-(1,3-Propylen), 1,2-Phenylen und -OCH_2CH_2O-(Ethylendioxy).

[0056] Bei einem speziellen einwertigen Stilben ist R_{17} Alkyloxy, R_{18} Cyano und eine zweite Gruppe R_{17} zweiwertiges Alkyl, das eine Bindung mit der Polymerkette bereitstellt:



Struktur 17

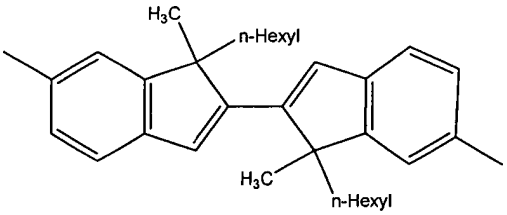
[0057] Bei einem speziellen zweiwertigen Stilben, bei dem zwei der zweiwertigen R-Gruppen Brücken sind, sind R_{17} und R_{18} Brücken und zwei weitere R_{17}-Gruppen stellen eine Bindung mit der Polymerkette bereit:



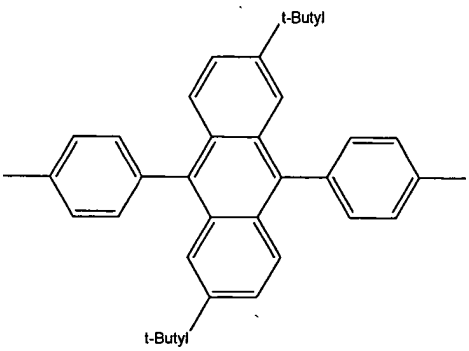
Struktur 18

[0058] In ähnlicher Weise sind weitere nicht-beschränkende Beispiele für lumineszierende Farbstoffe Anthracen, Tetracen, Phenanthren, Naphthalin, Fluoren, Eisnaphthalin, Biphenyl, Terphenyl, Quaterphenyl, Bisthiophen, Bischinolin, Bisinden und dergleichen, bei denen jeder Wasserstoff unabhängig mit einer einwertigen oder zweiwertigen Gruppe R substituiert sein kann oder eine Bindung mit einem Polymer bereitstellen kann, wobei zwei R-Gruppen zusammen eine Bücke bilden können.

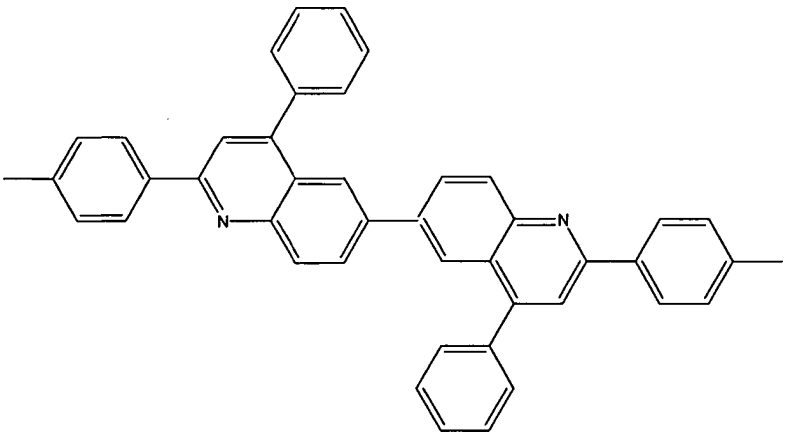
[0059] Nicht-beschränkende spezielle Beispiele für lumineszierende Farbstoffe sind:



Struktur 19



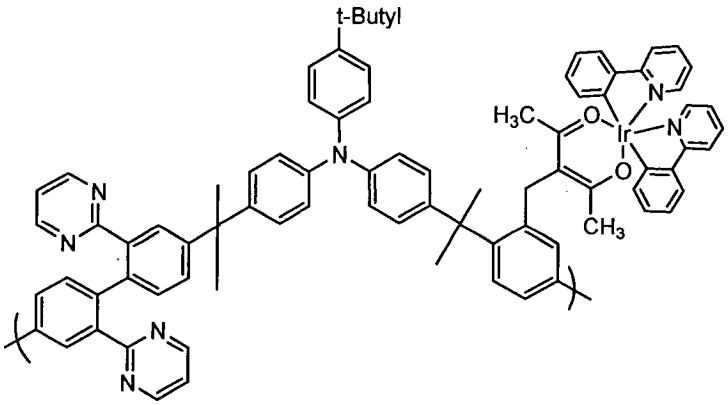
Struktur 20



Struktur 21

[0060] Weitere lumineszierende Farbstoffe sind in der U.S. 6,723,811 offenbart, auf die hierin Bezug genommen wird.

[0061] Der Fachmann weiß, dass das relevante Energieniveau des STB-Polymers bei lumineszierenden Materialien, die phosphoreszierend sind, d.h. von einem Triplettniveau emittieren, ebenfalls das Triplettniveau ist. Das bedeutet, dass das niedrigste Triplettniveau des STB-Polymers eine höhere Energie aufweisen muss als das Triplettniveau des lumineszierenden Materials. Diese Beschränkung des Triplettniveaus ist wesentlich restriktiver, da das Triplettniveau beinahe immer niedriger ist als das Singulettniveau. Dennoch steigt das Triplettniveau voraussichtlich mit dem Singulettniveau an, und mit dem erfindungsgemäßen STB-Polymer kann ein "blauerer" oder höherenergetischer Triplettemitter unterstützt werden als mit dem entsprechenden weniger oder gar nicht verdrehten Polymer. Es ist z.B. möglich, einen grünen Triplettemitter mit einem STB-Polymer zu realisieren, nicht aber mit dem entsprechenden gar nicht oder weniger verdrehten Polymer, da dessen Triplettniveau zu niedrig ist. Daher ist in einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ein phosphoreszierender Emitter an ein STB-Polymer gebunden oder mit ihm vermischt. Ein grünes Licht emittierender Iridiumbisphenylpyridin-Emitter ist z. B. mit einer Acetylacetongruppe koordiniert, die an ein STB-Polymer gebunden ist, so dass ein grünes Licht emittierender elektrolumineszierender Phosphor entsteht:



Struktur 22

worin das Molverhältnis von STB/Triphenylamin/Ir-Grundeinheiten 74/22/4 beträgt und die STB- und Ir-haltigen Grundeinheiten regiostatistisch sind.

[0062] Eine Möglichkeit, um zu bestimmen, ob eine lumineszierende Verbindung in der Praxis der vorliegenden Erfindung nützlich ist, ist der Vergleich des sichtbaren Emissionsspektrums des Polymers in Gegenwart von L zu dem des Polymers in Abwesenheit von L. Nützliches L bewirkt ein effektives Quenching der Photolumineszenz bzw. Elektrolumineszenz der Polymermatrix. Daher besitzt das Emissionsspektrum des Polymers in Gegenwart von L eine durchschnittliche Energie im sichtbaren Bereich (400 nm bis 650 nm) mit einer Rotverschiebung um mindestens 4 nm, noch bevorzugter mindestens 8 nm, noch bevorzugter mindestens 12 nm und am bevorzugtesten mindestens 20 nm im Vergleich zu dem Polymer ohne L. Da die Wellenlängenskala bezüglich der Energie nicht linear ist, werden vorzugsweise Energieeinheiten verwendet, bei denen das Emissionsspektrum des Polymers in Gegenwart von L eine mittlere Energie im sichtbaren Bereich (400 nm bis 650 nm) mit einer Rotverschiebung um mindestens 0,025 eV, noch bevorzugter mindestens 0,050 eV, noch bevorzugter mindestens 0,075 eV und am bevorzugtesten mindestens 0,125 eV im Vergleich zu dem Polymer ohne L aufweist.

[0063] Ein Beispiel für einen solchen Vergleich zeigen McGehee et al.; dabei bewirkt ein Europiumkomplex ein Quenching der Emission eines Polyphenylenpolymers. Es werden Beispiele für schlechtes Quenching und im Wesentlichen vollständiges Quenching der Photolumineszenz gegeben (siehe **Fig.** 3 in McGehee et al.).

[0064] Mit anderen Worten übertragen angeregte STB-Grundeinheiten aufgrund dessen, dass die lumineszierende Verbindung bei niedrigerer Energie emittiert als die STB-Grundeinheiten, ihre Energie auf die lumineszierende Verbindung. Der umgekehrte Prozess ist thermodynamisch ungünstig, so dass die Energie des angeregten Zustands auf die lumineszierende Verbindung konzentriert wird. Weisen die STB-Grundeinheiten den angeregten Zustand mit der niedrigsten Energie aller Grundeinheiten in der Kette auf, können sie Licht emittieren.

[0065] Ist L eine Verbindung oder eine Grundeinheit, kann sie in der Mischung oder Polymerzusammensetzung einfach weggelassen werden. Es ist zu beachten, dass, wenn L Teil des Polymer ist (z.B. eine Grundeinheit, eine Seitengruppe oder eine Endgruppe), der Vergleich notwendigerweise mit einem anderen Polymer ohne L-Gruppen oder -Einheiten erfolgen muss; ist L z.B. eine Seitengruppe oder eine Endgruppe, kann sie

durch H oder Phenyl ersetzt sein. Ist L Teil des Polymers, können auch andere unvermeidbare Veränderungen auftreten, die das Emissionsspektrum u.U. beeinträchtigen, z.B. hinsichtlich Molekulargewicht oder Abstand zwischen den STB-Einheiten; typischerweise ist der Molprozentsatz von L jedoch gering und solche Effekte sind minimal.

[0066] Eine weitere Möglichkeit, zu bestimmen, ob eine lumineszierende Verbindung, Gruppe oder Grundeinheit L in der Praxis der vorliegenden Erfindung nützlich ist, ist der Vergleich des sichtbaren Emissionsspektrums einer lumineszierenden Modellverbindung L' mit Phenylgruppen, die an die Polymerkette gebunden ist, mit dem sichtbaren Emissionsspektrum einer STB-Modellverbindung Ph-STB-Ph, die endständige Phenylgruppen besitzt. Ist L eine nicht an der STB-Polymerkette hängende Verbindung, ist L' identisch mit L. Damit L nützlich ist, muss sie eine niedrigere Emissionsenergie aufweisen als Ph-STB-Ph.

[0067] Wieder ein anderes Verfahren ist der Vergleich der Spektren von L" und H-STB-H, wobei L" ein Modell von L mit endständigem H ist und H-STB-H ein Modell der STB-Einheit mit endständigem H ist. Das Spektrum von L" sollte eine niedrigere Emissionsenergie aufweisen als das Spektrum von H-STB-H.

[0068] Die obigen Verfahren zur Bestimmung dessen, ob eine Verbindung L für die Praxis der vorliegenden Erfindung nützlich ist, hängen nicht von einer speziellen Theorie oder einem speziellen Wirkmechanismus einer elektrolumineszierenden Vorrichtung ab. Ein theoretisches Argument besagt, dass die Emission in einer elektrolumineszierenden Vorrichtung mit einem hochenergetischen Emitter und einem niederenergetischen Emitter ausschließlich aus dem niederenergetischen Emitter durch Übertragung der Energie des angeregten Zustands von dem hochenergetischen zu dem niederenergetischen Emitter resultieren kann. Ein alternatives theoretisches Argument besagt, dass die Emission ausschließlich aus dem niederenergetischen Emitter aus der Rekombination von Löchern und Elektronen direkt auf dem niederenergetischen Emitter resultieren kann und die Übertragung der Energie des angeregten Zustands von dem hochenergetischen auf den niederenergetischen Emitter nicht von Bedeutung ist. Ungeachtet dessen, ob und welche der Theorien korrekt ist, kann nützliches L nach den zuvor beschriebenen Verfahren ausgewählt werden.

[0069] In einer anderen Ausführungsform wird die lumineszierende Verbindung, Einheit oder Gruppe L durch Einbau sterisch voluminöser Gruppen geschützt. Die voluminösen Gruppen schützen L, indem sie eine enge Annäherung an ein anderes L oder die Polymerkette verhindern. Die stabilisierende Wirkung voluminöser Gruppen ist bekannt und der Fachmann weiß, wie ein Molekül L zu konzipieren ist, damit es sterisch voluminös ist.

[0070] In einer anderen Ausführungsform wird die lumineszierende Verbindung, Einheit oder Gruppe L durch Platzierung inerter Gruppen an aktiven Positionen geschützt. Es ist z.B. bekannt, dass das Triphenylamin-Radikalkation sehr reaktiv ist und rasch mit neutralem Triphenylamin zu Tetraphenylbenziden reagiert. Die Substitution der drei para zum Stickstoff liegenden Wasserstoffe mit Methyl führt zu dem sehr stabilen Tri-p-tolylamin-Radikalkation.

[0071] Der Fachmann weiß, wie sich aktive Positionen in einem Material bestimmen lassen, z.B. durch Alkylierung und Lokalisation der Alkylgruppen, und wie man geschützte Versionen dieser Materialien herstellen kann. Schutzgruppen sind z.B., jedoch nicht ausschließlich Alkyl, Aryl, Halo (vorzugsweise F und Cl), Cyano, Alkoxy, Aryloxy, Heteroalkyl und Heteroaryl.

[0072] Der Zerfall ist geringer, wenn die Temperatur des Polymers während des Betriebs der Vorrichtung unter der T_g liegt. Daher wird L durch Verwendung relativ steifer Grundeinheiten und Seitenketten und Vermeidung flexibler Gruppen wie z.B. langer Alkylketten geschützt.

[0073] Die erfindungsgemäßen STB-Polymere können Grundeinheiten, Seitengruppen oder Endgruppen aufweisen, die den Ladungstransport unterstützen. Die Grundeinheiten oder Gruppen können den Elektronentransport oder den Lochtransport unterstützen. Nicht-beschränkende Beispiele für Lochtransporteinheiten sind Triarylamine, Benzidene und Dialkoxyarene. Einige der zuvor dargestellten nicht-beschränkenden Beispiele für die Grundeinheit Q sind gute Lochtransporteinheiten. Nicht-beschränkende Beispiele für Elektronentransporteinheiten sind Oxadiazole, Benzoxazole, Perfluorarene und Chinoline. Einige der zuvor dargestellten nicht-beschränkenden Beispiele für die Grundeinheit Q sind gute Elektronentransporteinheiten. Die für Q dargestellten zweiwertigen Strukturen können durch Ersatz einer der beiden Bindungen durch H oder Ph (d.h. Phenyl) als einwertige Gruppen, z.B. Endgruppen oder Seitengruppen eingesetzt werden. Die Menge der Ladungstransporteinheiten oder -gruppen kann zwischen 0 und 99% liegen und beträgt vorzugsweise weniger als 75%, noch bevorzugter weniger als 50%. Nützliche Mengen der Ladungstransportgruppen sind etwa 5, 10,

15, 20, 25, 30 und 35 Mol-%. Der Fachmann weiß, wie sich eine Reihe von Polymeren mit verschiedenen Mengen der Ladungstransporteinheiten herstellen lässt und ihre Eigenschaften durch Messung der Ladungsmobilität getestet werden können, z.B. durch Flugzeitmessung oder durch Messung des Wirkungsgrades daraus hergestellter p-OLEDs. Es wurde vorgeschlagen, dass eine gute lumineszierende Schicht Elektronen und Löcher gleichermaßen gut trägt, und es ist wünschenswert, die Loch- und Elektronenmobilität durch Zugeben oder Abziehen von Ladungstransporteinheiten oder -gruppen anzugleichen.

[0074] Die erfindungsgemäßen STB-Polymere können auch in anderen Schichten von OLEDs und p-OLEDs als der lumineszierenden Schicht eingesetzt werden, z.B. in einer Ladungstransportschicht. Wie im Stand der Technik bekannt, kann die Fähigkeit eines konjugierten Polymers Ladung zu tragen durch den Einbau leicht reduzierbarer Grundeinheiten (verbesserter Elektronentransport) und/oder leicht oxidierbarer Grundeinheiten (verbesserter Lochtransport) verbessert werden. Polymerzusammensetzungen mit leicht oxidierbaren Triarylaminen sind in der U.S. 6,309,763 offenbart, auf die hierin Bezug genommen wird. Polymerzusammensetzungen mit Elektronentransporteinheiten sind in der U.S. 6,353,083 offenbart, auf die hierin Bezug genommen wird. Weitere Ladungsträgertransportgrundeinheiten, die für die Praxis der vorliegenden Erfindung nützlich sind, sind in der U.S. 2002/0064247 und U.S. 2003/0068527 offenbart, auf die hierin ebenfalls Bezug genommen wird.

[0075] Die ladungstragenden Schichten von OLEDs und p-OLEDs können weitere Funktionalitäten aufweisen, z.B., jedoch nicht ausschließlich Ladungsträger des entgegen gesetzten Typs blockieren, Exzitone blockieren, die Struktur plan machen, Möglichkeiten zum Entweichen des Lichts aus der Vorrichtung bereitstellen und als Pufferschichten dienen.

[0076] Bei Verwendung als Schicht in einer OLED oder p-OLED können die erfindungsgemäßen Polymere und Oligomere mit anderen Materialien, z.B., jedoch nicht ausschließlich Polymer- oder kleinmoleküligen Ladungsträgern, Lichtstreuungsmitteln, Vernetzungsmitteln, Tensiden, Benetzungsmitteln, Egalisierungsmitteln, T_g-Modifikatoren und dergleichen gemischt sein. Es kann z.B. wünschenswert sein, ein erfindungsgemäßes emittierendes Polymer mit einem Lochtransportpolymer zu mischen oder ein erfindungsgemäßes Polymer, das bei relativ hoher Energie emittiert, mit einem kleinmoleküligen Emitter oder einem Polymeremitter, der auch als Elektronentransportmaterial fungiert, zu mischen.

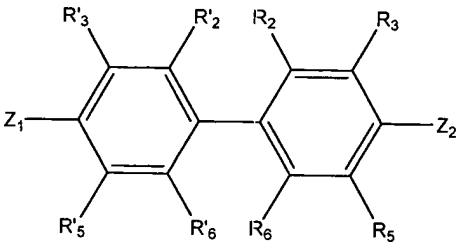
[0077] Die erfindungsgemäßen Monomere können nach jedem im Stand der Technik bekannten Verfahren hergestellt werden. Die US-Patentanmeldung 2004/0135131 offenbart zahlreiche Arylverbindungen sowie ihre Synthese; auf sie wird hierin Bezug genommen.

[0078] Die erfindungsgemäßen Polymere können nach einem Verfahren der Arylkopplungspolymerisation hergestellt werden, z.B., jedoch nicht ausschließlich durch reduktive Colon-Kopplung von Aryldihalogeniden mit Zink oder anderen reduzierenden Metallen, katalysiert durch Nickel oder ein anderes Übergangsmetall, reduktive Yamamoto-Kopplung von Aryldihaliden mit einem Nickel-(O)-Äquivalent, Yamamoto-Kopplung von Arylhalogeniden und Aryl-Grignard-Verbindungen mit einem Nickelkatalysator, Stille-Kopplung von Arylhalogeniden mit Arylzinnreagentien, typischerweise katalysiert mit Pd, Suzuki-Kopplung von Arylhalogeniden mit Arylborsäuren oder Arylborsäureestern, katalysiert mit Pd-Metall, Pd-Komplexen oder Pd-Salzen, Negishi-Kopplung von Arylhalogeniden mit Arylzinnreagentien, typischerweise katalysiert mit Pd, katalytische Kumada-Kopplung von Arylhalogeniden mit Aryl-Grignard-Verbindungen oder Aryllithiumreagentien, oxidative Kopplung von elektronenreichen Arylen, wie z.B. in einem Review von Kovacic und Jones, Chemical Reviews, 1987, Band 87, S. 357–379 beschrieben, und dergleichen. Beispiele für die Yamamoto- und Colon-Kopplung sind in der U.S. 2004/0170839 und U.S. 2002/0177687 offenbart, auf die hierin Bezug genommen wird.

[0079] Die erfindungsgemäßen Polymere können auch nach anderen Verfahren hergestellt werden, z.B., jedoch nicht ausschließlich mittels Diels-Alder-Kondensation von Bisdien mit einem Bisdienophil, wie z.B. von Schilling et al., Macromolecules, Band 2, S. 85-88, 1969, worauf hierin Bezug genommen wird, beschrieben.

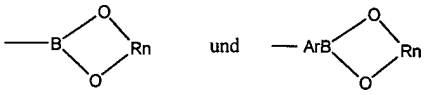
[0080] Die erfindungsgemäßen Polymere können z.B. auch mittels Pfropf- und Blockverfahren hergestellt werden, wobei zunächst ein Zwischenpolymer oder -oligomer und dann abgehend von dem Zwischenpolymer Arme oder Kettenverlängerungen eines anderen Polymertyps gebildet werden. Pfropfcopolymere und Blockcopolymere können z.B. zur Steuerung der Polymermorphologie oder zur Verhinderung einer engen Annäherung der Polymerketten bzw. einer Kristallisation nützlich sein. Pfropf- und Blockcopolymerisation kann auch zur Steuerung des Ladungstransports, z.B. durch Einbau von Pfropfen oder Blöcken von Loch- und/oder Elektronentransportketten eingesetzt werden. Lumineszierende Gruppen können ebenfalls durch Einsatz von Pfropf- oder Blockcopolymerisation eingebaut werden.

[0081] Für die Praxis der vorliegenden Erfindung nützliche Monomere sind z.B., jedoch nicht ausschließlich durch die nachfolgende Formel dargestellte Zusammensetzungen:



Struktur 23

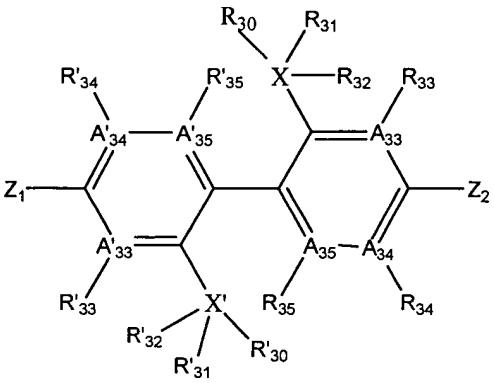
worin R_2, R_3, R_5, R_6, R'_2, R'_3, R'_5 und R'_6 der obigen Definition entsprechen, R_m unabhängig Wasserstoff, Alkyl, substituiertes Alkyl, Aryl, substituiertes Aryl, Heteroaryl und substituiertes Heteroaryl sein kann, R_n unabhängig Alkylen, substituiertes Alkylen und 1,2-Arylen sein kann;
Z_1 und Z_2 unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Halogenatomen, -ArCl, -ArBr, -ArI, $-COR_m$, $ArCOR_m$, Bordihalogeniden, Bortrihalogenidsalzen, Borsäuren und Borsäureestern,
wobei die Borsäuren oder Borsäureester $-B(ORm)_2$, $-ArB(OR_m)_2$



sein können, jedoch nicht darauf beschränkt sind.

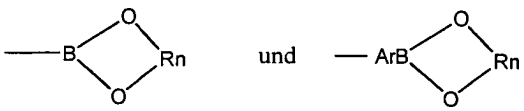
[0082] Nicht-beschränkende Beispiele für R_m sind Ethyl, Phenyl und 2-Pyridyl. Nicht-beschränkende Beispiele für R_n sind Ethylen ($-CH_2CH_2-$), Propylen ($-CH_2CH_2CH_2-$), Tetramethylethylen und 1,2-Phenylen. Ein nicht-beschränkendes Beispiel für ein Bortrihalogenid ist das Tetrabutylammoniumsalz von $-BF_3(-)$.

[0083] Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Polymere nützliche Monomere sind z.B.:



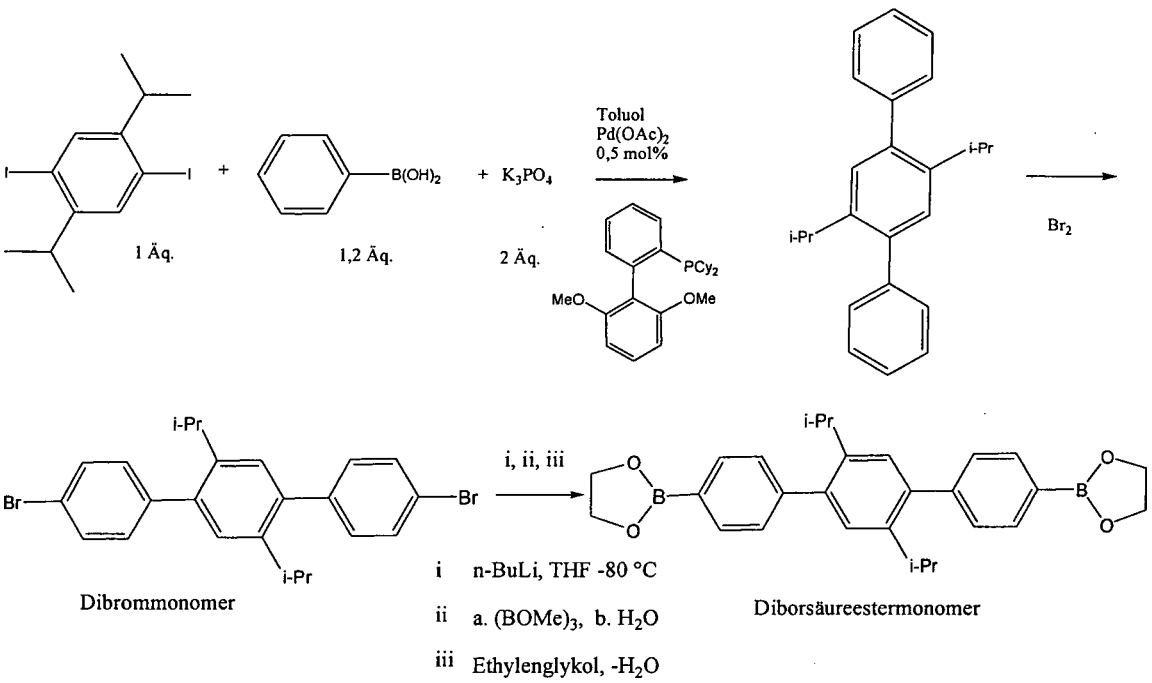
Struktur 24

worin Z_1 und Z_2 unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Halogenatomen, ArCl, ArBr, ArI, COR_m, $ArCOR_m$, $B(OR_m)_2$ und $ArB(OR_m)_2$,



worin m, n, Ar, X, X', A_{33}–A_{35}, A'_{33}–A'_{35}, R_{30}–R_{35} und R'_{30}–R'_{35} der obigen Definition entsprechen.

[0084] Die Monomere können nach jedem Verfahren hergestellt werden; z.B.



[0085] Terphenylmonomere können durch Suzuki-Kopplung und anschließende Bromierung zu Dibrommonomeren und Umwandlung des Dibromids in den Diborsäureester hergestellt werden. Das bekannte 1,4-Dijod-2,5-diisopropylbenzol kann ebenfalls als Monomer eingesetzt oder in eine Diborsäure oder einen Diborsäureester umgewandelt werden. Das bekannte 4,4"-Dibromterphenyl kann zu einem Dibrommonomer alkyliert oder dialkyliert werden, das wiederum in ein Diborsäure- oder Diborsäureestermonomer umgewandelt werden kann. Der Fachmann kennt auch andere Monomere und deren Herstellungsverfahren.

[0086] Alle Dibrommonomere können z.B. mit Toluol, 2,5-Bis(1,3,2-dioxaborolan-2-yl) und 4-t-Butyl-4',4"-dibromtriphenylamin (typischerweise 5 bis 20 Mol-%) unter Verwendung von $Pd(PPh_3)_4$ (0,5 Mol-%) und Na_2CO_3 (2 Äqu.) in Toluol/Wasser oder in Dimethylacetamid polymerisiert werden. Als Endkappen-Mittel wird vorzugsweise Benzolborsäure zugesetzt.

[0087] Es ist wünschenswert, dass die erfindungsgemäßen Polymere gute Elektronen- und Lochtransporteigenschaften besitzen. Es ist daher wünschenswert, Copolymere mit STB-Einheiten und guten Lochtransport- und/oder Elektronentransporteigenschaften zu verwenden. Gute Lochtransporteinheiten sind relativ leicht oxidierbar, besitzen eine reversible Elektrochemie und sind im oxidierten Zustand relativ stabil. Lochtransporteinheiten sollten eine größere Bandlücke aufweisen als der Emitter. Vorzugsweise oxidiert die Lochtransporteinheit das Polymer reversibel im Bereich von 0,2 bis 2 V gegen die $Ag/AgNO_3$-Referenzelektrode (etwa 1 bis 2,8 V gegen die Normal-Wasserstoffelektrode (NHE)) bei Messung mit Hilfe zyklischer Voltammetrie (CV) entweder in Lösung oder als Film in einem Elektrolyten, der den Film quellen lassen kann (z.B. Acetonitril), mit einer Scan-Rate von etwa 10 mV/s. Vorzugsweise beträgt der CV Peak-to-peak-Abstand weniger als 80 mV, noch bevorzugter weniger als 70 mV und am bevorzugtesten weniger als 60 mV.

[0088] Die Elektronentransporteinheiten sollten relativ leicht reduzierbar sein, eine reversible Elektrochemie besitzen, eine größere Bandlücke aufweisen als der Emitter und im reduzierten Zustand relativ stabil sein. Vorzugsweise oxidiert die Lochtransporteinheit das Polymer reversibel im Bereich von –1,3 bis –2,8 V gegen die $Ag/AgNO_3$-Referenzelektrode (etwa –0,5 bis –2 V gegen die NHE), noch bevorzugter im Bereich von –1,5 bis –2,5 V gegen $Ag/AgNO_3$, bei Messung mit Hilfe zyklischer Voltammetrie (CV) entweder in Lösung oder als Film in einem Elektrolyten, der den Film quellen lassen kann, mit einer Scan-Rate von etwa 10 mV/s. Vorzugsweise beträgt der CV Peak-to-peak-Abstand weniger als 80 mV, noch bevorzugter weniger als 70 mV und am bevorzugtesten weniger als 60 mV.

[0089] Der Begriff lumineszierend, wie er hierin verwendet wird, bedeutet die Fähigkeit zur Emission von Licht bei Stimulation. Die Stimulation kann durch elektromagnetische Strahlung einer beliebigen Frequenz, z.B. durch sichtbares Licht (photolumineszierend), Röntgenstrahlen, Gammastrahlen, Infrarot- und Ultraviolettlicht, einen Elektronenstrahl, Wärme oder eine andere Energiequelle erfolgen. Lumineszierende und photolumineszierende Substanzen sind z.B. fluoreszierende und phosphoreszierende Substanzen. Fluoreszenz ist Lumineszenz mit einer kurzen Zerfallszeit und bezieht sich im Allgemeinen auf Lumineszenz von einem angeregten

Singulettzustand in den Grundzustand oder einen anderen erlaubten Übergang. Phosphoreszenz ist Lumineszenz mit einer längeren Zerfallszeit und bezieht sich im Allgemeinen auf Lumineszenz von einem angeregten Triplettzustand in einen Singulettgrundzustand oder einen anderen verbotenen Übergang.

[0090] Der Begriff Übergangsmetall, wie er hierin verwendet wird, schließt Elemente der Gruppen IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIII, IB und IIB ein.

[0091] Wie im Stand der Technik bekannt, können die meisten Polymere auf mehr als eine Weise in Grundeinheiten unterteilt werden. Bei den erfindungsgemäßen Polyarylenen ist es zuweilen zweckmäßig, das Polymer in einfache Aryleneinheiten und manchmal in Biaryleinheiten zu unterteilen. Die heuristische Unterteilung in Biaryleinheiten hilft, die Verdrehung von zwei angrenzenden Aryleinheiten durch ihre ortho-Substituenten zu veranschaulichen. Der Umfang der vorliegenden Erfindung ist in keiner Weise durch die spezielle Auswahl der hier diskutierten Grundeinheiten beschränkt. Genauso kann ein bestimmtes Polymer häufig aus mehr als einem Satz Monomere resultieren. Der Umfang der vorliegenden Erfindung ist in keiner Weise durch die spezielle Auswahl der in den Beispielen verwendeten Monomere beschränkt.

[0092] Der Begriff Dyade, wie er hierin verwendet wird, bezieht sich auf zwei Aryl-Grundeinheiten, bei denen sich die ortho-Substituenten zu der Bindung zwischen den beiden Aryleinheiten in ortho-Position befindet. Bei Zählung der Dyaden in einem Polyarylen erscheint jede Aryleinheit in zwei Dyaden.

[0093] Ein sekundärer Kohlenstoff ist ein Kohlenstoff, der an genau zwei andere Kohlenstoffatome direkt gebunden ist. Ein tertiärer Kohlenstoff ist ein Kohlenstoff, der an genau drei andere Kohlenstoffatome direkt gebunden ist. Ein quaternärer Kohlenstoff ist ein Kohlenstoff, der an genau vier andere Kohlenstoffatome direkt gebunden ist.

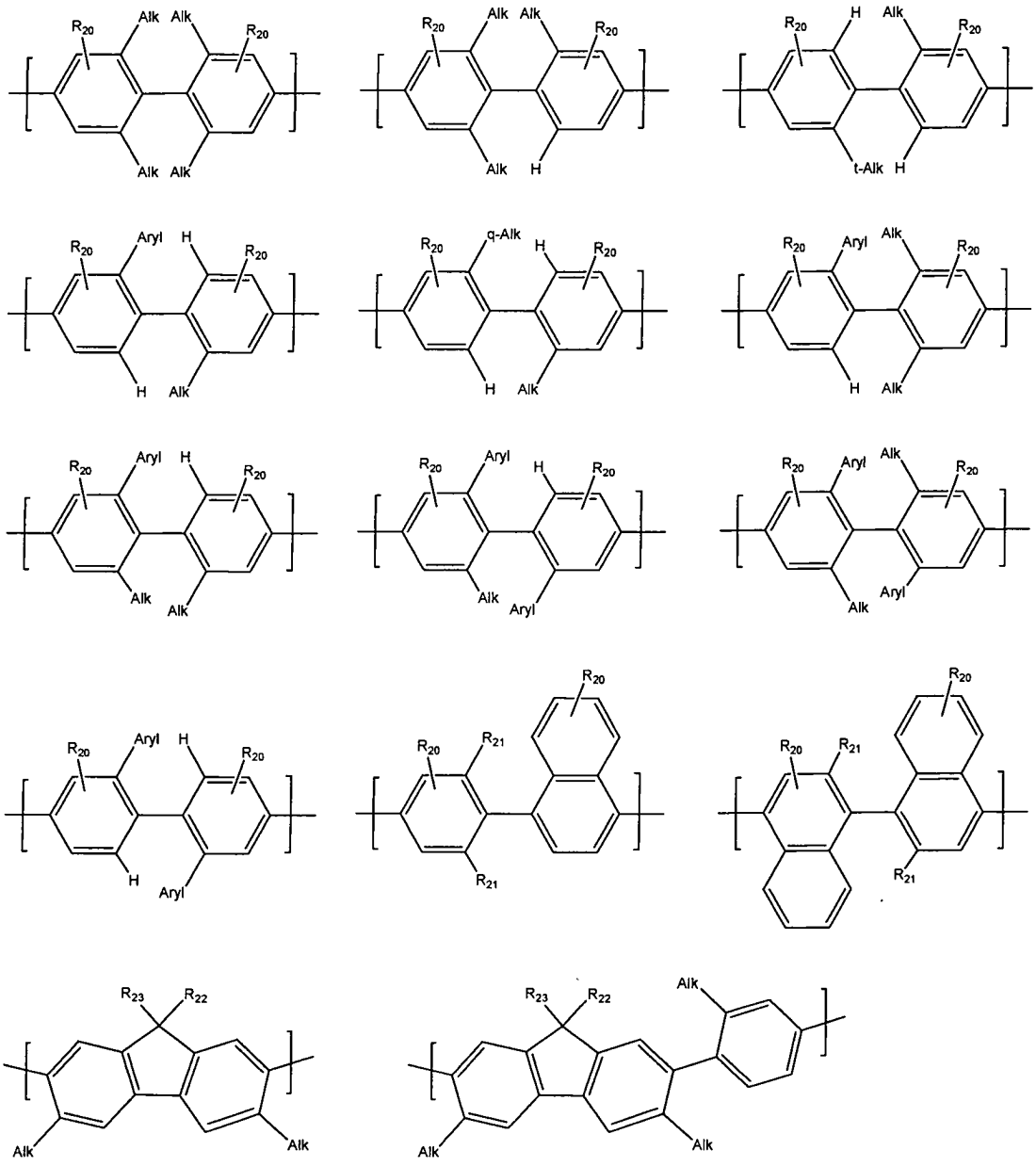
[0094] Zwar wurde die vorliegende Erfindung anhand bevorzugter und alternativer Ausführungsformen beschrieben, die vorliegende Erfindung soll jedoch alle Modifikationen und Variationen, die dem Fachmann bei Betrachtung der Offenbarung in den Sinn kommen, und Ausführungsformen, die die Ansprüche und ihre Vorgaben im weitesten Sinne korrekt interpretieren, einschließen.

ZUSAMMENFASSUNG

[0095] Es werden lumineszierende Polymere mit sterisch verdrehten Arylen-Grundeinheiten bereitgestellt, die sich besonders als elektrolumineszierende Polymere eignen. Es werden die für die Synthese des sterisch verdrehten Polyarylens erforderlichen Monomere sowie diese Polymere verwendende elektrolumineszierende Vorrichtungen bereitgestellt.

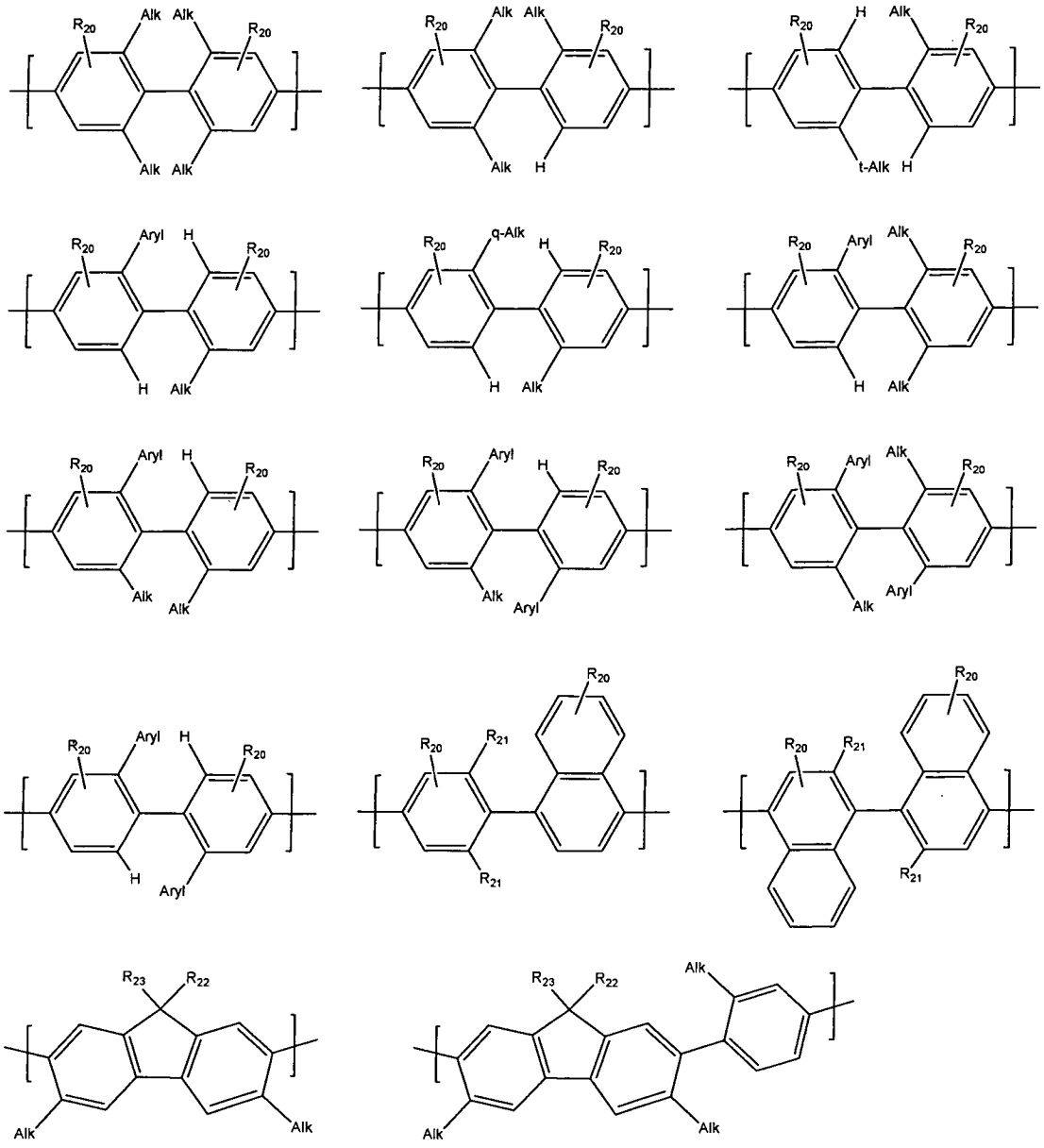
Patentansprüche

1. Polymerzusammensetzung mit einer Grundeinheit des Typs, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:



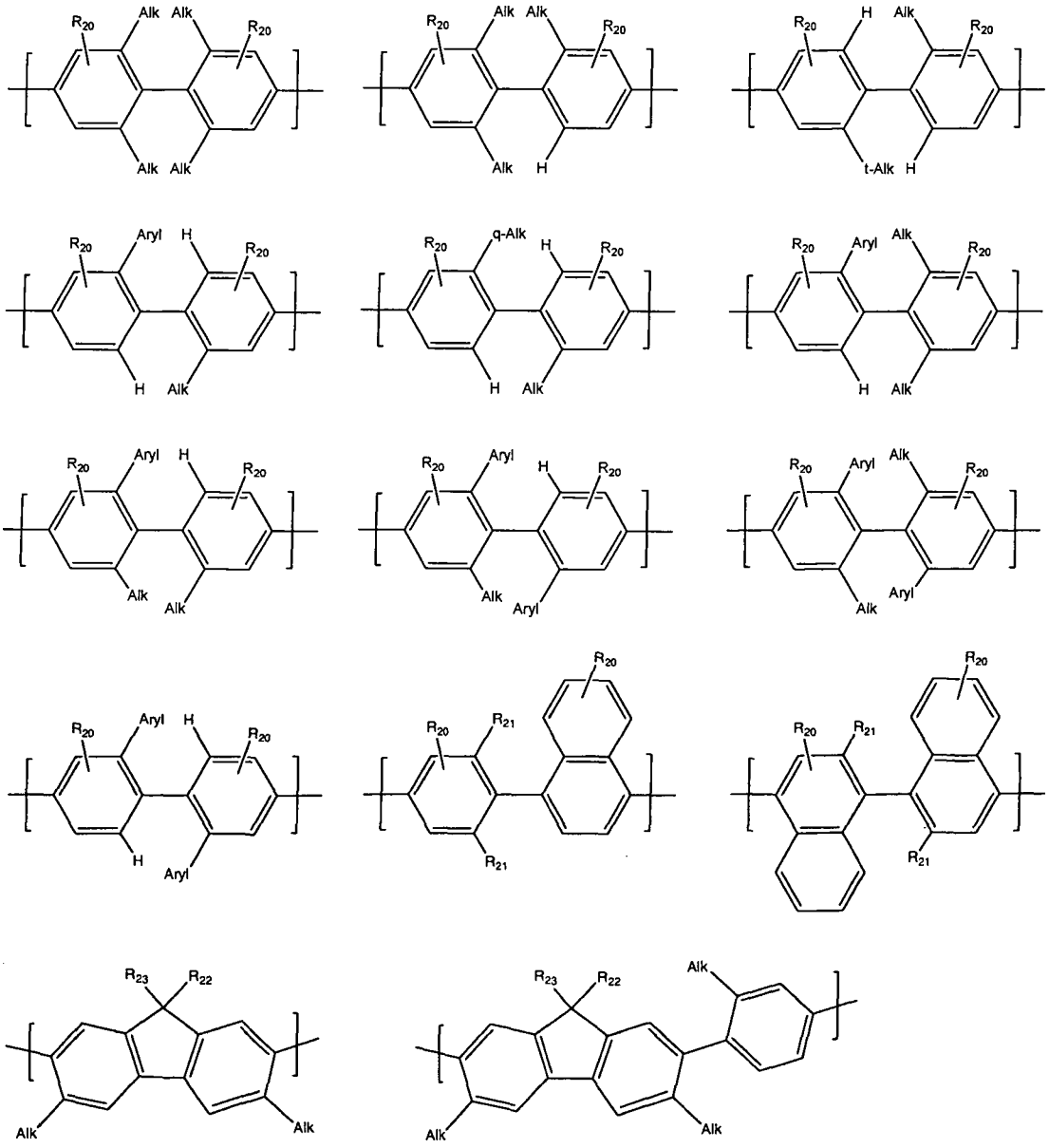
worin Alk eine wahlweise fluorsubstituierte Alkylgruppe ist, t-Alk eine wahlweise fluorsubstituierte Alkylgruppe mit einem tertiären Kohlenstoff α an der Aryl-Grundeinheit ist, q-Alk eine wahlweise fluorsubstituierte Alkylgruppe mit einem quaternären Kohlenstoff α an der Aryl-Grundeinheit ist, Aryl eine wahlweise fluorsubstituierte Aryl- oder Heteroarylgruppe ist, R_{20} eine oder mehrere wahlweise vorhandene Gruppen umfasst, die unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Alkyl, Aryl, Heteroalkyl, Heteroaryl, Fluoralkyl, Fluoraryl, Alkoxy und Aryloxy, mindestens eine der Gruppen R_{21} nicht Wasserstoff ist und R_{21} ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Heteroalkyl, Heteroaryl, Fluoralkyl, Fluoraryl, Alkoxy und Aryloxy, R_{22} und R_{23} jeweils unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Alkyl, substituiertem Alkyl, Aryl, substituiertem Aryl, Heteroaryl und substituiertem Heteroaryl.

2. Polymerzusammensetzung mit wenigstens zwei Arten von Grundeinheiten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:



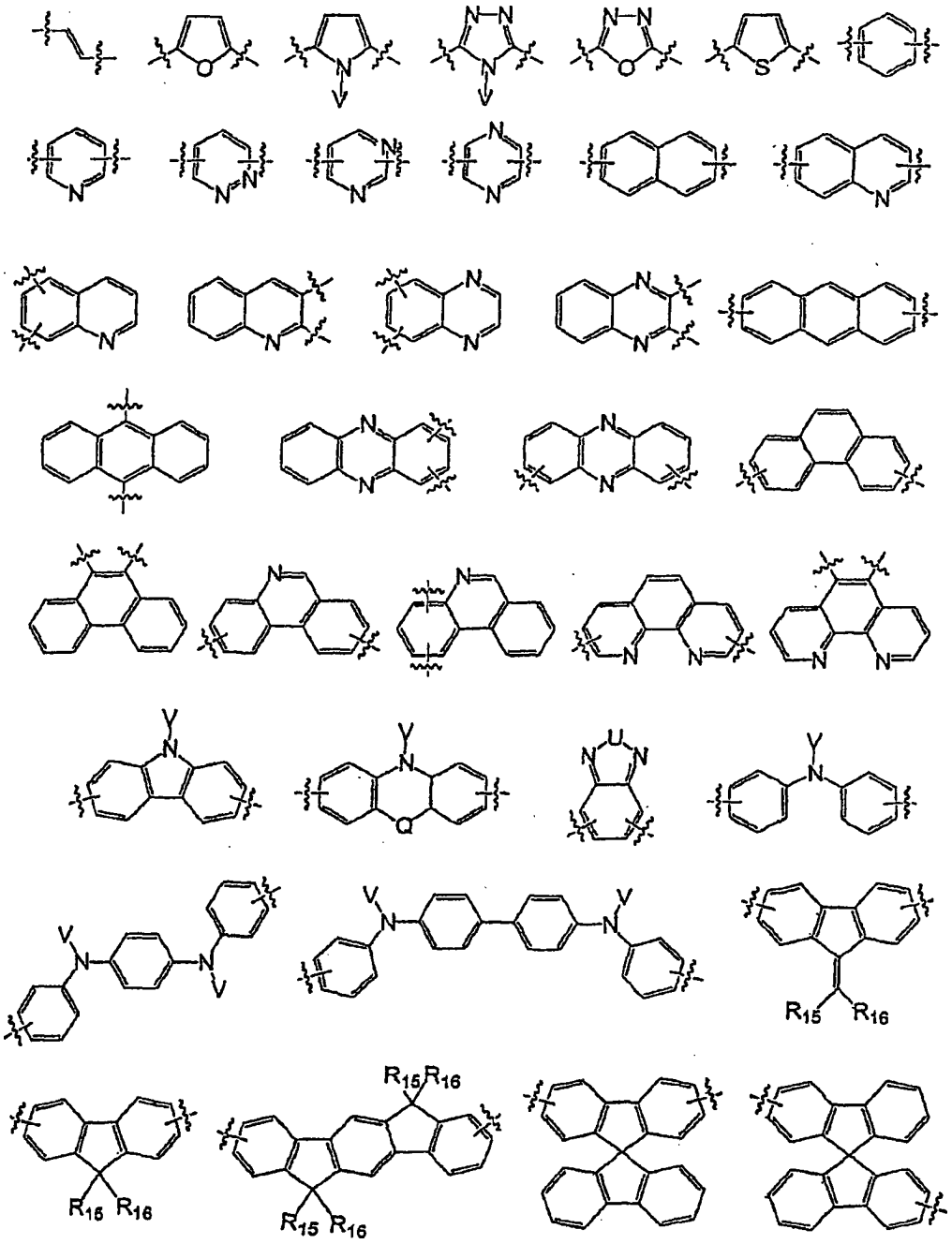
worin Alk eine wahlweise fluorsubstituierte Alkylgruppe ist, t-Alk eine wahlweise fluorsubstituierte Alkylgruppe mit einem tertiären Kohlenstoff α an der Aryl-Grundeinheit ist, q-Alk eine wahlweise fluorsubstituierte Alkylgruppe mit einem quaternären Kohlenstoff α an der Aryl-Grundeinheit ist, Aryl eine wahlweise fluorsubstituierte Aryl- oder Heteroarylgruppe ist, R_{20} eine oder mehrere wahlweise vorhandene Gruppen umfasst, die unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Alkyl, Aryl, Heteroalkyl, Heteroaryl, Fluoralkyl, Fluoraryl, Alkoxy und Aryloxy, mindestens eine der Gruppen R_{21} nicht Wasserstoff ist und R_{21} ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Heteroalkyl, Heteroaryl, Fluoralkyl, Fluoraryl, Alkoxy und Aryloxy.

3. Copolymerzusammensetzung mit 1–99% Gew.-% einer Grundeinheit des Typs, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:



worin Alk eine wahlweise fluorsubstituierte Alkylgruppe ist, t-Alk eine wahlweise fluorsubstituierte Alkylgruppe mit einem tertiären Kohlenstoff α an der Aryl-Grundeinheit ist, q-Alk eine wahlweise fluorsubstituierte Alkylgruppe mit einem quaternären Kohlenstoff α an der Aryl-Grundeinheit ist, Aryl eine wahlweise fluorsubstituierte Aryl- oder Heteroarylgruppe ist, R_{20} eine oder mehrere wahlweise vorhandene Gruppen umfasst, die unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Alkyl, Aryl, Heteroalkyl, Heteroaryl, Fluoralkyl, Fluoraryl, Alkoxy und Aryloxy, mindestens eine der Gruppen R_{21} nicht Wasserstoff ist und R_{21} ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Heteroalkyl, Heteroaryl, Fluoralkyl, Fluoraryl, Alkoxy und Aryloxy;

und mit 1–99% Gew.-% wenigstens eines Typs von Grundeinheiten, unabhängig ausgewählt aus der Gruppe konjugierter Einheiten der Formeln:

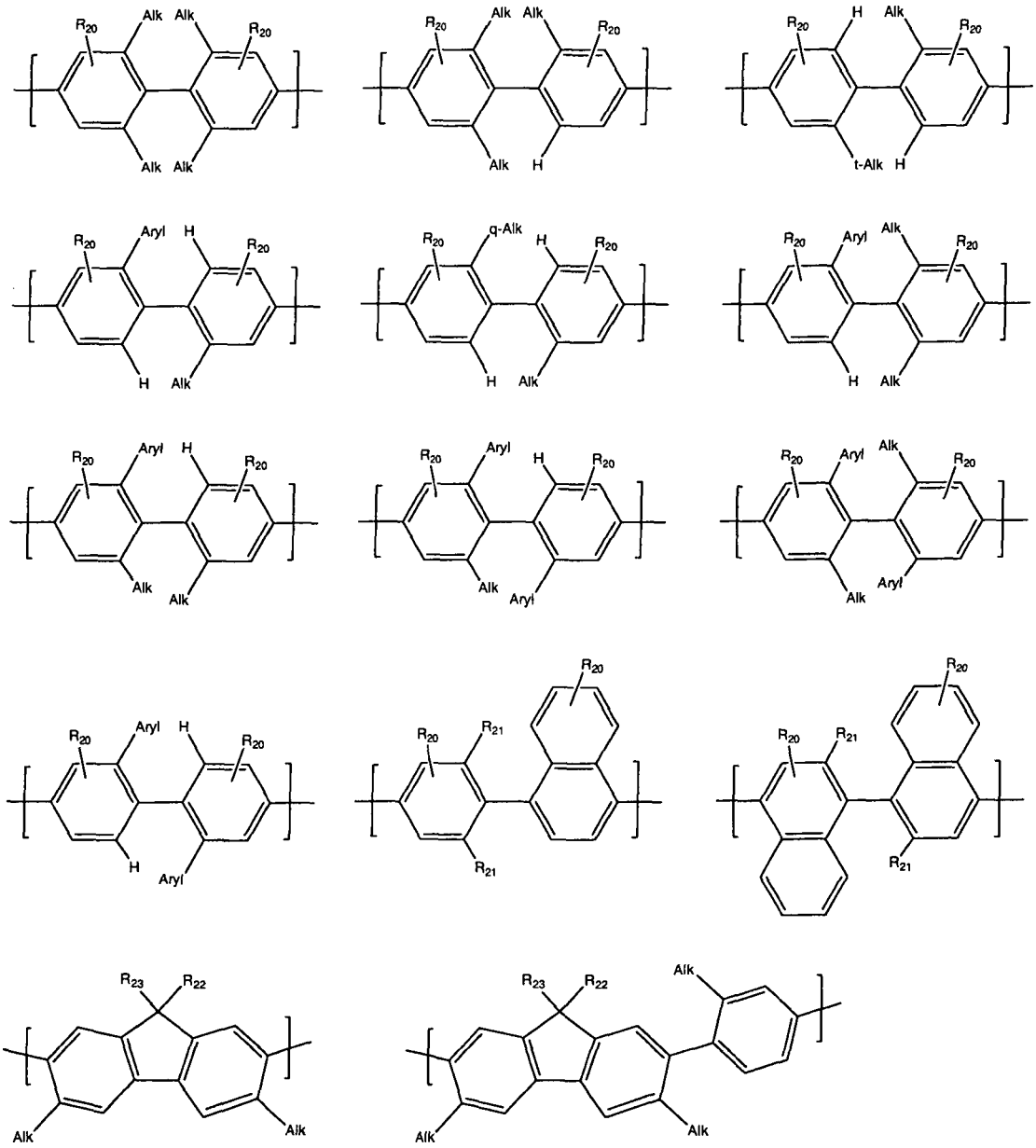


worin die konjugierten Einheiten Substituenten tragen können, die unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Alkyl, substituiertem Alkyl, Perfluoralkyl, Alkoxy, substituiertem Alkoxy, Aryl, substituiertem Aryl, Aryloxy, substituiertem Aryloxy, Heteroaryl, substituiertem Heteroaryl, Alkylcarbonyloxy, Cyano und Fluoro,

U = -O- oder -S- ist,

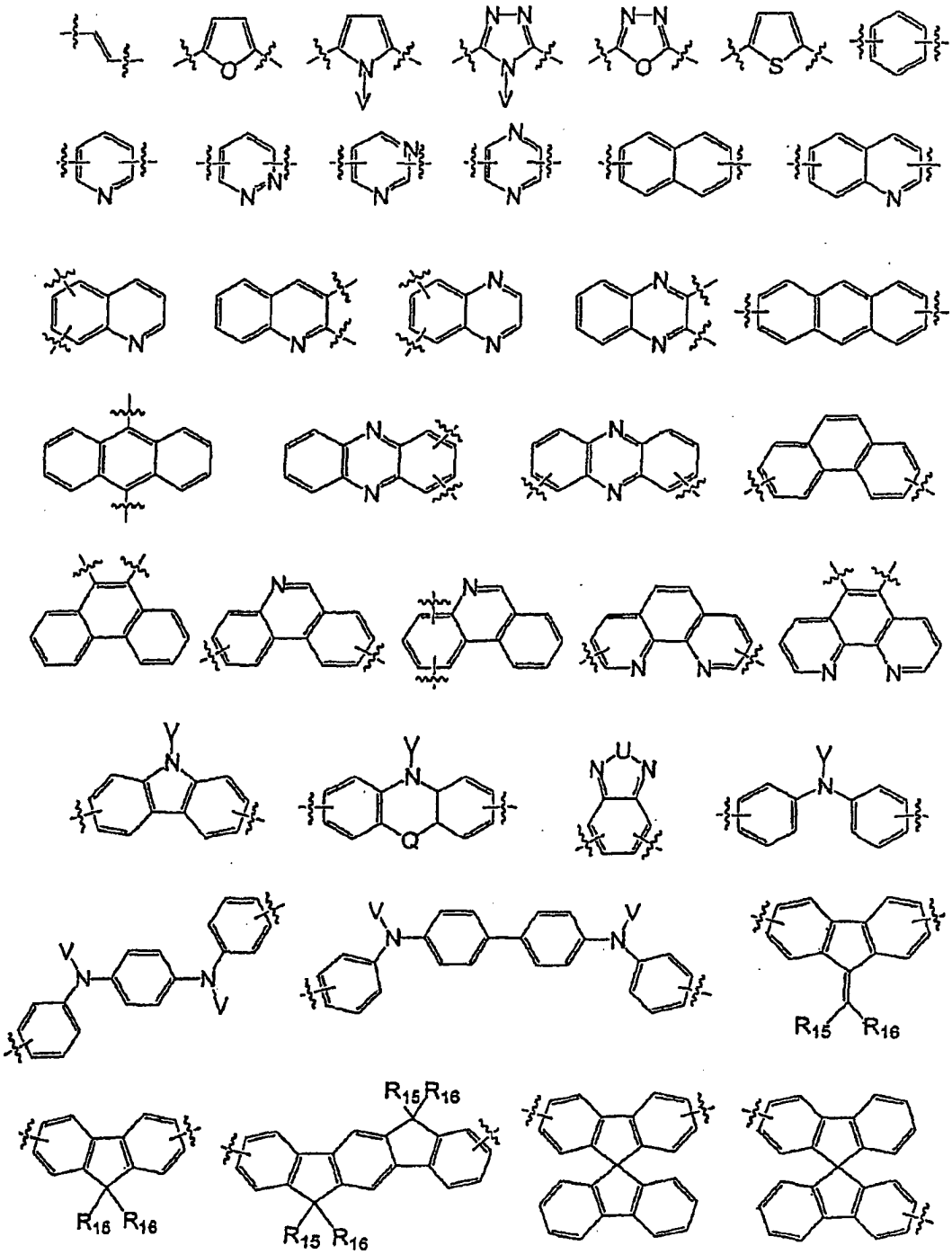
und V, R_{15} und R_{16} jeweils unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Alkyl, substituiertem Alkyl, Aryl, substituiertem Aryl, Heteroaryl, substituiertem Heteroaryl, Arylalkyl, substituiertem Arylalkyl, Heteroarylalkyl und substituiertem Heteroarylalkyl.

4. Copolymerzusammensetzung mit 1–99% Gew.-% von wenigstens zwei Arten von Grundeinheiten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:



worin Alk eine wahlweise fluorsubstituierte Alkylgruppe ist, t-Alk eine wahlweise fluorsubstituierte Alkylgruppe mit einem tertiären Kohlenstoff α an der Aryl-Grundeinheit ist, q-Alk eine wahlweise fluorsubstituierte Alkylgruppe mit einem quaternären Kohlenstoff α an der Aryl-Grundeinheit ist, Aryl eine wahlweise fluorsubstituierte Aryl- oder Heteroarylgruppe ist, R_{20} eine oder mehrere wahlweise einsetzbare Gruppen umfasst, die unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Alkyl, Aryl, Heteroalkyl, Heteroaryl, Fluoralkyl, Fluoraryl, Alkoxy und Aryloxy, mindestens eine der Gruppen R_{21} nicht Wasserstoff ist und R_{21} ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Heteroalkyl, Heteroaryl, Fluoralkyl, Fluoraryl, Alkoxy und Aryloxy;

und mit 1–99% Gew.-% wenigstens einer Grundeinheit des Typs, unabhängig ausgewählt aus der Gruppe konjugierter Einheiten der Formeln:



worin die konjugierten Einheiten Substituenten tragen können, die unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Alkyl, substituiertem Alkyl, Perfluoralkyl, Alkoxy, substituiertem Alkoxy, Aryl, substituiertem Aryl, Aryloxy, substituiertem Aryloxy, Heteroaryl, substituiertem Heteroaryl, Alkylcarbonyloxy, Cyano und Fluoro,
U = -O- oder -S- ist,
und V, R_{15} und R_{16} jeweils unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Alkyl, substituiertem Alkyl, Aryl, substituiertem Aryl, Heteroaryl, substituiertem Heteroaryl, Arylalkyl, substituiertem Arylalkyl, Heteroarylalkyl und substituiertem Heteroarylalkyl.

5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1–4, bei der eine oder mehrere der Alkylgruppen Alk, t-Alk und q-Alk oder der Arylgruppen Aryl an einer oder mehr Positionen einfach fluorsubstituiert, mehrfach fluorsubstituiert oder perfluorsubstituiert sind.

6. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1–4, bei der eine oder mehrere der Gruppen V, R_{15} und R_{16} an einer oder mehr Positionen einfach fluorsubstituiert, mehrfach fluorsubstituiert oder perfluorsubstituiert sind.

7. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1–6, die weiterhin Endkappen-Gruppen mit einer aromatischen Gruppe umfaßt.

8. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1–6, bei der das Polymer eine Struktur aufweist, die linear, verzweigt, hyperverzweigt, sternförmig, kammförmig, dendritisch oder eine Kombination davon ist.

9. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1–6, bei der das Polymer eine Struktur aufweist, die alternierend, statistisch, blockartig oder eine Kombination davon ist.

10. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1–6, bei der das Polymer vernetzbare funktionelle Gruppen enthält.

11. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1–6, bei der das Polymer chemisch reaktive Endgruppen enthält, die zur Erhöhung des Molekulargewichts des Materials eingesetzt werden können.

12. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1–11, bei der eine oder mehrere lumineszierende Gruppen entweder kovalent, mittels Ionenbindung, mittels Wasserstoffbindungen oder mittels einer Kombination davon an das Polymer gebunden sind.

13. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1–11, bei der ein oder mehrere Metalle entweder durch Komplexbildung kovalent, mittels Ionenbindung, mittels Wasserstoffbindungen oder mittels einer Kombination davon an das Polymer gebunden sind.

14. Zusammensetzung nach Anspruch 13, bei der das Metall unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Übergangsmetallen.

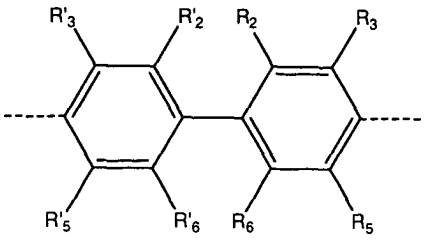
15. Zusammensetzung aus einer Mischung aus einem oder mehreren der Polymere nach einem der Ansprüche 1–14 und einem oder mehreren anderen Polymeren.

16. Zusammensetzung, die mindestens 1 Gew.-% eines oder mehrerer der Polymere nach einem der Ansprüche 1–15 und bis zu 99 Gew.-% andere Polymere oder Zusatzstoffe enthält.

17. Zusammensetzung nach Anspruch 16, bei der die anderen Polymere oder Zusatzstoffe lumineszierende Moleküle, lumineszierende Oligomere oder lumineszierende Polymere sind.

18. Zusammensetzung nach Anspruch 17, bei der die anderen Polymere oder Zusatzstoffe lumineszierende Partikel oder Nanopartikel eines mittleren Durchmessers von weniger als etwa 100 nm sind.

19. Polymer mit Arylen-Grundeinheiten, bei dem mindestens 10 Mol-% der Aryl-Aryl-Dyaden folgende Struktur aufweisen:



worin entweder
1) mindestens zwei der Gruppen R_2, R'_2, R_6 und R'_6 nicht Wasserstoff sind und mindestens eine der Gruppen R_2, R'_2, R_6 und R'_6 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus $-CR_7R_8R_9$, $-OCR_7R_8R_9$, $-N(CR_7R_8R_9)R_{10}$, $-SCR_7R_8R_9$ und $-SiR_{10}R_{11}R_{12}$, wobei R_7 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus -H, Alkyl, Aryl, Heteroalkyl, Heteroaryl, Fluoro, Chloro, Alkoxy, Aryloxy, Cyano, Fluoralkyl und Fluoraryl, R_8 und R_9 unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Alkyl, Aryl, Heteroalkyl, Heteroaryl, Fluoro, Chloro, Alkoxy, Aryloxy, Cyano, Fluoralkyl und Fluoraryl, und R_{10}, R_{11} und R_{12} unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus -H, Alkyl, Aryl, Heteroalkyl, Heteroaryl, Fluoralkyl und Fluoraryl,
2) mindestens eine der Gruppen R_2, R'_2, R_6 und R'_6 eine Brückeneinheit mit dem jeweiligen ortho-Substituenten R_3, R'_3, R_5 bzw. R'_5 bildet und mindestens eine der Gruppen R_2, R'_2, R_6 und R'_6 keine Brücke bildet
oder 3) mindestens drei der Gruppen R_2, R'_2, R_6 und R'_6 nicht Wasserstoff sind;
und wahlweise eine der Gruppen R_2, R'_2, R_6 und R'_6 eine oder mehrere Brücken mit R_3, R'_3, R_5 bzw. R'_5 bilden

kann, eine der Gruppen R_3, R'_3, R_5 und R'_5 eine oder mehrere Brücken mit Substituenten bilden kann, die an zur Aryl-Aryl-Dyade benachbarten Grundeinheiten hängen, wobei die Kohlenstoffatome und ihre assoziierten R-Gruppen in den Ringen der Aryl-Aryl-Dyade durch Stickstoff ersetzt sein können, so dass ein Heterozyklus entsteht, eine der Gruppen R_7, R_8, R_9 R_{10} und R_{11} eine oder mehrere Brücken mit einer anderen R-Gruppe bilden kann und R_3, R'_3, R_5 und R'_5 jede Gruppe sein kann, z.B., jedoch nicht ausschließlich H, Alkyl, Aryl, Heteroalkyl, Heteroaryl, Fluoro, Chloro, Alkoxy, Aryloxy, Cyano, Fluoralkyl, Fluoraryl, Ester, Amid, Imid, Thioalkyl, Thioaryl, Alkylketon und Arylketon.

20. Polymer mit Arylen-Grundeinheiten, bei dem mindestens 10 Mol-% der Aryl-Aryl-Dyaden Wasserstoffatome an nur einer oder keiner der vier möglichen ortho-Positionen tragen.

21. Polymer nach einem der Ansprüche 1–2, wobei das Polymer ein Copolymer ist und mindestens eine der Grundeinheiten ein Arylamin ist.

22. Polymer nach einem der Ansprüche 1–2, wobei das Polymer ein Copolymer ist und mindestens eine der Grundeinheiten eine Lochtransporteinheit ist.

23. Polymer nach einem der Ansprüche 1–6, wobei das Polymer ein Oxidationspotential von 0,2 bis 2,2 V gegen die $Ag/AgNO_3$-Referenzelektrode aufweist.

24. Polymer nach einem der Ansprüche 1–6, wobei das Polymer ein Oxidationspotential von 0,5 bis 1,5 V gegen die $Ag/AgNO_3$-Referenzelektrode aufweist.

25. Polymer nach einem der Ansprüche 1–6, wobei das Polymer eine mittels eines zyklischen Voltammogramms gemessene reversible oder semireversible Oxidation mit einem Peak-to-peak-Abstand von weniger als 0,08 V aufweist und mindestens 75% der im positiven (anodischen) Scan durchgegangenen Ladung im Umkehrscan wiederkehrt.

26. Polymer nach einem der Ansprüche 1–2, wobei das Polymer ein Copolymer ist und mindestens eine der Grundeinheiten eine Elektronentransporteinheit ist.

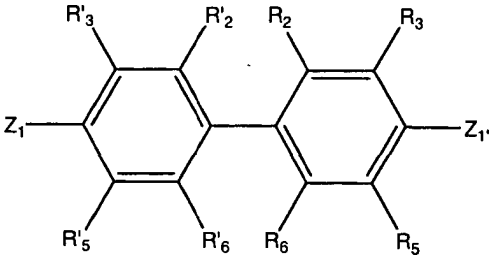
27. Polymer nach einem der Ansprüche 1–6, wobei das Polymer eine mittels eines zyklischen Voltammogramms gemessene reversible oder semireversible Reduktion mit einem Peak-to-peak-Abstand von weniger als 0,08 V aufweist und mindestens 75% der im negativen (kathonischen) Scan durchgegangenen Ladung im Umkehrscan wiederkehrt.

28. Polymer nach einem der Ansprüche 1–6, wobei das Polymer ein Reduktionspotential von –1 bis –3 V gegen die $Ag/AgNO_3$-Referenzelektrode aufweist.

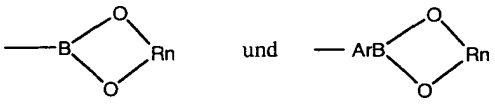
29. Polymer nach einem der Ansprüche 1–6, wobei das Polymer ein Reduktionspotential von –1,5 bis –2,5 V gegen die $Ag/AgNO_3$-Referenzelektrode aufweist.

30. Polymer nach einem der Ansprüche 1–2, wobei das Polymer ein Copolymer ist und mindestens eine der Grundeinheiten ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Isomeren von Oxadiazol, Thiadiazol, Benzothiadiazol, Benzotriazol, Chinolin, Chinoxalin, Chinazolin, Cinnolin, Pyrazin, Pyrazol, Triazol, Benzotriazol, Dioxothiophen, Tetrafluorphenylen, Phenanthrolin, Azaphenanthrolin und Diazaphenanthrolin.

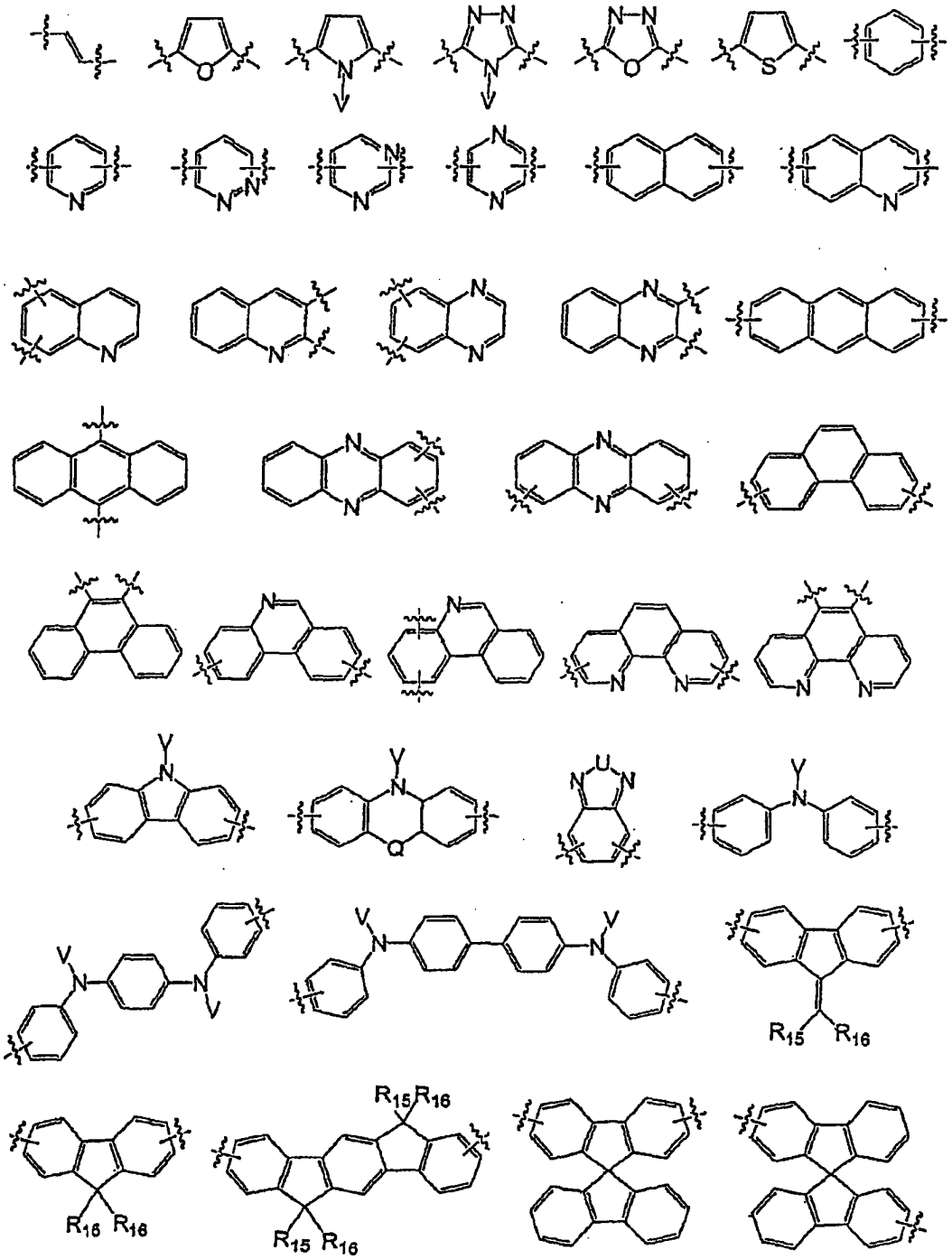
31. Verbindung der Struktur:



worin Z_1 und $Z_{1'}$ unabhängig ausgewählt sind der Gruppe bestehend aus Halogenatomen, -ArCl, -ArBr, -ArI, $-COR_m$, $-ArCOR_m$, $-B(OR_m)_2$, $-ArB(OR_m)_2$,



worin Ar unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus konjugierten Einheiten der Formeln:



worin die konjugierten Einheiten Substituenten tragen können, die unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Alkyl, substituiertem Alkyl, Perfluoralkyl, Alkoxy, substituiertem Alkoxy, Aryl, substituiertem Aryl, Aryloxy, substituiertem Aryloxy, Heteroaryl, substituiertem Heteroaryl, Alkylcarbonyloxy, Cyano und Fluoro,

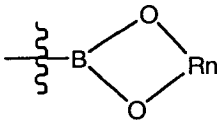
U = -O- oder -S- ist, und

V, R_{15} und R_{16} jeweils unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Alkyl, substituiertem Alkyl, Aryl, substituiertem Aryl, Heteroaryl, substituiertem Heteroaryl, Arylalkyl, substituiertem Arylalkyl, Heteroarylalkyl und substituiertem Heteroarylalkyl,

wobei R_m unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Alkyl, substituiertem Alkyl, Aryl, substituiertem Aryl, Heteroaryl und substituiertem Heteroaryl

und R_n unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Alkylen, substituiertem Alkylen und 1,2-Phenylen; und
worin entweder
1) mindestens zwei der Gruppen R_2, R'_2, R_6 und R'_6 nicht Wasserstoff sind und mindestens eine der Gruppen R_2, R'_2, R_6 und R'_6 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus $-CR_7R_8R_9$, $-OCR_7R_8R_9$, $-N(CR_7R_8R_9)R_{10}$, $-SCR_7R_8R_9$ und $-SiR_{10}R_{11}R_{12}$, wobei R_7 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus -H, Alkyl, Aryl, Heteroalkyl, Heteroaryl, Fluoro, Chloro, Alkoxy, Aryloxy, Cyano, Fluoralkyl und Fluoraryl, R_8 und R_9 unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Alkyl, Aryl, Heteroalkyl, Heteroaryl, Fluoro, Chloro, Alkoxy, Aryloxy, Cyano, Fluoralkyl und Fluoraryl, R_{10}, R_{11} und R_{12} unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus -H, Alkyl, Aryl, Heteroalkyl, Heteroaryl, Fluoralkyl und Fluoraryl,
2) mindestens eine der Gruppen R_2, R'_2, R_6 und R'_6 eine Brückeneinheit mit dem jeweiligen ortho-Substituenten R_3, R'_3, R_5 bzw. R'_5 bildet und mindestens eine der Gruppen R_2, R'_2, R_6 und R'_6 keine Brücke bildet
oder 3) mindestens drei der Gruppen R_2, R'_2, R_6 und R'_6 nicht Wasserstoff sind;
und wahlweise eine der Gruppen R_2, R'_2, R_6 und R'_6 eine oder mehrere Brücken mit R_3, R'_3, R_5 bzw. R'_5 bilden kann, eine der Gruppen R_3, R'_3, R_5 und R'_5 eine oder mehrere Brücken mit Substituenten bilden kann, die an zur Aryl-Aryl-Dyade benachbarten Grundeinheiten hängen, die Kohlenstoffatome und ihre assoziierten R-Gruppen in den Ringen der Aryl-Aryl-Dyade durch Stickstoff ersetzt sein können, so dass ein Heterozyklus entsteht, eine der Gruppen R_7, R_8, R_9 R_{10} und R_{11} eine oder mehrere Brücken mit einer anderen R-Gruppe bilden kann und R_3, R'_3, R_5 und R'_5 jede Gruppe sein kann, z.B., jedoch nicht ausschließlich H, Alkyl, Aryl, Heteroalkyl, Heteroaryl, Fluoro, Chloro, Alkoxy, Aryloxy, Cyano, Fluoralkyl, Fluoraryl, Ester, Amid, Imid, Thioalkyl, Thioaryl, Alkylketon und Arylketon.

32. Verfahren zur Herstellung von Polymeren oder Copolymeren, bei dem man eine oder mehrere der Verbindungen von Anspruch 31 mit einer oder mehreren Verbindungen der folgenden Formel reagieren lässt: Q_1-A-Q_1, worin A eine ganz oder teilweise konjugierte Gruppe ist und Q_1 und Q_1' gleich oder verschieden sind und unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Halogenatomen, $B(OR_m)_2$ oder



worin R_m unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Alkyl und substituiertem Alkyl und R_n unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Alkylen und substituiertem Alkylen.

33. Verfahren nach Anspruch 32, bei dem die Mischung erwärmt wird.

34. Verfahren nach einem der Ansprüche 32–33, bei dem die Reaktion durch ein nullwertiges Metall, einen Metallkomplex, ein Metallsalz oder eine Mischung davon begünstigt wird.

35. Verfahren nach Anspruch 34, bei dem die Gesamtmolkonzentration des nullwertigen Metalls, des Metallkomplexes, des Metallsalzes oder der Mischung davon weniger als etwa 10% der Gesamtmonomerkonzentration beträgt.

36. Verfahren nach einem der Ansprüche 34–35, bei dem das Metall ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Übergangsmetallen.

37. Verfahren nach Anspruch 36, bei dem das Metall ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Nickel und Palladium.

38. Verfahren nach einem der Ansprüche 34–37, bei dem dem Polymerisationsprozess ein oder mehrere neutrale organische Liganden zugesetzt werden.

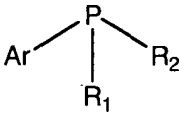
39. Verfahren nach Anspruch 38, bei dem der/die neutralen organischen Liganden ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus ein- und mehrzähnigen Phosphinen.

40. Verfahren nach Anspruch 39, bei dem der neutrale organische Ligand Tri(tert-butyl)phosphin ist.

41. Verfahren nach Anspruch 39, bei dem der neutrale organische Ligand Triphenylphosphin ist.

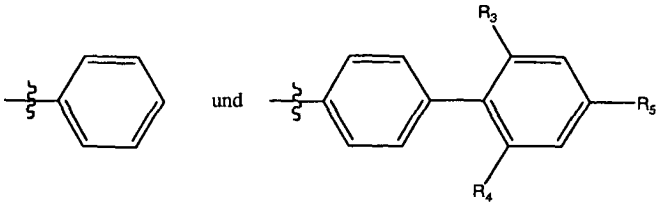
42. Verfahren nach Anspruch 39, bei dem der neutrale organische Ligand durch die Verbindung der folgen-

den Formel dargestellt ist:



worin Ar ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Aryl, substituiertem Aryl, Heteroaryl und substituiertem Heteroaryl
und R_1 und R_2 unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Alkyl und substituiertem Alkyl.

43. Verfahren nach Anspruch 42, bei dem R_1 und R_2 unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus C_3-C_{12}-Alkylgruppen mit Strukturen, die linear, verzweigt, zyklisch oder eine Kombination davon sind, und Ar ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus



worin R_3, R_4 und R_5 unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2CH_3$, $-CH(CH_3)_2$, $-OCH_3$, $-OCH_2CH_3$, $-OCH_2CH_2CH_3$ und $-OCH(CH_3)_2$.

44. Verfahren nach einem der Ansprüche 32–43, bei dem dem Polymerisationsprozess eine Base zugesetzt wird.

45. Verfahren nach Anspruch 44, bei dem die Base ein Carbonat- oder Bicarbonatsalz ist.

46. Verfahren nach einem der Ansprüche 34–45, bei dem der Polymerisationsreaktion ein reduzierendes Metall zugesetzt wird.

47. Verfahren nach Anspruch 46, bei dem das reduzierende Metall ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium und Zink.

48. Film oder Überzug, der aus einer Zusammensetzung oder einem Polymer nach einem der Ansprüche 1–31 hergestellt ist.

49. Elektronische Vorrichtung mit einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1–31.

50. Mehrschichtige elektrolumineszierende Vorrichtung mit mindestens einer organischen Schicht, wobei mindestens eine der organischen Schichten eine elektrolumineszierende organische Schicht ist, die zwischen einem Anodenmaterial und einem Kathodenmaterial angeordnet ist, wobei die Anode und/oder die Kathode lichtdurchlässig oder halb lichtdurchlässig ist, wobei die Vorrichtung bei einer angelegten Spannung sichtbares Licht emittiert, und wobei mindestens eine der organischen Schichten aus den Zusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1–31 besteht.

51. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 49–50, bei der sich eine Schicht aus einem leitfähigen Polymer mindestens zwischen einer Elektrode und der Lichtemissionsschicht befindet, so dass die Schicht aus dem leitfähigen Polymer an die Elektrode grenzt.

52. Polymerlichtemissionsvorrichtung nach einem der Ansprüche 49–50, bei der sich eine Isolierschicht einer Dicke von höchstens 4 nm mindestens zwischen einer Elektrode und der Lichtemissionsschicht befindet, so dass die Isolierschicht an die Elektrode grenzt.

53. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 49–50, bei der sich eine Elektronentransportschicht zwischen der Kathode und der Lichtemissionsschicht befindet, so dass die Elektronentransportschicht an die Lichtemissionsschicht grenzt.

54. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 49–50, bei der sich eine Lochtransportschicht zwischen der Anode und der Lichtemissionsschicht befindet, so dass die Lochtransportschicht an die Lichtemissionsschicht

grenzt.

55. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 49–50, bei der sich eine Elektronentransportschicht zwischen der Kathode und der Lichtemissionsschicht befindet, so dass die Elektronentransportschicht an die Lichtemissionsschicht grenzt, und sich eine Lochtransportschicht zwischen der Anode und der Lichtemissionsschicht befindet, so dass die Lochtransportschicht an die Lichtemissionsschicht grenzt.

56. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 49–50, bei der sich eine Lochblockierungsschicht zwischen der Kathode und der Lichtemissionsschicht befindet, so dass die Lochblockierungsschicht an die Lichtemissionsschicht grenzt.

57. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 49–50, bei der sich eine Elektronenblockierungsschicht zwischen der Anode und der Lichtemissionsschicht befindet, so dass die Elektronenblockierungsschicht an die Lichtemissionsschicht grenzt.

58. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 49–50, bei der sich eine Lochblockierungsschicht zwischen der Kathode und der Lichtemissionsschicht befindet, so dass die Lochblockierungsschicht an die Lichtemissionsschicht grenzt, und sich eine Elektronenblockierungsschicht zwischen der Anode und der Lichtemissionsschicht befindet, so dass die Elektronenblockierungsschicht an die Lichtemissionsschicht grenzt.

59. Flache Lichtquelle, die eine der Vorrichtungen der Ansprüche 49–58 verwendet.

60. Segmentiertes Display, das eine der Vorrichtungen der Ansprüche 49–58 verwendet.

61. Punktmatrix-Display, das eine der Vorrichtungen der Ansprüche 49–58 verwendet.

62. Flüssigkristall-Display, das eine der Vorrichtungen der Ansprüche 49–58 als Hintergrundbeleuchtung verwendet.

63. Organischer Feldtransistor mit einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1–31.

64. Organische Feldtransistorvorrichtung mit einer Halbleiterschicht, die eine Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1–31 umfaßt.

65. Photovoltaikvorrichtung mit einer elektroaktiven Schicht, die eine Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1–31 umfaßt.

66. Photodetektorvorrichtung mit einer elektroaktiven Schicht, die eine Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1–31 umfaßt.

67. Elektrische Schaltvorrichtung mit einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1–31.

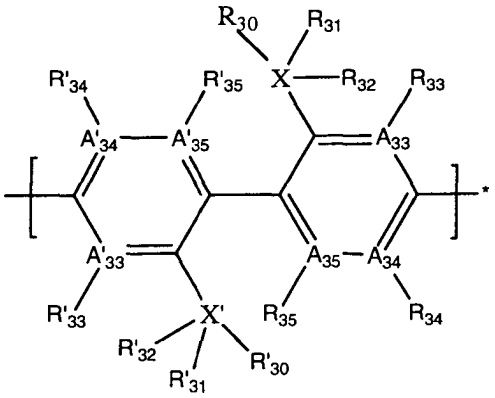
68. Optoelektronische Vorrichtung mit einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1–31.

69. Organische Dünnfilmtransistorvorrichtung mit einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1–31.

70. Vorrichtung nach Anspruch 50, bei der die elektrolumineszierende organische Schicht polarisiertes Licht emittiert.

71. Flüssigkristall-Display, das eine Vorrichtung nach Anspruch 50 als Hintergrundbeleuchtung verwendet und keine weiteren Polarisatoren zur Polarisierung des in die Flüssigkristallschicht einfallenden Lichts verwendet.

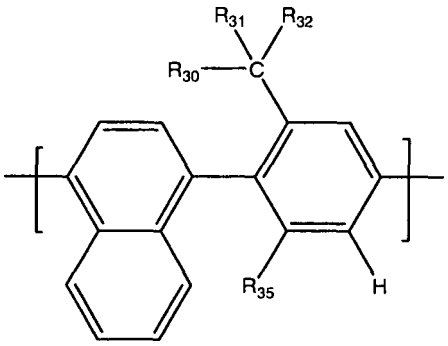
72. Polymer mit durchschnittlich mindestens einer Dyade pro Kette mit folgender Struktur:



worin R_{30}, R_{31}, R_{32}, R_{33}, R_{34}, R_{35}, R'_{30}, R'_{31}, R'_{32}, R'_{33}, R'_{34} und R'_{35} unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Heteroalkyl, Heteroaryl, Fluoralkyl, Fluoraryl, Alkylketon, Arylketon, Alkoxy und Aryloxy,
X und X' unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus C, N, O, Si, P und S, wobei
wenn X C ist und R_{35} und R'_{35} H sind, R_{30} und R_{31} nicht H sind,
wenn X N oder P ist, R_{30} nichts ist und R_{31} einen an X gebundenen sekundären oder tertiären Kohlenstoff aufweist,
wenn X' N oder P ist, R'_{30} nichts ist und R'_{31} einen an X' gebundenen sekundären oder tertiären Kohlenstoff aufweist,
wenn X O oder S ist, R_{30} und R_{31} nichts sind und R_{32} einen an X gebundenen sekundären oder tertiären Kohlenstoff aufweist,
wenn X' O oder S ist, R'_{30} und R'_{31} nichts sind und R'_{32} einen an X' gebundenen sekundären oder tertiären Kohlenstoff aufweist,
A_{33}, A_{34}, A_{35}, A'_{33}, A'_{34} und A'_{35} unabhängig ausgewählt sind aus C oder N, wobei, wenn A N ist, die entsprechende Gruppe R nichts ist,
R_{30}–R_{33} jeweils unabhängig eine Brücke miteinander bilden können,
R_{34} eine Brücke mit R_{35} bilden kann,
R'_{30}–R'_{33} jeweils unabhängig eine Brücke miteinander bilden können,
R'_{34} eine Brücke mit R'_{35} bilden kann, und
R_{33}, R_{34}, R'_{33} und R'_{34} jeweils eine Brücke mit einer an die Dyade angrenzenden Grundeinheit bilden können.

73. Polymer nach Anspruch 72, bei dem R'_{34} und R'_{35} eine Brücke bilden, so dass ein kondensierter aromatischer Ring entsteht.

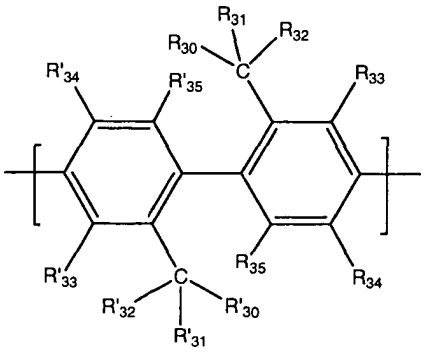
74. Polymer nach Anspruch 73, bei dem die Dyade folgende Struktur aufweist:



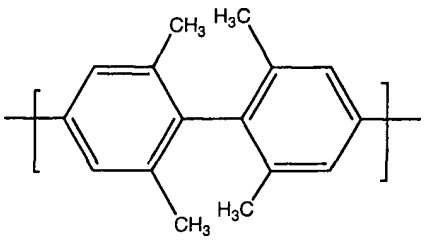
75. Polymer nach Anspruch 73, bei dem X C ist und R_{30}–R_{35} nicht Teil einer überbrückenden Ringstruktur sind.

76. Polymer nach Anspruch 72, bei dem X und X' C sind, R_{32} H ist, R'_{32} H ist und R_{30}, R_{31}, R'_{30} und R'_{31} Alkyl sind.

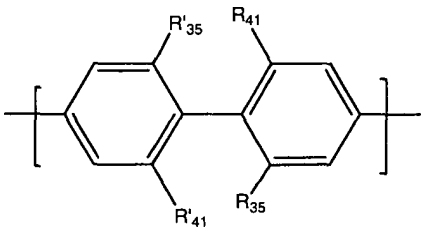
77. Polymer nach Anspruch 72, bei dem die Dyade folgende Struktur aufweist:



78. Polymer nach Anspruch 72, bei dem die Dyade folgende Struktur aufweist:

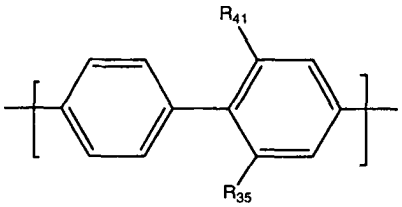


79. Polymer nach Anspruch 72, bei dem die Dyade folgende Struktur aufweist:



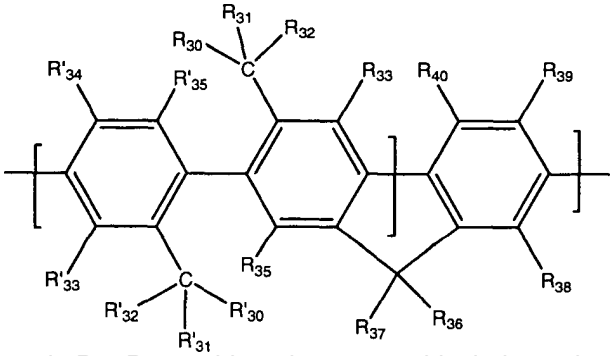
worin R_{35}, R_{41}, R'_{35} und R'_{41}, unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Alkyl, Aryl, Heteroalkyl, Heteroaryl, Fluoralkyl und Fluoraryl.

80. Polymer nach Anspruch 72, bei dem die Dyade folgende Struktur aufweist:



worin R_{35} und R_{41} unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Alkyl, Aryl, Heteroalkyl, Heteroaryl, Fluoralkyl und Fluoraryl.

81. Polymer nach Anspruch 72, bei dem die Dyade und die angrenzende Grundeinheit folgende Struktur aufweisen:



worin R_{36}–R_{40} unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Alkyl und Aryl und R_{36} und R_{37} un-

abhängig eine Brücke miteinander, mit R_{35} und R_{38} bilden können.

82. Polymer nach Anspruch 72, wobei das Polymer ein Copolymer ist und mindestens eine der Grundeinheiten ein Arylamin ist.

83. Polymer nach Anspruch 72, wobei das Polymer ein Copolymer ist und mindestens eine der Grundeinheiten eine Lochtransporteinheit ist.

84. Polymer nach Anspruch 83, wobei das Polymer ein Oxidationspotential von 0,2 bis 2,2 V gegen die $Ag/AgNO_3$-Referenzelektrode aufweist.

85. Polymer nach Anspruch 83, wobei das Polymer ein Oxidationspotential von 0,5 bis 1,5 V gegen die $Ag/AgNO_3$-Referenzelektrode aufweist.

86. Polymer nach Anspruch 83, wobei das Polymer eine mittels eines zyklischen Voltammogramms gemessene reversible oder semireversible Oxidation mit einem Peak-to-peak-Abstand von weniger als 0,08 V aufweist und mindestens 75% der im positiven (anodischen) Scan durchgegangenen Ladung im Umkehrscan wiederkehrt.

87. Polymer nach Anspruch 72, wobei das Polymer ein Copolymer ist und mindestens eine der Grundeinheiten eine Elektronentransporteinheit ist.

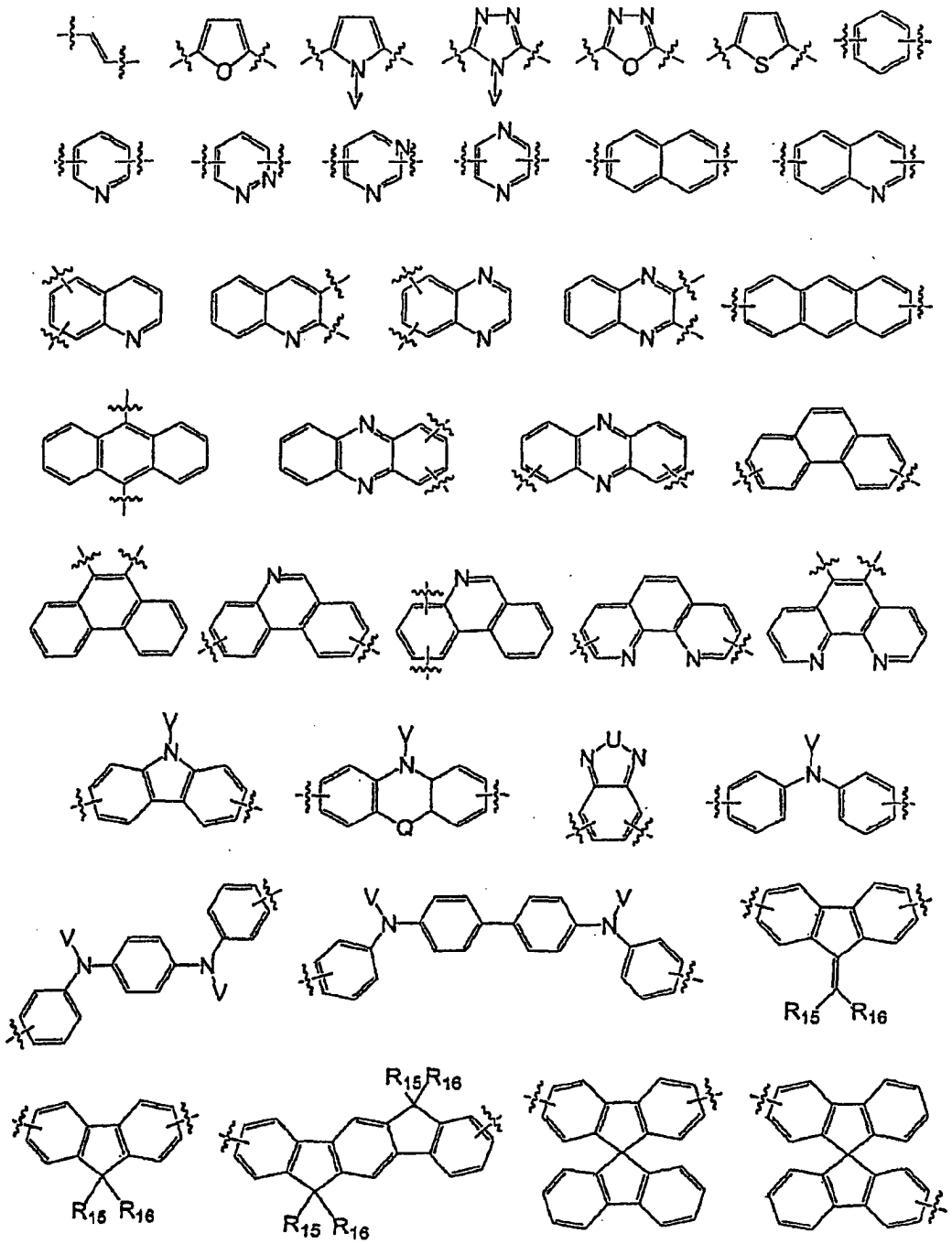
88. Polymer nach Anspruch 83, wobei das Polymer eine mittels eines zyklischen Voltammogramms gemessene reversible oder semireversible Reduktion mit einem Peak-to-peak-Abstand von weniger als 0,08 V aufweist und mindestens 75% der im negativen (kathodischen) Scan durchgegangenen Ladung im Umkehrscan wiederkehrt.

89. Polymer nach Anspruch 87, wobei das Polymer ein Reduktionspotential von –1 bis –3 V gegen die $Ag/AgNO_3$-Referenzelektrode aufweist.

90. Polymer nach Anspruch 87, wobei das Polymer ein Reduktionspotential von 1,5 bis 2,5 V gegen die $Ag/AgNO_3$-Referenzelektrode aufweist.

91. Polymer nach Anspruch 72, wobei das Polymer ein Copolymer ist und mindestens eine der Grundeinheiten ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Isomeren von Oxadiazol, Thiadiazol, Benzothiadiazol, Benzotriazol, Chinolin, Chinoxalin, Chinazolin, Cinnolin, Pyrazin, Pyrazol, Triazol, Benzotriazol, Dioxothiophen, Tetrafluorphenylen, Phenanthrolin, Azaphenanthrolin und Diazaphenanthrolin.

92. Polymer nach Anspruch 72, das 1–99 Gew.-% einer oder mehr Arten von Grundeinheiten umfasst, die unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe von konjugierten Einheiten der Formeln:



worin die konjugierten Einheiten Substituenten tragen können, die unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Alkyl, substituiertem Alkyl, Perfluoralkyl, Alkoxy, substituiertem Alkoxy, Aryl, substituiertem Aryl, Aryloxy, substituiertem Aryloxy, Heteroaryl, substituiertem Heteroaryl, Alkylcarbonyloxy, Cyano und Fluoro,
U = -O- oder -S- ist,
und V, R_{15} und R_{16} jeweils unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Alkyl, substituiertem Alkyl, Aryl, substituiertem Aryl, Heteroaryl, substituiertem Heteroaryl, Arylalkyl, substituiertem Arylalkyl, Heteroarylalkyl und substituiertem Heteroarylalkyl.

93. Elektronische Vorrichtung aus dem Polymer nach Anspruch 72.

94. Elektrolumineszierende Vorrichtung aus dem Polymer nach Anspruch 72.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen