

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

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
29. August 2013 (29.08.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/124029 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08G 61/02 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/000232

(22) Internationales Anmeldedatum:
26. Januar 2013 (26.01.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
12001158.0 22. Februar 2012 (22.02.2012) EP

(71) Anmelder: **MERCK PATENT GMBH** [DE/DE];
Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder: **HAYER, Anna**; Gartenfeldstrasse 6, 55118
Mainz (DE). **SCHULTE, Niels**; Frankfurter Strasse 69,
65779 Kelkheim (DE). **REIS, Eva, Maria**; Wald-
Amorbacher-Strasse 19, 64747 Breuberg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,

DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN,
KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,
SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz
2 Buchstabe g)

(54) Title: POLYMERS CONTAINING DIBENZOCYCLOHEPTENE STRUCTURAL UNITS

(54) Bezeichnung : POLYMERE ENTHALTEND DIBENZOCYCLOHEPTAN-STRUKTUREINHEITEN

(57) Abstract: The invention relates to polymers containing dibenzocycloheptene structural units, to a method for the production thereof, and to blends and formulations containing said polymers. The invention further relates to the use of the polymers or blends according to the invention in electronic devices and to electronic devices, in particular OLEDs, containing the polymers or blends according to the invention.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Anmeldung betrifft Polymere, enthaltend Dibenzocycloheptan-Struktureinheiten, Verfahren zu deren Herstellung sowie Blends und Formulierungen enthaltend diese Polymere. Die vorliegende Anmeldung betrifft ferner die Verwendung der erfindungsgemäßen Polymere bzw. Blends in elektronischen Vorrichtungen sowie elektronische Vorrichtungen, insbesondere OLEDs, enthaltend die erfindungsgemäßen Polymere bzw. Blends.



WO 2013/124029 A2

Polymere enthaltend Dibenzocycloheptan-Struktureinheiten

Die vorliegende Anmeldung betrifft Polymere, enthaltend Dibenzocycloheptan-Struktureinheiten, Verfahren zu deren Herstellung sowie Blends und Formulierungen enthaltend diese Polymere. Die vorliegende
5 Anmeldung betrifft ferner die Verwendung der erfindungsgemäßen Polymere bzw. Blends in elektronischen Vorrichtungen sowie elektronische Vorrichtungen, insbesondere OLEDs, enthaltend die erfindungsgemäßen Polymere bzw. Blends.

10 Verbindungen wie die erfindungsgemäßen Polymere werden für eine Reihe unterschiedlicher Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zugerechnet werden können, entwickelt. Der Aufbau organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), in denen diese organischen Halbleiter als funktionelle Materialien unter anderem
15 vorzugsweise eingesetzt werden, ist beispielsweise in der US 4539507, der US 5151629, der EP 0676461 und der WO 98/27136 beschrieben.

Aus dem Stand der Technik sind verschiedene polymere Materialien bekannt, die sich zur Verwendung in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen eignen. So werden zum Beispiel Verbindungen basierend
20 auf Monomereinheiten wie Spirobifluoren, Fluoren, Indenofluoren, Phenanthren oder Dihydrophenanthren in der WO 04/041901, der WO 04/113412 und der WO 05/014689 offenbart.

25 Es besteht jedoch ein kontinuierlicher Bedarf an neuen Materialien zur Verwendung in organischen elektronischen Vorrichtungen, insbesondere im Hinblick auf eine Verbesserung der Vorrichtungen in den folgenden Punkten:

- 30 1. Es werden Materialien mit einer größeren Bandlücke („bandgap“) benötigt, so dass sich eine tiefer blaue Singulett-Emission für Displayanwendungen mit großem Farbraum erreichen lässt. Größere Bandlücken in Polymeren würden außerdem ermöglichen, diese als Host-Materialien nicht nur für rote sondern auch für grüne Triplett-

- 2 -

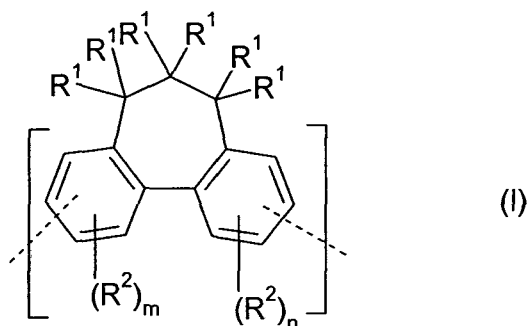
Emission zu verwenden.

2. Die Lebensdauer und die Effizienz organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen sollte weiter gesteigert werden, insbesondere bei blau emittierenden Systemen und im Hinblick auf hochwertige Anwendungen.

Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, neue Materialien für elektronische Vorrichtungen bereitzustellen, die eine größere Bandlücke aufweisen bzw. die Lebensdauer und die Effizienz organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen verbessern.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass Polymere enthaltend Dibenzocycloheptaneinheiten, erfolgreich als Materialien in elektronischen Vorrichtungen, vorzugsweise organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, eingesetzt werden können.

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist somit ein Polymer enthaltend eine oder mehrere Struktureinheiten der folgenden Formel (I),



wobei

R^1, R^2 bei jedem Auftreten, gleich oder verschieden H, D, F, OH, $N(R^3)_2$, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können und in der auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch O, S, $Si(R^3)_2$, $Ge(R^3)_2$, BR^3 , NR^3 , PR^3 , CO, C=S, C=Se, C=NR³, PO(R³), PS(R³),

- 3 -

$R^3C=CR^3$, $C\equiv C$, SO, SO_2 , COO, $O(CO)O$ oder $CONR^3$ ersetzt sein können, oder ein mono- oder polycyclisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem;

5 R^3 bei jedem Auftreten, gleich oder verschieden H, F, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können und in der auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch O, CO, COO oder $O(CO)O$ ersetzt sein können, oder ein mono- oder polycyclisches, aromatisches oder
10 heteroaromatisches Ringsystem;

m, n unabhängig voneinander, gleich oder verschieden, 0, 1, 2 oder 3, vorzugsweise 0 oder 1 und besonders bevorzugt 0 sein können;

15 und die gestrichelten Linien die Bindungen zu den benachbarten Struktureinheiten im Polymer darstellen.

Die erfindungsgemäßen Polymere enthalten vorzugsweise 2 bis 10.000 Wiederholungseinheiten, wobei von dem Begriff „Polymer“ in der
20 vorliegenden Anmeldung sowohl Polymere als auch Dendrimere und Oligomere umfasst sein sollen. Die erfindungsgemäßen oligomeren Verbindungen weisen 2 bis 9 Wiederholungseinheiten auf. Bevorzugte erfindungsgemäße Polymere und Dendrimere enthalten insgesamt 10 bis 10.000 Wiederholungseinheiten. Der Verzweigungsgrad DB (degree of
25 branching) der Polymere und Dendrimere kann dabei zwischen 0 (lineares Polymer ohne Verzweigungsstellen) und 1 (vollständig verzweigtes Dendrimer) liegen.

Die erfindungsgemäßen Polymere weisen vorzugsweise ein Molekulargewicht M_w im Bereich von 1.000 bis 2.000.000 g/mol, besonders bevorzugt ein Molekulargewicht M_w im Bereich von 100.000 bis 1.500.000 g/mol und ganz besonders bevorzugt ein Molekulargewicht M_w im Bereich von 150.000 bis 1.000.000 g/mol auf. Die Bestimmung des Molekulargewichts M_w erfolgt mittels GPC (= Gelpermeationschromatographie)
35 gegen einen internen Polystyrolstandard.

In der erfindungsgemäßen Ausführungsform beträgt der Anteil der Struktureinheiten der Formel (I) im Polymer 0,01 bis 100 mol%, vorzugsweise 1 bis 95 mol%, besonders bevorzugt 10 bis 80 mol% und ganz besonders bevorzugt 30 bis 60 mol%.

5

Unter dem Begriff „mono- oder polycyclisches, aromatisches Ringsystem“ wird in der vorliegenden Anmeldung ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 60, vorzugsweise 6 bis 30, besonders bevorzugt 6 bis 14 und ganz besonders bevorzugt 6 bis 10 aromatischen Ringatomen verstanden, das nicht notwendigerweise nur aromatische Gruppen enthält, sondern in dem auch mehrere aromatische Einheiten durch eine kurze nicht-aromatische Einheit (< 10% der von H verschiedenen Atome, vorzugsweise < 5% der von H verschiedenen Atome), wie beispielsweise sp^3 -hybridisiertes C-Atom bzw. O- oder N-Atom, CO-Gruppe etc., unterbrochen sein können. So sollen beispielsweise auch Systeme wie 9,9'-Spirobifluoren, 9,9'-Diarylfluoren, etc. als aromatische Ringsysteme verstanden werden.

10

15

20

Die aromatischen Ringsysteme können mono- oder polycyclisch sein, d.h. sie können einen Ring (z.B. Phenyl) oder mehrere Ringe aufweisen, welche auch kondensiert (z.B. Naphthyl) oder kovalent verknüpft sein können (z.B. Biphenyl), oder eine Kombination von kondensierten und verknüpften Ringen enthalten.

25

Bevorzugte aromatische Ringsysteme sind z.B. Phenyl, Biphenyl, Terphenyl, Naphthyl, Binaphthyl, Phenanthren, Dihydrophenanthren, Pyren, Dihydropyren, Chrysen, Fluoren, Inden, Indenofluoren und Spirobifluoren.

30

Unter dem Begriff „mono- oder polycyclisches, heteroaromatisches Ringsystem“ wird in der vorliegenden Anmeldung ein aromatisches Ringsystem mit 5 bis 60, vorzugsweise 5 bis 30, besonders bevorzugt 5 bis 20 und ganz besonders bevorzugt 5 bis 9 aromatischen Ringatomen verstanden, wobei ein oder mehrere dieser Atome ein Heteroatom ist/sind.

35

- 5 -

Das „mono- oder polycyclische, heteroaromatische Ringsystem“ enthält nicht notwendigerweise nur aromatische Gruppen, sondern kann auch durch eine kurze nicht-aromatische Einheit (< 10% der von H verschiedenen Atome, vorzugsweise < 5% der von H verschiedenen Atome), wie beispielsweise sp^3 -hybridisiertes C-Atom bzw. O- oder N-Atom, CO-Gruppe etc., unterbrochen sein.

Die heteroaromatischen Ringsysteme können mono- oder polycyclisch sein, d.h. sie können einen Ring oder mehrere Ringe aufweisen, welche auch kondensiert oder kovalent verknüpft sein können (z.B. Pyridylphenyl), oder eine Kombination von kondensierten und verknüpften Ringen enthalten. Bevorzugt sind vollständig konjugierte Heteroarylgruppen.

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, Benzothiadiazoithiophen oder Kombinationen dieser Gruppen.

Das mono- oder polycyclische, aromatische oder heteroaromatische Ringsystem kann unsubstituiert oder substituiert sein. Substituiert heißt in der vorliegenden Anmeldung, dass das mono- oder polycyclische,

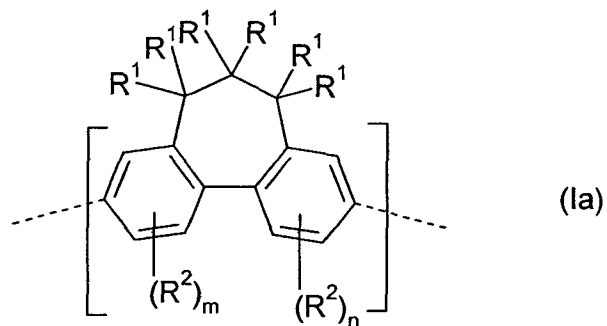
- 6 -

aromatische oder heteroaromatische Ringsystem einen oder mehrere Substituenten R^1 aufweist.

Bevorzugte Struktureinheiten der Formel (I) werden durch die im Folgenden aufgeführten Formeln (Ia) bis (Ic) repräsentiert, wobei die Formel (Ia) besonders bevorzugt ist.

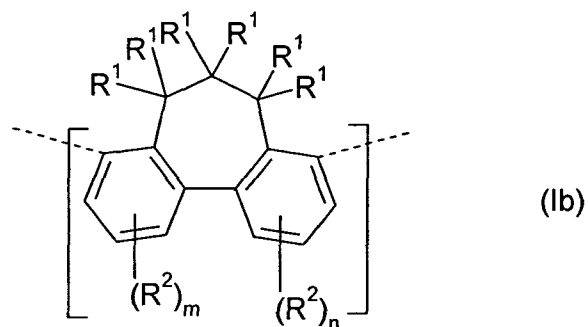
5

10

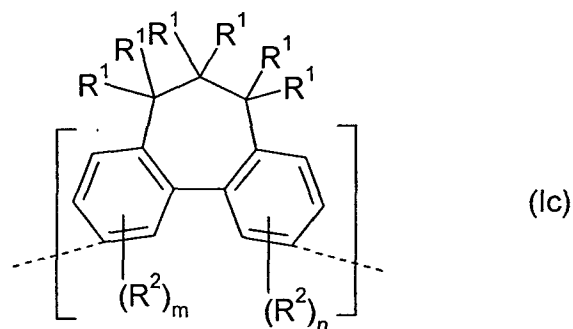


15

20



25



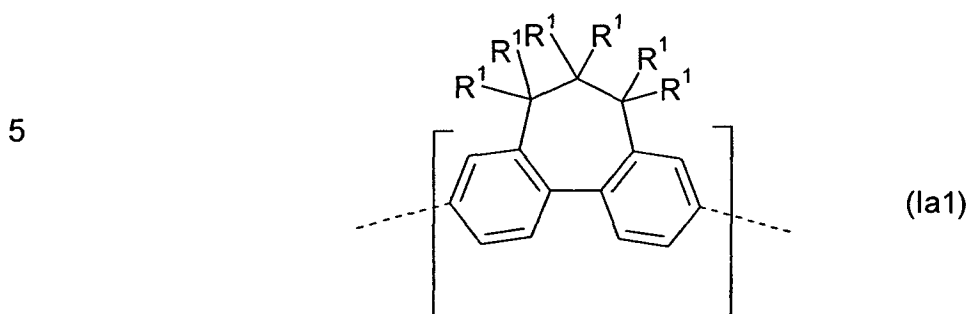
30

Die gestrichelten Linien in den Formeln (Ia), (Ib) und (Ic) stellen dabei die Bindungen zu den benachbarten Struktureinheiten im Polymer dar. R^1 , R^2 , m und n in den Formeln (Ia) bis (Ic) können dabei die für R^1 , R^2 , m und n in Bezug auf Formel (I) angegebenen Bedeutungen annehmen.

35

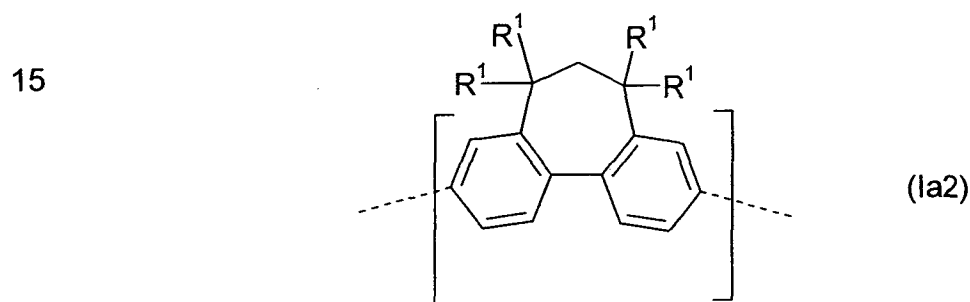
- 7 -

Eine bevorzugte Struktureinheit der Formel (Ia) wird durch die im Folgenden aufgeführte Formel (Ia1) repräsentiert.



10

Eine besonders bevorzugte Struktureinheit der Formel (Ia) wird durch die im Folgenden aufgeführte Formel (Ia2) repräsentiert.



20

Die gestrichelten Linien in den Formeln (Ia1) und (Ia2) stellen dabei die Bindungen zu den benachbarten Struktureinheiten im Polymer dar. Die Reste R¹ in den Formeln (Ia1) und (Ia2) können dabei die für R¹ in Bezug auf Formel (I) angegebenen Bedeutungen annehmen.

25

Bevorzugt ist R¹ und R² in den Formeln (I), (Ia) bis (Ic) sowie (Ia1) und (Ia2) bei jedem Auftreten, gleich oder verschieden eine geradkettige oder verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, besonders bevorzugt mit 1 bis 6 C-Atomen.

30

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält das erfindungsgemäße Polymer 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

35

- 8 -

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 Anmeldung betrachtet. Die weiteren Struktureinheiten können beispielsweise aus den folgenden Klassen stammen:

5

Gruppe 1: Einheiten, welche die Lochinjektions- und/oder Lochtransporteigenschaften der Polymere beeinflussen;

10

Gruppe 2: Einheiten, welche die Elektroneninjektions- und/oder Elektronentransporteigenschaften der Polymere beeinflussen;

15

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;

20

Gruppe 5: Einheiten, welche den Übergang vom Singulett- zum Triplettzustand verbessern;

Gruppe 6: Einheiten, welche die Emissionsfarbe der resultierenden Polymere beeinflussen;

25

Gruppe 7: Einheiten, welche typischerweise als Polymergrundgerüst („backbone“) verwendet werden;

30

Gruppe 8: Einheiten, welche die Filmmorphologie und/oder die Rheologie der resultierenden Polymere beeinflussen.

35

Struktureinheiten aus der Gruppe 1, die Lochinjektions- und/oder Lochtransporteigenschaften aufweisen, sind beispielsweise Triarylamin-, Benzidin-, Tetraaryl-para-phenylendiamin-, Triarylphosphin-, Phenothiazin-, Phenoxazin-, Dihydrophenazin-, Thianthren-, Dibenzo-para-

- 9 -

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
5 bevorzugt von mehr als -5,5 eV.

Struktureinheiten aus der Gruppe 2, die Elektroneninjektions- und/oder Elektronentransporteigenschaften aufweisen, sind beispielsweise Pyridin-, Pyrimidin-, Pyridazin-, Pyrazin-, Oxadiazol-, Chinolin-, Chinoxalin-,
10 Anthracen-, Benzanthracen-, Pyren-, 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 -1,5 eV (gegen
15 Vakuumlevel), besonders bevorzugt von weniger als -2,0 eV.

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 beeinflussen (also
20 Einheiten aus Gruppe 1 und 2), direkt aneinander gebunden sind oder Strukturen enthalten sind, die sowohl die Lochmobilität als auch die Elektronenmobilität beeinflussen. 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
25 anderer Emissionsfarben aus ursprünglich blau emittierenden Polymeren.

Struktureinheiten aus der Gruppe 4, so genannte Triplett-Emitter-Einheiten, sind solche, welche auch bei Raumtemperatur mit hoher Effizienz aus dem Triplettzustand Licht emittieren können, also
30 Elektrophosphoreszenz statt Elektrofluoreszenz zeigen, was häufig eine Steigerung der Energieeffizienz bewirkt. Unter einer Triplett-Emitter-Einheit wird in der vorliegenden Anmeldung eine Verbindung verstanden, die einen Triplett-Emitter umfasst. Unter Triplett-Emitter werden in der vorliegenden Anmeldung alle Verbindungen verstanden, die in der Lage
35 sind, durch Übergang aus einem Triplett-Zustand in einen energetisch

tieferen Zustand Licht im sichtbaren oder NIR-Bereich auszusenden. Man spricht hier auch von Phosphoreszenz. 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 des Periodensystems (Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt) enthalten. Als
5 Struktureinheiten für die erfindungsgemäßen Polymere kommen hier z.B. verschiedene Komplexe in Frage, wie sie z.B. in der WO 02/068435 A1, in der WO 02/081488 A1 und in der EP 1239526 A2 beschrieben werden.
10 Entsprechende Monomere werden in der WO 02/068435 A1 und in der WO 2005/042548 A1 beschrieben. Erfindungsgemäß ist es bevorzugt, Triplett-Emitter, die im sichtbaren Spektralbereich (Rot, Grün oder Blau) emittieren, einzusetzen. Der Triplett-Emitter kann Teil des Grundgerüsts („backbone“) des Polymers sein (d.h. in der Hauptkette des Polymers)
15 oder er kann sich in einer Seitenkette des Polymers befinden.

Struktureinheiten aus der Gruppe 5 sind solche, die den Übergang vom Singulett- zum Triplettzustand verbessern und welche, unterstützend zu den oben genannten Triplett-Emitter-Einheiten eingesetzt, die
20 Phosphoreszenzeigenschaften dieser Strukturelemente verbessern. Hierfür kommen insbesondere Carbazol- und überbrückte Carbazoldimer-einheiten in Frage, wie sie z.B. in der WO 2004/070772 A2 und in der WO 2004/113468 A1 beschrieben werden. Weiterhin kommen hierfür Ketone, Phosphinoxide, Sulfoxide, Sulfone, Silan-Derivate und ähnliche
25 Verbindungen in Frage, wie sie z.B. in der WO 2005/040302 A1 beschrieben werden.

Struktureinheiten aus der Gruppe 6 sind neben den oben genannten solche, die mindestens noch eine weitere aromatische oder eine andere
30 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
35 können sie daher auch als Emitter eingesetzt werden. Bevorzugt sind

dabei aromatische Strukturen mit 6 bis 40 C-Atomen oder auch Tolan-, Stilben- oder Bisstyrylarylenderivate, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein können. Besonders bevorzugt ist dabei der Einbau von 1,4 Phenylen-, 1,4-Naphthylen-, 1,4- oder 9,10-Anthrylen-, 1,6-, 2,7- oder 4,9-Pyrenylen-, 4,4'-Biphenylylen-, 4,4''-Terphenylylen-, 4,4'-Bi-1,1'-naphthylylen-, 4,4'-Tolanylen-, 4,4'-Stilbenylen-, 4,4'' Bisstyryl-
5 arylen-, Benzothiadiazol- und entsprechenden Sauerstoffderivaten, Chinoxalin-, Phenothiazin-, Phenoxazin-, Dihydrophenazin-, Bis(thiophenyl)arylen-, Oligo(thiophenyl)-, Phenazin-, Rubren-, Pentacen- oder Perylenderivaten, die vorzugsweise substituiert sind, oder
10 vorzugsweise konjugierte Push-Pull-Systeme (Systeme, die mit Donor- und Akzeptorsubstituenten substituiert sind) oder Systeme wie Squarine oder Chinacridone, die vorzugsweise substituiert sind.

Struktureinheiten aus der Gruppe 7 sind Einheiten, die aromatische
15 Strukturen mit 6 bis 40 C-Atomen aufweisen, welche typischerweise als Polymergrundgerüst („backbone“) verwendet werden. Dies sind vorzugsweise 4,5-Dihdropyrenderivate, 4,5,9,10-Tetrahydropyren-
derivate, Fluorenderivate, 9,9' Spirobifluorenderivate, Phenanthren-
derivate, 9,10-Dihydrophenanthrenderivate, 5,7-Dihydrodibenzo-
20 oxepinderivate und cis- und trans-Indenofluorenderivate, aber grundsätzlich auch alle ähnlichen Strukturen, die nach der Polymerisation zu einem konjugierten, verbrückten oder unverbrückten Polyphenylen-
oder Poly-Phenylen-Vinylen-Homopolymer führen würden. Auch hier kann
25 die genannte aromatische Struktur Heteroatome wie O, S oder N im Grundgerüst oder einer Seitenkette enthalten.

Struktureinheiten aus der Gruppe 8 sind solche, die die Filmmorphologie und/oder die Rheologie der Polymere beeinflussen, wie z.B. Siloxane, lange Alkylketten oder fluorierte Gruppen, aber auch besonders steife oder
30 flexible Einheiten, wie z.B. flüssigkristallbildende Einheiten oder vernetzbare Gruppen.

Bevorzugte erfindungsgemäße Polymere sind solche, bei denen mindestens eine Struktureinheit Ladungstransporteigenschaften aufweist,
35

d.h. Polymere, welche unter anderem mindestens eine Einheit ausgewählt aus den Gruppen 1 und 2 enthalten.

5 Bevorzugte erfindungsgemäße Verbindungen sind Polymere, die gleichzeitig neben Struktureinheiten der Formel (I) zusätzlich noch eine oder mehrere Einheiten ausgewählt aus den Gruppen 1 bis 8 enthalten. Es kann ferner bevorzugt sein, dass gleichzeitig mehr als eine Struktureinheit aus einer Gruppe vorliegt.

10 Ebenfalls bevorzugt ist es, wenn die erfindungsgemäßen Polymere Einheiten enthalten, die den Ladungstransport und/oder die Ladungsinjektion verbessern, also Einheiten aus der Gruppe 1 und/oder 2; besonders bevorzugt ist ein Anteil von 0,5 bis 50 mol% dieser Einheiten; ganz besonders bevorzugt ist ein Anteil von 1 bis 30 mol% dieser Einheiten.

15 Besonders bevorzugt ist es weiterhin, wenn die erfindungsgemäßen Polymere Struktureinheiten aus der Gruppe 7 und Einheiten aus der Gruppe 1 und/oder 2 enthalten. Besonders bevorzugt ist es, wenn die Summe aus Struktureinheiten der Formel (I), aus Einheiten der Gruppe 7 und Einheiten aus der Gruppe 1 und/oder 2 des Polymers mindestens 50 mol% beträgt, bezogen auf alle Einheiten des Polymers, wobei vorzugsweise 0,5 bis 50 mol% Einheiten aus der Gruppe 1 und/oder 2 sind.

25 Wie die oben genannten Copolymere erhalten werden können und welche weiteren Strukturelemente dafür besonders bevorzugt sind, ist beispielsweise ausführlich in der WO 2005/014688 A2 beschrieben. Diese wird durch Zitat Bestandteil der Offenbarung der vorliegenden Anmeldung. Ebenso sei an dieser Stelle hervorgehoben, dass das Polymer auch
30 dendritische Strukturen haben kann.

Die Synthese der oben beschriebenen Einheiten aus den Gruppen 1 bis 8 sowie der weiteren emittierenden Einheiten ist dem Fachmann bekannt und in der Literatur, z.B. in der WO 2005/014689 A2, in der WO
35 2005/030827 A1 und in der WO 2005/030828 A1, beschrieben. Diese

Dokumente und die darin zitierte Literatur sind durch Zitat Bestandteil der in der vorliegenden Anmeldung offenbarten technischen Lehre.

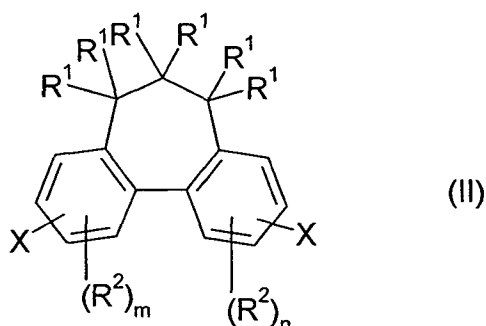
Zur Synthese der erfindungsgemäßen Verbindungen wird in der Regel eine Polymerisationsreaktion mit einem oder mehreren verschiedenen
5 Monomerbausteinen durchgeführt, wobei mindestens ein Monomer eingebaut in das Polymer zu Struktureinheiten der Formel (I) führt. Geeignete Polymerisationsreaktionen sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben. Besonders geeignete und bevorzugte Polymerisationsreaktionen, welche zu C-C oder C-N-Verknüpfungen
10 führen, sind folgende: SUZUKI-, YAMAMOTO-, STILLE-, HECK-, NEGISHI-, SONOGASHIRA-, HIYAMA-, ULLMANN-, WITTIG- oder HARTWIG-BUCHWALD-Polymerisation. Wie die Polymerisation nach diesen Methoden durchgeführt werden kann und wie die Polymere dann vom Reaktionsmedium abgetrennt und aufgereinigt werden können, ist
15 dem Fachmann bekannt und in der Literatur, beispielsweise in der WO 03/048225 A2, in der WO 2004/037887 A2 und in der WO 2004/037887 A2 im Detail beschrieben.

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist somit auch ein Verfahren zur
20 Herstellung der erfindungsgemäßen Polymere, das dadurch gekennzeichnet ist, dass sie durch SUZUKI-, YAMAMOTO-, STILLE-, HECK-, NEGISHI-, SONOGASHIRA-, HIYAMA-, ULLMANN-, WITTIG- oder HARTWIG-BUCHWALD-Polymerisation hergestellt werden.

Die erfindungsgemäßen Dendrimere können gemäß dem Fachmann bekannten Verfahren oder in Analogie dazu hergestellt werden. Geeignete Verfahren sind in der Literatur beschrieben, z.B. in Frechet, Jean M. J.; Hawker, Craig J., "Hyperbranched polyphenylene and hyperbranched polyesters: new soluble, three-dimensional, reactive polymers", Reactive &
30 Functional Polymers (1995), 26(1-3), 127-36; Janssen, H. M.; Meijer, E. W., "The synthesis and characterization of dendritic molecules", Materials Science and Technology (1999), 20 (Synthesis of Polymers), 403-458; Tomalia, Donald A., "Dendrimer molecules", Scientific American (1995), 272(5), 62-6, WO 02/067343 A1 und WO 2005/026144 A1.

- 14 -

Zur Synthese der erfindungsgemäßen Polymere werden die entsprechenden Monomere der Formel (II) benötigt.



Monomere, die in den erfindungsgemäßen Polymeren zu Struktureinheiten der Formel (I) führen, sind Verbindungen, die entsprechend substituiert sind und an zwei Positionen geeignete Funktionalitäten aufweisen, die es erlauben, diese Monomereinheit in das Polymer einzubauen. Diese Monomere der Formel (II) sind somit ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Anmeldung. Die verwendeten Symbole und Indices R^1 , R^2 , m und n in Formel (II) sind, wie in Bezug auf Formel (I) beschrieben, definiert. Die Gruppe X stellt, gleich oder verschieden, eine für eine Polymerisationsreaktion geeignete Abgangsgruppe dar, so dass der Einbau der Monomerbausteine in polymere Verbindungen ermöglicht wird. Vorzugsweise stellt X eine chemische Funktionalität dar, welche gleich oder verschieden ausgewählt ist aus der Klasse der Halogene, O-Tosylate, O-Triflate, O-Sulfonate, Borsäureester, teilfluorierten Silylgruppen, Diazoniumgruppen und zinnorganischen Verbindungen.

Das Grundgerüst der Monomerverbindungen lässt sich nach Standardmethoden funktionalisieren, beispielsweise durch Friedel-Crafts-Alkylierung oder -Acylierung. Weiterhin lässt sich das Grundgerüst nach Standardmethoden der organischen Chemie halogenieren. Die halogenierten Verbindungen lassen sich in zusätzlichen Funktionalisierungsschritten wahlweise weiter umsetzen. Beispielsweise können die halogenierten Verbindungen entweder direkt oder nach Überführung in ein Borsäurederivat oder zinnorganisches Derivat als Ausgangsstoffe für die Umsetzung zu Polymeren, Oligomeren oder Dendrimeren eingesetzt werden.

Die genannten Methoden stellen lediglich eine Auswahl aus den dem Fachmann bekannten Reaktionen dar, welche dieser, ohne erfinderisch tätig zu werden, zur Synthese der erfindungsgemäßen Verbindungen einsetzen kann.

5

Es kann 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

10 Eigenschaften verbessern oder selbst emittieren. Als Mischung wird vor- und nachstehend eine Zusammensetzung verstanden, die mindestens eine polymere Komponente enthält.

15

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist somit eine Mischung (Blend), die ein oder mehrere erfindungsgemäße Polymere, sowie eine oder mehrere weitere polymere, oligomere, dendritische oder niedermolekulare Substanzen enthält.

20

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, dass eine Mischung ein erfindungsgemäßes Polymer enthaltend Struktureinheiten der Formel (I) sowie eine niedermolekulare Substanz enthält.

25

In einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform ist es bevorzugt, dass eine Mischung ein erfindungsgemäßes Polymer, einen Emitter, der entweder im erfindungsgemäßen Polymer enthalten oder wie in den vorgenannten Ausführungsformen als niedermolekulare Substanz beigemischt ist, und weitere niedermolekulare Substanzen enthält. Diese niedermolekularen Substanzen können über die gleichen Funktionalitäten

30 verfügen, wie sie für mögliche Monomerbausteine in den Gruppen 1 bis 8 genannt wurden.

35

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind weiterhin Formulierungen enthaltend ein oder mehrere erfindungsgemäße Polymere sowie mindestens ein Lösungsmittel. Wie solche Lösungen hergestellt werden

- 16 -

können, ist dem Fachmann bekannt und beispielsweise in der WO 02/072714 A1, in der WO 03/019694 A2 und in der darin zitierten Literatur beschrieben.

5 Geeignete und bevorzugte Lösungsmittel sind beispielsweise Toluol, Anisole, Xylole, Methylbenzoat, Dimethylanisole, Mesitylene, Tetralin, Veratrole und Tetrahydrofuran oder Mischungen der genannten Substanzen.

10 Diese Lösungen können verwendet werden, um dünne Polymerschichten herzustellen, zum Beispiel durch Flächenbeschichtungsverfahren (z.B. Spin-coating) oder durch Druckverfahren (z.B. Ink-Jet Printing).

15 Die erfindungsgemäßen Polymere, Mischungen und Formulierungen können in elektronischen oder opto-elektronischen Vorrichtungen bzw. zu deren Herstellung verwendet werden.

20 Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Polymeren, Mischungen und Formulierungen in elektronischen oder optoelektronischen Vorrichtungen, vorzugsweise in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLED), organischen Licht-emittierenden elektrochemischen Zellen (OLEC), organischen Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Dünnschichttransistoren (TFTs), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen Laserdioden (O-Laser), organischen photovoltaischen
25 Elementen oder Vorrichtungen (OPV) oder organischen Photorezeptoren (OPCs), besonders bevorzugt in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLED).

30 Die vorliegende Anmeldung ist auf die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs) fokussiert. Es ist jedoch für den Fachmann ohne weiteres erfinderisches Zutun möglich, die erfindungsgemäßen Verbindungen auch für weitere Verwendungen in anderen elektronischen Vorrichtungen einzusetzen.

35

- 17 -

Im Sinne der vorliegenden Anmeldung ist es bevorzugt, dass das erfindungsgemäße Polymer, Oligomer oder Dendrimer als Schicht (oder in einer Schicht) in der elektronischen Vorrichtung vorliegt.

5 Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist somit auch eine Schicht, insbesondere eine organische Schicht, enthaltend ein oder mehrere erfindungsgemäße Polymere.

10 Vorzugsweise werden die Verbindungen in organischen elektronischen Vorrichtungen verwendet, enthaltend mindestens eine Schicht enthaltend eine oder mehrere der erfindungsgemäßen Polymere. Bevorzugt ist die Verwendung insbesondere in organischen Elektrolumineszenz-

15 vorrichtungen, enthaltend Anode, Kathode und mindestens eine emittierende Schicht, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Schicht mindestens ein erfindungsgemäßes Polymer enthält, welches Struktureinheiten der Formel (I) aufweist.

In einer weiteren Ausführungsform ist es bevorzugt, dass das Polymer enthaltend Struktureinheiten der Formel (I) zusammen mit einer emittierenden Verbindung in einer emittierenden Schicht eingesetzt wird.

20 Die Mischung aus dem Polymer enthaltend Struktureinheiten der Formel (I) und der emittierenden Verbindung enthält dann zwischen 99 und 1 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 98 und 60 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 97 und 70 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zwischen 95 und 75 Gew.-% des Polymers bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter

25 und Matrixmaterial. Entsprechend enthält die Mischung zwischen 1 und 99 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 2 und 40 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 3 und 30 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zwischen 5 und 25 Gew.-% des Emitters bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial.

30 In nochmals einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die erfindungsgemäßen Polymere als Lochtransportmaterial bzw. als Lochinjektionsmaterial eingesetzt. Das Polymer wird vorzugsweise in einer Lochtransport- bzw. in einer Lochinjektionsschicht eingesetzt.

35

Beispielsweise sind diese erfindungsgemäßen Lochinjektionsschichten Triarylamine, Carbazole, Silane oder Phosphane.

5 Eine Lochinjektionsschicht im Sinne der vorliegenden Anmeldung ist eine Schicht, die direkt an die Anode angrenzt. Eine Lochtransportschicht im Sinne der vorliegenden Anmeldung ist eine Schicht, die zwischen einer Lochinjektionsschicht und einer Emissionsschicht liegt. Wenn erfindungsgemäße Polymere als Lochtransport- bzw. als Lochinjektionsmaterial verwendet werden, kann es bevorzugt sein, wenn sie mit Elektronenakzeptor-Verbindungen dotiert werden, beispielsweise mit
10 F₄-Tetracyanochinodimethan (TCNQ) oder mit Verbindungen wie in der EP 1476881 oder in der EP 1596445 beschrieben.

Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen Polymere in Ladungsblockierschichten verwendet werden. Diese Ladungsblockierschichten
15 können aus verschiedenen geeigneten Materialien bestehen, einschließlich Aluminiumoxid, Polyvinylbutyral, Silan und Mischungen davon. Diese Schicht, welche allgemein durch bekannte Beschichtungstechniken aufgebracht wird, kann von jeder wirksamen Dicke sein, vorzugsweise im Bereich von 0,05 bis 0,5 µm.

20 Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind ferner elektronische bzw. optoelektronische Bauteile, vorzugsweise organische Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLED), organische Licht-emittierende elektrochemische Zellen (OLEC), organische Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), organische integrierte Schaltungen (O-ICs), organische Dünnschichttransistoren (TFTs),
25 organische Solarzellen (O-SCs), organische Laserdioden (O-Laser), organische photovoltaische Elemente oder Vorrichtungen (OPV) oder organische Photorezeptoren (OPCs), besonders bevorzugt organische Elektrolumineszenzvorrichtungen mit einer oder mehreren aktiven
30 Schichten, wobei mindestens eine dieser aktiven Schichten ein oder mehrere erfindungsgemäße Polymere enthält. Die aktive Schicht kann beispielsweise eine lichtemittierende Schicht, eine Ladungstransportschicht und/oder eine Ladungsinjektionsschicht sein.

- 19 -

Wie OLEDs hergestellt werden können, ist dem Fachmann bekannt und wird beispielsweise als allgemeines Verfahren ausführlich in der WO 2004/070772 A2 beschrieben, das entsprechend für den Einzelfall anzupassen ist.

5 Vorzugsweise 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. Roll to roll, Siebdruck, Flexodruck oder Offsetdruck, besonders bevorzugt aber
10 LITI (Light Induced Thermal Imaging, Thermotransferdruck), Ink-Jet Druck (Tintenstrahldruck), Dippingverfahren oder Sprühverfahren hergestellt werden. Hierfür sind lösliche Verbindungen nötig. Durch die erfindungsgemäßen Substitutionen lässt sich dabei eine hohe Löslichkeit erreichen.

Außer Kathode, Anode und der emittierenden Schicht kann die organische
15 Elektrolumineszenzvorrichtung noch weitere Schichten enthalten. Diese können beispielsweise ausgewählt sein aus Ladungsträgerinjektions-, Ladungsträgertransport- oder Ladungsträgerblockierschicht (T. Matsumoto et al., *Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer*, IDMC 2003, Taiwan; Session 21 OLED (5)). Es sei aber darauf
20 hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss und auch mehrere Schichten mit gleicher Funktion vorhanden sein können.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden
25 Erfindung enthält die organische Elektrolumineszenzvorrichtung mehrere emittierende Schichten, wobei mindestens eine Schicht mindestens ein erfindungsgemäßes Polymer enthält. Die Emissionsschichten weisen vorzugsweise mehrere Emissionsmaxima zwischen 380 nm und 750 nm auf, so dass in diesem Fall insgesamt weiße Emission resultiert.
30 Insbesondere bevorzugt sind Dreischichtsysteme, wobei mindestens eine dieser Schichten mindestens ein erfindungsgemäßes Polymer enthält und wobei die drei Schichten blaue, grüne und orange oder rote Emission zeigen (für den prinzipiellen Aufbau siehe z.B. WO 05/011013).

35

- 20 -

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind somit sowohl die Vorrichtungen selbst als auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Polymere in den entsprechenden Vorrichtungen.

5 Alle bevorzugten und nicht explizit bevorzugten Merkmale der oben genannten erfindungsgemäßen Polymere, ihrer Verwendung in elektronischen Vorrichtungen und der elektronischen Vorrichtungen selbst können beliebig miteinander kombiniert werden. Alle resultierenden Kombinationen sind ebenfalls Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

10 Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen bei Verwendung in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen vorzugsweise eine oder mehrere der folgenden vorteilhaften Eigenschaften auf:

15 1. Die erfindungsgemäßen Polymere weisen eine große Bandlücke („bandgap“) auf, so dass eine tiefer blaue Singulett-Emission für Displayanwendungen mit großem Farbraum erreicht wird. Die größeren Bandlücken in den erfindungsgemäßen Polymeren ermöglichen außerdem deren Verwendung als Host-Materialien, und zwar nicht nur für rote sondern auch für grüne Triplett-Emission.

20 2. Die erfindungsgemäßen Verbindungen steigern die Lebensdauer und die Effizienz insbesondere blau emittierender organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen für hochwertige Anwendungen.

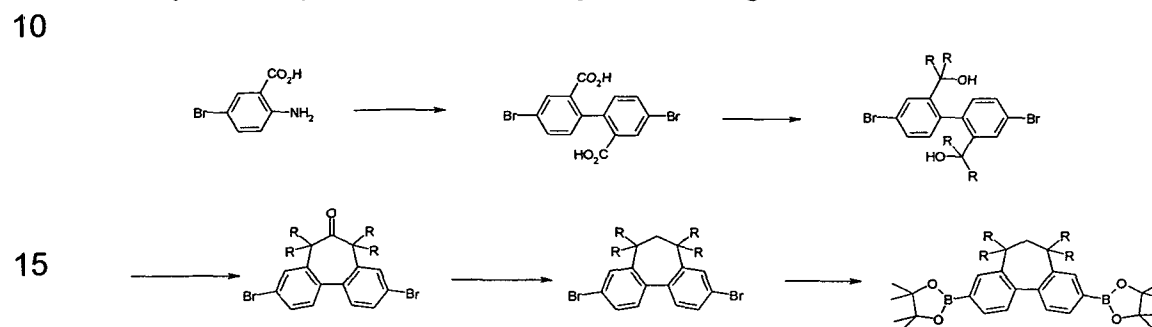
25 Die folgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung näher erläutern, ohne sie einzuschränken. Insbesondere sind die darin beschriebenen Merkmale, Eigenschaften und Vorteile der dem betreffenden Beispiel zu Grunde liegenden definierten Verbindungen auch auf andere, nicht im Detail aufgeführte, aber unter den Schutzbereich der Ansprüche fallende
30 Verbindungen anwendbar, sofern an anderer Stelle nichts Gegenteiliges erwähnt wird.

35

Ausführungsbeispiele

Herstellung der Monomere

Die monomeren Verbindungen zur Synthese der erfindungsgemäßen Polymere können nach im Stand der Technik beschriebenen Methoden hergestellt werden, wobei der Fachmann die Methoden auf den konkret vorliegenden Fall anwenden kann, ohne erfinderisch tätig zu werden. So wird das Dibenzocycloheptanmonomer, das im erfindungsgemäßen Polymer eingesetzt wird, auf folgendem Weg erhalten:

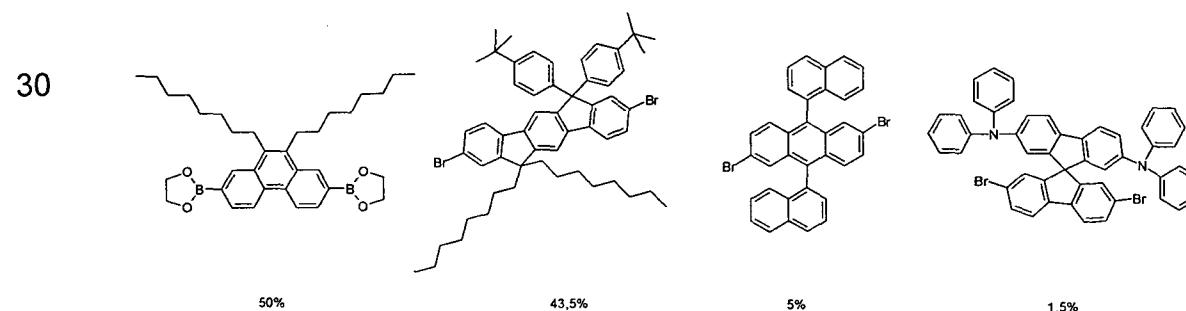


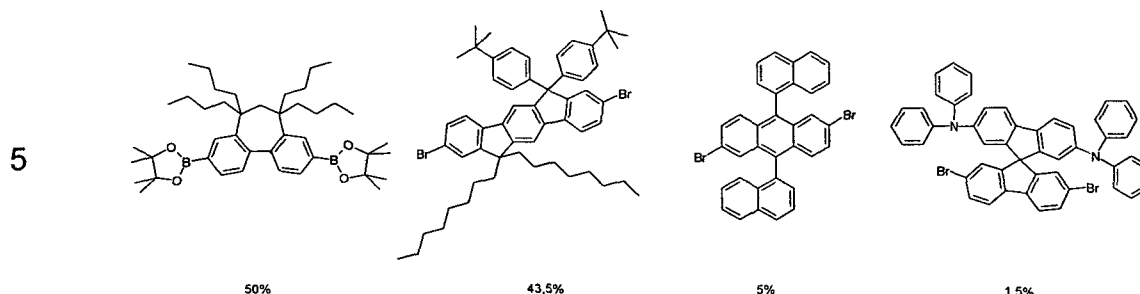
(D. Vonlanthen et al Eur. J. Org. Chem. 2010, 120)

Herstellung der Polymere

Das Vergleichspolymer V1 sowie das erfindungsgemäße Polymere P1 werden unter Verwendung der folgenden Monomere (Prozentangaben = mol%) durch SUZUKI-Kupplung gemäß der allgemeinen Vorschrift aus der WO 03/048225 A2 synthetisiert.

Vergleichsbeispiel 1 (Vergleichspolymer V1)



Beispiel 2 (Polymer P1)

10

Beispiele 3 und 4: Herstellung von PLEDs

15

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 dem Vergleichspolymer V1 und dem erfindungsgemäßen Polymer P1 durch Spincoating hergestellt.

20

Dazu werden speziell angefertigte Substrate der Firma Technoprint in einem eigens zu diesem Zweck designten Layout verwendet. Die ITO-Struktur (Indium-Zinn-Oxid, eine transparente, leitfähige Anode) wird durch Sputtern in einem solchen Muster auf Sodalimeglas aufgebracht, dass sich mit der am Ende des Herstellungsprozesses aufgedampften Kathode vier Pixel à 2 x 2 mm ergeben.

25

30

35

Die Substrate werden im Reinraum mit DI Wasser und einem Detergens (Deconex 15 PF) gereinigt und dann durch eine UV/Ozon-Plasma-behandlung aktiviert. Danach wird ebenfalls im Reinraum eine 80 nm Schicht PEDOT (PEDOT ist ein Polythiophen-Derivat (Baytron P VAI 4083sp.) 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

- 23 -

Polymerschichten aus Toluollösungen (Konzentration Interlayer 5 g/l, für die Polymere V1 und P1 zwischen 8 und 10 g/l) aufgebracht. Beide Schichten werden bei 180°C mindestens 10 Minuten ausgeheizt. Danach wird die Ba/Al-Kathode im angegebenen Muster durch eine Aufdampfmaske 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 Device abschließend verkapselt und dann charakterisiert.

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.

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 Device sowie der erhaltene Photostrom von der Photodiode gemessen. Auf diese Art und Weise erhält man die IVL-Daten der Testdevices. Wichtige Kenngrößen sind die gemessene Effizienz bei 1000 cd/m² (in cd/A) und die für 1000 cd/m² benötigte Spannung.

Um außerdem die Farbe und das genaue Elektrolumineszenzspektrum der Testdevices zu kennen, wird nach der ersten Messung nochmals die für 1000 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.

Die Ergebnisse, die bei Verwendung des Vergleichspolymeren V1 und des erfindungsgemäßen Polymeren P1 in PLEDs erhalten werden, sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengefasst.

35

Tabelle 1

Bsp.	Polymer	Eff. bei 1000 cd/m ² [cd/A]	U @ 1000 cd/m ² [V]	CIE [x/y]	λ max. [nm]	Lebens- dauer [h]
3	V1	5,53	7,9	0,14 / 0,21	464	400@1000
4	P1	5,84	8,1	0,14 / 0,17	455	1100@1000

Wie den Ergebnissen der Tabelle 1 zu entnehmen ist, weist das erfindungsgemäße Polymer sowohl eine höhere Effizienz als auch eine deutlich höhere Lebensdauer als ein vergleichbares Polymer des Standes der Technik auf.

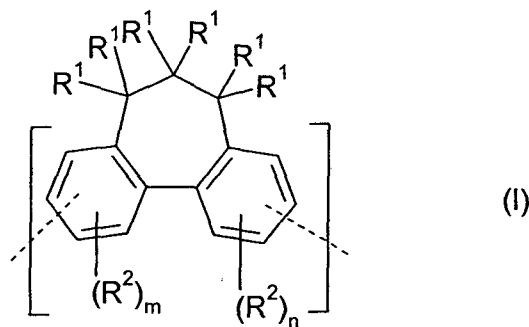
Darüber hinaus führt das erfindungsgemäße Polymer zu einer tiefer blauen Emission.

Patentansprüche

1. Polymer enthaltend eine oder mehrere Struktureinheiten der Formel (I),

5

10



wobei

15

20

R^1, R^2 bei jedem Auftreten, gleich oder verschieden H, D, F, OH, $N(R^3)_2$, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können und in der auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch O, S, $Si(R^3)_2$, $Ge(R^3)_2$, BR^3 , NR^3 , PR^3 , CO, C=S, C=Se, C=NR³, PO(R³), PS(R³), $R^3C=CR^3$, $C\equiv C$, SO, SO₂, COO, O(CO)O oder CONR³ ersetzt sein können, oder ein mono- oder polycyclisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem;

25

30

R^3 bei jedem Auftreten, gleich oder verschieden H, F, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können und in der auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch O, CO, COO oder O(CO)O ersetzt sein können, oder ein mono- oder polycyclisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem;

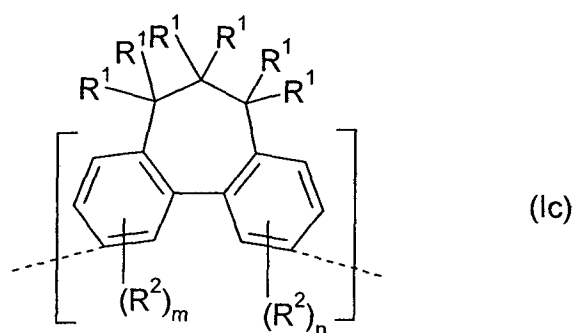
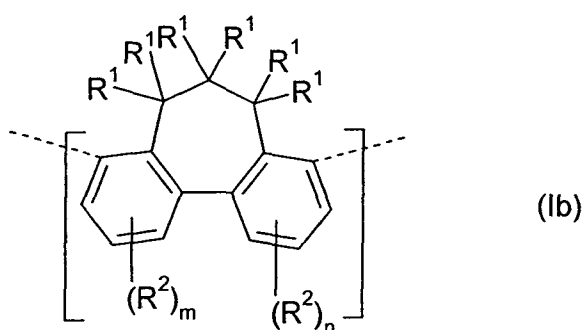
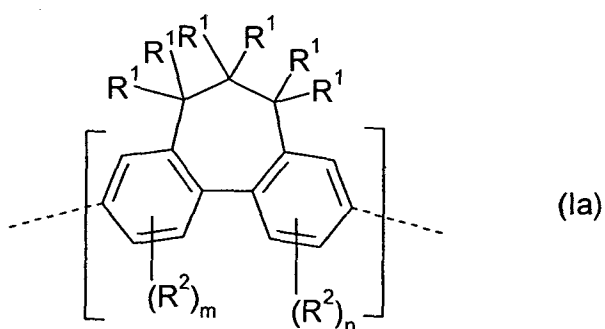
35

- 26 -

m, n unabhängig voneinander, gleich oder verschieden, 0, 1, 2 oder 3, vorzugsweise 0 oder 1 und besonders bevorzugt 0 sein können;

und die gestrichelten Linien die Bindungen zu den benachbarten Struktureinheiten im Polymer darstellen.

2. Polymer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Struktureinheit der Formel (I) ausgewählt ist aus den Struktureinheiten der Formeln (Ia) bis (Ic)



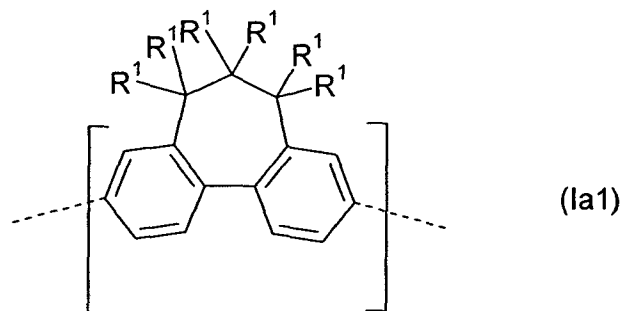
- 27 -

wobei die gestrichelten Linien in den Formeln (Ia), (Ib) und (Ic) die Bindungen zu den benachbarten Struktureinheiten im Polymer darstellen und R^1 , R^2 , m und n in den Formeln (Ia) bis (Ic) die für R^1 , R^2 , m und n in Bezug auf Formel (I) in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen annehmen können.

5

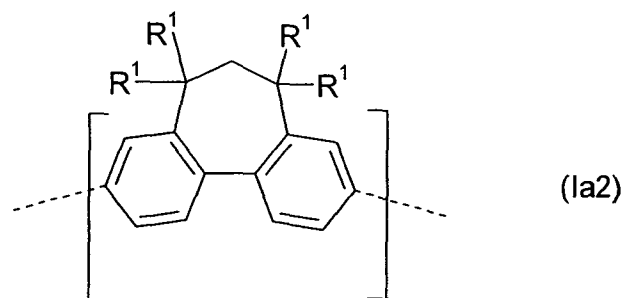
3. Polymer nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Struktureinheit der Formel (Ia) ausgewählt ist aus den Formeln (Ia1) und (Ia2)

10



15

20



25

wobei die gestrichelten Linien in den Formeln (Ia1) und (Ia2) die Bindungen zu den benachbarten Struktureinheiten im Polymer darstellen und die Reste R^1 in den Formeln (Ia1) und (Ia2) die für R^1 in Bezug auf Formel (I) in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen annehmen können.

30

4. Polymer nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Molekulargewicht M_w im Bereich von 1.000 bis 2.000.000 g/mol aufweist.

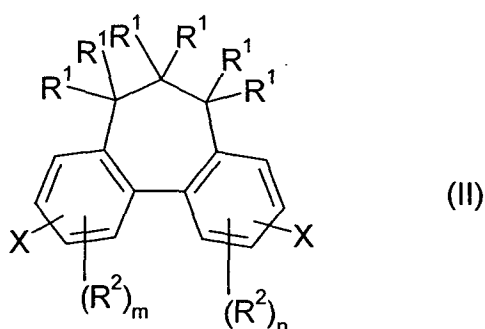
35

- 28 -

5. Polymer nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Struktureinheiten der Formel (I) im Polymer 1 bis 95 mol% beträgt.

6. Polymer nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer noch mindestens eine weitere Struktureinheit enthält, die von der Struktureinheit der Formel (I) verschieden ist.

7. Verbindung der Formel (II),



- wobei die verwendeten Symbole und Indices R^1 , R^2 , m und n die die für R^1 , R^2 , m und n in Bezug auf Formel (I) in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen annehmen können und zusätzlich gilt, dass X eine für die Polymerisationsreaktion geeignete Abgangsgruppe darstellt.

8. Verbindung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass X unabhängig voneinander gleich oder verschieden ausgewählt ist aus Halogen, O-Tosylat, O-Triflat, O-Sulfonat, Borsäureester, teilfluorierten Silylgruppen, Diazoniumgruppen und zinnorganischen Verbindungen.

9. Mischungen enthaltend mindestens ein Polymer nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 und zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus den Klassen der polymeren, oligomeren, dendritischen und niedermolekularen Substanzen.

- 29 -

10. Formulierungen enthaltend mindestens ein Polymer nach einem
oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 sowie mindestens ein
Lösungsmittel.
- 5 11. Verwendung eines Polymers nach einem oder mehreren der
Ansprüche 1 bis 6 oder einer Mischung nach Anspruch 9 in
organischen elektronischen Vorrichtungen.
- 10 12. Organische elektronische Vorrichtung mit einer oder mehreren
aktiven Schichten, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine
dieser aktiven Schichten ein oder mehrere Polymere nach einem
oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 oder eine Mischung nach
Anspruch 9 enthält.
- 15 13. Organische elektronische Vorrichtung nach Anspruch 12, dadurch
gekennzeichnet, dass es sich um eine organische
Elektrolumineszenzvorrichtung (OLED), eine organische Licht-
emittierende elektrochemische Zelle (OLEC), eine organische
integrierte Schaltung (O-IC), einen organischen Feld-Effekt-
Transistor (OFET), organischen Dünnschichttransistor (OTFT), eine
20 organische Solarzelle (O-SC), eine organische Laserdiode (O-
Laser), ein organisches photo-voltaisches Element oder eine
entsprechende Vorrichtung (OPV) oder einen organischen
Photorezeptor (OPC), vorzugsweise um eine organische
Elektrolumineszenzvorrichtung (OLED) handelt.

25

30

35