



(10) **DE 10 2010 027 320 A1** 2012.01.19

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2010 027 320.1**

(22) Anmeldetag: **16.07.2010**

(43) Offenlegungstag: **19.01.2012**

(51) Int Cl.: **C08G 83/00 (2006.01)**

(71) Anmelder:

Merck Patent GmbH, 64293, Darmstadt, DE

(72) Erfinder:

**Schulte, Niels, Dr., 65779, Kelkheim, DE;
Ludemann, Aurélie, Dr., 60322, Frankfurt, DE;
Pan, Junyou, Dr., 60320, Frankfurt, DE; Scheurich,**

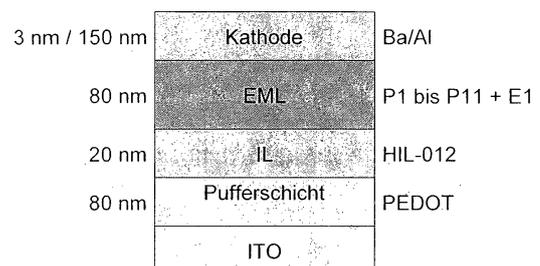
**Réné, Dr., 64846, Groß-Zimmern, DE; Eberle,
Thomas, Dr., 76829, Landau, DE; Büsing, Arne,
Dr., 65929, Frankfurt, DE; Stößel, Philipp, Dr.,
60487, Frankfurt, DE**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Polymere Materialien für organische Elektrolumineszenzvorrichtungen**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft polymere Materialien, welche in den Seitenketten elektronentransportierende, lochtransportierende und/oder emittierende Einheiten aufweisen. Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin Verfahren zur Herstellung dieser Polymere, die Verwendung dieser Polymere in Elektrolumineszenzvorrichtungen sowie Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend diese Polymere.



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft polymere Materialien, welche in den Seitenketten elektronentransportierende, lochtransportierende und/oder emittierende Einheiten aufweisen. Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin Verfahren zur Herstellung dieser Polymere, die Verwendung dieser Polymere in Elektrolumineszenzvorrichtungen sowie Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend diese Polymere.

[0002] Der Aufbau organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), in denen organische Halbleiter als funktionelle Materialien eingesetzt werden, wird beispielsweise in der US 4539507, der US 5151629, der EP 0676461 und der WO 98/27136 beschrieben. Allerdings sind noch weitere Verbesserungen wünschenswert. So gibt es insbesondere in Bezug auf die Lebensdauer, die Effizienz und die Betriebsspannung organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen noch Verbesserungsbedarf. Weiterhin ist es erforderlich, dass die Verbindungen eine hohe thermische Stabilität und eine hohe Glasübergangstemperatur aufweisen.

[0003] Insbesondere bei den Matrixmaterialien sind noch Verbesserungen der Eigenschaften wünschenswert, da gerade auch die Eigenschaften des Matrixmaterials einen wesentlichen Einfluss auf die oben genannten Eigenschaften der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung ausüben. Insbesondere besteht Verbesserungsbedarf bei Matrixmaterialien, welche gleichzeitig zu guter Effizienz, hoher Lebensdauer und geringer Betriebsspannung führen. Gerade auch die Eigenschaften des Matrixmaterials sind häufig limitierend für die Lebensdauer, die Effizienz und die Betriebsspannung der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung.

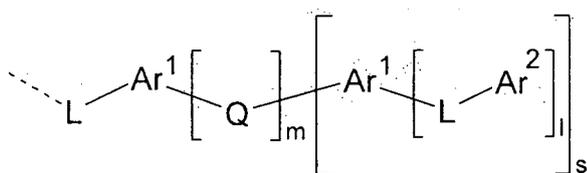
[0004] Dabei wäre es wünschenswert, Matrixmaterialien zur Verfügung zu haben, welche unter anderem zu einer besseren Elektroneninjektion in die emittierende Schicht führen, da eine elektronenreichere Emissionsschicht zu einer besseren Effizienz führt. Außerdem kann durch eine bessere Injektion die Betriebsspannung gesenkt werden. Daher sind weitere Verbesserungen des Matrixmaterials erforderlich.

[0005] Elektrolumineszenzvorrichtungen, die Aluminum-tris(8-hydroxychinolin (AlQ_3) als Elektronenleiter verwenden, sind schon lange bekannt und wurden schon 1993 in der US 4,539,507 offenbart. AlQ_3 wird seither häufig als Elektronentransportmaterial verwendet, hat allerdings mehrere Nachteile: Es lässt sich nicht rückstandsfrei aufdampfen, da es sich bei der Sublimationstemperatur teilweise zersetzt, was insbesondere für Produktionsanlagen ein großes Problem darstellt. Dies hat zur Folge, dass die Aufdampfquellen immer wieder gereinigt oder gewechselt werden müssen. Des Weiteren gelangen Zersetzungsprodukte von AlQ_3 in die OLED, die dort zu einer verringerten Lebensdauer und zu einer reduzierten Quanten- und Leistungseffizienz beitragen. AlQ_3 hat außerdem eine niedrige Elektronenbeweglichkeit, was zu höheren Spannungen und damit zu einer niedrigeren Leistungseffizienz führt. Um Kurzschlüsse im Display zu vermeiden, würde man gern die Schichtdicke erhöhen. Dies ist mit AlQ_3 wegen der geringen Ladungsträgerbeweglichkeit und der daraus resultierenden Spannungserhöhung nicht möglich. Die Ladungsträgerbeweglichkeit anderer Elektronenleiter (US 4,539,507) ist ebenfalls zu gering, um dickere Schichten damit aufzubauen, wobei die Lebensdauer der OLED noch schlechter ist als bei Verwendung von AlQ_3 . Als ungünstig erweist sich auch die Eigenfarbe (im Feststoff gelb) von AlQ_3 , die gerade bei blauen OLEDs durch Reabsorption und schwache Reemission zu Farbverschiebungen führen kann. Hier sind blaue OLEDs nur mit starken Effizienz- bzw. Farborteinbußen (d. h. Veränderung der CIE-Farbkoordinaten) darstellbar.

[0006] Es besteht somit weiterhin Bedarf an Matrixmaterialien, die in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen zu guten Effizienzen und gleichzeitig zu hohen Lebensdauern führen.

[0007] Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass die erfindungsgemäßen Matrixmaterialien in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen deutliche Verbesserungen gegenüber bekannten Materialien aus dem Stand der Technik aufweisen. Mit den erfindungsgemäßen Materialien ist es möglich, gleichzeitig hohe Effizienzen und lange Lebensdauern zu erhalten, was mit Materialien gemäß dem Stand der Technik nicht möglich ist. Zudem wurde gefunden, daß zusätzlich die Betriebsspannungen deutlich gesenkt werden können, was zu höheren Leistungseffizienzen führt.

[0008] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Polymer, das in den Seitenketten mindestens eine Struktureinheit der folgenden Formel (I) enthält,



Formel (I)

wobei die gestrichelte Linie die Verbindung zum Grundgerüst des Polymers darstellt, und die übrigen verwendeten Symbole und Indices die folgenden Bedeutungen aufweisen:

L ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine kovalente Einfachbindung oder eine geradkettige Alkylengruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylengruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $\text{R}^2\text{C}=\text{CR}^2$, $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{Si}(\text{R}^2)_2$, $\text{Ge}(\text{R}^2)_2$, $\text{Sn}(\text{R}^2)_2$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{S}$, $\text{C}=\text{Se}$, $\text{C}=\text{NR}^2$, $\text{P}(\text{O})(\text{R}^2)$, SO , SO_2 , NR^2 , O, S oder CONR^2 ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können;

Ar^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein bivalentes, mono- oder polycyclisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, welches mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann;

Ar^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein mono- oder polycyclisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, welches mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann;

Q ist eine bivalente Einheit, die entweder 1,3,5-Triazolen oder eine Gruppe $-\text{X}(\text{=O})-$ ist;

m ist 1, 2 oder 3;

l ist 0, 1, 2 oder 3;

s ist 1 im Falle von $\text{Q} = -\text{X}(\text{=O})-$ und ist 1 oder 2, vorzugsweise 2, im Falle $\text{Q} = 1,3,5\text{-Triazolen}$;

R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden D, F, Cl, Br, I, $\text{N}(\text{Ar}^3)_2$, CN, NO_2 , $\text{Si}(\text{R}^2)_3$, $\text{B}(\text{OR}^2)_2$, $\text{C}(\text{=O})\text{Ar}^3$, $\text{P}(\text{=O})(\text{Ar}^3)_2$, $\text{S}(\text{=O})\text{Ar}^3$, $\text{S}(\text{=O})_2\text{Ar}^3$, $-\text{CR}^2=\text{CR}^2(\text{Ar}^3)$, Tosylat, Triflat, OSO_2R^2 , eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $\text{R}^2\text{C}=\text{CR}^2$, $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{Si}(\text{R}^2)_2$, $\text{Ge}(\text{R}^2)_2$, $\text{Sn}(\text{R}^2)_2$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{S}$, $\text{C}=\text{Se}$, $\text{C}=\text{NR}^2$, $\text{P}(\text{O})(\text{R}^2)$, SO , SO_2 , NR^2 , O, S oder CONR^2 ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können, oder eine Kombination dieser Systeme; wobei auch zwei oder mehrere benachbarte Substituenten R^1 miteinander über eine kovalente Einfachbindung oder eine bivalente Gruppe Z verknüpft sein können;

X ist aus der Gruppe ausgewählt, die aus C, $\text{P}(\text{Ar}^4)$, S und SO besteht;

R^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch NH, O oder S ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder ein mono- oder polycyclisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^3 substituiert sein kann; wobei auch zwei oder mehrere Substituenten R^2 miteinander über eine kovalente Einfachbindung oder eine bivalente Gruppe Z verknüpft sein können;

R^3 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch NH, O oder S ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können; wobei auch zwei oder mehrere Substituenten R^3 miteinander über eine kovalente Einfachbindung oder eine bivalente Gruppe Z verknüpft sein können;

Ar^3 und Ar^4 sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein mono- oder polycyclisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, welches mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein kann;

Z stellt eine bivalente Gruppe $-(\text{CR}^4)_q-$ dar;

q ist gleich 1, 2, 3, 4 oder 5, vorzugsweise 1, 2, 3 oder 4, besonders bevorzugt 1, 2 oder 3, und insbesondere 1 oder 2;

R^4 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch NH, O oder S ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können.

[0009] Die Struktureinheit der Formel (I) ist vorzugsweise eine elektronentransportierende Einheit.

[0010] In der vorliegenden Anmeldung sind unter dem Begriff Polymer sowohl polymere Verbindungen, oligomere Verbindungen sowie Dendrimere zu verstehen. Die erfindungsgemäßen polymeren Verbindungen weisen vorzugsweise 10 bis 10000, besonders bevorzugt 20 bis 5000 und insbesondere 50 bis 2000 Struktureinheiten auf. Die erfindungsgemäßen oligomeren Verbindungen weisen vorzugsweise 3 bis 9 Struktureinheiten auf. Der Verzweigungs-Faktor der Polymere liegt dabei zwischen 0 (lineares Polymer, ohne Verzweigungsstellen) und 1 (vollständig verzweigtes Dendrimer).

[0011] Unter dem Begriff "Dendrimer" soll in der vorliegenden Anmeldung eine hochverzweigte Verbindung verstanden werden, die aus einem multifunktionellen Zentrum (core) aufgebaut ist, an das in einem regelmäßigen Aufbau verzweigte Monomere gebunden werden, so dass eine baumartige Struktur erhalten wird. Dabei können sowohl das Zentrum als auch die Monomere beliebige verzweigte Strukturen annehmen, die sowohl aus rein organischen Einheiten als auch Organometallverbindungen oder Koordinationsverbindungen bestehen. "Dendrimer" soll hier allgemein so verstanden werden, wie dies z. B. von M. Fischer und F. Vögtle (Angew. Chem., Int. Ed. 1999, 38, 885) beschrieben ist.

[0012] Unter einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung wird eine Vorrichtung verstanden, welche Anode, Kathode und mindestens eine emittierende Schicht, welche zwischen der Anode und der Kathode angeordnet ist, enthält, wobei mindestens eine Schicht zwischen der Anode und der Kathode mindestens eine organische bzw. metallorganische Verbindung enthält. Dabei enthält vorzugsweise die emittierende Schicht mindestens ein erfindungsgemäßes Polymer, das in den Seitenketten mindestens eine Struktureinheit der Formel (I) enthält, entweder als Matrixmaterial oder, sofern das Polymer auch emittierende Einheiten aufweist, als emittierendes Material. Eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung muss nicht notwendigerweise nur Schichten enthalten, welche aus organischen oder metallorganischen Materialien aufgebaut sind. So ist es auch möglich, dass eine oder mehrere Schichten anorganische Materialien enthalten oder ganz aus anorganischen Materialien aufgebaut sind.

[0013] Eine fluoreszierende Verbindung im Sinne der vorliegenden Anmeldung ist eine Verbindung, welche bei Raumtemperatur Lumineszenz aus einem angeregten Singulett-Zustand zeigt. Im Sinne der vorliegenden Anmeldung sollen insbesondere alle lumineszierenden Verbindungen, welche keine Schweratome enthalten, also keine Atome mit einer Ordnungszahl größer 36, als fluoreszierende Verbindungen angesehen werden.

[0014] Eine phosphoreszierende Verbindung im Sinne der vorliegenden Anmeldung ist eine Verbindung, welche bei Raumtemperatur Lumineszenz aus einem angeregten Zustand mit höherer Spinmultiplizität zeigt, also einem Spinzustand > 1 , insbesondere aus einem angeregten Triplettzustand. Im Sinne der vorliegenden Anmeldung sollen insbesondere alle lumineszierenden Verbindungen, welche Schweratome enthalten, vorzugsweise Atome mit einer Ordnungszahl größer 36, besonders bevorzugt Iridium- und Platinverbindungen als phosphoreszierende Verbindungen angesehen werden.

[0015] Im Rahmen der vorliegenden Anmeldung wird unter einer geradkettigen, verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe eine Alkyl-, Alkenyl- und Alkynylgruppen mit vorzugsweise 1 bis 40 C-Atomen, besonders bevorzugt 1 bis 20 C-Atomen, bzw. 3 bis 40 C-Atomen, insbesondere 3 bis 20 C-Atomen verstanden. Cyclische Alkylgruppen können mono-, bi- oder polycyclische Alkylgruppen sein. Einzelne -CH- oder -CH₂-Gruppen können durch N, NH, O oder S ersetzt sein. Bevorzugt sind die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, t-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, n-Heptyl, Cycloheptyl, n-Octyl, Cyclooctyl, 2-Ethylhexyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclooctenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl, Heptinyl und Octinyl.

[0016] Unter einer Alkoxygruppe bzw. Thioalkylgruppe versteht man eine wie oben definierte Alkylgruppe, die über ein O- oder S-Atom gebunden ist. Bevorzugte Alkoxygruppen sind Methoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy und 2-Methylbutoxy.

[0017] Unter einer Alkylengruppe versteht man in der vorliegenden Anmeldung eine wie oben definierte Alkylgruppe, bei der zwei Wasserstoffreste nicht vorhanden sind und an deren Stelle die weitere Bindung ist.

[0018] Unter einem mono- oder polycyclischen, aromatischen Ringsystem versteht man im Sinne der vorliegenden Anmeldung vorzugsweise ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 60 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt 6 bis 30, insbesondere 6 bis 12 Kohlenstoffatomen. Unter einem aromatischen Ringsystem im Sinne der vorliegenden Anmeldung soll ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur aromatische Gruppen enthält, sondern in dem auch mehrere aromatische durch eine kurze nicht-aromatische Einheit (<

10% der von H verschiedenen Atome, vorzugsweise < 5% der von H verschiedenen Atome), wie beispielsweise sp^3 -hybridisierter C, O, N, etc., oder eine CO-Gruppe unterbrochen sein können. Diese aromatischen Ringsysteme können monocyclisch oder polycyclisch sein, d. h. sie können einen Ring (z. B. Phenyl) oder zwei oder mehr Ringe aufweisen, welche auch kondensiert (z. B. Naphthyl) oder kovalent verknüpft sein können (z. B. Biphenyl), oder eine Kombination von kondensierten und verknüpften Ringen beinhalten.

[0019] Bevorzugte aromatische Ringsysteme sind z. B. Benzol, Biphenyl, Terphenyl, Naphthalin, Anthracen, Binaphthyl, Phenanthren, Benzanthracen, Dihydrophenanthren, Pyren, Dihdropyren, Chrysen, Perylen, Tetracen, Pentacen, Benzpyren, Fluoren, Spirobifluoren und Inden.

[0020] Unter einem mono- oder polycyclischen, heteroaromatischen Ringsystem versteht man im Sinne der vorliegenden Anmeldung vorzugsweise ein heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 Ringatomen, besonders bevorzugt 5 bis 30, insbesondere 5 bis 14 Ringatomen. Das heteroaromatische Ringsystem enthält mindestens ein Heteroatom ausgewählt aus N, O und S (die verbleibenden Atome sind Kohlenstoff). Unter einem heteroaromatischen Ringsystem soll zudem ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur aromatische oder heteroaromatische Gruppen enthält, sondern in dem auch mehrere aromatische bzw. heteroaromatische Gruppen durch eine kurze nicht-aromatische Einheit (< 10% der von H verschiedenen Atome, vorzugsweise < 5% der von H verschiedenen Atome), wie beispielsweise sp^3 -hybridisierter C, O, N, etc., oder eine CO-Gruppe unterbrochen sein können. Diese heteroaromatischen Ringsysteme können monocyclisch oder polycyclisch sein, d. h. sie können einen Ring (z. B. Pyridyl) oder zwei oder mehr Ringe aufweisen, welche auch kondensiert oder kovalent verknüpft sein können, oder eine Kombination von kondensierten und verknüpften Ringen beinhalten.

[0021] Bevorzugte heteroaromatische Ringsysteme sind z. B. 5-gliedrige Ringe wie Pyrrol, Pyrazol, Imidazol, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Tetrazol, Furan, Thiophen, Selenophen, Oxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-Thiadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 6-gliedrige Ringe wie Pyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin, 1,2,4,5-Tetrazin, 1,2,3,4-Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin, oder kondensierte Gruppen wie Indol, Isoindol, Indolizin, Indazol, Benzimidazol, Benzotriazol, Purin, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, Benzothiazol, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Chinolin, Isochinolin, Pteridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Benzoisochinolin, Acridin, Phenothiazin, Phenoxazin, Benzopyridazin, Benzopyrimidin, Chinoxalin, Phenazin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzocarbolin, Phenanthridin, Phenanthrolin, Thieno[2,3b]thiophen, Thieno[3,2b]thiophen, Dithienothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Benzothiadiazothiophen oder Kombinationen dieser Gruppen. Besonders bevorzugt sind Imidazol, Benzimidazol und Pyridin.

[0022] Unter einem bivalenten mono- oder polycyclischen, aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem versteht man ein wie oben definiertes mono- oder polycyclisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bei dem ein Wasserstoffrest nicht vorhanden ist und an dieser Stelle die weitere Bindung sitzt.

[0023] Unter einer Aryloxy- bzw. Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen versteht man eine Gruppe, die über ein O-Atom ein wie oben definiertes mono- oder polycyclisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen trägt.

[0024] In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist L in der Struktureinheit der Formel (I) vorzugsweise eine kovalente Einfachbindung.

[0025] In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist Ar^1 in der Struktureinheit der Formel (I) vorzugsweise aus der Gruppe ausgewählt, die aus Phenyl, Biphenyl, Fluoren, Carbazol, Phenanthren, Dihydrophenanthren, Spirobifluoren, Pyridyl, Furanyl, Naphthyl, Anthracyl, Pyren, Dihdropyren, Chrysen, Perylen, Tetracen, Pentacen und Benzpyren besteht, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein können. Besonders bevorzugt ist Ar^1 in der Struktureinheit der Formel (I) Phenyl, Biphenyl, Fluoren, Carbazol und Spirobifluoren.

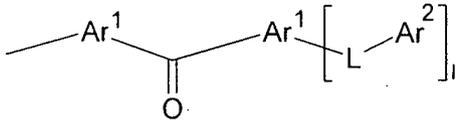
[0026] Ebenso umfasst die vorliegende Erfindung eine Ausführungsform, in der Ar^2 in der Struktureinheit der Formel (I) vorzugsweise aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Phenylen, Biphenylen, Fluoren, Carbazol, Phenanthren, Dihydrophenanthren, Spirobifluoren, Pyridylen, Furan, Naphthylen, Anthracylen, Pyren, Dihdropyren, Chrysen, Perylen, Tetracen, Pentacen und Benzpyren besteht, die jeweils mit einem oder mehreren

Resten R¹ substituiert sein können. Besonders bevorzugt ist Ar² in der Struktureinheit der Formel (I) Phenyl, Biphenyl, Fluoren, Carbazol und Spirobifluoren.

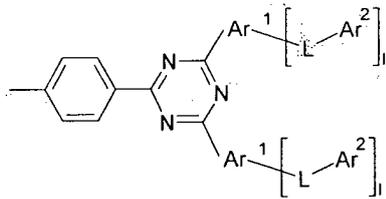
[0027] In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist m in der Struktureinheit der Formel (I) vorzugsweise gleich 1.

[0028] Ebenso ist in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform X in der Struktureinheit gemäß Formel (I) gleich C oder P(Ph) (Ph = Phenyl), besonders bevorzugt C.

[0029] Bevorzugte Struktureinheiten der Formel (I) sind im Folgenden abgebildet:

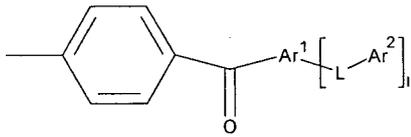


Formel (I.I)

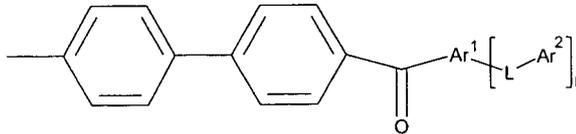


Formel (I.II)

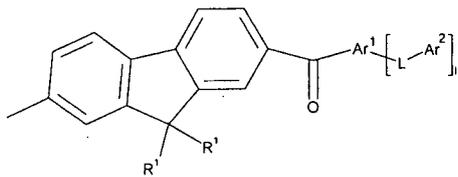
[0030] Besonders bevorzugte Struktureinheiten der Formel (I) sind im Folgenden abgebildet:



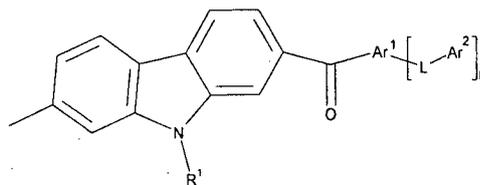
Formel (I.Ia)



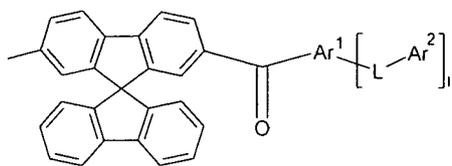
Formel (I.Ib)



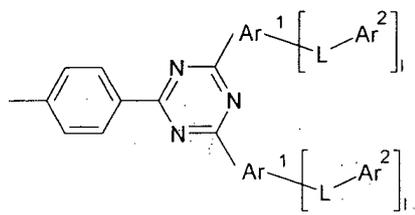
Formel (I.Ic)



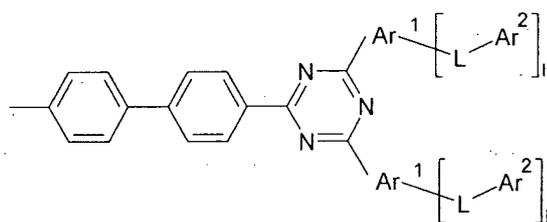
Formel (I.Id)



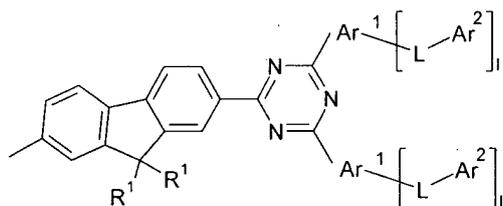
Formel (I.Ie)



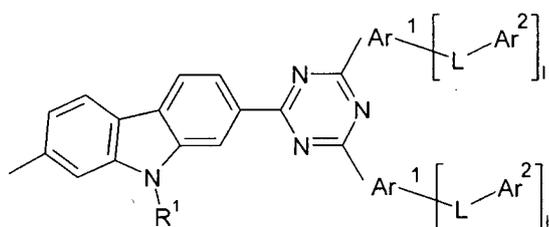
Formel (I.IIa)



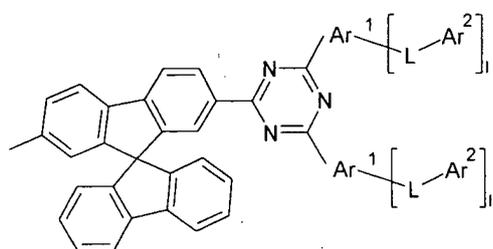
Formel (I.IIb)



Formel (I.IIc)

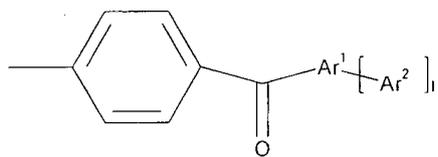


Formel (I.IId)

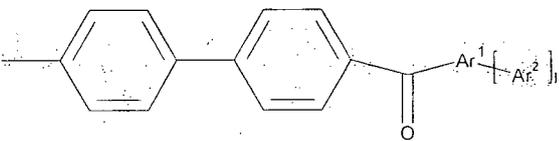


Formel (I.IIe)

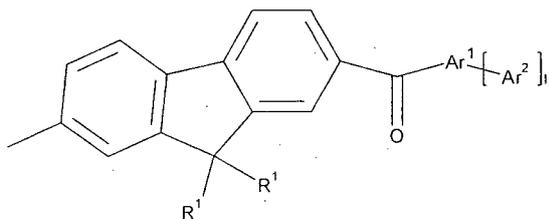
[0031] Insbesondere bevorzugte Struktureinheiten der Formel (I) sind im Folgenden abgebildet:



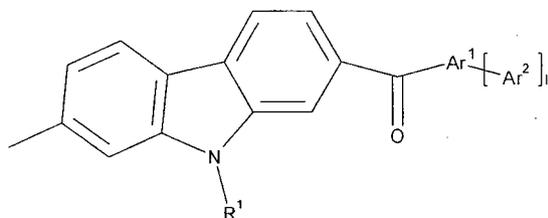
Formel (I.If)



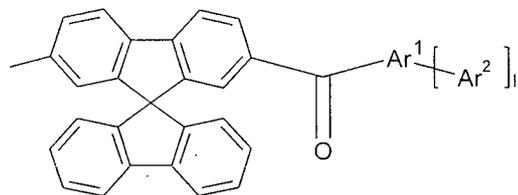
Formel (I.Ig)



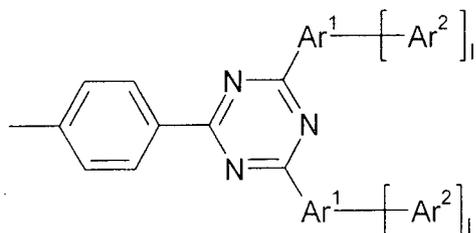
Formel (I.Ih)



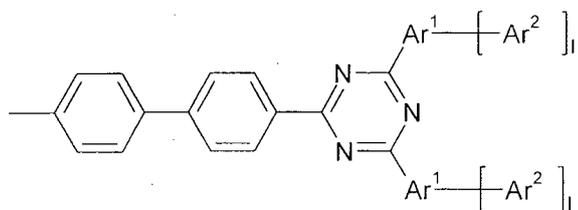
Formel (I.Ii)



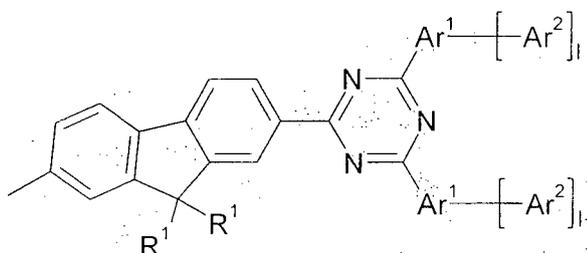
Formel (I.Ij)



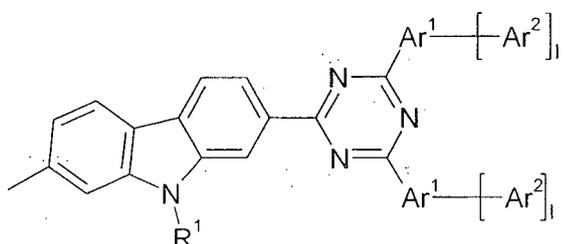
Formel (I.IIf)



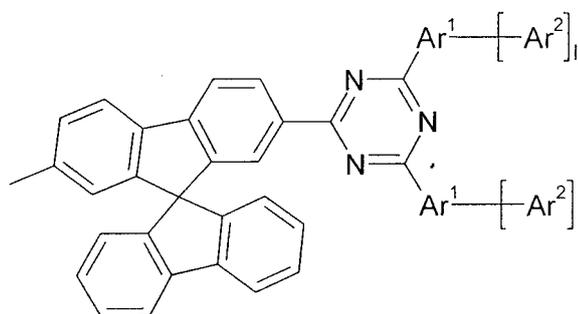
Formel (I.Ilg)



Formel (I.IIh)



Formel (I.IIi)



Formel (I.IIj)

[0032] In den oben dargestellten, bevorzugten, besonders bevorzugten und insbesondere bevorzugten Struktureinheiten können neben den Gruppen Ar¹ und Ar² auch die anderen aromatischen und heteroaromatischen Ringsysteme durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein.

[0033] Die erfindungsgemäßen Polymere können neben den Seitenketten mit der Struktureinheiten der Formel (I) eine oder mehrere weitere Seitenketten umfassen, die mindestens eine weitere Struktureinheit enthalten. Es ist im Sinne der vorliegenden Erfindung auch denkbar, dass die erfindungsgemäßen Polymere neben der Struktureinheiten der Formel (I) mehrere weitere Seitenketten umfassen, die verschiedene weitere Struktureinheiten enthalten. Diese weitere(n) Struktureinheit(en) sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, die aus elektronentransportierenden Einheiten, Lochtransportierenden Einheiten, ladungsneutralen Einheiten und emittierenden Einheiten besteht.

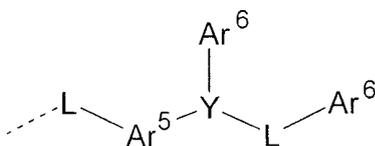
[0034] In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die erfindungsgemäßen Polymere vorzugsweise neben einer oder mehrerer Struktureinheiten der Formel (I) noch mindestens eine weitere Struktureinheit, die von der Struktureinheit der Formel (I) verschieden ist. Dies sind unter anderem solche, wie sie in der WO 02/077060 A1 und in der WO 2005/014689 A2 offenbart und umfangreich aufgelistet sind. Diese werden via Zitat als Bestandteil der vorliegenden Erfindung betrachtet. Die weiteren Struktureinheiten können beispielsweise aus den folgenden Klassen stammen:

- Gruppe 1: Einheiten, welche die Lochinjektions- und/oder Lochtransporteigenschaften der Polymere beeinflussen;
- Gruppe 2: Einheiten, welche die Elektroneninjektions- und/oder Elektronentransporteigenschaften der Polymere beeinflussen;
- Gruppe 3: Einheiten, die Kombinationen von Einzeleinheiten der Gruppe 1 und Gruppe 2 aufweisen;
- Gruppe 4: Einheiten, welche die Emissionscharakteristik insoweit verändern, dass Elektrophosphoreszenz statt Elektrofluoreszenz erhalten werden kann;
- Gruppe 5: Einheiten, welche den Übergang vom so genannten Singulett- zum Triplettzustand verbessern;
- Gruppe 6: Einheiten, welche die Emissionsfarbe der resultierenden Polymere beeinflussen;
- Gruppe 7: Einheiten, welche typischerweise als Backbone verwendet werden;
- Gruppe 8: Einheiten, welche die Filmmorphologie und/oder die rheologischen Eigenschaften der resultierenden Polymere beeinflussen.

[0035] Bevorzugte erfindungsgemäße Polymere sind solche, bei denen mindestens eine Struktureinheit Ladungstransporteigenschaften aufweist, d. h. die Einheiten aus der Gruppe 1 und/oder 2 enthalten.

[0036] Struktureinheiten aus der Gruppe 1, die Lochinjektions- und/oder Lochtransporteigenschaften aufweisen, sind beispielsweise Triarylammin-, Benzidin-, Tetraaryl-para-phenylendiamin-, Triarylphosphin-, Phenothiazin-, Phenoxazin-, Dihydrophenazin-, Thianthren-, Dibenzo-para-dioxin-, Phenoxathiin-, Carbazol-, Azulen-, Thiophen-, Pyrrol- und Furanderivate und weitere O-, S- oder N-haltige Heterocyclen mit hoch liegendem HOMO (HOMO = höchstes besetztes Molekülorbital). Vorzugsweise führen diese Arylamine und Heterocyclen zu einem HOMO im Polymer von mehr als $-5,8$ eV (gegen Vakuumlevel), besonders bevorzugt von mehr als $-5,5$ eV.

[0037] Eine Struktureinheit aus der Gruppe 1, die als Seitenkette im erfindungsgemäßen Polymer vorliegen kann, ist eine Einheit der folgenden Formel (II)



Formel (II)

wobei die gestrichelte Linie die Verbindung zum Grundgerüst des Polymers darstellt, und das Symbol L die gleichen Bedeutungen wie in Bezug auf Formel (I) hat, und die übrigen verwendeten Symbole die folgenden Bedeutungen aufweisen:

Y ist eine trivalente Einheit, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus N, B, Si(Ar⁴), SiR⁵, Ge(Ar⁴), GeR⁵, P und As besteht;

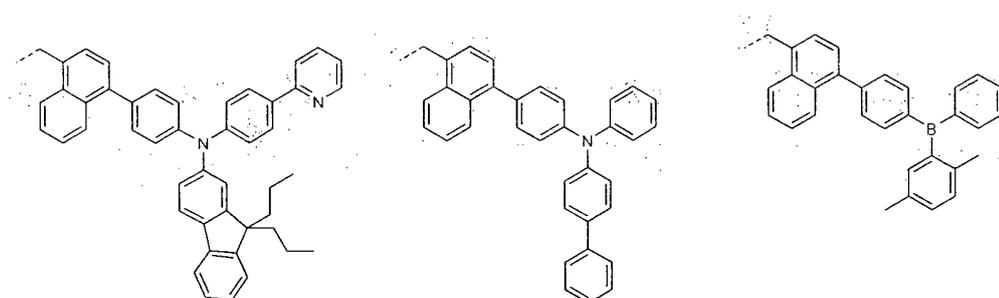
Ar⁵ ist ein bivalentes mono- oder polycyclisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, welches mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann;

Ar⁶ ist ein mono- oder polycyclisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, welches mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann;

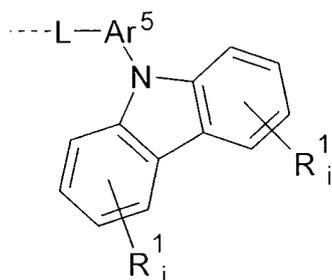
R⁵ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, N(Ar³)₂, CN, NO₂, Si(R²)₃, B(OR²)₂, C(=O)Ar³, P(=O)(Ar³)₂, S(=O)Ar³, S(=O)₂Ar³, -CR²=CR²(Ar³), Tosylat, Triflat, OSO₂R², eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy-

oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^2C=CR^2$, $C\equiv C$, $Si(R^2)_2$, $Ge(R^2)_2$, $Sn(R^2)_2$, $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR^2$, $P(=O)(R^2)$, SO , SO_2 , NR^2 , O , S oder $CONR^2$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F , Cl , Br , I , CN oder NO_2 ersetzt sein können, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser Systeme; wobei auch zwei oder mehrere benachbarte Substituenten R^5 miteinander über eine kovalente Einfachbindung oder eine bivalente Gruppe Z verknüpft sein können; wobei R^1 , R^2 , Ar^3 , Ar^4 und Z die gleichen Bedeutungen haben, wie oben in Bezug auf Formel (I) definiert.

[0038] Beispiele für eine Struktureinheit der Formel (II) sind die Folgenden:



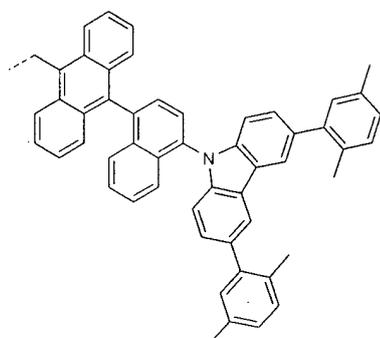
[0039] Eine weitere Struktureinheit aus der Gruppe 1, die als Seitenkette im erfindungsgemäßen Polymer vorliegen kann, ist eine Einheit der folgenden Formel (III)



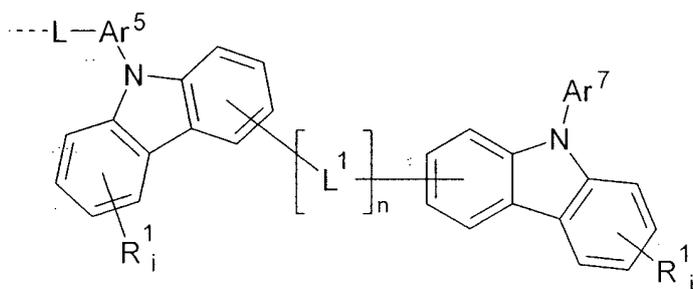
Formel (III)

wobei die gestrichelte Linie die Verbindung zum Grundgerüst des Polymers darstellt, die unspezifischen Bindungen, die in der Mitte der aromatischen Ringe enden, andeuten sollen, dass der Rest R^1 an jeder der Positionen 1 bis 8 des Carbazols sitzen kann, die Symbole L , R^1 und Ar^5 die gleichen Bedeutungen wie in Bezug auf Formel (I) haben, und der Index i gleich 0, 1, 2, 3 oder 4 ist.

[0040] Ein Beispiel für eine Struktureinheit der Formel (III) ist die Folgende:



[0041] Eine weitere Struktureinheit aus der Gruppe 1, die als Seitenkette im erfindungsgemäßen Polymer vorliegen kann, ist eine Einheit der folgenden Formel (IV)



Formel (IV)

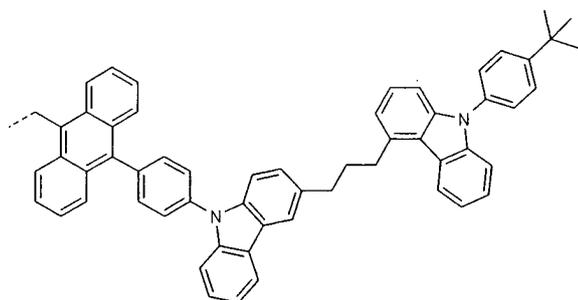
wobei die gestrichelte Linie die Verbindung zum Grundgerüst des Polymers darstellt, die unspezifischen Bindungen, die in der Mitte der aromatischen Ringe enden, andeuten sollen, dass die Symbole R^1 und L^1 jeweils an jeder der entsprechenden Positionen 1 bis 8 des Carbazols sitzen können, die Symbole L , R^1 und Ar^5 und der Index i die gleichen Bedeutungen wie in Bezug auf Formel (I) bzw. (III) haben, und die übrigen verwendeten Symbole und Indices die folgenden Bedeutungen aufweisen:

L^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine kovalente Einfachbindung oder eine geradkettige Alkylengruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylengruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^2C=CR^2$, $C\equiv C$, $Si(R^2)_2$, $Ge(R^2)_2$, $Sn(R^2)_2$, $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR^2$, $P(=O)(R^2)$, SO , SO_2 , NR^2 , O , S oder $CONR^2$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F , Cl , Br , I , CN oder NO_2 ersetzt sein können;

n ist gleich 0, 1, 2 oder 3, mit der Maßgabe, dass, wenn $n > 1$ ist, maximal ein L^1 ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem sein kann;

Ar^7 ist ein mono- oder polycyclisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, welches mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann.

[0042] Ein Beispiel für eine Struktureinheit der Formel (IV) ist die Folgende:



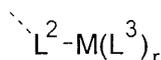
[0043] Struktureinheiten aus der Gruppe 2, die Elektroneninjektions- und/oder Elektronentransporteigenschaften aufweisen, sind beispielsweise Pyridin-, Pyrimidin-, Pyridazin-, Pyrazin-, Oxadiazol-, Chinolin-, Chinoxalin-, Anthracen-, Benzanthracen-, Pyren-, Perylen-, Benzimidazol-, Triazin-, Keton-, Phosphinoxid- und Phenazinderivate, aber auch Triarylborane und weitere O-, S- oder N-haltige Heterocyclen mit niedrig liegendem LUMO (LUMO = niedrigstes unbesetztes Molekülorbital). Vorzugsweise führen diese Einheiten im Polymer zu einem LUMO von weniger als $-2,5$ eV (gegen Vakuumlevel), besonders bevorzugt von weniger als $-2,7$ eV.

[0044] Es kann bevorzugt sein, wenn in den erfindungsgemäßen Polymeren Einheiten aus der Gruppe 3 enthalten sind, in denen Strukturen, welche die Lochmobilität und welche die Elektronenmobilität erhöhen (also Einheiten aus Gruppe 1 und 2), direkt aneinander gebunden sind oder Strukturen enthalten sind, die sowohl die Lochmobilität als auch die Elektronenmobilität erhöhen. Einige dieser Einheiten können als Emitter dienen und verschieben die Emissionsfarbe ins Grüne, Gelbe oder Rote. Ihre Verwendung eignet sich also beispielsweise für die Erzeugung anderer Emissionsfarben aus ursprünglich blau emittierenden Polymeren.

[0045] Struktureinheiten der Gruppe 4 sind solche, welche auch bei Raumtemperatur mit hoher Effizienz aus dem Triplettzustand Licht emittieren können, also Elektrophosphoreszenz statt Elektrofluoreszenz zeigen, was häufig eine Steigerung der Energieeffizienz bewirkt. Hierfür eignen sich zunächst Verbindungen, welche Schweratome mit einer Ordnungszahl von mehr als 36 enthalten. Bevorzugt sind Verbindungen, welche d- oder f-Übergangsmetalle enthalten, die die o. g. Bedingung erfüllen. Besonders bevorzugt sind hier entsprechende Struktureinheiten, welche Elemente der Gruppe 8 bis 10 (Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt) enthalten. Als Struktureinheiten

für die erfindungsgemäßen Polymere kommen hier z. B. verschiedene Komplexe in Frage, wie sie z. B. in der WO 02/068435 A1, der WO 02/081488 A1, der EP 1239526 A2 und der WO 2004/026886 A2 beschrieben werden. Entsprechende Monomere werden in der WO 02/068435 A1 und in der WO 2005/042548 A1 beschrieben.

[0046] Eine Struktureinheit aus der Gruppe 4, die als Seitenkette im erfindungsgemäßen Polymer vorliegen kann, ist eine Einheit der folgenden Formel (V)



Formel (V)

wobei die gestrichelte Linie die Verbindung zum Grundgerüst des Polymers darstellt, und die verwendeten Symbole und Indices die folgenden Bedeutungen aufweisen:

L^2 und L^3 sind unabhängig voneinander bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein ein- oder mehrzähliger Ligand;

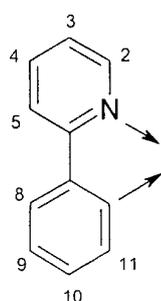
M ist vorzugsweise ein Übergangsmetall, ein Hauptgruppenmetall, ein Lanthanoid oder ein Actinoid;

r ist je nach Zähigkeit der Liganden L^2 und L^3 und der Koordinationszahl des Metall M gleich 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 oder 7.

[0047] Unter einem ein- oder mehrzähligen Ligand versteht man eine Verbindung die mit einem Metall eine oder mehrere Koordinationsbindung(en) eingehen kann. Vorzugsweise bildet der Ligand mit dem Zentralmetall eine metallorganische Verbindungseinheit. Die metallorganische Verbindungseinheit ist vorzugsweise eine metallorganische Koordinationsverbindung. Unter einer metallorganischen Koordinationsverbindung versteht man eine Verbindung mit einem Metallatom oder -ion im Zentrum der Verbindung umgeben von einer organischen Verbindung als Ligand. Eine metallorganische Koordinationsverbindung ist zudem dadurch charakterisiert, dass ein Kohlenstoffatom des Liganden über eine Koordinationsbindung an das Zentralmetall bindet.

[0048] Des Weiteren bevorzugt ist, dass der organische Ligand ein Chelatligand ist. Unter einem Chelatligand versteht man einen zwei- oder mehrzähligen Liganden, der entsprechend über zwei oder mehr Atome an das Zentralmetall binden kann.

[0049] Vorzugsweise ist der Ligand L^2 und L^3 ein organischer Ligand, der eine Einheit (im folgenden als Ligandeneinheit bezeichnet) umfasst, die durch die folgende Formel (VI) dargestellt ist:



Formel (VI)

wobei die Atome, von denen die Pfeile wegdeuten, an das Metallatom koordiniert sind, und die Ziffern 2 bis 5 und 8 bis 11 lediglich eine Nummerierung zur Unterscheidung der C-Atome darstellt. Die organische Ligandeneinheit der Formel (VI) kann anstelle von Wasserstoff an den Positionen 2, 3, 4, 5, 8, 9, 10 und 11 unabhängig voneinander einen Substituenten aufweisen, der aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus C_{1-6} -alkyl, C_{6-20} -aryl, 5- bis 14-gliedrigem Heteroaryl und weiteren Substituenten besteht.

[0050] Der hierin verwendete Ausdruck " C_{1-6} -alkyl" bezeichnet eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen. Beispiele solcher Kohlenstoffatome sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl (1-Methylpropyl), tert-Butyl, iso-Pentyl, n-Pentyl, tert-Pentyl (1,1-Dimethylpropyl), 1,2-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl (neopentyl), 1-Ethylpropyl, 2-Methylbutyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethylbutyl, 1-Methylbutyl, 1,1-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl und dergleichen, wobei Methyl und Ethyl bevorzugt sind.

[0051] Der Ausdruck "C₆₋₂₀-aryl" bezeichnet ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen. Unter einem aromatischen bzw. heteroaromatischen Ringsystem im Sinne der vorliegenden Erfindung soll ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur aromatische bzw. heteroaromatische Gruppen enthält, sondern in dem auch mehrere aromatische bzw. hetero-aromatische Gruppen durch eine kurze nicht-aromatische Einheit (< 10% der von H verschiedenen Atome, vorzugsweise < 5% der von H verschiedenen Atome), wie beispielsweise sp³-hybridisierter C, O, N, etc., unterbrochen sein können.

[0052] Aromatische Gruppen können monocyclisch oder polycyclisch sein, d. h. sie können einen Ring (z. B. Phenyl) oder zwei oder mehr Ringe aufweisen, welche auch kondensiert (z. B. Naphthyl) oder kovalent verknüpft sein können (z. B. Biphenyl), oder eine Kombination von kondensierten und verknüpften Ringen beinhalten. Bevorzugt sind vollständig konjugierte aromatische Gruppen.

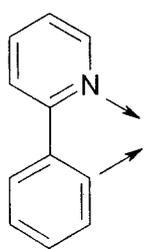
[0053] Bevorzugte aromatische Ringsysteme sind z. B. Phenyl, Biphenyl, Triphenyl, Naphthyl, Anthracen, Binaphthyl, Phenanthren, Dihydrophenanthren, Pyren, Dihdropyren, Chrysen, Perylen, Tetracen, Benzopyren, Fluoren, Inden, Indenofluoren und Spirobluoren.

[0054] Unter „5- bis 14-gliedrigem Heteroaryl“ versteht man eine aromatische Gruppe, in der ein oder mehrere Kohlenstoffatom(e) gegen ein N, O oder S ausgetauscht ist/sind. Beispiele hierfür schließen die folgenden ein: 5-gliedrige Ringe wie Pyrrol, Pyrazol, Imidazol, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Tetrazol, Furan, Thiophen, Selenophen, Oxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-Thiadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 6-gliedrige Ringe wie Pyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin, 1,2,4,5-Tetrazin, 1,2,3,4-Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin, oder kondensierte Gruppen wie Indol, Isoindol, Indolizin, Indazol, Benzimidazol, Benzotriazol, Purin, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, Benzothiazol, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Chinolin, Isochinolin, Pteridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Benzoisochinolin, Acridin, Phenothiazin, Phenoxazin, Benzopyridazin, Benzopyrimidin, Chinoxalin, Phenazin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzocarbolin, Phenanthridin, Phenanthrolin, Thieno[2,3b]thiophen, Thieno[3,2b]thiophen, Dithienothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Benzothiadiazothiophen oder Kombinationen dieser Gruppen. Die Heteroarylgruppen können auch mit Alkyl, Alkoxy, Thioalkyl, Fluor, Fluoralkyl oder weiteren Aryl- oder Heteroarylgruppen substituiert sein.

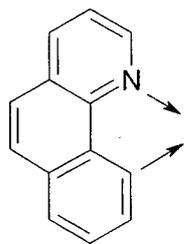
[0055] Weitere mögliche Substituenten an der Ligandeneinheit der Formel (VI) sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Silyl, Sulfo, Sulfonyl, Formyl, Amin, Imin, Nitril, Mercapto, Nitro, Halogen, Hydroxy oder Kombinationen dieser Gruppen. Bevorzugte Substituenten sind beispielsweise löslichkeitsfördernde Gruppen wie Alkyl oder Alkoxy, elektronenziehende Gruppen wie Fluor, Nitro oder Nitril, oder Substituenten zur Erhöhung der Glasübergangstemperatur (T_g) im Polymer. Besonders bevorzugte Substituenten sind z. B. F, Cl, Br, I, -CN, -NO₂, -NCO, -NCS, -OCN, -SCN, -C(=O)N(R)₂, -C(=O)R, -C(=O)R und -N(R)₂, worin R ein Wasserstoff, Alkyl oder Aryl ist, optional substituiertes Silyl, Aryl mit 4 bis 40, vorzugsweise 6 bis 20 C-Atomen, und geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkylcarbonyl, Alkoxy-carbonyl, Alkylcarbonyloxy oder Alkoxy-carbonyloxy mit 1 bis 22 C-Atomen, worin ein oder mehrere H-Atome gegebenenfalls durch F oder Cl ersetzt sein können.

[0056] Des Weiteren ist es bevorzugt, dass zwei benachbarte Kohlenstoffatome an dem Phenylring oder Pyridylring der Ligandeneinheit der Formel (VI) über eine Gruppe -CH=CH-CH=CH- verbrückt sind, wobei im Fall des Phenylrings eine Naphtyleinheit und im Fall des Pyridylrings eine Azanaphtyleinheit entsteht. Diese können wiederum über eine weitere Gruppe über zwei benachbarte Kohlenstoffatome verbrückende Gruppe -CH=CH-CH=CH- tragen. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind die Kohlenstoffatome an den Positionen 5 und 8 über eine Gruppe -CH=CH- verbrückt. Weitere Brücken zwischen Phényleinheiten der Ligandeneinheit können bivalente (CH₃)C-Einheiten sein, die vorzugsweise so verknüpft sind, dass ein weiterer 6-gliedriger Ring entsteht.

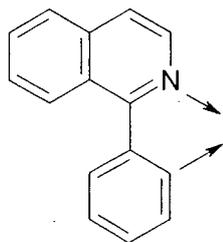
[0057] Bevorzugte Beispiele der Liganden gemäß Formel (VI) sind die folgenden Verbindungen (VI-1) bis (VI-10):



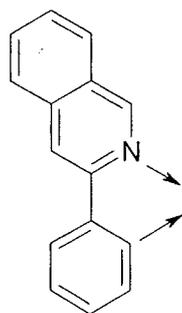
(VI-1)



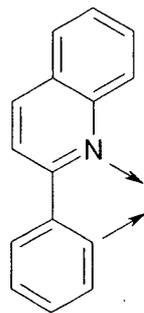
(VI-2)



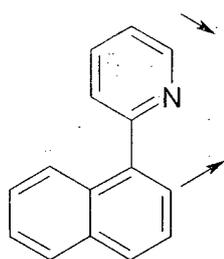
(VI-3)



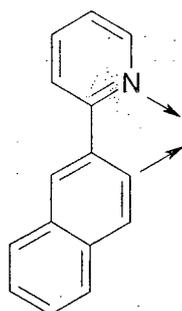
(VI-4)



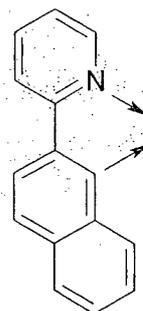
(VI-5)



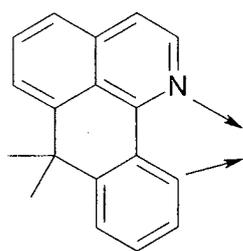
(VI-6)



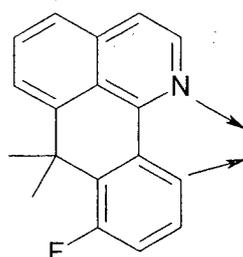
(VI-7)



(VI-8)



(VI-9)



(VI-10)

[0058] Besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind die Verbindungen (VI-1), (VI-3) und (VI-10).

[0059] Des Weiteren ist der Ligand L^2 vorzugsweise über ein C-Atom in der 2-, 3-, 4-, 5-, 8-, 9-, 10- oder 11-Position an das Grundgerüst des Polymers gebunden. Besonders bevorzugt ist der Ligand über die Position 9 oder 11 an das Grundgerüst des Polymers gebunden, insbesondere über die Position 9.

[0060] Neben der oben genannten Ligandeneinheit L^2 , die an das Grundgerüst des Polymers gebunden ist, kann die Koordinationsverbindung weitere Liganden L^3 umfassen, die nicht an das Grundgerüst des Polymers gebunden sind. Diese weiteren Liganden sind ebenso definiert wie der oben aufgeführte Ligand L^2 , mit dem Un-

terschied, dass keines der H-Atome durch eine Bindung zum Polymer ersetzt ist. In anderen Worten weist dieser Ligand statt der Bindung zum Polymer an der entsprechenden Stelle vorzugsweise einen Wasserstoffrest auf. Bevorzugte Beispiele des weiteren Liganden sind die gleichen wie oben genannt. Besonders bevorzugte Beispiele sind Liganden der oben genannten Formeln (VI-1) bis (VI-10). Besonders bevorzugt ist der weitere Ligand ein Ligand der Formeln (VI-1), (VI-3) und (VI-10).

[0061] Das Metall der Metall-Ligand-Koordinationsverbindung ist vorzugsweise ein Übergangsmetall, ein Hauptgruppenmetall, ein Lanthanoid oder ein Actinoid. Wenn das Metall ein Hauptgruppenmetall ist, dann ist es vorzugsweise ein Metall der dritten, vierten oder fünften Hauptgruppe, insbesondere Zinn. Ist das Metall ein Übergangsmetall, dann ist es vorzugsweise Ir, Ru, Os, Pt, Zn, Mo, W, Rh oder Pd, insbesondere Ir und Pt. Als Lanthanoid ist Eu bevorzugt.

[0062] Bevorzugt sind Metall-Ligand-Koordinationsverbindungen, in denen das Metall ein Übergangsmetall ist, insbesondere ein tetrakoordiniertes, ein pentakoordiniertes oder ein hexakoordiniertes Übergangsmetall, besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Chrom, Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Nickel, Palladium, Platin, Kupfer, Silber und Gold, insbesondere Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Iridium, Platin, Kupfer und Gold. Ganz besonders bevorzugt sind Iridium und Platin. Die Metalle können dabei in verschiedenen Oxidationsstufen vorliegen. Bevorzugt sind dabei die oben genannten Metalle in den Oxidationsstufen Cr(0), Cr(II), Cr(III), Cr(IV), Cr(VI), Mo(0), Mo(II), Mo(III), Mo(IV), Mo(VI), W(0), W(II), W(III), W(IV), W(VI), Re(I), Re(II), Re(III), Re(IV), Ru(II), Ru(III), Os(II), Os(III), Os(IV), Rh(I), Rh(III), Ir(I), Ir(III), Ir(IV), Ni(0), Ni(II), Ni(IV), Pd(II), Pt(II), Pt(IV), Cu(I), Cu(II), Cu(III), Ag(I), Ag(II), Au(I), Au(III) und Au(V); ganz besonders bevorzugt sind Mo(0), W(0), Re(I), Ru(II), Os(II), Rh(III), Ir(III), Pt(II) und Cu(I), insbesondere Ir(III) und Pt(II).

[0063] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Metall ein tetrakoordiniertes Metall mit ein, zwei, drei oder vier Liganden. Auf diese Weise können die Liganden mono-, bi-, tri- oder tetradentate Liganden sein. Ist das Metall mit einem Liganden koordiniert, so ist es ein tetradentater Ligand. Ist das Metall mit zwei Liganden koordiniert, so sind entweder beide Liganden bidentate Liganden, oder einer ist ein tridentater Ligand und einer ein monodentater Ligand. Ist das Metall mit drei Liganden koordiniert, so ist ein Ligand ein bidentater und zwei sind ein monodentater Ligand. Ist das Metall mit vier Liganden koordiniert, so sind alle Liganden monodentat.

[0064] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Metall ein hexakoordiniertes Metall mit ein, zwei, drei, vier, fünf bzw. sechs Liganden. Auf diese Weise können die Liganden mono-, bi-, tri-, tetra-, penta oder hexadentate Liganden sein. Ist das Metall mit einem Liganden koordiniert, so ist es ein hexadentater Ligand. Ist das Metall mit zwei Liganden koordiniert, so sind entweder beide tridentate Liganden oder einer ein bidentater und einer ein tetradentater Ligand oder einer ein monodentater und einer ein pentadentater Ligand. Ist das Metall mit drei Liganden koordiniert, so sind entweder alle drei Liganden bidentate Liganden oder einer ein tridentater Ligand, einer ein bidentater und einer ein monodentater Ligand oder einer ein tetradentater Ligand und zwei monodentate Liganden. Ist das Metall mit vier Liganden koordiniert, so ist ein Ligand ein tridentater und drei sind ein monodentater Ligand oder zwei sind bidentate und zwei monodentate Liganden. Ist das Metall mit fünf Liganden koordiniert, so ist einer ein bidentater Ligand und vier sind monodentate Liganden. Ist das Metall mit sechs Liganden koordiniert, so sind alle Liganden monodentat.

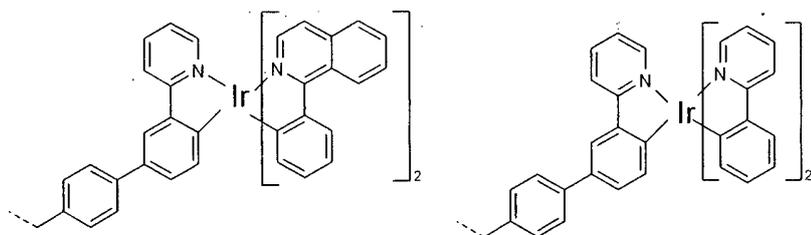
[0065] Das Metallzentrum der organischen Koordinationsverbindung ist vorzugsweise ein Metallatom in der Oxidationsstufe 0. Und die Metall-Ligand-Koordinationsverbindung ist vorzugsweise eine ladungsneutrale Verbindung.

[0066] In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist das Metallzentrum Pt oder Ir. Ist das Metallzentrum Pt, so weist es vorzugsweise die Koordinationszahl 4 auf. Im Fall von Ir als Metallzentrum ist die Koordinationszahl vorzugsweise 6.

[0067] Des Weiteren ist es bevorzugt, dass Pt von zwei Ligand-Einheiten der Formel (VI) und Ir von drei Ligand-Einheiten der Formel (VI) auf die oben angegebene Weise koordiniert ist.

[0068] Folglich ist r vorzugsweise 1, wenn die Koordinationszahl des Metalls 4 beträgt und die Liganden L² und L³ jeweils zweizählig (d. h. bidentat) sind und r ist vorzugsweise 2, wenn die Koordinationszahl des Metalls 6 beträgt und die Liganden L² und L³ jeweils zweizählig (d. h. bidentat) sind.

[0069] Beispiele für eine Struktureinheit der Formel (V) sind die Folgenden:



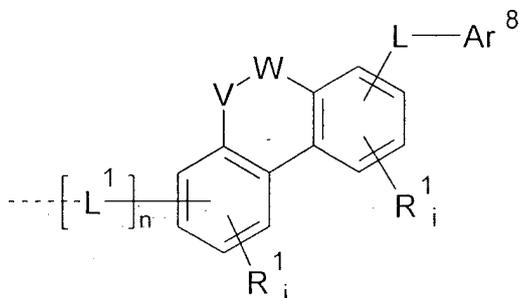
[0070] Struktureinheiten der Gruppe 5 sind solche, welche den Übergang vom Singulett- zum Triplettzustand verbessern und welche, unterstützend zu den Strukturelementen der Gruppe 4 eingesetzt, die Phosphoreszenzeigenschaften dieser Strukturelemente verbessern. Hierfür kommen insbesondere Carbazol- und überbrückte Carbazoldimereinheiten in Frage, wie sie z. B. in der WO 2004/070772 A2 und der WO 2004/113468 A1 beschrieben werden. Weiterhin kommen hierfür Ketone, Phosphinoxide, Sulfoxide, Sulfone, Silan-Derivate und ähnliche Verbindungen in Frage, wie sie z. B. in der WO 2005/040302 A1 beschrieben werden.

[0071] Struktureinheiten der Gruppe 6 sind neben den oben genannten solche, die mindestens noch eine weitere aromatische oder eine andere konjugierte Struktur aufweisen, welche nicht unter die o. g. Gruppen fallen, d. h. die die Ladungsträgermobilitäten nur wenig beeinflussen, die keine metallorganischen Komplexe sind oder die keinen Einfluss auf den Singulett-Triplett-Übergang haben. Derartige Strukturelemente können die Emissionsfarbe der resultierenden Polymere beeinflussen. Je nach Einheit können sie daher auch als Emittter eingesetzt werden. Bevorzugt sind dabei aromatische Strukturen mit 6 bis 40 C-Atomen oder auch Tolan-, Stilben- oder Bisstyrylarylderivate, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein können. Besonders bevorzugt ist dabei der Einbau von 1,4-Phenyl-, 1,4-Naphthyl-, 1,4- oder 9,10-Anthryl-, 1,6-, 2,7- oder 4,9-Pyrenyl-, 3,9- oder 3,10-Perylenyl-, 4,4'-Biphenyl-, 4,4''-Terphenyl-, 4,4'-Bi-1,1'-naphthyl-, 4,4'-Tolanyl-, 4,4'-Stilbenyl-, 4,4''-Bisstyrylarylen-, Benzothiadiazol- und entsprechenden Sauerstoffderivaten, Chinoxalin-, Phenothiazin-, Phenoxazin-, Dihydrophenazin-, Bis(thiophenyl)arylen-, Oligo(thiophenyl)-, Phenazin-, Rubren-, Pentacen- oder Perylenderivaten, die vorzugsweise substituiert sind, oder vorzugsweise konjugierte Push-Pull-Systeme (Systeme, die mit Donor- und Akzeptorsubstituenten substituiert sind) oder Systeme wie Squarine oder Chinacridone, die vorzugsweise substituiert sind.

[0072] Struktureinheiten der Gruppe 7 sind Einheiten, die aromatische Strukturen mit 6 bis 40 C-Atomen beinhalten, welche typischerweise als Polymergrundgerüst (Backbone) verwendet werden. Dies sind beispielsweise 4,5-Dihydropyrenderivate, 4,5,9,10-Tetrahydropyrenderivate, Fluorenderivate, 9,9'-Spirobifluorenderivate, Phenanthrenderivate, 9,10-Dihydrophenanthrenderivate, 5,7-Dihydrodibenzooxepinderivate und cis- und trans-Indenofluorenderivate.

[0073] Struktureinheiten der Gruppe 8 sind solche, die die Filmmorphologie und/oder die rheologischen Eigenschaften der Polymere beeinflussen, wie z. B. Siloxane, lange Alkylketten oder fluorierte Gruppen, aber auch besonders steife oder flexible Einheiten, wie z. B. flüssigkristallbildende Einheiten oder vernetzbare Gruppen.

[0074] Eine weitere Struktureinheit, die als Seitenkette in dem erfindungsgemäßen Polymer vorliegen kann, ist eine Einheit der folgenden Formel (VII)



Formel (VII)

wobei die gestrichelte Linie die Verbindung zum Grundgerüst des Polymers darstellt, die unspezifischen Bindungen, die in der Mitte der aromatischen Ringe enden, andeuten sollen, dass die Symbole R^1 , L und L^1 jeweils an jeder der freien Positionen der aromatischen Ringe sitzen können, die Symbole R^1 , L und L^1 und die Indices

i und n die gleichen Bedeutungen wie in Bezug auf Formel (I) bzw. (III) haben, und die übrigen verwendeten Symbole die folgenden Bedeutungen haben:

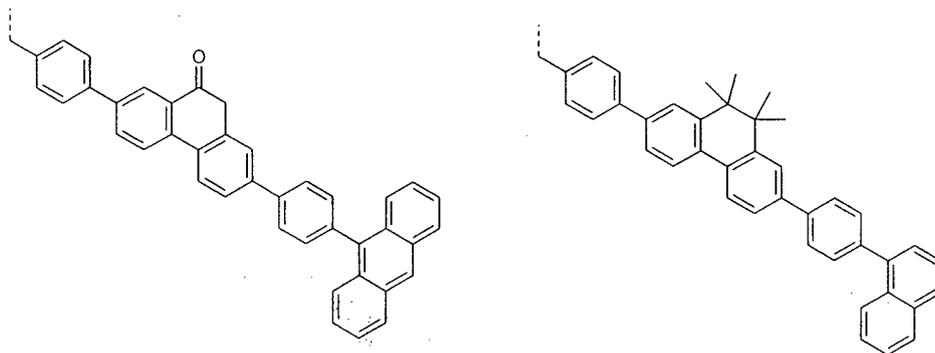
V und W sind unabhängig voneinander aus der Gruppe ausgewählt, die aus $C(Ar^3)_2$, $C(R^5)_2$, $Si(Ar^3)_2$, $Si(R^5)_2$, $Ge(Ar^3)_2$, $Ge(R^5)_2$, C=O, O, S, Se, N(Ar^4), N(R^5), P(Ar^4), P(R^5), P=O(Ar^3), P=O(R^5), B und $(R^5)_2CO$;

Ar^8 ist ein mono- oder polycyclisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, welches mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann;

wobei die Symbole R^5 , Ar^3 und Ar^4 die gleichen Bedeutungen haben, wie weiter oben definiert.

[0075] Je nach Bedeutung der Reste V und W in der Struktureinheit der Formel (VII), kann die Struktureinheit eine aus der Gruppe 1, 2, 5, 6 oder 8 sein.

[0076] Beispiele für eine Struktureinheit der Formel (VII) sind die Folgenden:



[0077] Bevorzugt sind erfindungsgemäße Polymere, die gleichzeitig neben Struktureinheiten der Formel (I) zusätzlich noch ein oder mehrere Einheiten ausgewählt aus den Gruppen 1 bis 8 enthalten. Es kann ebenfalls bevorzugt sein, wenn gleichzeitig mehr als eine weitere Struktureinheit aus einer Gruppe vorliegt.

[0078] Bevorzugt sind dabei erfindungsgemäße Polymere, die neben mindestens einer Struktureinheit der Formel (I) noch Einheiten aus der Gruppe 7 enthalten, besonders bevorzugt mindestens 50 mol% dieser Einheiten, bezogen auf die Gesamtzahl der Struktureinheiten im Polymer.

[0079] Ebenfalls bevorzugt ist es, wenn die erfindungsgemäßen Polymere Einheiten enthalten, die den Ladungstransport oder die Ladungsinjektion verbessern, also Einheiten aus der Gruppe 1 und/oder 2; besonders bevorzugt ist ein Anteil von 0,5 bis 30 mol% dieser Einheiten; ganz besonders bevorzugt ist ein Anteil von 1 bis 10 mol% dieser Einheiten, bezogen auf die gesamte Wiederholeinheit, an der die funktionelle Seitenkette hängt. Zu einer Wiederholeinheit gehören alle Atome, welche durch Polymerisation eines Monomers in das Polymer eingebaut werden.

[0080] Besonders bevorzugt ist es weiterhin, wenn die erfindungsgemäßen Polymere Struktureinheiten aus der Gruppe 7 und Einheiten aus der Gruppe 1 und/oder 2 enthalten, insbesondere mindestens 50 mol% Einheiten aus der Gruppe 7 und 0,5 bis 30 mol% Einheiten aus der Gruppe 1 und/oder 2.

[0081] Die erfindungsgemäßen Polymere sind entweder Homopolymere oder Copolymere. Die erfindungsgemäßen Polymere können linear oder verzweigt sein. Erfindungsgemäße Copolymere können dabei neben einer oder mehreren Struktureinheiten der Formel (I) potentiell eine oder mehrere Strukturen aus den oben aufgeführten Gruppen 1 bis 8 besitzen.

[0082] Die erfindungsgemäßen Copolymere können statistische, alternierende oder blockartige Strukturen aufweisen oder auch mehrere dieser Strukturen abwechselnd besitzen. Besonders bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen Copolymere statistische oder blockartige Strukturen auf. Besonders bevorzugt sind die Copolymere statistische oder blockartige Copolymere. Wie Copolymere mit blockartigen Strukturen erhalten werden können und welche weiteren Strukturelemente dafür besonders bevorzugt sind, ist beispielsweise ausführlich in der WO 2005/014688 A2 beschrieben. Diese ist via Zitat Bestandteil der vorliegenden Anmeldung. Ebenso sei an dieser Stelle nochmals hervorgehoben, dass das Polymer auch dendritische Strukturen haben kann.

[0083] Es kann außerdem bevorzugt sein, die erfindungsgemäßen Polymere nicht als Reinsubstanz, sondern als Mischung (Blend) zusammen mit weiteren beliebigen polymeren, oligomeren, dendritischen oder niedermolekularen Substanzen zu verwenden. Diese können z. B. die elektronischen Eigenschaften verbessern oder

selber emittieren. Als „Mischung“ oder „Blend“ wird vor- und nachstehend eine Mischung enthaltend mindestens eine erfindungsgemäße polymere Komponente bezeichnet.

[0084] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit eine Polymermischung (Blend), die ein oder mehrere erfindungsgemäße Polymere, sowie eine oder mehrere weitere polymere, oligomere, dendritische oder niedermolekulare Substanzen enthält.

[0085] Eine bevorzugte niedermolekulare Substanz in der erfindungsgemäßen Mischung ist eine emittierende Verbindung. Die emittierende Verbindung ist vorzugsweise eine Verbindung der folgenden Formel (VIII)



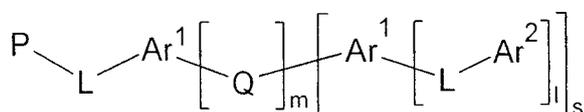
wobei M und L^3 die gleichen Bedeutungen, wie oben in Bezug auf Formel (V), haben, und k je nach der Zähigkeit des Liganden L^3 und der Koordinationszahl des Metalls M gleich 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8 ist.

[0086] Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Lösungen und Formulierungen aus einem oder mehreren erfindungsgemäßen Polymeren oder Mischungen in einem oder mehreren Lösungsmittel(n). Wie solche Lösungen hergestellt werden können, ist dem Fachmann bekannt und beispielsweise in der WO 02/072714 A1, der WO 03/019694 A2 und der darin zitierten Literatur beschrieben.

[0087] Diese Lösungen können verwendet werden, um dünne Polymerschichten herzustellen, zum Beispiel durch Flächenbeschichtungsverfahren (z. B. Spin-coating) oder durch Druckverfahren (z. B. InkJet Printing). Geeignete und bevorzugte Lösungsmittel sind beispielsweise Toluol, Anisol, Xylol, Methylbenzoat, Dimethylanisol, Mesitylen, Tetralin, Veratrol und Tetrahydrofuran sowie Gemische derselben.

[0088] Die vorliegende Erfindung betrifft zudem Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymere, die dadurch gekennzeichnet sind, dass die Polymere durch kationische oder anionische, ringöffnende, radikalische oder katalytische Polymerisation hergestellt werden. Dabei können Monomere der folgenden Formeln (Ia) bis (VIa) entweder zu einem Homopolymer oder zu einem Copolymer miteinander verknüpft werden.

[0089] Die vorliegende Erfindung betrifft somit auch eine Verbindung der folgenden Formel (Ia)

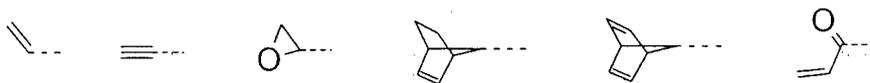


Formel (Ia)

worin die verwendeten Symbole und Indices dieselben Bedeutungen wie in Bezug auf Formel (I) haben, und das Symbol P eine polymerisierbare Gruppe ist.

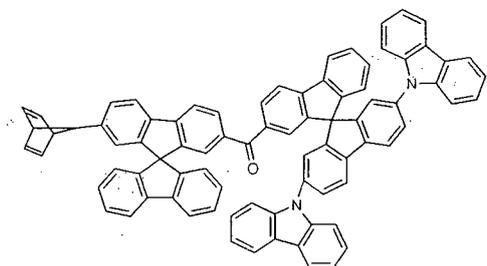
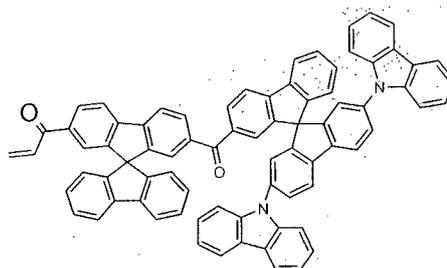
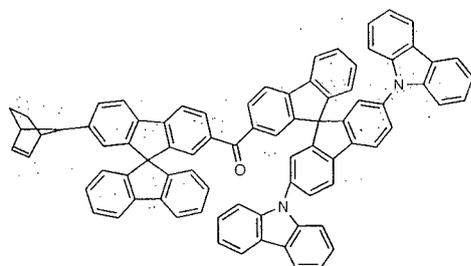
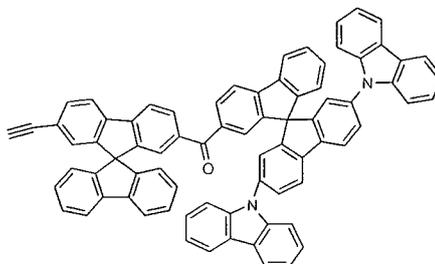
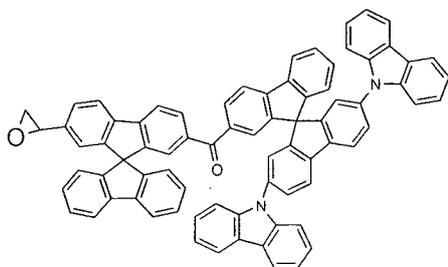
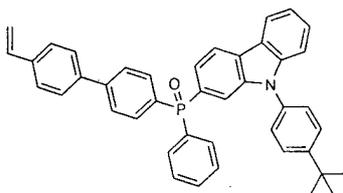
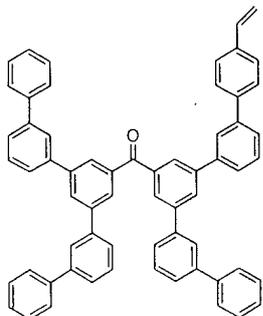
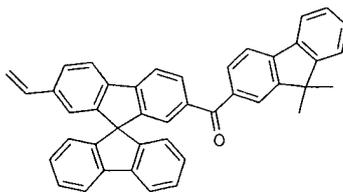
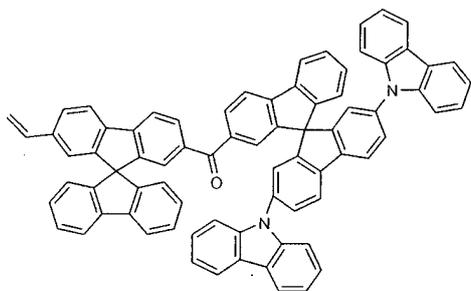
[0090] Die polymerisierbare Gruppe ist vorzugsweise eine Gruppe, die durch ionische, ringöffnende, radikalische und/oder katalytische Polymerisation mit weiteren polymerisierbaren Gruppen zu einem Polymer umgesetzt ist.

[0091] Die polymerisierbare Gruppe umfasst vorzugsweise eine kovalente Doppelbindung oder einen Oxiran-Ring. Folgende polymerisierbare Gruppen können hierbei eingesetzt werden:

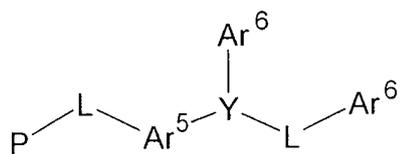


wobei die gestrichelte Linie die Verbindung zum Symbol L darstellt.

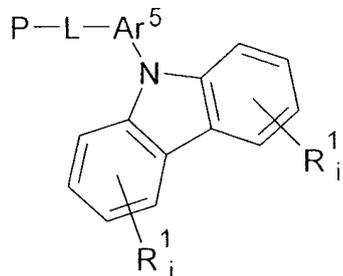
[0092] Erfindungsgemäß bevorzugte Verbindungen der Formel (Ia) sind die Folgenden:



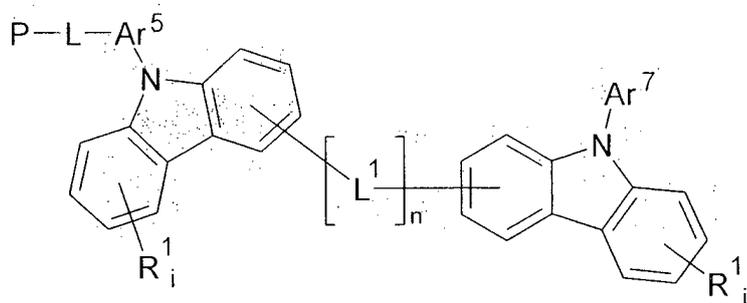
[0093] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Zusammensetzung, die eine Verbindung der Formel (Ia) enthält. Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann neben der Verbindung der Formel (Ia) noch eine oder mehrere weitere polymersierbare Verbindung(en) enthalten. Die eine oder die mehreren weitere(n) polymersierbaren Verbindung(en) sind dabei vorzugsweise aus der Gruppe ausgewählt, die aus den folgenden Verbindungen besteht:



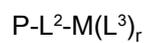
Formel (IIa)



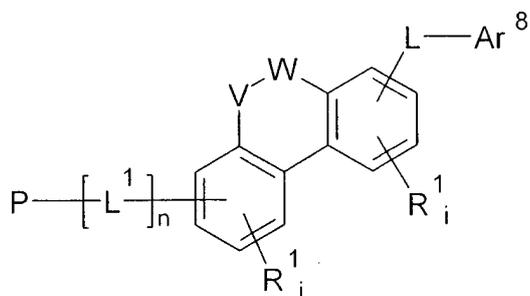
Formel (IIIa)



Formel (IVa)



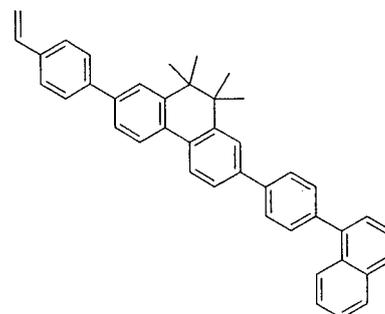
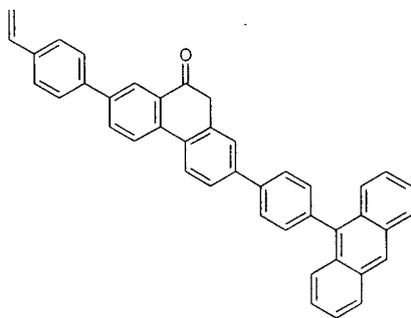
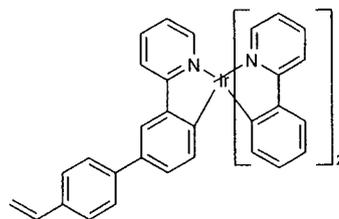
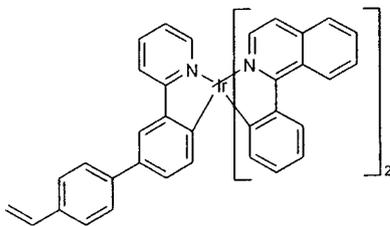
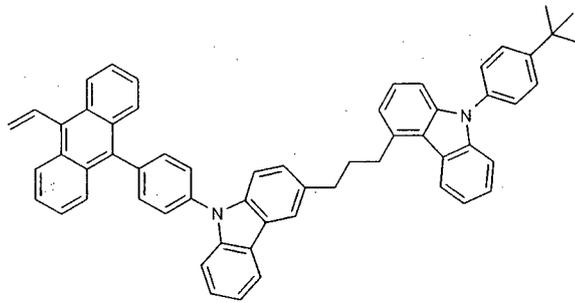
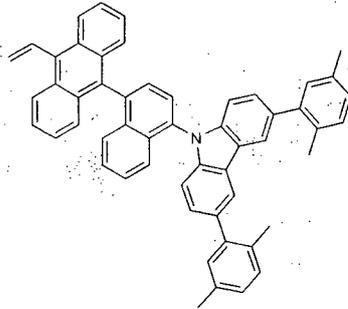
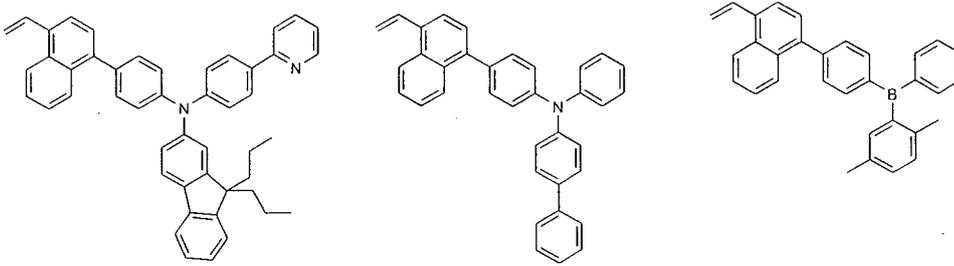
Formel (Va),



Formel (VIIa)

worin die verwendeten Symbole und Indices die gleichen Bedeutungen haben, wie oben definiert.

[0094] Bevorzugte Verbindungen der Formeln (IIa) bis (VIa) sind die Folgenden:



[0095] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann vorzugsweise auch ein Lösungsmittel oder ein Lösungsmittelgemisch umfassen.

[0096] Die Zusammensetzung kann ferner weitere Hilfsmittel, wie Stabilisatoren, Stoffe, welche die Filmbildung unterstützen, Sensibilisatoren und dergleichen umfassen.

[0097] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann zur Herstellung eines Polymers verwendet werden. Vorzugsweise erfolgt die Herstellung des Polymers durch kationische, anionische, radikalische, ringöffnende oder koordinative Polymerisation.

[0098] Das Polymer kann wiederum in einem Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch gelöst werden, wodurch eine Formulierung erhalten wird, die zur Herstellung von elektronischen Vorrichtungen geeignet ist.

[0099] Entsprechend ist ein weiterer Gegenstand der Erfindung eine Formulierung, umfassend ein erfindungsgemäßes Polymer, wie oben definiert, in einem oder mehreren Lösungsmitteln. Wie solche Formulierungen hergestellt werden können, ist dem Fachmann bekannt und z. B. in der WO 02/072714, der WO 03/019694 und der darin zitierten Literatur beschrieben.

[0100] Die Formulierung kann ferner weitere Komponenten wie beispielsweise weitere funktionelle Komponenten (Ladungstransport- bzw. Ladungsinjektionseinheiten, Emittereinheiten oder dergleichen) enthalten sowie Komponenten, welche die Filmbildung verbessern, die zur Verbesserung der Ladungsträgerinjektion oder -leitung oder zum Blockieren einzelner Ladungsträger dienen.

[0101] Das erfindungsgemäße Polymer zeigt nach dem Auftragen aus Lösung auf ein Substrat hervorragende Filmbildungseigenschaften.

[0102] Das Polymer wird dabei vorzugsweise als Schicht aufgebracht, wobei das Polymer in der elektronischen Vorrichtung entsprechend als Schicht vorliegt. Die Schicht kann dabei eine Lochtransportschicht, Lochinjektionsschicht, Lochblockierschicht, Emitterschicht, Elektronenblockierschicht, Elektronentransportschicht, Elektroneninjektionsschicht und/oder eine Zwischenschicht sein. Vorzugsweise ist die Schicht eine Emitterschicht. Die entsprechenden funktionellen Einheiten in der Schicht können dabei entweder an das Polymer gebunden sein, bzw. es können die funktionellen Einheiten in der Formulierung als Mischung mit dem Polymer vorliegen, sodass diese nach dem Auftragen der Formulierung und Entfernung des Lösungsmittels verteilt in der Schicht vorliegen, jedoch nicht an das Polymer kovalent gebunden sind. Besonders bevorzugt ist die Schicht eine Emitterschicht, die das erfindungsgemäße Polymer entweder als Matrixmaterial oder als emittierendes Material enthält. Im ersten Fall enthält die Schicht neben dem Matrixmaterial noch mindestens ein emittierendes Material.

[0103] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine elektronische Vorrichtung umfassend ein Polymer, wie oben definiert. Wie oben bereits ausgeführt ist es bevorzugt, dass das Polymer in der elektronischen Vorrichtung in einer Schicht vorliegt. Entsprechend kann die Schicht eine Lochtransportschicht, Lochinjektionsschicht, Lochblockierschicht, Emitterschicht, Elektronenblockierschicht, Elektronentransportschicht, Elektroneninjektionsschicht und/oder eine Zwischenschicht, vorzugsweise eine Emitterschicht, sein.

[0104] Die Vorrichtung kann ferner Schichten enthalten, welche aus kleinen Molekülen aufgebaut sind (SMO-LED). Diese können durch Verdampfen von kleinen Molekülen im Hochvakuum erzeugt werden.

[0105] Es kann außerdem bevorzugt sein, das Polymer nicht als Reinsubstanz, sondern als Mischung (Blend) zusammen mit weiteren beliebigen polymeren, oligomeren, dendritischen oder niedermolekularen Substanzen zu verwenden. Diese können beispielsweise die elektronischen Eigenschaften verbessern oder selber emittieren. Der Blend kann ferner weitere Komponenten wie beispielsweise weitere funktionelle Komponenten (Ladungstransport bzw. Ladungsinjektionseinheiten, Emittereinheiten oder dergleichen) enthalten sowie Komponenten, welche die Filmbildung verbessern, oder Komponenten, die zur Verbesserung der Ladungsträgerinjektion oder -leitung oder zum Blockieren einzelner Ladungsträger dienen. Solche Blends sind daher auch Bestandteil der vorliegenden Erfindung.

[0106] Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung enthält Kathode, Anode und mindestens eine emittierende Schicht. Außer diesen Schichten kann sie noch weitere Schichten enthalten, beispielsweise jeweils eine oder mehrere Lochinjektionsschichten, Lochtransportschichten, Lochblockierschichten, Elektronentransportschichten, Elektroneninjektionsschichten, Excitonenblockierschichten und/oder Ladungserzeugungsschichten (Charge-Generation Layers, IDMC 2003, Taiwan; Session 21 OLED (5), T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi, J. Kido, Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer). Ebenso können zwischen zwei emittierenden Schichten Interlayer eingebracht sein, welche beispielsweise eine Excitonen-blockierende Funktion aufweisen. Es sei aber darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss. Diese Schichten können die erfindungsgemäßen Polymere, wie

oben definiert, enthalten. Möglich ist auch, dass mehrere OLEDs übereinander angeordnet werden, wodurch eine weitere Effizienzsteigerung hinsichtlich der Lichtausbeute erreicht werden kann.

[0107] Die Elektroden (Kathode, Anode) werden im Sinne der vorliegenden Erfindung so gewählt, dass ihr Potential möglichst gut mit dem Potential der angrenzenden organischen Schicht übereinstimmt, um eine möglichst effiziente Elektronen- bzw. Lochinjektion zu gewährleisten.

[0108] Als Kathode sind Metalle mit geringer Austrittsarbeit, Metalllegierungen oder mehrlagige Strukturen aus verschiedenen Metallen bevorzugt, wie beispielsweise Erdalkalimetalle, Alkalimetalle, Hauptgruppenmetalle oder Lanthanoide (z. B. Ca, Ba, Mg, Al, In, Mg, Yb, Sm, etc.). Bei mehrlagigen Strukturen können auch zusätzlich zu den genannten Metallen weitere Metalle verwendet werden, die eine relativ hohe Austrittsarbeit aufweisen, wie z. B. Ag, wobei dann in der Regel Kombinationen der Metalle, wie beispielsweise Ca/Ag oder Ba/Ag verwendet werden. Es kann auch bevorzugt sein, zwischen einer metallischen Kathode und dem organischen Halbleiter eine dünne Zwischenschicht eines Materials mit einer hohen Dielektrizitätskonstante einzubringen. Hierfür kommen beispielsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallfluoride, aber auch die entsprechenden Oxide in Frage (z. B. LiF, Li₂O, BaF₂, MgO, NaF, etc.). Die Schichtdicke dieser Schicht beträgt bevorzugt zwischen 1 und 10 nm.

[0109] Als Anode sind Materialien mit hoher Austrittsarbeit bevorzugt. Bevorzugt weist die Anode ein Potential größer 4.5 eV vs. Vakuum auf. Hierfür sind einerseits Metalle mit hohem Redoxpotential geeignet, wie beispielsweise Ag, Pt oder Au. Es können andererseits auch Metall/Metalloxid-Elektroden (z. B. Al/Ni/NiO_x, Al/PtO_x) bevorzugt sein. Für einige Anwendungen muss mindestens eine der Elektroden transparent sein, um entweder die Bestrahlung des organischen Materials (O-SC) oder die Auskopplung von Licht (OLED/PLED, O-LASER) zu ermöglichen. Ein bevorzugter Aufbau verwendet eine transparente Anode. Bevorzugte Anodenmaterialien sind hier leitfähige gemischte Metalloxide. Besonders bevorzugt sind Indium-Zinn-Oxid (ITO) oder Indium-Zink Oxid (IZO). Bevorzugt sind weiterhin leitfähige, dotierte organische Materialien, insbesondere leitfähige dotierte Polymere.

[0110] Die Vorrichtung wird in an sich bekannter Weise je nach Anwendung entsprechend strukturiert, kontaktiert und schließlich hermetisch versiegelt, da sich die Lebensdauer derartiger Vorrichtungen bei Anwesenheit von Wasser und/oder Luft drastisch verkürzt.

[0111] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die erfindungsgemäßen Polymere als emittierende Verbindungen in einer emittierenden Schicht eingesetzt. Dabei kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung eine emittierende Schicht enthalten, oder sie kann mehrere emittierende Schichten enthalten, wobei mindestens eine emittierende Schicht mindestens ein erfindungsgemäßes Polymer, wie oben definiert, enthält. Wenn mehrere Emissionsschichten vorhanden sind, weisen diese bevorzugt insgesamt mehrere Emissionsmaxima zwischen 380 nm und 750 nm auf, so dass insgesamt weiße Emission resultiert, d. h. in den emittierenden Schichten werden verschiedene emittierende Verbindungen verwendet, die fluoreszieren oder phosphoreszieren können. Insbesondere bevorzugt sind Dreischichtsysteme, wobei die drei Schichten blaue, grüne und orange oder rote Emission zeigen (für den prinzipiellen Aufbau siehe z. B. WO 05/011013).

[0112] Wenn die erfindungsgemäßen Polymere als emittierende Verbindungen in einer emittierenden Schicht eingesetzt werden, werden sie bevorzugt in Kombination mit einem oder mehreren Matrixmaterialien eingesetzt. Die Mischung aus den erfindungsgemäßen Polymere und dem Matrixmaterial enthält zwischen 1 und 99 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 2 und 90 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 3 und 40 Gew.-%, insbesondere zwischen 5 und 15 Gew.-% der erfindungsgemäßen Polymere bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitterpolymer und Matrixmaterial. Entsprechend enthält die Mischung zwischen 99 und 1 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 98 und 10 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 97 und 60 Gew.-%, insbesondere zwischen 95 und 85 Gew.-% des Matrixmaterials bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitterpolymer und Matrixmaterial.

[0113] Bevorzugte Matrixmaterialien sind CBP (N,N-Biscarbazolylbiphenyl), Carbazolderivate (z. B. gemäß WO 05/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381), Azacarbazole (z. B. gemäß EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160), Ketone (z. B. gemäß WO 04/093207), Phosphinoxide, Sulfoxide und Sulfone (z. B. gemäß WO 05/003253), Oligophenylene, aromatische Amine (z. B. gemäß US 2005/0069729), bipolare Matrixmaterialien (z. B. gemäß WO 07/137725) oder Silane (z. B. gemäß WO 05/111172).

[0114] Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, wobei eine oder mehrere Schichten mit einem Sublimationsverfahren mit kleinen Molekülen beschichtet werden. Dabei werden die Ma-

terialien in Vakuum-Sublimationsanlagen bei einem Druck kleiner 10^{-5} mbar, bevorzugt kleiner 10^{-6} mbar, besonders bevorzugt kleiner 10^{-7} mbar aufgedampft.

[0115] Bevorzugt ist ebenfalls eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit dem OVPD (Organic Vapour Phase Deposition) Verfahren oder mit Hilfe einer Trägertgasublimation beschichtet werden. Dabei werden die Materialien bei einem Druck zwischen 10^{-5} mbar und 1 bar aufgebracht.

[0116] Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten aus Lösung, wie z. B. durch Spincoating, oder mit einem beliebigen Druckverfahren, wie z. B. Siebdruck, Flexodruck oder Offsetdruck, besonders bevorzugt aber LITI (Light Induced Thermal Imaging, Thermotransferdruck) oder Ink-Jet Druck (Tintenstrahldruck), hergestellt werden. Hierfür sind lösliche Verbindungen nötig, welche gegebenenfalls durch geeignete Substitution erhalten werden.

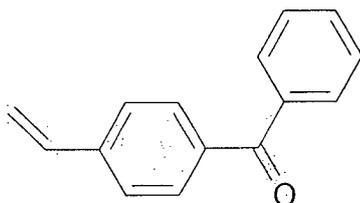
[0117] Die Erfindung wird im Folgenden anhand von Ausführungsbeispielen, welche jedoch nicht als beschränkend auf den Umfang der Erfindung zu verstehen sind, näher erläutert werden.

Ausführungsbeispiele

A) Herstellung der Monomeren

Beispiel 1:

Phenyl-4-vinylphenylketon (M1)



[0118] 8,88 g Magnesium wird in einem ausgeheizten Kolben in 150 ml trockenem THF suspendiert und mit einer kleinen Menge Chlorstyrol und 2,6 ml Dichlorethan versetzt und erwärmt. Sobald die Reaktion angesprungen ist wird das restliche Chlorstyrol (46,4 g) so zugetropft, dass es leicht siedet. Anschließend wird 30 Minuten unter Rückfluß erhitzen, bis das Magnesium vollständig gelöst ist. Unter Rückfluss werden dann innerhalb von 15 Minuten 34,2 g Benzonitril in 60 ml trockenem THF zugetropft und für weitere 15 Minuten zum Sieden erhitzt.

[0119] 200 ml Eiswasser mit 30 ml konz. H_2SO_4 werden vorgelegt und der Ansatz unter Rühren zugeben und weitere 10 Minuten gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch mit Essigester in einen Scheidetrichter überführt und mit Heptan bis zur Phasentrennung erweitert. Die Phasen werden getrennt, die wässrige Phase einmal mit Essigester/Hexan 1/1 extrahiert, die organischen Phasen vereinigt und mit einer gesättigten $NaHCO_3$ Lösung und Wasser gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen.

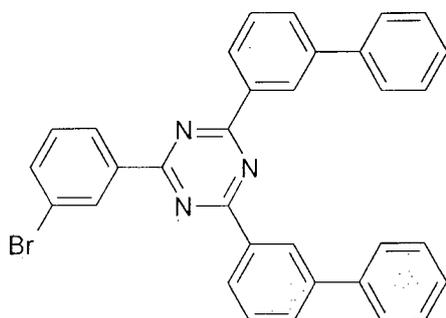
[0120] Der Rückstand wird aus Hexan umkristallisiert. (Schmelzpunkt: $49^\circ C$)

[0121] Man erhält 62,5 g eines weißen Feststoffs

Beispiel 2:

1. Schritt:

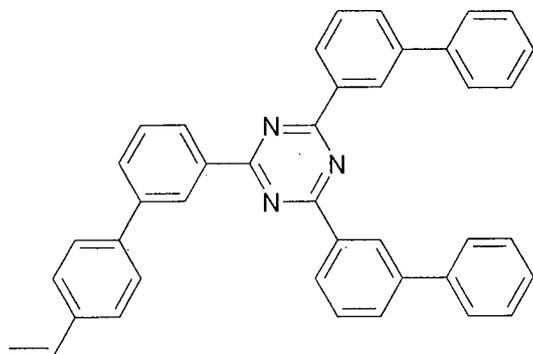
2,4-Bis-biphenyl-3-yl-6-(3-bromphenyl)-[1,3,5]triazin



[0122] Zu einer Suspension von 60 ml 3-Brombenzoylchlorid [1711-09-7], 10 ml Thionylchlorid und 60,6 g Aluminiumchlorid in 800 ml Dichlorbenzol werden bei 100°C langsam 171 g Biphenyl-3-carbonitril [24973-50-0] zugefügt. Die Temperatur steigt leicht an und die Reaktionslösung färbt sich orange. Die Reaktion wird solange bei 115°C gerührt bis die Trübung verschwunden ist. Die Reaktion wird auf 100°C abgekühlt und mit Aluminiumchlorid versetzt und für 20 Stunden bei 100°C gerührt. Die Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und auf 3 l Methanol gegossen für eine weitere Stunde gerührt und der entstandene Niederschlag abgesaugt. Der erhaltene Niederschlag wird in heißem Ethanol gewaschen, abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Man erhält 92 g eines weißen Feststoffes.

2. Schritt:

2,4-Bis-biphenyl-3-yl-6-(4'-vinyl-biphenyl-3-yl)-[1,3,5]triazin (M2)



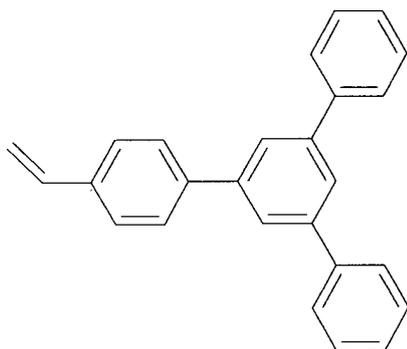
[0123] 50 g 2,4-Bis-biphenyl-3-yl-6-(3-bromo-phenyl)-[1,3,5]triazin und 13,8 g Styrolboronsäure [2156-04-9] werden in 300 ml Toluol gelöst und mit 100 ml einer 2 M Natriumcarbonatlösung versetzt. Die Reaktionsmischung wird sorgfältig entgast und mit 200 mg Tetrakis(triphenyl)phosphinpalladium versetzt und für 20 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Die Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Phasen werden getrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit Toluol extrahiert, anschließend werden die vereinigten organischen Phasen zweimal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen.

[0124] Der Rückstand wird aus Isopropanol umkristallisiert.

[0125] Man erhält 18,8 g (36%) eines weißen Feststoffes mit einer Reinheit von 99,7%.

Beispiel 3 (Herstellung eines Comonomers):

5'-p-Vinylphenyl-1,1',3',5"-terphenyl (M3)



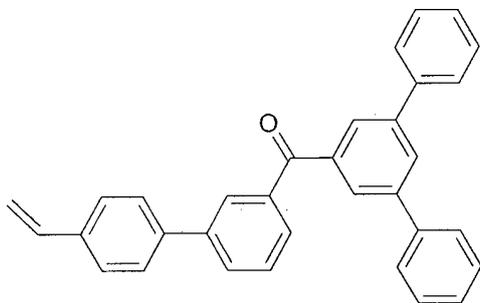
[0126] 35 g 5'-Bromterphenyl [103069-20-8] und 16,7 g Styrolboronsäure [2156-04-9] werden in 300 ml Toluol gelöst und mit 100 ml einer 2 M Natriumcarbonatlösung versetzt. Die Reaktionsmischung wird sorgfältig entgast und mit 200 mg Tetrakistriphenylphosphinpalladium versetzt und für 20 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Die Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Phasen werden getrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit Toluol extrahiert, anschließend werden die vereinigten organischen Phasen zweimal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen.

[0127] Der Rückstand wird aus Isopropanol umkristallisiert.

[0128] Man erhält 14 g (37%) eines weißen Feststoffes mit einer Reinheit von 99,5%.

Beispiel 4:

[1,1';3',1'']Terphenyl-5'-yl-(4'-vinyl-biphenyl-3-yl)-keton (M4)



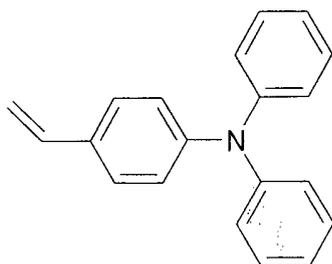
[0129] 25 g (3-Bromphenyl)-[1,1';3',1'']terphenyl-5'-yl-methanon und 8 g Styrolboronsäure [2156-04-9] werden in 300 ml Toluol gelöst und mit 100 ml einer 2 M Natriumcarbonatlösung versetzt. Die Reaktionsmischung wird sorgfältig entgast und mit 200 mg Tetrakistriphenylphosphinpalladium versetzt und für 20 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Die Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Phasen werden getrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit Toluol extrahiert, anschließend werden die vereinigten organischen Phasen zweimal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen.

[0130] Der Rückstand wird aus Heptan/Acetonitril 1:1 umkristallisiert.

[0131] Man erhält 12 g (45%) eines weißen Feststoffes mit einer Reinheit von 99,9%.

Beispiel 5 (Herstellung eines Comonomers):

Diphenyl-(4-vinyl-phenyl)-amin (M5)



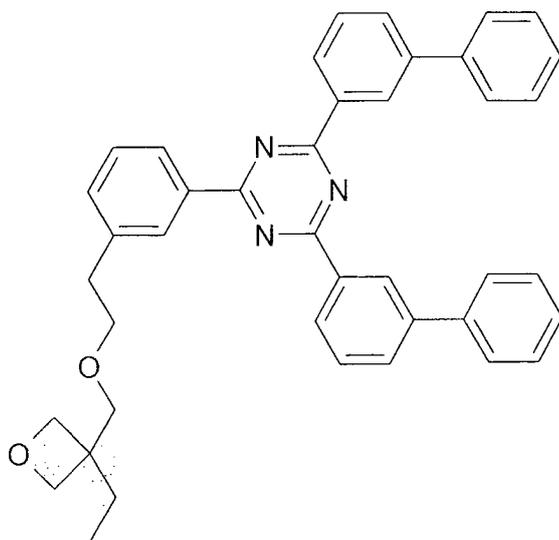
[0132] 19 g Methylphosphoniumbromid wird in getrocknetem THF unter Schutzgas suspendiert und portionsweise bei 0°C mit 6 g Kalium-tert-butylat versetzt. Es findet ein sofortiger Farbumschlag nach Orange statt. Die Reaktionslösung wird bei 0°C mit 14 g N,N-Diphenyl-p-aminobenzaldehyd versetzt. Die Mischung wird auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 20 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und die Lösung mit Wasser extrahiert über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen.

[0133] Das erhaltene gelbe Öl wird über Kieselgel chromatographiert.

[0134] Man erhält 12 g (86%) eines weißen Feststoffes mit einer Reinheit von 99,5%.

Beispiel 6:

2,4-Bis-biphenyl-3-yl-6-{3-[2-(3-ethyl-oxetan-3-ylmethoxy)-ethyl]-phenyl}-[1,3,5]triazin (M6)



[0135] 13,1 g 3-Ethyl-3-vinylloxymethyl-oxetan und 11,3 g 9-BBN-Dimer (9-Borabicyclo(3.3.1)nonan-Dimer) werden unter Schutzgas in 200 ml Toluol bei Raumtemperatur gelöst und für 20°C gerührt. Während der Reaktion löst sich die Suspension von 9BBN langsam auf. Anschließend werden der Reaktionslösung 50 g 2,4-Bis-biphenyl-3-yl-6-(3-bromphenyl)-[1,3,5]triazin und 50 ml einer 1 M NaOH Lösung zugesetzt. Die Reaktionsmischung wird sorgfältig entgast und mit 200 mg Tetrakis(triphenyl)phosphin palladium versetzt und für 20 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Die Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Phasen werden getrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit Toluol extrahiert, anschließend werden die vereinigten organischen Phasen zweimal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen.

[0136] Der Rückstand wird aus Ethanol/Toluol 3:1 umkristallisiert.

[0137] Man erhält 54 g (97%) eines weißen Feststoffes mit einer von Reinheit 99,8%.

B) Herstellung und Charakterisierung der Polymere

[0138] Die Monomere werden in der in Tabelle 1 angegebenen Zusammensetzung in 20 ml Toluol in einer Konzentration von 1 mol/l unter Schutzgas bei 80°C gelöst. Anschließend werden 64 mg AIBN zugegeben und weitere 2 Stunden bei 80°C gerührt. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und das Polymer durch Fällung in 100 ml Methanol erhalten (langsam mit Pasteurpipette). Der weiße Niederschlag wird abgesaugt und anschließend wiederum in Toluol gelöst und erneut in Methanol gefällt und abgesaugt. Das Polymer wird im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Tabelle 1:

Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Polymere P1 bis P11

Polymer	M1 [%]	M2 [%]	M3 [%]	M4 [%]	M5 [%]	M6 [%]
P1	100					
P2	80				20	
P3				100		
P4			50	50		
P5			44	44	12	
P6		50	50			
P7		80			20	
P8		50	40		10	
P9		60	25		15	
P10		100				
P11						100

[0139] Die Molekulargewichte M_n und M_w sowie die Polydispersitäten D der erhaltenen Polymere werden neben den erzielten Ausbeuten in der folgenden Tabelle 2 wiedergegeben. Die Molekulargewichte wurden dabei mittels Gelpermeationschromatographie ermittelt.

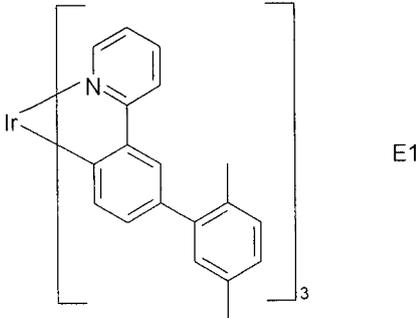
Tabelle 2:

Molekulargewichte, Polydispersitäten und Ausbeute der erfindungsgemäßen Polymere P1 bis P11

Polymer	M_n [g mol ⁻¹]	M_w [g mol ⁻¹]	D	Ausbeute
P1	47.000	15.400	3.05	48%
P2	133.000	49.300	2.70	61%
P3	125.000	82.700	1.51	58%
P4	123.000	71.200	1.73	58%
P5	66.200	28.600	2.31	53%
P6	76.800	39.300	2.95	55%
P7	153.000	88.300	1.73	63%
P8	105.200	62.700	1.68	55%
P9	121.500	68.800	1.77	64%
P10	165.200	87.700	1.88	47%
P11	203.400	123.600	1.64	43%

C) Herstellung von PLEDs

[0140] Die Herstellung einer polymeren organischen Leuchtdiode (PLED) ist in der Literatur bereits vielfach beschrieben (z. B. in der WO 2004/037887 A2). Um die vorliegende Erfindung beispielhaft zu erläutern, werden PLEDs mit den Polymeren P1 bis P11 aus Tabelle 2 (mit unterschiedlichen Anteilen der Monomere) durch Spincoating hergestellt. Um grün emittierende Triplett-Emission zu erhalten, wird den Lösungen der Triplett-Emitter E1 in einer Konzentration von 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse von Emitter und Matrix, zugesetzt.



[0141] Eine typische Device hat den in [Fig. 1](#) dargestellten Aufbau.

[0142] Dazu werden Substrate der Firma Technoprint (Sodalimeglas) verwendet, auf welche die ITO-Struktur (Indium-Zinn-Oxid, eine transparente, leitfähige Anode) aufgebracht wird.

[0143] Die Substrate werden im Reinraum mit DI Wasser und einem Detergens (Deconex 15 PF) gereinigt und dann durch eine UV/Ozon-Plasmabehandlung aktiviert. Danach wird ebenfalls im Reinraum als Pufferschicht eine 80 nm Schicht PEDOT (PEDOT ist ein Polythiophen-Derivat (Baytron P VAI 4083 sp.) von H. C. Starck, Goslar, das als wässrige Dispersion geliefert wird) durch Spin-Coating aufgebracht. Die benötigte Spinrate hängt vom Verdünnungsgrad und der spezifischen Spincoater-Geometrie ab (typisch für 80 nm: 4500 rpm). Um Restwasser aus der Schicht zu entfernen, werden die Substrate für 10 Minuten bei 180°C auf einer Heizplatte ausgeheizt. Danach werden unter Inertgasatmosphäre (Stickstoff bzw. Argon) zunächst 20 nm einer Interlayer (typischerweise ein lochdominiertes Polymer, hier HIL-012 von Merck) und dann 65 nm der Polymerschichten aus Toluollösungen (Konzentration Interlayer 5 g/l, für die Polymere P1 bis P11 jeweils 8 g/l und damit 0,42 g/l E1) aufgebracht. Beide Schichten werden bei 180°C mindestens 10 Minuten ausgeheizt. Danach wird die Ba/Al-Kathode aufgedampft (hochreine Metalle von Aldrich, besonders Barium 99,99% (Best-Nr. 474711); Aufdampfanlagen von Lesker o. a., typischer Vakuumlevel 5×10^{-6} mbar). Um vor allem die Kathode vor Luft und Luftfeuchtigkeit zu schützen, wird die Vorrichtung abschließend verkapselt und dann charakterisiert.

[0144] Dazu werden die Devices in für die Substratgröße eigens angefertigte Halter eingespannt und mittels Federkontakten kontaktiert. Eine Photodiode mit Augenverlaufsfilter kann direkt auf den Messhalter aufgesetzt werden, um Einflüsse von Fremdlicht auszuschließen. Ein typischer Messaufbau ist in [Fig. 2](#) dargestellt.

[0145] Typischerweise werden die Spannungen von 0 bis max. 20 V in 0,2 V-Schritten erhöht und wieder erniedrigt. Für jeden Messpunkt wird der Strom durch die Vorrichtung sowie der erhaltene Photostrom von der Photodiode gemessen. Auf diese Art und Weise erhält man die IVL-Daten der Testvorrichtungen. Wichtige Kenngrößen sind die gemessene maximale Effizienz („Eff.“ in cd/A) und die für 100 cd/m² benötigte Spannung U100.

[0146] Um außerdem die Farbe und das genaue Elektrolumineszenzspektrum der Testdevices zu kennen, wird nach der ersten Messung nochmals die für 100 cd/m² benötigte Spannung angelegt und die Photodiode durch einen Spektrum-Messkopf ersetzt. Dieser ist durch eine Lichtleitfaser mit einem Spektrometer (Ocean Optics) verbunden. Aus dem gemessenen Spektrum können die Farbkoordinaten (CIE: Commission International de l'éclairage, Normalbetrachter von 1931) abgeleitet werden.

Tabelle 3:

Device Ergebnisse der erfindungsgemäßen Polymere

Polymer	CIE [x:y]	U [V] @ 1000 cd/ m ²	Eff. [cd/A]	EQE [%]
P1	0,35:0,59	6,2	16,7	4,5
P2	0,35:0,59	4,8	19,2	5,3
P3	0,35:0,59	5,8	31,4	9,6
P4	0,35:0,59	5,7	37,2	12,2
P5	0,35:0,59	5,5	39,1	13,6
P6	0,35:0,59	5,9	38,7	12,8
P7	0,35:0,59	4,5	42,3	15,9
P8	0,35:0,59	4,6	44,1	16,7
P9	0,32:0,64	4,6	43,8	16,4
P10	0,35:0,59	4,5	33,3	9,5
P11	0,33:0,61	4,5	38,6	11,0

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

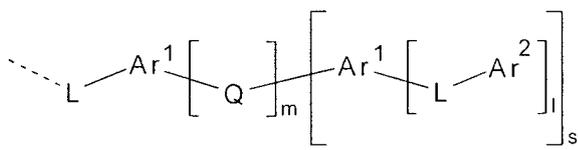
- US 4539507 [0002, 0005, 0005]
- US 5151629 [0002]
- EP 0676461 [0002]
- WO 98/27136 [0002]
- WO 02/077060 A1 [0034]
- WO 2005/014689 A2 [0034]
- WO 02/068435 A1 [0045, 0045]
- WO 02/081488 A1 [0045]
- EP 1239526 A2 [0045]
- WO 2004/026886 A2 [0045]
- WO 2005/042548 A1 [0045]
- WO 2004/070772 A2 [0070]
- WO 2004/113468 A1 [0070]
- WO 2005/040302 A1 [0070]
- WO 2005/014688 A2 [0082]
- WO 02/072714 A1 [0086]
- WO 03/019694 A2 [0086]
- WO 02/072714 [0099]
- WO 03/019694 [0099]
- WO 05/011013 [0111]
- WO 05/039246 [0113]
- US 2005/0069729 [0113, 0113]
- JP 2004/288381 [0113]
- EP 1617710 [0113]
- EP 1617711 [0113]
- EP 1731584 [0113]
- JP 2005/347160 [0113]
- WO 04/093207 [0113]
- WO 05/003253 [0113]
- WO 07/137725 [0113]
- WO 05/111172 [0113]
- WO 2004/037887 A2 [0140]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- M. Fischer und F. Vögtle (Angew. Chem., Int. Ed. 1999, 38, 885) [0011]
- Charge-Generation Layers, IDMC 2003, Taiwan; Session 21 OLED (5), T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi, J. Kido, Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer [0106]
- (Baytron P VAI 4083 sp.) von H. C. Starck, Goslar [0143]

Patentansprüche

1. Polymer, das in den Seitenketten mindestens eine Struktureinheit der folgenden Formel (I) enthält



Formel (I)

wobei die gestrichelte Linie die Verbindung zum Grundgerüst des Polymers darstellt, und die übrigen verwendeten Symbole und Indices die folgenden Bedeutungen aufweisen:

L ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine kovalente Einfachbindung oder eine geradkettige Alkylengruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylengruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch R²C=CR², C≡C, Si(R²)₂, Ge(R²)₂, Sn(R²)₂, C=O, C=S, C=Se, C=NR², P(=O)(R²), SO, SO₂, NR², O, S oder CONR² ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, vorzugsweise eine kovalente Einfachbindung;

Ar¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden, ein bivalentes, mono- oder polycyclisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, welches mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann;

Ar² ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden, ein mono- oder polycyclisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, welches mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann;

Q ist eine bivalente Einheit, die entweder 1,3,5-Triazylen oder eine Gruppe -X(=O)- ist;

m ist 1, 2 oder 3, vorzugsweise 1;

l ist 0, 1, 2 oder 3;

s ist 1 im Falle von Q = -X(=O)- und ist 1 oder 2 im Falle Q 1,3,5-Triazylen;

R¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden D, F, Cl, Br, I, N(Ar³)₂, CN, NO₂, Si(R²)₃, B(OR²)₂, C(=O)Ar³, P(=O)(Ar³)₂, S(=O)Ar³, S(=O)₂Ar³, -CR²=CR²(Ar³), Tosylat, Triflat, OSO₂R², eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch R²C=CR², C≡C, Si(R²)₂, Ge(R²)₂, Sn(R²)₂, C=O, C=S, C=Se, C=NR², P(=O)(R²), SO, SO₂, NR², O, S oder CONR² ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, oder eine Kombination dieser Systeme; wobei auch

zwei oder mehrere benachbarte Substituenten R¹ miteinander über eine kovalente Einfachbindung oder eine bivalente Gruppe Z verknüpft sein können;

X ist aus der Gruppe ausgewählt, die aus C, P(Ar⁴), S und SO besteht, vorzugsweise C oder P(Ph);

R² ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen,

wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch NH, O oder S ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder ein mono- oder polycyclisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R³ substituiert sein kann;

wobei auch zwei oder mehrere Substituenten R² miteinander über eine kovalente Einfachbindung oder eine bivalente Gruppe Z verknüpft sein können;

R³ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch NH, O oder S ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können;

wobei auch zwei oder mehrere Substituenten R³ miteinander über eine kovalente Einfachbindung oder eine bivalente Gruppe Z verknüpft sein können;

Ar³ und Ar⁴ sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein mono- oder polycyclisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, welches mit einem oder mehreren Resten R³ substituiert sein kann;

Z stellt eine bivalente Gruppe -(CR⁴)_q- dar;

q ist gleich 1, 2, 3, 4 oder 5;

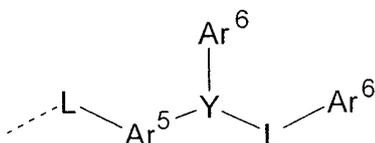
R⁴ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch NH, O oder S ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können.

2. Polymer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Ar¹ aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Phenyl, Biphenyl, Fluoren, Carbazol, Phenanthren, Dihydrophenanthren, Spirobifluoren, Pyridyl, Furanyl, Naphthyl, Anthracyl, Pyren, Dihydropyren, Chrysen, Perylen, Tetracen, Pentacen und Benzpyren besteht, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein können.

3. Polymer nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Ar² aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Phenyl, Biphenyl, Fluoren, Carbazol, Phenanthren, Dihydrophenanthren, Spirobifluoren, Pyridyl, Furan, Naphthyl, Anthracyl, Pyren, Dihydropyren, Chrysen, Perylen, Tetracen, Pentacen und Benzpyren besteht, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein können.

4. Polymer nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es neben der Seitenkette mit der Struktureinheit der Formel (I) noch mindestens eine weitere Seitenkette umfasst, die eine weitere Struktureinheit enthält.

5. Polymer nach Anspruch 4, worin die weitere Struktureinheit eine Einheit der folgenden Formel (II) ist



Formel (II)

wobei die gestrichelte Linie die Verbindung zum Grundgerüst des Polymers darstellt, und das Symbol L die gleichen Bedeutungen wie in den vorhergehenden Ansprüchen hat, und die übrigen verwendeten Symbole die folgenden Bedeutungen aufweisen:

Y ist eine trivalente Einheit, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus N, B, Si(Ar⁴), SiR⁵, Ge(Ar⁴), GeR⁵, P und As besteht;

Ar⁵ ist ein bivalentes, mono- oder polycyclisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, welches mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann;

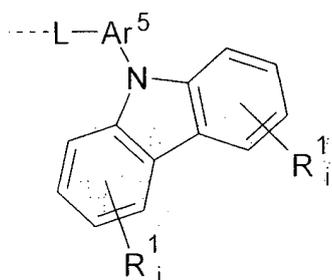
Ar⁶ ist ein mono- oder polycyclisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, welches mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann;

R⁵ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, N(Ar³)₂, CN, NO₂, Si(R²)₃, B(OR²)₂, C(=O)Ar³, P(=O)(Ar³)₂, S(=O)Ar³, S(=O)₂Ar³, -CR²=CR²(Ar³), Tosylat, Triflat, OSO₂R², eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch R²C=CR², C≡C, Si(R²)₂, Ge(R²)₂, Sn(R²)₂, C=O, C=S, C=Se, C=NR², P(=O)(R²), SO, SO₂, NR², O, S oder CONR² ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R² substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser Systeme; wobei auch

zwei oder mehrere benachbarte Substituenten R⁵ miteinander über eine kovalente Einfachbindung oder eine bivalente Gruppe Z verknüpft sein können;

wobei R¹, R², Ar³, Ar⁴ und Z die gleichen Bedeutungen wie in den vorhergehenden Ansprüchen definiert haben.

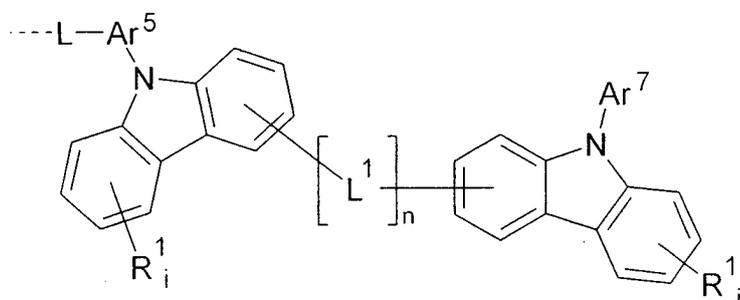
6. Polymer nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass eine weitere Struktureinheit eine Einheit der folgenden Formel (III) ist



Formel (III)

wobei die gestrichelte Linie die Verbindung zum Grundgerüst des Polymers darstellt, die unspezifischen Bindungen, die in der Mitte der aromatische Ringe enden, andeuten sollen, dass der Rest R^1 an jeder der Positionen 1 bis 8 des Carbazols sitzen kann, die Symbole L , R^1 und Ar^5 die gleichen Bedeutungen wie in den vorhergehenden Ansprüchen haben, und der Index i gleich 0, 1, 2, 3 oder 4 ist.

7. Polymer nach einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass eine weitere Struktureinheit eine Einheit der folgenden Formel (IV) ist



Formel (IV)

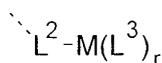
wobei die gestrichelte Linie die Verbindung zum Grundgerüst des Polymers darstellt, die unspezifischen Bindungen, die in der Mitte der aromatischen Ringe enden, andeuten sollen, dass die Symbole R^1 und L^1 jeweils an jeder der entsprechenden Positionen 1 bis 8 des Carbazols sitzen können, die Symbole L , R^1 und Ar^5 und der Index i die gleichen Bedeutungen wie in den vorstehenden Ansprüchen haben, und die übrigen verwendeten Symbole und Indices die folgenden Bedeutungen aufweisen:

L^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine kovalente Einfachbindung oder eine geradkettige Alkylengruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylengruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^2C=CR^2$, $C\equiv C$, $Si(R^2)_2$, $Ge(R^2)_2$, $Sn(R^2)_2$, $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR^2$, $P(=O)(R^2)$, SO , SO_2 , NR^2 , O , S oder $CONR^2$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F , Cl , Br , I , CN oder NO_2 ersetzt sein können;

n ist gleich 0, 1, 2 oder 3, mit der Maßgabe, dass, wenn $n > 1$ ist, maximal ein L^1 ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem sein kann;

Ar^7 ist ein mono- oder polycyclisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, welches mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann.

8. Polymer nach einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass eine weitere Struktureinheit eine Einheit der folgenden Formel (V) ist



Formel (V)

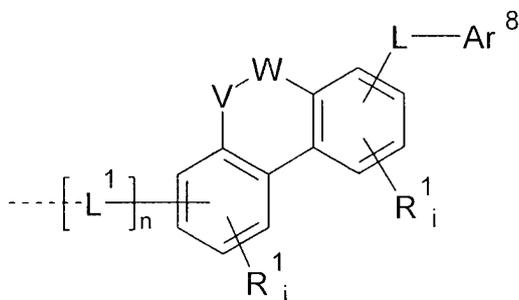
wobei die gestrichelte Linie eine Verbindung zum Grundgerüst des Polymers darstellt, und die verwendeten Symbole und Indices die folgenden Bedeutungen aufweisen:

L^2 und L^3 sind unabhängig voneinander bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein ein- oder mehrzähliger Ligand;

M ist eine Übergangsmetall, ein Hauptgruppenmetall, ein Lanthanoid oder ein Actinoid;

r ist je nach Zähligkeit der Liganden L^2 und L^3 und der Koordinationszahl des Metall M gleich 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 oder 7.

9. Polymer nach einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass eine weitere Struktureinheit eine Einheit der folgenden Formel (VII) ist



Formel (VII)

wobei die gestrichelte Linie die Verbindung zum Grundgerüst des Polymers darstellt,

die unspezifischen Bindungen, die in der Mitte der aromatischen Ringe enden, andeuten sollen, dass die Symbole R^1 , L und L^1 jeweils an jeder der freien Positionen der aromatischen Ringe sitzen können, die Symbole R^1 , L und L^1 und die Indices i und n die gleichen Bedeutungen wie in den vorstehenden Ansprüchen haben, und die übrigen verwendeten Symbole die folgenden Bedeutungen haben:

V und W sind unabhängig voneinander aus der Gruppe ausgewählt, die aus $C(Ar^3)_2$, $C(R^5)_2$, $Si(Ar^3)_2$, $Si(R^5)_2$, $Ge(Ar^3)_2$, $Ge(R^5)_2$, C=O, O, S, Se, $N(Ar^4)$, $N(R^5)$, $P(Ar^4)$, $P(R^5)$, $P=O(Ar^3)$, $P=O(R^5)$, B und $(R^5)_2CO$;

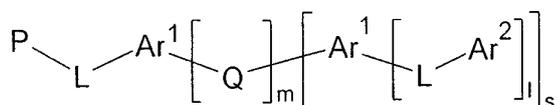
Ar^8 ist ein mono- oder polycyclisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, welches mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann;

wobei die Symbole R^5 , Ar^3 und Ar^4 die gleichen Bedeutungen wie in den vorstehenden Ansprüchen definiert haben.

10. Mischung aus einem oder mehreren Polymer(en) nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 mit weiteren polymeren, oligomeren, dendritischen oder niedermolekularen Substanzen.

11. Formulierung aus einem oder mehreren Polymer(en) nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 oder aus einer Mischung gemäß Anspruch 10 in einem oder mehreren Lösungsmitteln.

12. Verbindung der folgenden Formel (Ia)



Formel (Ia)

worin die verwendeten Symbole und Indices dieselben Bedeutungen wie in den vorstehenden Ansprüchen haben, und das Symbol P eine polymerisierbare Gruppe ist.

13. Zusammensetzung, die eine Verbindung nach Anspruch 12 enthält.

14. Verwendung eines Polymers nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, einer Mischung nach Anspruch 10, einer Formulierung nach Anspruch 11, einer Verbindung nach Anspruch 12 oder einer Zusammensetzung nach Anspruch 13 in elektronischen Vorrichtungen, vorzugsweise in eine organischen Elektrolumineszenzvorrichtung.

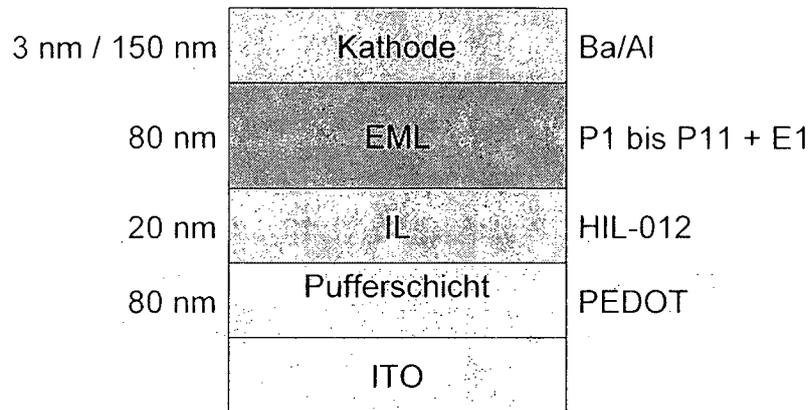
15. Organische elektronische Vorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein Polymer nach einem oder mehreren Ansprüchen 1 bis 9 enthält.

16. Organische elektronische Vorrichtung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um organische bzw. polymere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLED, PLED), organische integrierte Schaltungen (O-IC), organische Feld-Effekt-Transistoren (OFET), organische Dünnschichttransistoren (OTFT), organische Solarzellen (O-SC), organische Laserdioden (O-Laser), organische photo-voltaische (OPV) Elemente oder Vorrichtungen oder organische Photorezeptoren (OPCs), vorzugsweise eine polymere organische Elektrolumineszenzvorrichtung (PLED) handelt.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Figur 1



Figur 2

