



(10) **DE 10 2010 007 938 A1** 2011.10.06

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2010 007 938.3**

(22) Anmeldetag: **12.02.2010**

(43) Offenlegungstag: **06.10.2011**

(51) Int Cl.: **C08G 61/12** (2006.01)

**C09K 11/06** (2006.01)

**H01L 51/54** (2006.01)

(71) Anmelder:

**Merck Patent GmbH, 64293, Darmstadt, DE**

(72) Erfinder:

**Anémian, Rémi, Dr., 60316, Frankfurt, DE;**

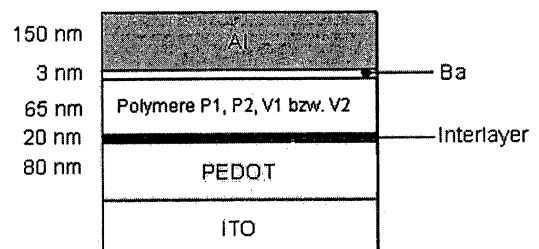
**Ludemann, Aurélie, Dr., 60322, Frankfurt, DE;**

**Pan, Junyou, Dr., 60320, Frankfurt, DE**

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Bezeichnung: **Elektrolumineszierende Polymere, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft elektrolumineszierende Polymere, die als Wiederholungseinheiten Indenofluorenarylaminderivate enthalten, Verfahren zu ihrer Herstellung, Blends und Formulierungen enthaltend diese Polymere sowie die Verwendung dieser Polymere bzw. Blends in elektronischen Vorrichtungen, insbesondere in organischen Leuchtdioden, sogenannten OLEDs.



## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft elektrolumineszierende Polymere, die als Wiederholungseinheit Indenofluorenarylamino-Derivate enthalten, Verfahren zu ihrer Herstellung, Blends und Formulierungen enthaltend diese Polymere sowie die Verwendung dieser Polymere bzw. Blends in elektronischen Vorrichtungen, insbesondere in organischen Leuchtdioden, sogenannten OLEDs (OLED = Organic Light Emitting Diode). Die erfindungsgemäßen Polymere zeigen eine verbesserte Effizienz und eine höhere Lebensdauer, insbesondere bei Verwendung in OLEDs.

**[0002]** Konjugierte Polymere werden bereits seit langem intensiv als vielversprechende Materialien in OLEDs untersucht. OLEDs, die als organische Materialien Polymere aufweisen, werden dabei häufig auch als PLEDs (PLED = Polymer Light Emitting Diode) bezeichnet. Ihre einfache Herstellung verspricht eine kostengünstige Herstellung von entsprechenden Leuchtdioden.

**[0003]** Da PLEDs meist nur aus einer lichtemittierenden Schicht bestehen, werden Polymere benötigt, die möglichst sämtliche Funktionen (Ladungsinjektion, Ladungstransport, Rekombination) einer OLED in sich vereinigen können. Um diese Anforderungen zu erfüllen, werden während der Polymerisation unterschiedliche Monomere eingesetzt, die die entsprechenden Funktionen übernehmen. So ist es für die Erzeugung aller drei Emissionsfarben in der Regel nötig, bestimmte Comonomere in die entsprechenden Polymere einzupolymerisieren (vgl. z. B. WO 00/46321 A1, WO 03/020790 A2 und WO 02/077060 A1). So ist beispielsweise ausgehend von einem blau emittierenden Grundpolymer ("backbone") die Erzeugung der beiden anderen Primärfarben Rot und Grün möglich.

**[0004]** Als Polymere für vollfarbige Anzeigeelemente (Full-Colour-Displays) wurden bereits verschiedene Materialklassen, wie zum Beispiel Poly-para-Phenylene (PPP), vorgeschlagen bzw. entwickelt. So kommen zum Beispiel Poly-Fluoren-, Poly-Spirofluoren-, Poly-Phenanthren-, Poly-Dihydrophenanthren- und Poly-Indenofluoren-Derivate in Betracht. Auch Polymere, die eine Kombination der genannten Strukturelemente enthalten, wurden bereits vorgeschlagen.

**[0005]** Die wichtigsten Kriterien einer OLED sind Effizienz, Farbe und Lebensdauer. Da diese Eigenschaften maßgeblich durch den/die verwendeten Emittier bestimmt werden, werden Verbesserungen der Emittier gegenüber den aus dem Stand der Technik bekannten Materialien weiterhin benötigt.

**[0006]** Insbesondere ist die Lebensdauer der grün und vor allem der blau emittierenden Polymere für viele Anwendungen noch nicht optimal.

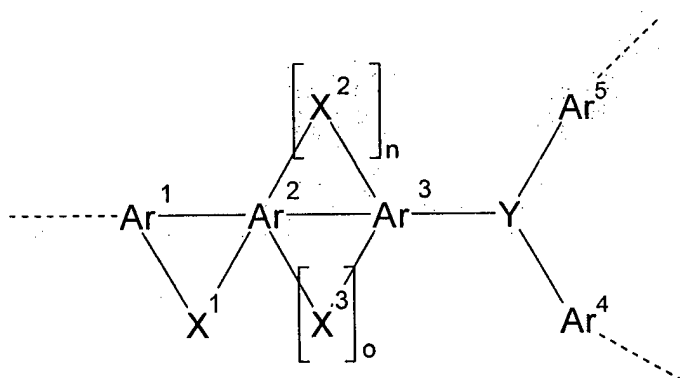
**[0007]** Polymere, die als Wiederholungseinheiten aryl-substituierte trans-Indenofluoren-Derivate enthalten werden beispielsweise in der WO 2004/041901 A1 offenbart.

**[0008]** Polymere, die als Wiederholungseinheiten Indenofluoren-Diamin-Derivate enthalten sind ebenfalls bekannt. Solche Polymere werden beispielsweise in der WO 2005/104263 A1 offenbart. Nachteilig an diesen Polymeren mit Indenofluoren-Diamin-Einheiten ist, dass sie nur eine hellblaue Emissionsfarbe ermöglichen.

**[0009]** Eine der Aufgaben der vorliegenden Erfindung war daher die Bereitstellung von elektrolumineszierenden Polymeren, welche eine verbesserte Effizienz und eine höhere Lebensdauer aufweisen und vor allem auch (dunkel)blaue Emissionsfarbe im Polymer ermöglichen. Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch die Bereitstellung von elektro-lumineszierenden Polymeren, die 0,01 bis 100 mol% einer oder mehrerer Struktureinheiten der Formel (1) enthalten.

**[0010]** Überraschenderweise wurde gefunden, dass die elektrolumineszierenden Polymere enthaltend Struktureinheiten der Formel (1) sehr gute Eigenschaften aufweisen. Insbesondere zeigen sie sehr hohe Effizienzen und erhöhen die Lebensdauern um mehrere Größenordnungen im Vergleich zu bisherigen Referenz-Systemen. Die neuen Struktureinheiten eignen sich insbesondere als Emittier, aber je nach Substitutionsmuster auch als Polymer-Grundgerüst, Lochleiter oder Elektronenleiter.

**[0011]** Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit Polymere enthaltend 0,01 bis 100 mol%, vorzugsweise 0,1 bis 50 mol%, besonders bevorzugt 0,5 bis 25 mol%, einer oder mehrerer Struktureinheiten der Formel (1) und insbesondere 1 bis 20 mol% einer Struktureinheit der Formel (1).



Formel (1)

wobei die verwendeten Symbole und Indices die folgenden Bedeutungen besitzen:

Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup>, Ar<sup>3</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-Aryl- oder C<sub>2</sub>-C<sub>23</sub>-Heteroarylgruppe mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R<sup>1</sup> substituiert sein kann;

Y ist bei jedem Auftreten N, P, P=O, PF<sub>2</sub>, P=S, As, As=O, As=S, Sb, Sb=O oder Sb=S;

Ar<sup>4</sup>, Ar<sup>5</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten R<sup>1</sup> substituiert sein kann;

R<sup>1</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F, Cl, Br, I, CN, NO<sub>2</sub>, Si(R<sup>2</sup>)<sub>3</sub>, 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<sup>2</sup> substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -R<sup>2</sup>C=CR<sup>2</sup>-, -C≡C-, Si(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, Ge(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, Sn(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=S, C=Se, C=NR<sup>2</sup>, -O-, -S- oder -CONR<sup>2</sup>- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN oder NO<sub>2</sub> ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das durch einen oder mehrere Reste R<sup>2</sup> substituiert sein kann, oder eine Aryloxy oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R<sup>2</sup> substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser Systeme; dabei können zwei oder mehrere Substituenten R<sup>1</sup> auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden;

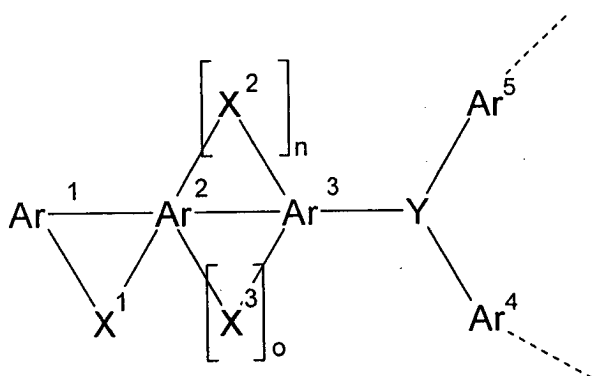
R<sup>2</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen oder ein aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 20 C-Atomen;

X<sup>1</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Brücke, die mit Ar<sup>1</sup> und Ar<sup>2</sup> ein cyclisches System aufspannt, ausgewählt aus B(R<sup>1</sup>), C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, Si(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=NR<sup>1</sup>, C=C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, O, S, S=O, SO<sub>2</sub>, N(R<sup>1</sup>), P(R<sup>1</sup>), P(=O)R<sup>1</sup>, P(=S)R<sup>1</sup> oder einer Kombination aus zwei, drei oder vier dieser Gruppen;

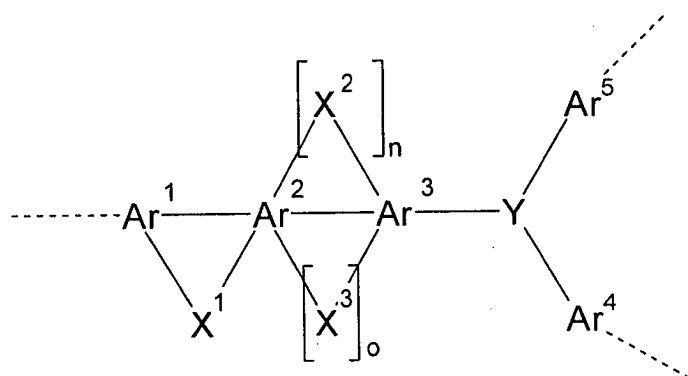
X<sup>2</sup>, X<sup>3</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Brücke, die mit Ar<sup>2</sup> und Ar<sup>3</sup> ein cyclisches System aufspannt, ausgewählt aus B(R<sup>1</sup>), C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, Si(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=NR<sup>1</sup>, C=C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, O, S, S=O, SO<sub>2</sub>, N(R<sup>1</sup>), P(R<sup>1</sup>), P(=O)R<sup>1</sup>, P(=S)R<sup>1</sup> oder einer Kombination aus zwei, drei oder vier dieser Gruppen;

n, o ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1, mit der Maßgabe, dass die Summe (n + o) = 1 ist; und wobei die gestrichelten Linien die möglichen Verknüpfungen im Polymer bedeuten.

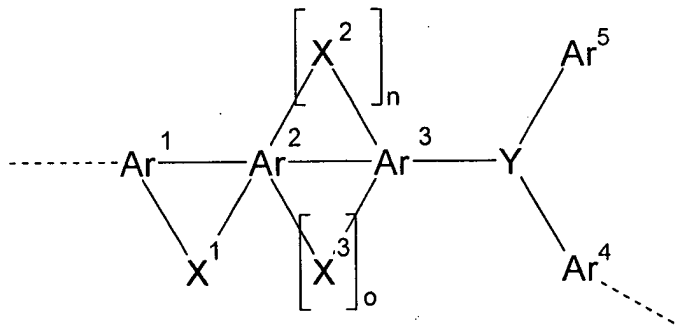
**[0012]** Die Struktureinheiten der Formel (1) weisen dabei mindestens ein Verknüpfung, vorzugsweise zwei oder drei Verknüpfungen zum Polymer auf, Bevorzugt sind Verknüpfungen über Ar<sup>4</sup> und Ar<sup>5</sup>, über Ar<sup>1</sup> und Ar<sup>4</sup> bzw. über Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>4</sup> und Ar<sup>5</sup>. Bevorzugt sind deshalb Polymere enthaltend 0,01 bis 100 mol% einer oder mehrerer Struktureinheiten der Formel (2), (3) und/oder (4).



Formel (2)



Formel (3)



Formel (4)

**[0013]** Die in der vorliegenden Anmeldung in bezug auf Formel (1) gemachten Aussagen gelten in gleicher Weise für die bevorzugten Formeln (2), (3) und (4) sowie die weiteren bevorzugten Ausführungsformen.

**[0014]** 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 Wiederholungseinheiten auf. Die erfindungsgemäßen oligomeren Verbindungen weisen vorzugsweise 2 bis 9 Wiederholungseinheiten auf. Der Verzweigungs-Faktor der Polymeren liegt dabei zwischen 0 (lineares Polymer, ohne Verzweigungsstellen) und 1 (vollständig verzweigtes Dendrimer).

**[0015]** Bei den erfindungsgemäßen Polymeren handelt es sich entweder um konjugierte, teilkonjugierte oder nicht-konjugierte Polymere. Bevorzugt sind konjugierte oder teilkonjugierte Polymere.

**[0016]** Die Struktureinheiten der Formel (1) können erfindungsgemäß in die Haupt- oder in die Seitenkette des Polymers eingebaut werden. Bei Einbau in die Seitenkette besteht die Möglichkeit, dass die Struktureinheiten der Formel (1) in Konjugation mit der Polymerhauptkette stehen oder dass sie nicht-konjugiert zur Polymerhauptkette sind. Vorzugsweise werden die Struktureinheiten der Formel (1) in die Hauptkette des Polymers eingebaut.

**[0017]** „Konjugierte Polymere“ im Sinne der vorliegenden Anmeldung sind Polymere, die in der Hauptkette hauptsächlich  $sp^2$ -hybridisierte (bzw. gegebenenfalls auch  $sp$ -hybridisierte) Kohlenstoffatome, die auch durch entsprechende Heteroatome ersetzt sein können, enthalten. Dies bedeutet im einfachsten Fall abwechselndes Vorliegen von Doppel- und Einfachbindungen in der Hauptkette, aber auch Polymere mit Einheiten wie beispielsweise meta-verknüpftes Phenylen sollen im Sinne dieser Anmeldung als konjugierte Polymere gelten. „Hauptsächlich“ meint, dass natürlich (unwillkürlich) auftretende Defekte, die zu Konjugationsunterbrechungen führen, den Begriff „konjugiertes Polymer“ nicht entwerten. Des Weiteren wird in dieser Anmeldung ebenfalls als konjugiert bezeichnet, wenn sich in der Hauptkette beispielsweise Arylamineinheiten, Arylphosphineinheiten, bestimmte Heterocyclen (d. h. Konjugation über N-, O- oder S-Atome) und/oder metallorganische Komplexe (d. h. Konjugation über das Metallatom) befinden. Analoges gilt für konjugierte Dendrimere. Hingegen werden Einheiten wie beispielsweise einfache Alkylbrücken, (Thio)Ether-, Ester-, Amid- oder Imidverknüpfungen eindeutig als nicht-konjugierte Segmente definiert. Unter einem teilkonjugierten Polymer im Sinne der vorliegenden Anmeldung soll ein Polymer verstanden werden, das konjugierte Regionen enthält, die durch nicht konjugierte Abschnitte, gezielte Konjugationsunterbrecher (z. B. Abstandsgruppen) oder Verzweigungen voneinander getrennt sind, z. B. in dem längere konjugierte Abschnitte in der Hauptkette durch nicht-konjugierte Abschnitte unterbrochen sind, bzw. das längere konjugierte Abschnitte in den Seitenketten eines in der Hauptkette nicht-konjugierten Polymers enthält. Konjugierte und teilkonjugierte Polymere können auch konjugierte, teilkonjugierte oder sonstige Dendrimere enthalten.

**[0018]** 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.

**[0019]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung stehen Einheiten der Formel (1) in Konjugation mit der Polymerhauptkette. Dies kann einerseits dadurch erreicht werden, dass diese Einheiten in die Hauptkette des Polymers so eingebaut werden, dass dadurch die Konjugation des Polymers, wie oben beschrieben, erhalten bleibt. Andererseits können diese Einheiten auch in die Seitenkette des Polymers so verknüpft werden, dass eine Konjugation zur Hauptkette des Polymers besteht. Dies ist z. B. der Fall, wenn die Verknüpfung mit der Hauptkette nur über  $sp^2$ -hybridisierte (bzw. gegebenenfalls auch über  $sp$ -hybridisierte) Kohlenstoffatome, die auch durch entsprechende Heteroatome ersetzt sein können, erfolgt. Erfolgt die Verknüpfung jedoch durch Einheiten, wie z. B. einfache (Thio)Etherbrücken, Ester, Amide oder Alkylketten, so sind die Einheiten der Formel (1) als nicht-konjugiert zur Hauptkette definiert.

**[0020]** Unter einer Arylgruppe bzw. einer Heteroarylgruppe im Sinne der vorliegenden Anmeldung wird eine aromatische Gruppe bzw. heteroaromatische Gruppe mit einem gemeinsamen aromatischen Elektronensystem verstanden, wobei eine Arylgruppe 6 bis 24 C-Atome und eine Heteroarylgruppe 2 bis 23 C-Atome und insgesamt mindestens 5 aromatische Ringatome umfasst. Die Heteroatome sind vorzugsweise ausgewählt aus N, O und/oder S. Dies kann im Sinne der vorliegenden Anmeldung ein einfacher Homo- oder Heterocyclen sein, beispielsweise Benzol, Pyridin, Thiophen, etc., oder es kann ein kondensiertes aromatisches Ringsystem sein, in dem mindestens zwei aromatische oder heteroaromatische Ringe, beispielsweise Benzolringe, miteinander „verschmolzen“, d. h. durch Anellierung einander ankondensiert sind, also mindestens eine gemeinsame Kante und dadurch auch ein gemeinsames aromatisches System aufweisen. Diese Aryl- oder Heteroarylgruppe kann substituiert oder unsubstituiert sein; ebenso können gegebenenfalls vorhandene Substituenten weitere Ringsysteme bilden. So sind beispielsweise Systeme wie Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Pyren, etc. als Arylgruppen und Chinolin, Acridin, Benzothiophen, Carbazol, etc. als Heteroarylgruppen im Sinne der vorliegenden Anmeldung zu sehen, während beispielsweise Biphenyl, Fluoren, Spirobifluoren, etc. keine Arylgruppen darstellen, da es sich hierbei um separate aromatische Elektronensysteme handelt.

**[0021]** Ein aromatisches Ringsystem im Sinne der vorliegenden Anmeldung enthält 6 bis 40 C-Atome im Ringsystem. Ein heteroaromatisches Ringsystem im Sinne der vorliegenden Anmeldung enthält 2 bis 40 C-Atome und mindestens ein Heteroatom im Ringsystem, mit der Maßgabe, dass die Summe der C-Atome und Heteroatome mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind vorzugsweise ausgewählt aus N, O und/oder S. Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem im Sinne der vorliegenden Anmeldung soll ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur Aryl- oder Heteroarylgruppen enthält, sondern in dem auch mehrere Aryl- oder Heteroarylgruppen durch eine kurze, nichtaromatische Einheit (weniger als 10% der von H verschiedenen Atome, vorzugsweise weniger als 5% der von H verschiedenen Atome), wie z. B.

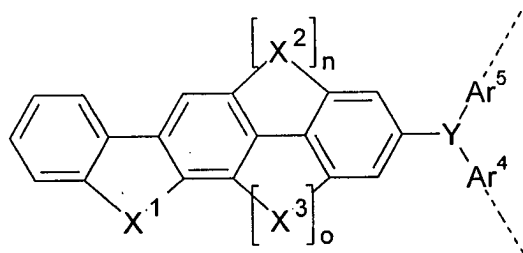
ein  $sp^3$ -hybridisiertes C-, N- oder O-Atom, unterbrochen sein können. So sollen beispielsweise auch Systeme wie 9,9'-Spirobifluoren, 9,9-Diarylfluoren, Triarylammin, Diarylether, etc. als aromatische Ringsysteme im Sinne der vorliegenden Anmeldung verstanden werden.

**[0022]** Im Rahmen der vorliegenden Anmeldung werden unter einer  $C_1$ - bis  $C_{40}$ -Alkylgruppe, in der auch einzelne H-Atome oder  $CH_2$ -Gruppen durch die oben genannten Gruppen substituiert sein können, besonders bevorzugt die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-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 oder Octinyl verstanden. Unter einer  $C_1$ - bis  $C_{40}$ -Alkoxygruppe werden besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy oder 2-Methylbutoxy verstanden. Unter einer  $C_6$ - $C_{24}$  Aryl- oder  $C_2$ - $C_{23}$ -Heteroarylgruppe, die je nach Verwendung monovalent oder bivalent sein kann, die noch jeweils mit den oben genannten Resten  $R^1$  substituiert sein kann und die über beliebige Positionen am Aromaten bzw. Heteroaromaten verknüpft sein kann, werden insbesondere Gruppen verstanden, welche abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Pyren, Dihydropyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthren, Tetracen, Pentacen, Benzopyren, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Pyridazin, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin, Pyrazin, Phenazin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzocarbolin, Phenanthrolin, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Benzotriazol, 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, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin, Tetrazol, 1,2,4,5-Tetrazin, 1,2,3,4-Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin, Purin, Pteridin, Indolizin und Benzothiadiazol. Unter aromatischen und heteroaromatischen Ringsystemen im Sinne der vorliegenden Anmeldung werden außer den oben genannten Aryl- und Heteroarylgruppen beispielsweise Biphenylen, Terphenylen, Fluoren, Spirobifluoren, Dihydrophenanthren, Tetrahydropyren und cis- oder trans-Indenofluoren verstanden.

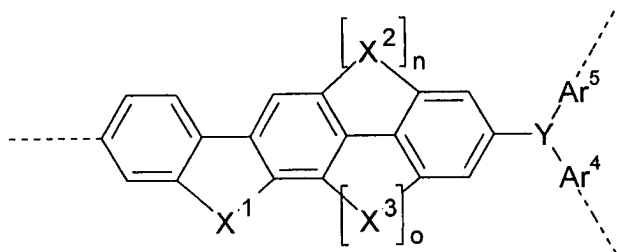
**[0023]** Bevorzugt sind Verbindungen gemäß Formel (1), in denen das Symbol Y für Stickstoff (N), Phosphor (P) oder  $P=O$  steht, besonders bevorzugt für Stickstoff. Dabei hängt die Wahl der Einheit Y von der gewünschten Funktion der Verbindung gemäß Formel (1) ab. Soll die Verbindung der Formel (1) als Emitter in einer Emissionsschicht oder als Lochtransportmaterial, beispielsweise in einer Lochtransport- oder Lochinjektionsschicht, eingesetzt werden, so steht das Symbol Y vorzugsweise für Stickstoff oder Phosphor, besonders bevorzugt für Stickstoff. Soll die Verbindung der Formel (1) als Matrixmaterial für phosphoreszierende Emitter in einer Emissionsschicht oder als Elektronentransport- und/oder Lochblockiermaterial, beispielsweise in einer Elektronentransportschicht oder in einer Lochblockierschicht, für phosphoreszierende oder fluoreszierende Vorrichtungen eingesetzt werden, so steht das Symbol Y vorzugsweise für  $P=O$ .

**[0024]** Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen gemäß Formel (1), in denen die Symbole  $Ar^1$ ,  $Ar^2$  und  $Ar^3$  gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für eine  $C_6$ - $C_{16}$ -Aryl- oder  $C_2$ - $C_{15}$ -Heteroarylgruppe mit 6 bzw. 5 bis 16 aromatischen Ringatomen stehen, die mit einem oder zwei Resten  $R^1$  substituiert sein kann, besonders bevorzugt für eine Aryl- oder Heteroarylgruppe, ausgewählt aus Benzol, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Pyridin, Pyren und Thiophen, insbesondere Benzol, das jeweils mit einem oder zwei Resten  $R^1$  substituiert sein kann.

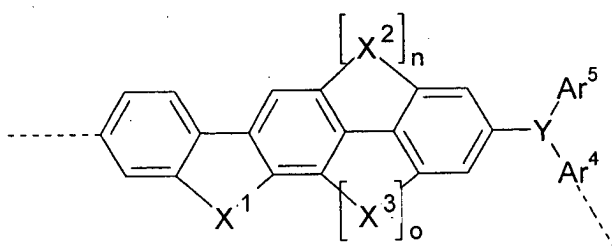
**[0025]** Besonders bevorzugt sind also Verbindungen gemäß den Formeln (5) bis (7),



Formel (5)



Formel (6)



Formel (7)

wobei die verwendeten Symbole und Indices dieselbe Bedeutung haben, wie oben beschrieben, und wobei jede der Phenylgruppen noch durch einen oder mehrere Reste  $R^1$  substituiert sein kann.

**[0026]** Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen gemäß Formel (1), in denen die Symbole  $Ar^4$  und  $Ar^5$  gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für ein aromatisches ( $C_6$ - $C_{16}$ ) oder heteroaromatisches ( $C_2$ - $C_{15}$ ) Ringsystem mit 5 bis 16 aromatischen Ringatomen oder für Spirobifluoren steht, das jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^1$  substituiert sein kann, besonders bevorzugt für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem ausgewählt aus Benzol, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Pyridin, Pyren und Thiophen, insbesondere Benzol, das jeweils mit einem oder zwei Resten  $R^1$  substituiert sein kann.

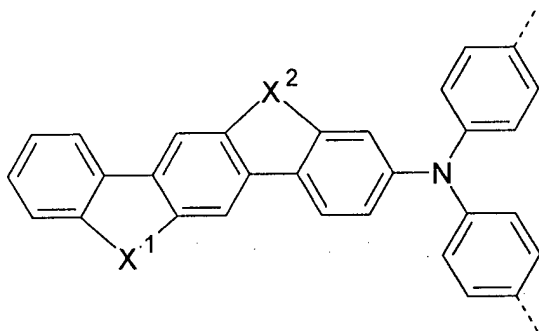
**[0027]** Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen gemäß Formel (1), in denen das Symbol  $R^1$  gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für H, F, CN,  $Si(R^2)_3$ , eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen oder eine verzweigte Alkylgruppe mit 3 bis 5 C-Atomen, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte  $CH_2$ -Gruppen durch  $Si(R^2)_2$ ,  $-R^2C=CR^2-$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $-O-$  oder  $-S-$  ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine monovalente  $C_6$ - $C_{16}$ -Aryl- oder  $C_2$ - $C_{15}$ -Heteroarylgruppe mit 5 bis 16 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten  $R^2$  substituiert sein kann, steht, besonders bevorzugt für H, F, CN,  $Si(Me)_3$ , Methyl, tert-Butyl, eine Phenylgruppe oder eine monovalente Heteroarylgruppe mit 5 oder 6 aromatischen Ringatomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^2$  substituiert sein kann. Ganz besonders bevorzugt ist  $R^1 = H$ , wenn es direkt an eine der Gruppen  $Ar^1$  bis  $Ar^4$  gebunden ist. Besonders bevorzugt ist  $R^1$ , wenn es an die Gruppe  $X^1$ ,  $X^2$  und/oder  $X^3$  gebunden ist, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten Methyl, tert-Butyl, eine Phenylgruppe, welche durch eine oder mehrere  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylgruppen substituiert sein kann, oder eine monovalente Heteroarylgruppe mit 5 oder 6 aromatischen Ringatomen, welche durch eine oder mehrere  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylgruppen substituiert sein kann, ganz besonders bevorzugt Methyl oder eine Phenylgruppe, welche durch eine oder mehrere  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylgruppen substituiert sein kann. Dabei können jeweils auch zwei oder mehrere Reste  $R^1$  miteinander ein Ringsystem bilden.

**[0028]** Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen gemäß Formel (1), in denen die Symbole  $X^1$ ,  $X^2$  und  $X^3$  bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Brücke sind, die mit  $Ar^1$  und  $Ar^2$  bzw. mit  $Ar^2$  und  $Ar^3$  ein cyclisches System aufspannt, ausgewählt aus  $C(R^1)_2$ ,  $C=O$ ,  $C=NR^1$ , O, S,  $S=O$ ,  $SO_2$ ,  $N(R^1)$ ,  $P(R^1)$ ,  $P(=O)R^1$ ,  $C(R^1)_2-C(R^1)_2$ ,

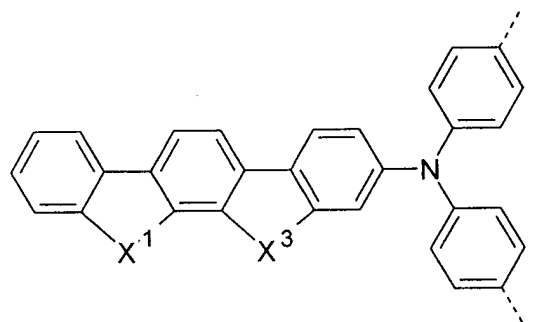
$C(R^1)_2-C(R^1)_2-C(R^1)_2$ ,  $C(R^1)_2-O$ ,  $C(R^1)_2-O-C(R^1)_2$ . Besonders bevorzugt sind Verbindungen gemäß Formel (1), in denen die Symbole  $X^1$ ,  $X^2$  und  $X^3$  bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt sind aus  $C(R^1)_2$ ,  $N(R^1)$ ,  $R(R^1)$  und  $P(=O)(R^1)$ . Ganz besonders bevorzugt ist  $C(R^1)_2$ .

**[0029]** Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen, in denen  $n = 0$  und  $o = 1$  ist aber auch Verbindungen in denen  $n = 1$  und  $o = 0$  ist.

**[0030]** Besonders bevorzugt sind also Verbindungen gemäß den Formeln (5a) bis (5d), (6a) bis (6d) bzw. (7a) bis (7d),

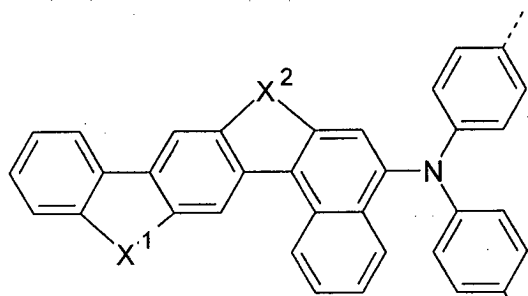


Formel (5a)

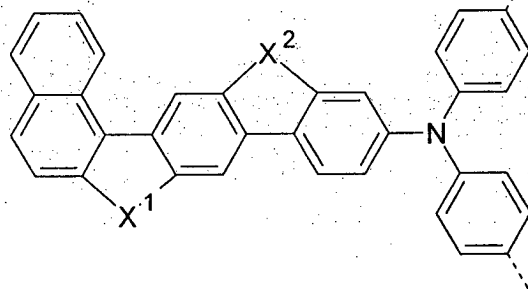


Formel (5b)

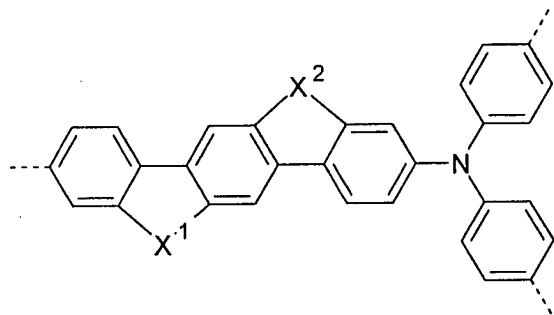




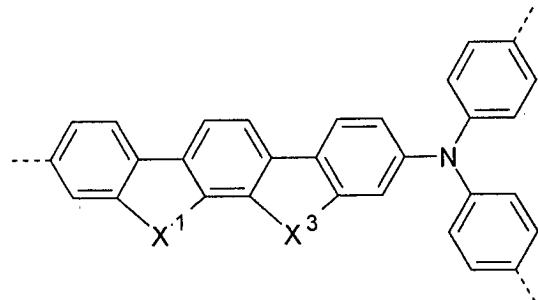
Formel (5c)



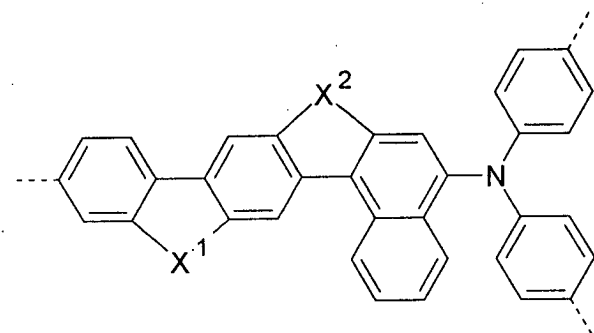
Formel (5d)



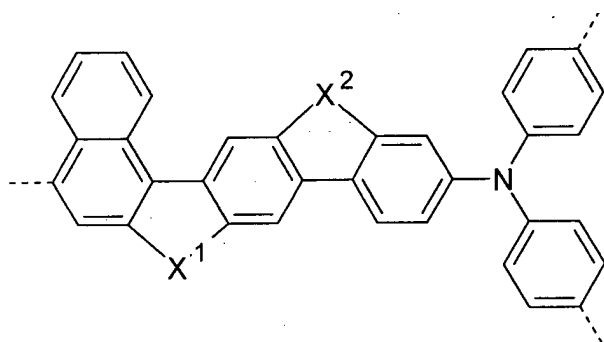
Formel (6a)



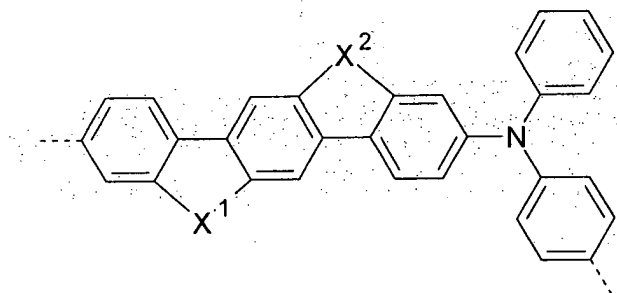
Formel (6b)



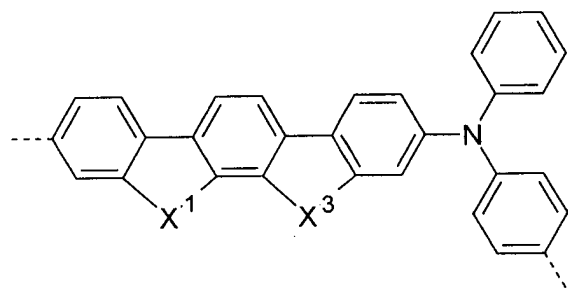
Formel (6c)



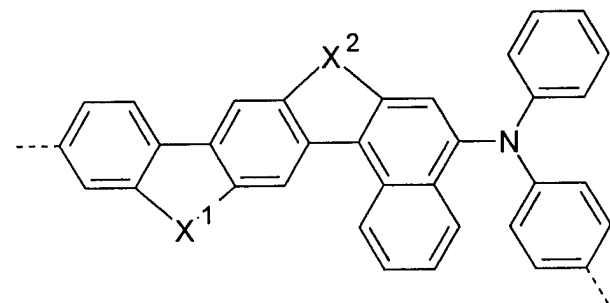
Formel (6d)



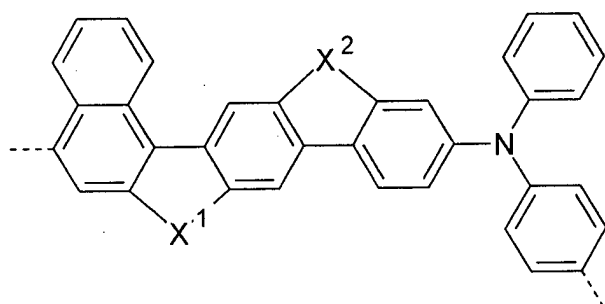
Formel (7a)



Formel (7b)



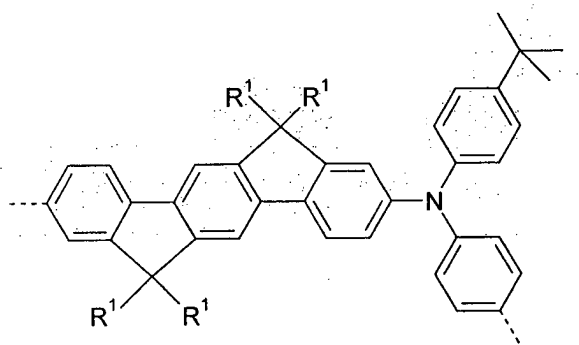
Formel (7c)



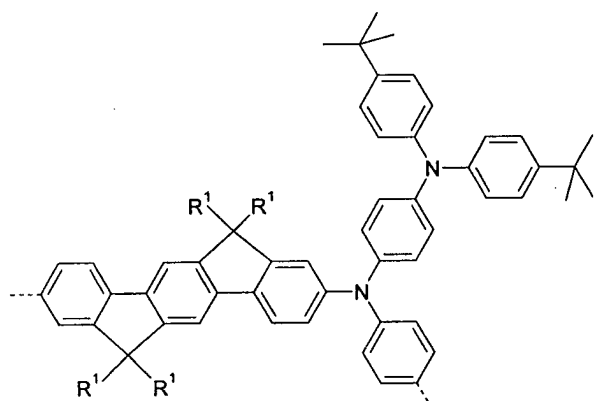
Formel (7d)

wobei die verwendeten Symbole und Indices dieselbe Bedeutung haben, wie oben beschrieben, und wobei jede der Phenyl- bzw. Phenylengruppen noch durch einen oder mehrere Reste R<sup>1</sup> substituiert sein kann.

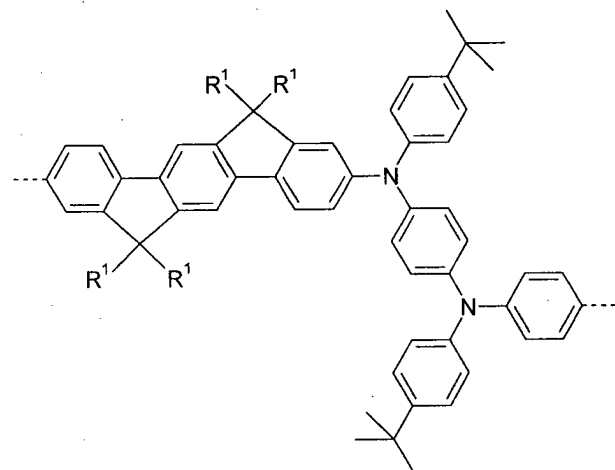
**[0031]** Ganz besonders bevorzugt sind Polymere enthaltend Struktureinheiten der Formel (7a), (7c) und (7d) ausgewählt aus den folgenden Unterformeln:



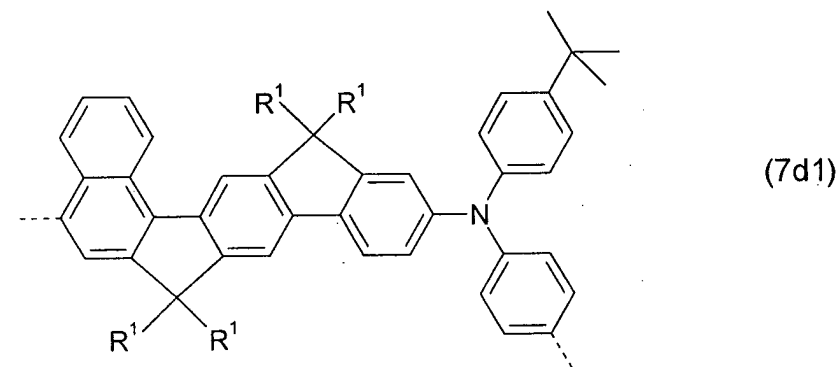
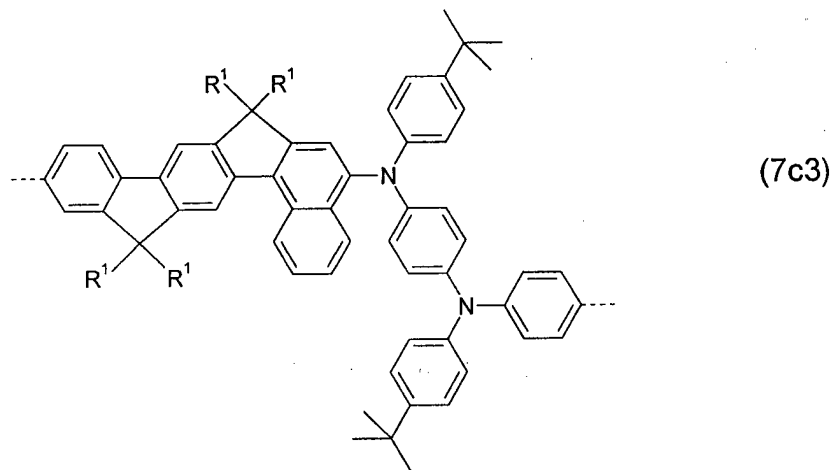
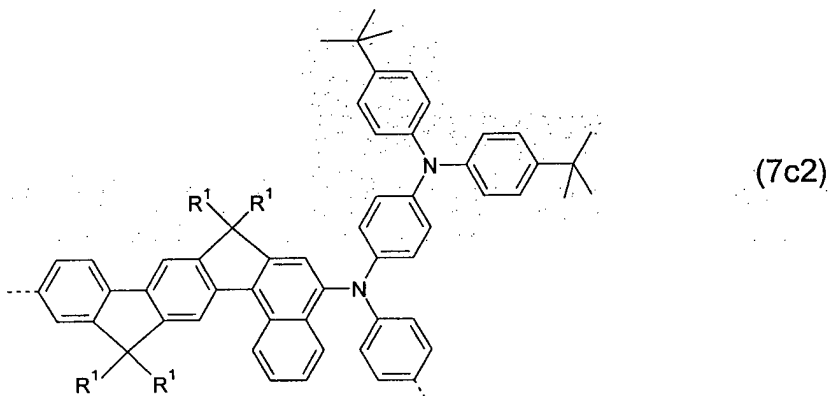
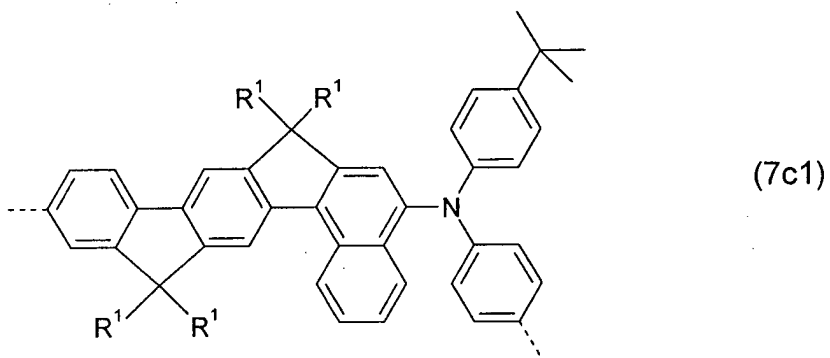
(7a1)

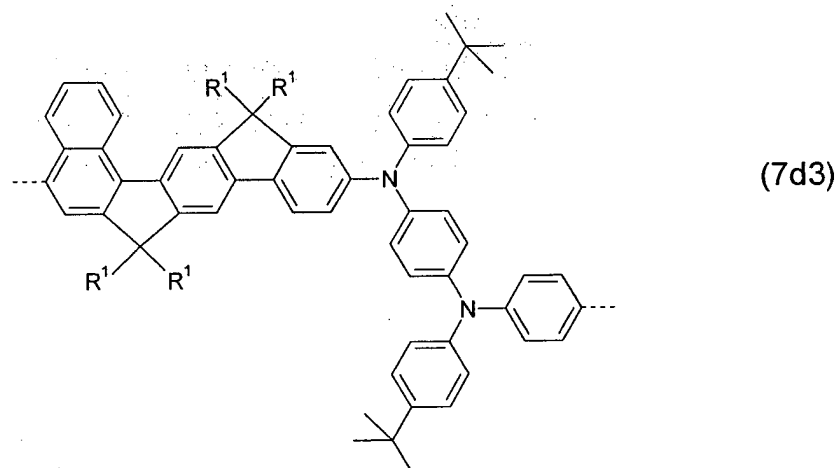
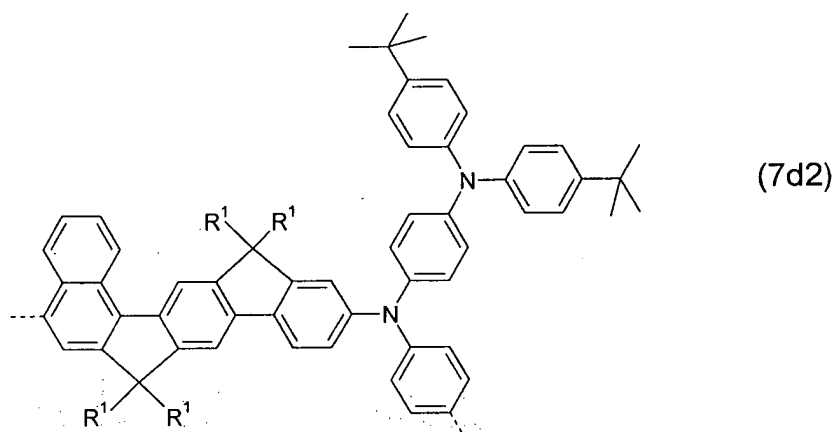


(7a2)



(7a3)





wobei die gestrichelten Linien an den Phenylenringen die Verknüpfung im Polymer darstellen (und keine Methylgruppen). Mögliche und/oder bevorzugte weitere Substituenten  $R^1$  an den aromatischen Ringen sind der Übersichtlichkeit wegen nicht angegeben.

**[0032]** Die erfindungsgemäßen Polymere können neben einer oder mehrerer Struktureinheiten der Formel (1) noch weitere Struktureinheiten enthalten. Dies sind u. a. solche, wie sie z. B. 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:

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 filmmorphologischen Eigenschaften und/oder die rheologischen Eigenschaften der resultierenden Polymere beeinflussen.

**[0033]** Bevorzugte erfindungsgemäße Polymere sind solche, bei denen mindestens eine Struktureinheit Ladungstransporteigenschaften aufweist, d. h. die Einheiten aus der Gruppe 1 und/oder 2 enthalten.

**[0034]** 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-dioxin-, Phenoxathiin-, Carbazol-, Azulen-, Thiophen-, Pyrrol- und Furanderivate und weitere O-, S- oder N-haltige Heterocyclen mit hoch liegendem HOMO (HOMO = höchstes besetztes Molekülorbital).

**[0035]** 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.

**[0036]** 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.

**[0037]** 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 bzw. erhöhen (also Einheiten aus Gruppe 1 und 2), direkt aneinander gebunden sind oder Strukturen enthalten sind, die sowohl die Lochmobilität als auch die Elektronenmobilität beeinflussen bzw. 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.

**[0038]** Struktureinheiten aus 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 Polymeren 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 offenbart werden. Entsprechende Monomere werden in der WO 02/068435 A1 und in der WO 2005/042548 A1 offenbart.

**[0039]** 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 offenbart 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 offenbart werden.

**[0040]** 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 Emitter 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.

**[0041]** 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.

**[0042]** Struktureinheiten der Gruppe 8 sind solche, die die filmmorphologischen Eigenschaften 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.

**[0043]** Bevorzugt sind erfindungsgemäße Polymere, die gleichzeitig neben Struktureinheiten der Formel (1) zusätzlich noch ein oder mehrere Einheiten ausgewählt aus den Gruppen 1 bis 8 enthalten. Es kann ebenfalls bevorzugt sein, wenn gleichzeitig mehr als eine Struktureinheit aus einer Gruppe vorliegt.

**[0044]** Aber auch ein kleinerer Anteil der emittierenden Einheiten, insbesondere grün und rot emittierender Einheiten, kann bevorzugt sein, beispielsweise zur Synthese von weiß emittierenden Copolymeren. Wie weiß emittierende Copolymere synthetisiert werden können, ist im Detail z. B. in der WO 2005/030827 A1 und WO 2005/030828 A1 offenbart.

**[0045]** Bevorzugt sind dabei erfindungsgemäße Polymere, die neben mindestens einer Struktureinheit der Formel (1) noch Einheiten aus der Gruppe 7 enthalten, besonders bevorzugt mindestens 50 mol% dieser Einheiten.

**[0046]** 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 30 mol% dieser Einheiten; ganz besonders bevorzugt ist ein Anteil von 1 bis 10 mol% dieser Einheiten.

**[0047]** 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.

**[0048]** Die nötige Löslichkeit der Polymere wird vor allem durch die Substituenten an den verschiedenen Wiederholungseinheiten gewährleistet, sowohl den Substituenten an den Struktureinheiten der Formel (1), als auch durch Substituenten an den anderen Wiederholungseinheiten.

**[0049]** Die erfindungsgemäßen Polymere sind entweder Homopolymere aus Struktureinheiten der Formel (1) oder Copolymere. Die erfindungsgemäßen Polymere können linear, verzweigt oder vernetzt sein. Erfindungsgemäße Copolymere können dabei neben einer oder mehreren Struktureinheiten der Formel (1), oder deren bevorzugten Unterformeln, potentiell eine oder mehrere weitere Strukturen aus den oben aufgeführten Gruppen 1 bis 8 besitzen.

**[0050]** Die erfindungsgemäßen Copolymere können statistische, alternierende oder blockartige Strukturen aufweisen oder auch mehrere dieser Strukturen abwechselnd besitzen. 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.

**[0051]** Die erfindungsgemäßen Polymere mit Struktureinheiten der Formel (1) sind gut und in hohen Ausbeuten zugänglich. Sie zeigen im Feststoff vorzugsweise blaue Lumineszenz.

**[0052]** Die erfindungsgemäßen Polymere weisen vorteilhafte Eigenschaften, insbesondere hohe Lebensdauern, hohe Effizienzen und gute Farbkoordinaten auf.

**[0053]** Die erfindungsgemäßen Polymere werden in der Regel durch Polymerisation von einer oder mehreren Monomersorten hergestellt, von denen mindestens ein Monomer im Polymer zu Struktureinheiten der Formel (1) führt. Geeignete Polymerisationsreaktionen sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben. Besonders geeignete und bevorzugte Polymerisationsreaktionen, die zu C-C- bzw. C-N-Verknüpfungen führen, sind folgende:

- (A) Polymerisation gemäß SUZUKI;
- (B) Polymerisation gemäß YAMAMOTO;
- (C) Polymerisation gemäß STILLE;
- (D) Polymerisation gemäß HECK;
- (E) Polymerisation gemäß NEGISHI;
- (F) Polymerisation gemäß SONOGASHIRA;
- (G) Polymerisation gemäß HIYAMA; und
- (H) Polymerisation gemäß HARTWIG-BUCHWALD.

**[0054]** Wie die Polymerisation nach diesen Methoden durchgeführt werden kann und wie die Polymere dann vom Reaktionsmedium abgetrennt und aufgereinigt werden können, ist dem Fachmann bekannt und in der Literatur, beispielsweise in der WO 03/048225 A2, der WO 2004/037887 A2 und der WO 2004/037887 A2 im Detail beschrieben.

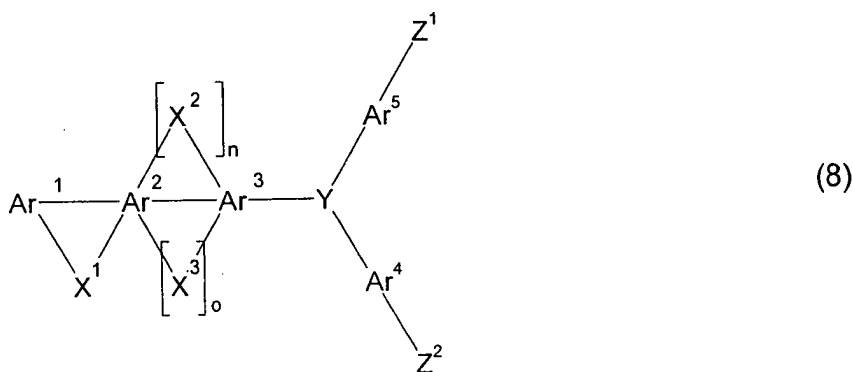
**[0055]** Die C-C-Verknüpfungen sind vorzugsweise ausgewählt aus den Gruppen der SUZUKI-Kupplung, der YAMAMOTO-Kupplung und der STILLE-Kupplung; die C-N-Verknüpfung ist vorzugsweise eine Kupplung gemäß HARTWIG-BUCHWALD.

**[0056]** Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymeren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass sie durch Polymerisation gemäß SUZUKI, Polymerisation gemäß YAMAMOTO, Polymerisation gemäß STILLE oder Polymerisation gemäß HARTWIG-BUCHWALD hergestellt werden.

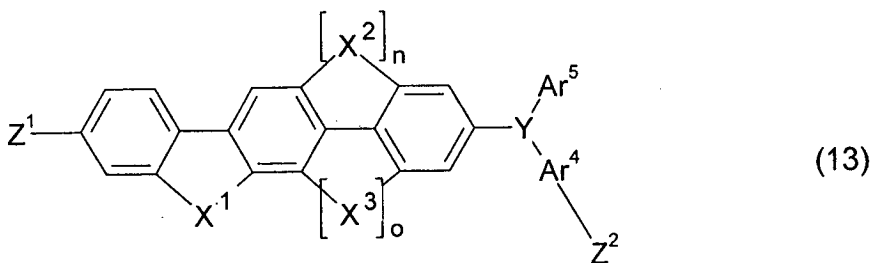
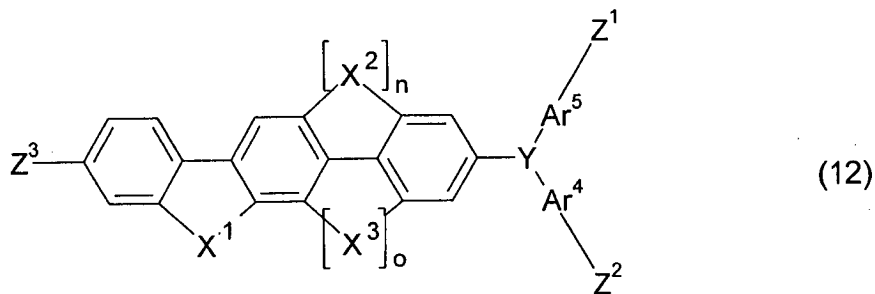
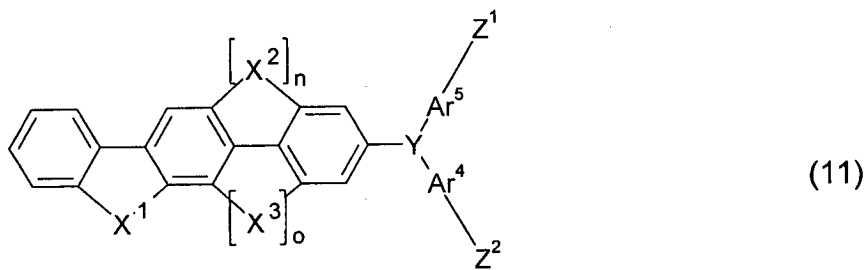
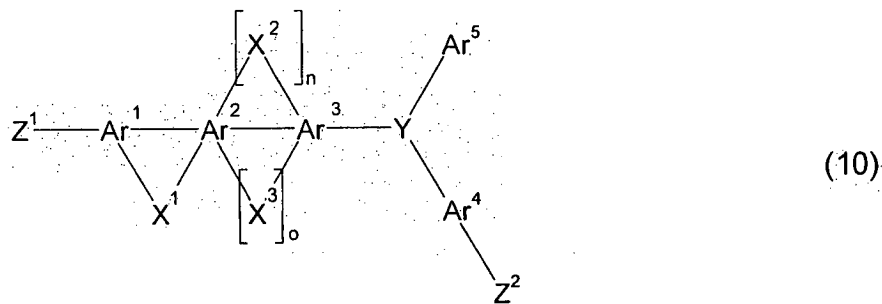
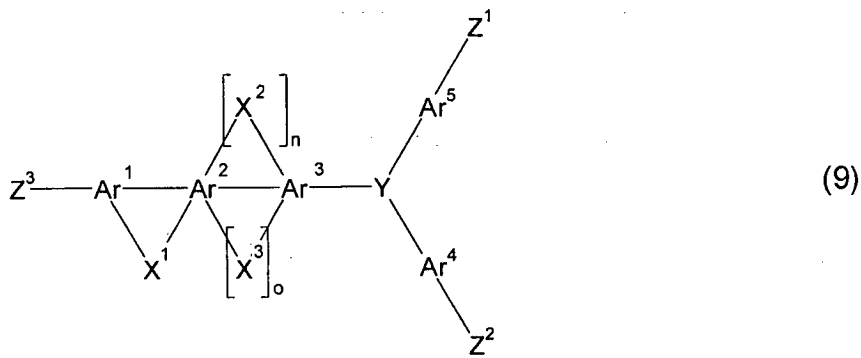
**[0057]** Die erfindungsgemäßen Dendrimere können gemäß dem Fachmann bekannten Verfahren oder in Analogie dazu hergestellt werden. Geeignete Verfahren sind in der Literatur beschrieben, wie z. B. in Frechet, Jean M. J.; Hawker, Craig J., "Hyperbranched polyphenylene and hyperbranched polyesters: new soluble, three-dimensional, reactive polymers", *Reactive & 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.

**[0058]** Zur Synthese der erfindungsgemäßen Polymere werden die entsprechenden Monomere benötigt. Monomere, die in den erfindungsgemäßen Polymeren zu Struktureinheiten der Formel (1) führen, sind Indenofluorenarylammin-Derivate, die gegebenenfalls entsprechend substituiert sind und an einer, zwei, drei oder vier, vorzugsweise zwei oder drei Positionen geeignete Funktionalitäten aufweisen, die es erlauben, diese Monomereinheit in das Polymer einzubauen. Diese Monomere sind neu und daher ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

**[0059]** Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit weiterhin Verbindungen der Formel (5), vorzugsweise Verbindungen der Formeln (8) bis (10) und besonders bevorzugt Verbindungen der Formeln (11) bis (13).







die dadurch gekennzeichnet sind, dass die Reste  $Z^1$ ,  $Z^2$  und  $Z^3$ , gleich oder verschieden, funktionelle Gruppen sind, die unter Bedingungen der C-C- bzw. C-N-Verknüpfungen polymerisieren, wobei die weiteren Symbole und Indices dieselbe Bedeutung wie in Bezug auf die Struktureinheiten der Formeln (1) bis (7) haben.

**[0060]** Vorzugsweise sind die funktionellen Gruppen  $Z^1$ ,  $Z^2$  und  $Z^3$  ausgewählt aus Cl, Br, I, O-Tosylat, O-Triflat, O-SO<sub>2</sub>R<sup>2</sup>, B(OR<sup>2</sup>)<sub>2</sub> und Sn(R<sup>2</sup>)<sub>3</sub>, besonders bevorzugt aus Br, I und B(OR<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, wobei R<sup>2</sup> bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen ist, und wobei zwei oder mehrere Reste R<sup>2</sup> auch miteinander ein Ringsystem bilden können.

**[0061]** Dabei gilt für die bifunktionellen monomeren Verbindungen der Formeln (8) bis (10) bzw. (11) bis (13) dieselbe Bevorzugung wie sie für die Struktureinheiten der Formel (1) bis (7) oben beschrieben ist.

**[0062]** Die Synthese der oben beschriebenen Einheiten aus der Gruppe 1 bis 8 sowie der weiteren emittierenden Einheiten ist dem Fachmann bekannt und in der Literatur, z. B. in der WO 2005/014689 A2, der WO 2005/030827 A1 und WO 2005/030828 A1, beschrieben. Diese Dokumente und die darin zitierte Literatur sind via Zitat Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

**[0063]** Es kann außerdem bevorzugt sein, die erfindungsgemäßen Polymere nicht als Reinsubstanz, sondern als Blend (Mischung) zusammen mit weiteren beliebigen polymeren, oligomeren, dendritischen oder niedermolekularen Substanzen zu verwenden. Diese können z. B. die elektronischen Eigenschaften verbessern oder selber emittieren. Als "Blend" wird vor- und nachstehend eine Mischung enthaltend mindestens eine polymere Komponente bezeichnet.

**[0064]** Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Polymer Blend enthaltend ein oder mehrere erfindungsgemäße Polymere, sowie eine oder mehrere weitere polymere, oligomere, dendritische oder niedermolekulare Substanzen.

**[0065]** Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind weiterhin Lösungen und Formulierungen aus einem oder mehreren erfindungsgemäßen Polymeren oder Blends in einem oder mehreren Lösungsmitteln. 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.

**[0066]** Diese Lösungen können verwendet werden, um dünne Polymerschichten herzustellen, zum Beispiel durch Flächenbeschichtungsverfahren (z. B. Spin-coating) oder durch Druckverfahren (z. B. InkJet Printing).

**[0067]** Polymere enthaltend Struktureinheiten der Formel (1), welche eine oder mehrere polymerisierbare, und damit vernetzbare Gruppen enthalten, eignen sich besonders zur Herstellung von Filmen oder Beschichtungen, insbesondere zur Herstellung von strukturierten Beschichtungen, z. B. durch thermische oder lichtinduzierte in-situ-Polymerisation und in-situ-Vernetzung, wie beispielsweise in-situ-UV-Photopolymerisation oder Photopatterning. Besonders bevorzugt für solche Anwendungen sind erfindungsgemäße Polymere mit einer oder mehreren vernetzbaren Gruppen, ausgewählt aus Acrylat, Methacrylat, Vinyl, Epoxy und Oxetan. Dabei können sowohl entsprechende Polymere in Reinsubstanz verwendet werden, es können aber auch Formulierungen oder Blends dieser Polymere wie oben beschrieben verwendet werden. Diese können mit oder ohne Zusatz von Lösungsmitteln und/oder Bindemitteln verwendet werden. Geeignete Materialien, Verfahren und Vorrichtungen für die oben beschriebenen Methoden sind z. B. in der WO 2005/083812 A2 offenbart. Mögliche Bindemittel sind beispielsweise Polystyrol, Polycarbonat, Polyacrylate, Polyvinylbutyral und ähnliche, optoelektronisch neutrale Polymere.

**[0068]** Geeignete und bevorzugte Lösungsmittel sind beispielsweise Toluol, Anisol, Xylol, Methylbenzoat, Dimethylanisol, Mesitylen, Tetralin, Veratrol und Tetrahydrofuran. Es können aber auch Lösungsmittelgemische aus zwei oder mehreren der oben genannten Lösungsmittel verwendet werden.

**[0069]** Die erfindungsgemäßen Polymere, Blends und Formulierungen können in elektronischen oder optoelektronischen Vorrichtungen bzw. zu deren Herstellung verwendet werden.

**[0070]** Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit die Verwendung der erfindungsgemäßen Polymere, Blends und Formulierungen in elektronischen oder optoelektronischen Vorrichtungen, vorzugsweise in organischen bzw. polymeren organischen Leuchtdioden (OLED, PLED), organischen Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Dünnschichttransistoren (TFTs), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen Laserdioden (O-Laser), organischen photovoltaischen (OPV) Elementen oder Vorrichtungen oder organischen Photorezeptoren (OPCs), besonders bevorzugt in organischen bzw. polymeren organischen Leuchtdioden (OLED, PLED), insbesondere in polymeren organischen Leuchtdioden (PLED).

**[0071]** Wie OLEDs bzw. PLEDs hergestellt werden können, ist dem Fachmann bekannt und wird beispielsweise als allgemeines Verfahren ausführlich in der WO 2004/070772 A2 offenbart, das entsprechend für den Einzelfall anzupassen ist.

**[0072]** Wie oben beschrieben, eignen sich die erfindungsgemäßen Polymere ganz besonders als Elektrolumineszenzmaterialien in derart hergestellten PLEDs oder Displays.

**[0073]** Als Elektrolumineszenzmaterialien im Sinne der vorliegenden Anmeldung gelten Materialien, die als aktive Schicht Verwendung finden können. Aktive Schicht bedeutet, dass die Schicht befähigt ist, bei Anlegen eines elektrischen Feldes Licht abzustrahlen (lichtemittierende Schicht) und/oder dass sie die Injektion und/oder den Transport der positiven und/oder negativen Ladungen verbessert (Ladungsinjektions- oder Ladungstransportschicht).

**[0074]** Ein bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Polymere oder Blends in einer PLED, insbesondere als Elektrolumineszenzmaterial.

**[0075]** Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind ferner elektronische oder optoelektronische Bauteile, vorzugsweise organische bzw. polymere organische Leuchtdioden (OLED, PLED), organische Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), organische integrierte Schaltungen (O-ICs), organische Dünnschichttransistoren (TFTs), organische Solarzellen (O-SCs), organische Laserdioden (O-Laser), organische photovoltaische (OPV) Elemente oder Vorrichtungen oder organische Photorezeptoren (OPCs), besonders bevorzugt organische bzw. polymere organische Leuchtdioden, insbesondere polymere organische Leuchtdioden, mit einer oder mehreren aktiven 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.

**[0076]** Im vorliegenden Anmeldungstext und auch in den im Weiteren folgenden Beispielen wird hauptsächlich auf die Verwendung der erfindungsgemäßen Polymere in Bezug auf PLEDs und entsprechende Displays abgezielt. Trotz dieser Beschränkung der Beschreibung ist es für den Fachmann ohne weiteres, erfinderisches Zutun möglich, die erfindungsgemäßen Polymere als Halbleiter auch für die weiteren, oben beschriebenen Verwendungen in anderen elektronischen Vorrichtungen zu benutzen.

**[0077]** Die folgenden Beispiele sollen die 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 Verbindungen anwendbar, sofern an anderer Stelle nichts Gegenteiliges gesagt wird.

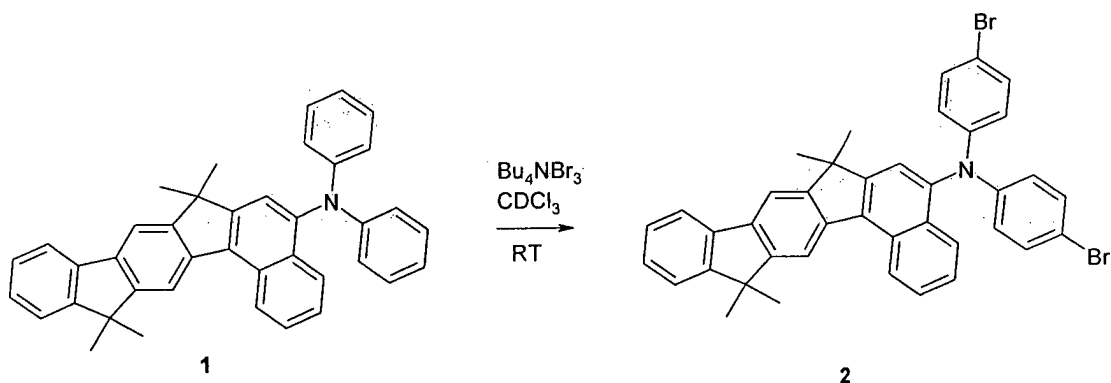
#### Beispiele 1 und 2

#### Herstellung der Monomere

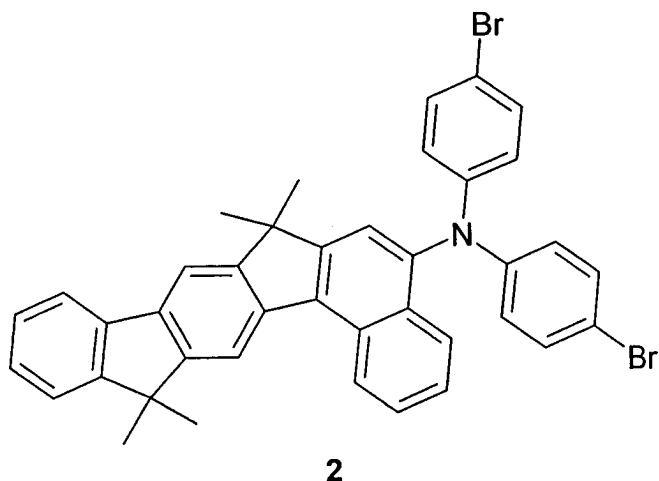
#### Beispiel 1

#### Herstellung von N,N'-[4,4'-Dibromphenyl]-2-aminobenzoindeno[1,2-b]fluoren 2

**[0078]** Die Verbindung wird wie folgt hergestellt:



## 1.1 N,N'-[4,4'Dibromphenyl]-2-aminobenzoidenofluoren 2



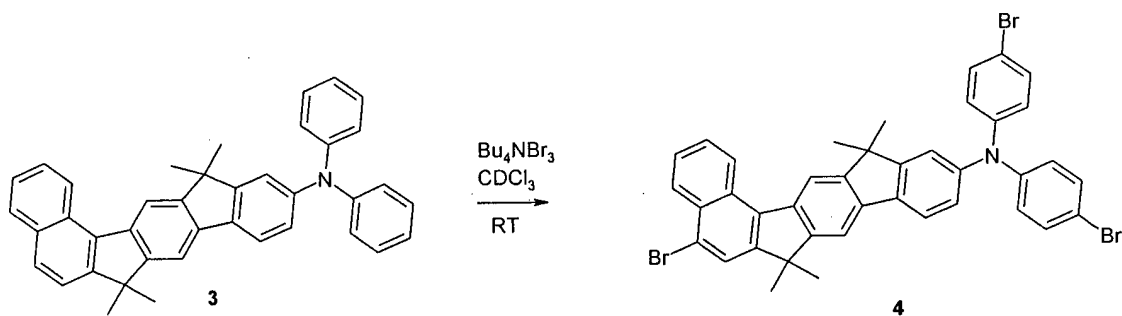
**[0079]** 20 g (1 molares Äquivalent, 37,9 mmol) N,N-Diphenyl-2-aminobenzoidenofluoren 1 werden in 300 ml Chloroform gelöst und portionsweise mit 37,5 g Tetrabutylammoniumtribromid (2 molares Äquivalent, 77,8 mmol) bei Raumtemperatur versetzt. Der Ansatz wird bei Raumtemperatur 2 Stunden gerührt. Anschließend wird mit 10%iger Natriumthiosulfatlösung versetzt. Die Phasen werden getrennt, die wäßrige Phase mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden dreimal mit 100 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen.

**[0080]** Man erhält 35 g eines hellgelben Feststoffes.

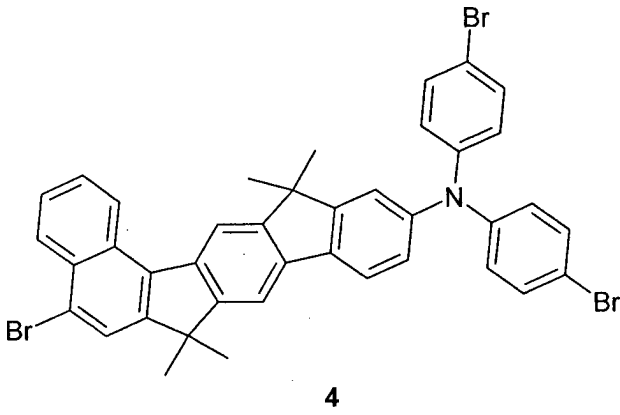
<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm), J (Hz)): 1,55 (s, 6H<sub>s</sub>), 1,63 (s, 6H<sub>s</sub>), 6,93 (d, 4H, J = 9 Hz), 7,29 (d, 4H, J = 9 Hz), 7,34 (d, 1H, J = 9 Hz), 7,37 (t, 1H, J = 9 Hz), 7,43 (t, 1H, J = 8 Hz), 7,48 (d, 1H, J = 9 Hz), 7,68 (t, 1H, J = 9 Hz), 7,79 (d, 1H, J = 9 Hz), 7,84 (s, 1H), 7,96 (d, 1H, J = 9 Hz), 8,33 (s, 1H), 8,86 (d, 1H, J = 9 Hz).

## Beispiel 2

## N,N'-(4,4'Dibromphenyl)-9-amino-2-brombenzoidenofluoren 4



**[0081]** Die Verbindung 4 wird analog zu Verbindung 2 hergestellt, es werden drei Äquivalente Tetrabutylammoniumtribromid verwendet:



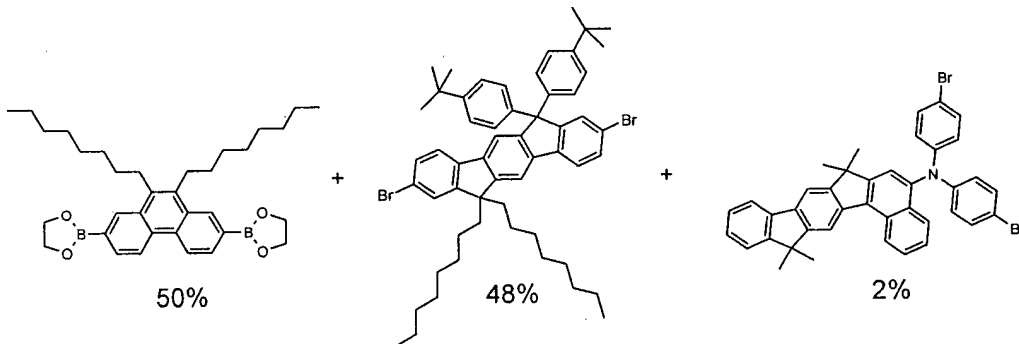
$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm),  $J$  (Hz)): 1,56 (s, 6H,), 1,60 (s, 6H,), 7,00 (d, 4H,  $J = 9$  Hz), 7,04 (d, 1H,  $J = 9$  Hz), 7,18 (d, 1H,  $J = 9$  Hz), 7,35 (d, 4H,  $J = 9$  Hz), 7,53 (t, 1H,  $J = 9$  Hz), 7,62 (d, 1H,  $J = 8$  Hz), 7,67 (d, 1H,  $J = 9$  Hz), 7,77 (s, 1H), 7,84 (d, 1H,  $J = 9$  Hz), 7,95 (d, 1H,  $J = 9$  Hz), 8,30 (s, 1H), 8,79 (d, 1H,  $J = 9$  Hz).

Beispiele 3 bis 6:

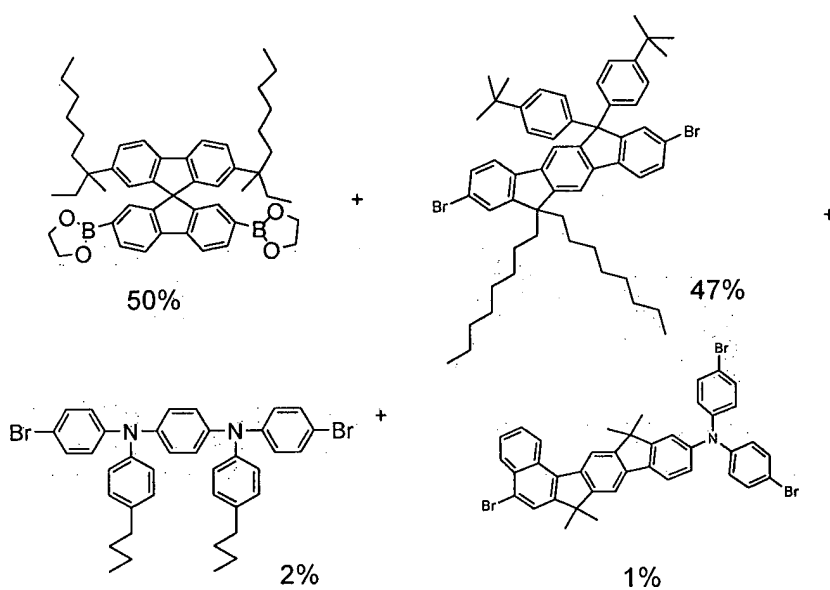
Herstellung der Polymere

**[0082]** Die erfindungsgemäßen Polymere P1 und P2 sowie die Vergleichspolymere V1 und V2 werden unter Verwendung der folgenden Monomeren (Prozentangaben = mol%) durch SUZUKI-Kupplung gemäß der WO 03/048225 A2 synthetisiert.

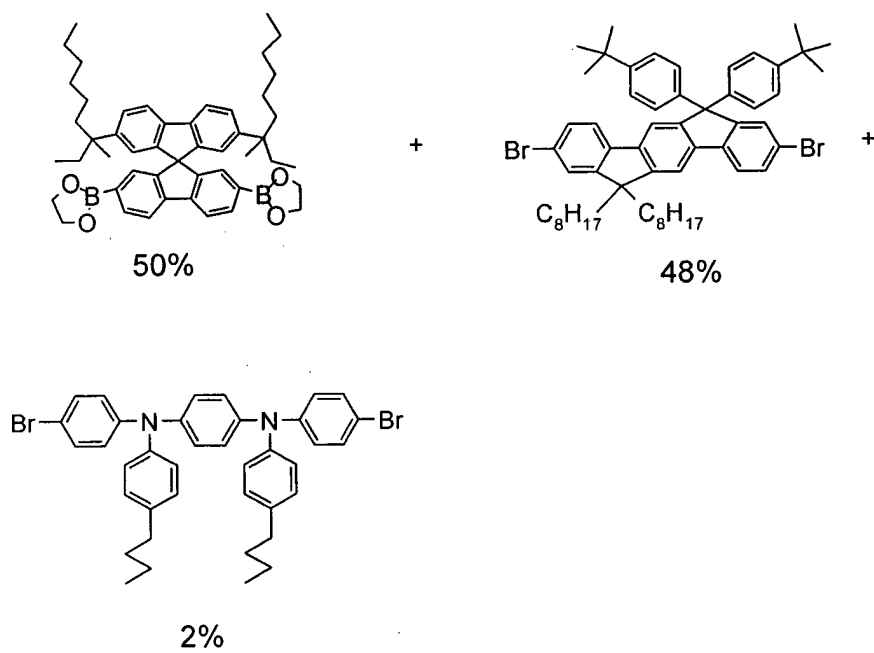
Beispiel 3 (Polymer P1)



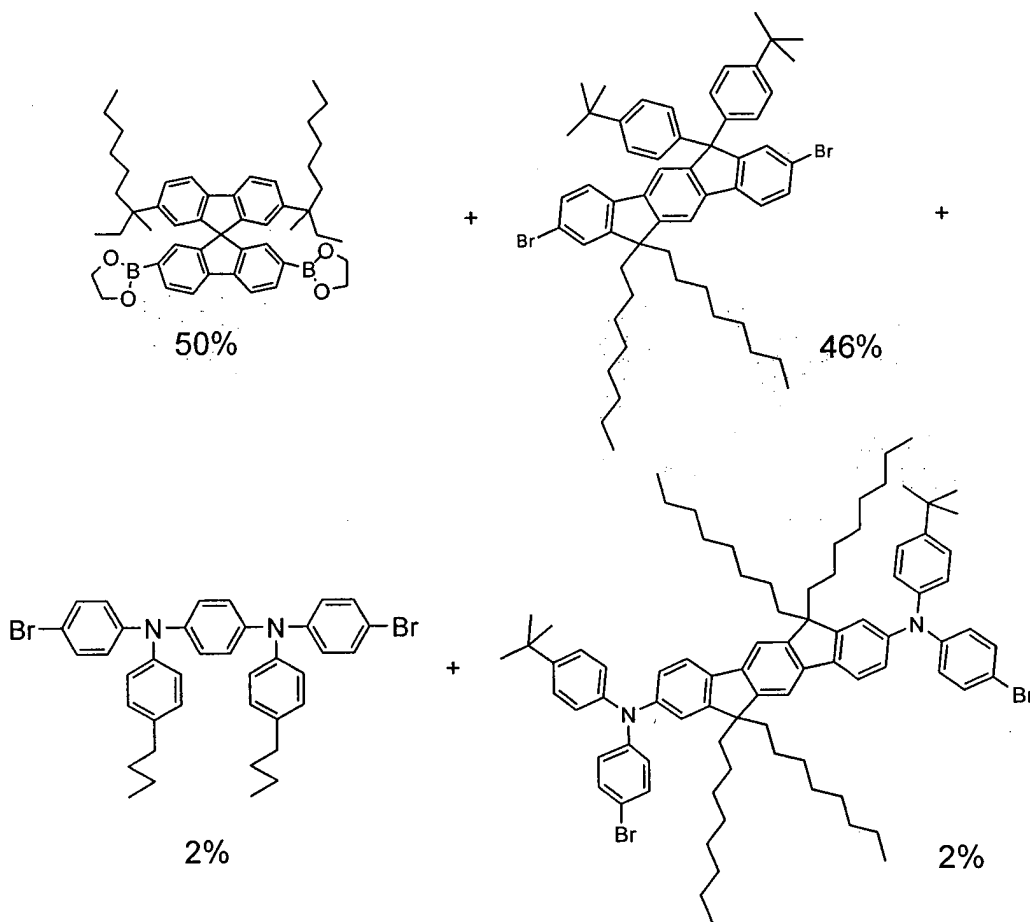
Beispiel 4 (Polymer P2)



Beispiel 5 (Vergleichspolymer V1)



## Beispiel 6 (Vergleichspolymer V2)



Beispiele 7 bis 10:

Herstellung der PLED-Devices

**[0083]** 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 und P2 sowie den Vergleichspolymeren V1 und V2 durch Spincoating hergestellt. Eine typische Device hat den in [Fig. 1](#) dargestellten Aufbau.

**[0084]** Dazu werden speziell angefertigte Substrate der Firma Technoprint in einem eigens zu diesem Zweck designten Layout verwendet ([Fig. 2](#), Abbildung links: Auf den Glasträger aufgebrachte ITO-Struktur, Abbildung rechts: Vollständige elektronische Struktur mit ITO, aufgedampfter Kathode und optionaler Metallisierung der Zuleitungen). Die ITO-Struktur (Indium-Zinn-Oxid, eine transparente, leitfähige Anode) wurde durch Sputtern in einem solchen Muster auf Sodalimeglas aufgebracht, dass sich mit der am Ende des Herstellungsprozesses aufgedampften Kathode 4 Pixel à 2 × 2 mm ergeben.

**[0085]** 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 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 und P2 sowie V1 und V2 jeweils 8 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); Aufdampfmaschinen 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. Die Verkapselung der Device erfolgt, indem ein kommerziell erhältliches Deckglas über der pixelierten Fläche verklebt wird. Anschließend wird die Device charakterisiert.

**[0086]** 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. Der typische Messaufbau ist in [Fig. 3](#) dargestellt.

**[0087]** 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 maximale Effizienz („Max. Eff.“ in cd/A) und die für 100 cd/n<sup>2</sup> benötigte Spannung.

**[0088]** Um außerdem die Farbe und das genaue Elektrolumineszenzspektrum der Testdevices zu kennen, wird nach der ersten Messung nochmals die für 100 cd/m<sup>2</sup> 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.

**[0089]** Für die Einsatzfähigkeit der Materialien von besonderer Bedeutung ist die Lebensdauer der Devices. Diese wird in einem der Erstevaluierung sehr ähnlichen Messaufbau so gemessen, dass eine Anfangsleuchtdichte eingestellt wird (z. B. 1000 cd/m<sup>2</sup>). Der für diese Leuchtdichte benötigte Strom wird konstant gehalten, während typischerweise die Spannung ansteigt und die Leuchtdichte abnimmt. Die Lebensdauer ist erreicht, wenn die Anfangsleuchtdichte auf 50% des Ausgangswertes abgesunken ist.

**[0090]** Die Ergebnisse, die bei Verwendung der Polymeren P1 und P2 sowie V1 und V2 in PLEDs erhalten werden, sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1

Beispiel	Polymer	Max. Eff. [cd/A]	U @ 100 cd/m <sup>2</sup> [V]	CIE [x/y]	Lebensdauer [h @ cd/m <sup>2</sup> ]
7	P1	8,35	4,29	0,17/0,20	1000 @ 1000
8	P2	5,85	3,89	0,15/0,11	1200 @ 1000
9	V1	4,57	5,04	0,15/0,15	80 @ 1000
10	V2	6,97	4,88	0,16/0,24	167 @ 1000

**[0091]** Wie man aus den Ergebnissen erkennen kann, stellen die Polymere P1 bis P2 eine deutliche Verbesserung in Effizienz und Lebensdauer gegenüber den Vergleichspolymeren dar. Dadurch sind die neuen, erfindungsgemäßen Polymere deutlich besser für den Einsatz in Displays und Beleuchtungsanwendungen geeignet als Polymere gemäß dem Stand der Technik.



**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**

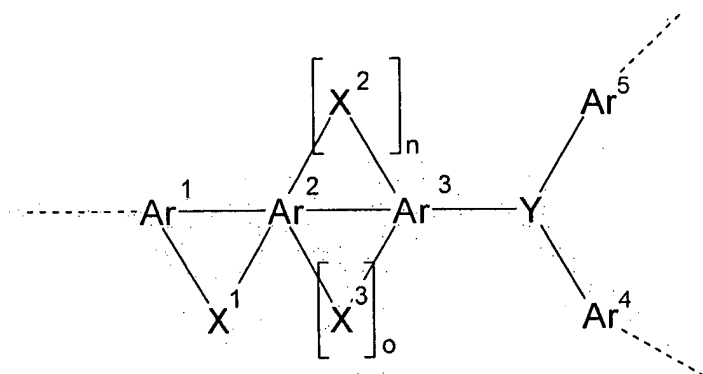
- WO 00/46321 A1 [0003]
- WO 03/020790 A2 [0003]
- WO 02/077060 A1 [0003, 0032]
- WO 2004/041901 A1 [0007]
- WO 2005/104263 A1 [0008]
- WO 2005/014689 A2 [0032, 0062]
- WO 02/068435 A1 [0038, 0038]
- WO 02/081488 A1 [0038]
- EP 1239526 A2 [0038]
- WO 2004/026886 A2 [0038]
- WO 2005/042548 A1 [0038]
- WO 2004/070772 A2 [0039, 0071]
- WO 2004/113468 A1 [0039]
- WO 2005/040302 A1 [0039]
- WO 2005/030827 A1 [0044, 0062]
- WO 2005/030828 A1 [0044, 0062]
- WO 2005/014688 A2 [0050]
- WO 03/048225 A2 [0054, 0082]
- WO 2004/037887 A2 [0054, 0054, 0083]
- WO 02/067343 A1 [0057]
- WO 2005/026144 A1 [0057]
- WO 02/072714 A1 [0065]
- WO 03/019694 A2 [0065]
- WO 2005/083812 A2 [0067]

**Zitierte Nicht-Patentliteratur**

- M. Fischer und F. Vögtle (Angew. Chem., Int. Ed. 1999, 38, 885) [0018]
- Frechet, Jean M. J.; Hawker, Craig J., "Hyperbranched polyphenylene and hyperbranched polyesters: new soluble, three-dimensional, reactive polymers", Reactive & Functional Polymers (1995), 26(1-3), 127-36 [0057]
- Janssen, H. M.; Meijer, E. W., "The synthesis and characterization of dendritic molecules", Materials Science and Technology (1999), 20 (Synthesis of Polymers), 403-458 [0057]
- Tomalia, Donald A., "Dendrimer molecules", Scientific American (1995), 272(5), 62-6 [0057]
- CIE: Commission International de l'éclairage, Normalbetrachter von 1931 [0088]

## Patentansprüche

1. Polymere enthaltend 0,01 bis 100 mol% einer oder mehrerer Struktureinheiten der Formel (1)



Formel (1)

wobei die verwendeten Symbole und indices die folgenden Bedeutungen besitzen:

Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup>, Ar<sup>3</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-Aryl- oder C<sub>2</sub>-C<sub>23</sub>-Heteroarylgruppe mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R<sup>1</sup> substituiert sein kann;

Y ist bei jedem Auftreten N, P, P=O, PF<sub>2</sub>, P=S, As, As=O, As=S, Sb, Sb=O oder Sb=S;

Ar<sup>4</sup>, Ar<sup>5</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten R<sup>1</sup> substituiert sein kann;

R<sup>1</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F, Cl, Br, I, CN, NO<sub>2</sub>, Si(R<sup>2</sup>)<sub>3</sub>, 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<sup>2</sup> substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -R<sup>2</sup>C=CR<sup>2</sup>-, -C≡C-, Si(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, Ge(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, Sn(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=S, C=Se, C=NR<sup>2</sup>, -O-, -S- oder -CONR<sup>2</sup>- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN oder NO<sub>2</sub> ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das durch einen oder mehrere Reste R<sup>2</sup> substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R<sup>2</sup> substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser Systeme; dabei können zwei oder mehrere Substituenten R<sup>1</sup> auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden;

R<sup>2</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H oder ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen oder ein aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 20 C-Atomen;

X<sup>1</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Brücke, die mit Ar<sup>1</sup> und Ar<sup>2</sup> ein cyclisches System aufspannt, ausgewählt aus B(R<sup>1</sup>), C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, Si(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=NR<sup>1</sup>, C=C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, O, S, S=O, SO<sub>2</sub>, N(R<sup>1</sup>), P(R<sup>1</sup>), P(=O)R<sup>1</sup>, P(=S)R<sup>1</sup> oder einer Kombination aus zwei, drei oder vier dieser Gruppen;

X<sup>2</sup>, X<sup>3</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Brücke, die mit Ar<sup>2</sup> und Ar<sup>3</sup> ein cyclisches System aufspannt, ausgewählt aus B(R<sup>1</sup>), C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, Si(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=NR<sup>1</sup>, C=C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, O, S, S=O, SO<sub>2</sub>, N(R<sup>1</sup>), P(R<sup>1</sup>), P(=O)R<sup>1</sup>, P(S)R<sup>1</sup> oder einer Kombination aus zwei, drei oder vier dieser Gruppen;

n, o ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1, mit der Maßgabe, dass die Summe (n + o) = 1 ist; und wobei die gestrichelten Linien die möglichen Verknüpfungen im Polymer bedeuten.

2. Polymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie neben den Einheiten der Formel (1) noch weitere Struktureinheiten enthalten.

3. Polymere nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die weiteren Struktureinheiten, die Lochinjektions- und/oder Lochtransporteigenschaften aufweisen, ausgewählt sind aus den Gruppen der Triarylamin-, Benzidin-, Tetraaryl-para-phenylendiamin-, Triarylphosphin-, Phenothiazin-, Phenoxazin-, Dihydrophenazin-, Thianthren-, Dibenzo-para-dioxin-, Phenoxathiin-, Carbazol-, Azulen-, Thiophen-, Pyrrol- und Furanderivate und weiterer O-, S- oder N-haltiger Heterocyclen mit hoch liegendem HOMO.

4. Polymere nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass die weiteren Struktureinheiten, die Elektroneninjektions- und/oder Elektronentransporteigenschaften aufweisen, ausgewählt sind aus den Gruppen der Pyridin-, Pyrimidin-, Pyridazin-, Pyrazin-, Oxadiazol-, Chinolin-, Chinoxalin-, Anthracen-, Benzanthracen-, Pyren-, Perylen-, Benzimidazol-, Triazin-, Keton-, Phosphinoxid- und Phenazinderivate, aber auch Triarylborane und weiterer O-, S- oder N-haltiger Heterocyclen mit niedrig liegendem LUMO.

5. Polymere nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die weiteren Strukturelemente die Emissionscharakteristik insoweit verändern, dass Elektrophosphoreszenz statt Elektrofluoreszenz erhalten werden kann.

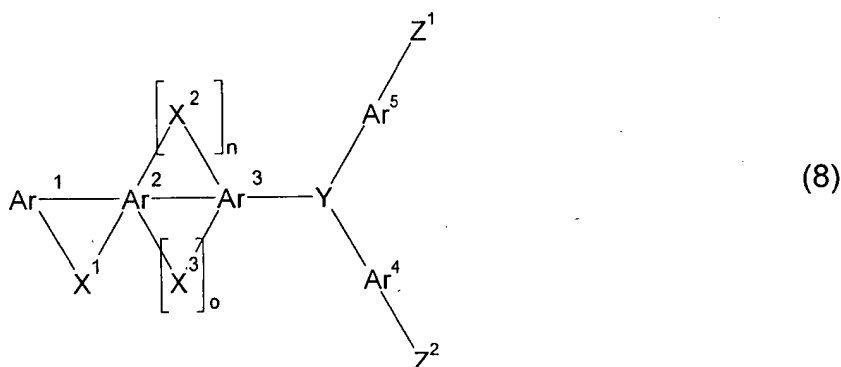
6. Polymere nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die weiteren Strukturelemente, die den Übergang vom Singulett- zum Triplettzustand verbessern, ausgewählt sind aus den Klassen der Carbazol- und überbrückten Carbazoldimereinheiten, Ketone, Phosphinoxide, Sulfoxide, Sulfone und Silan-Derivate.

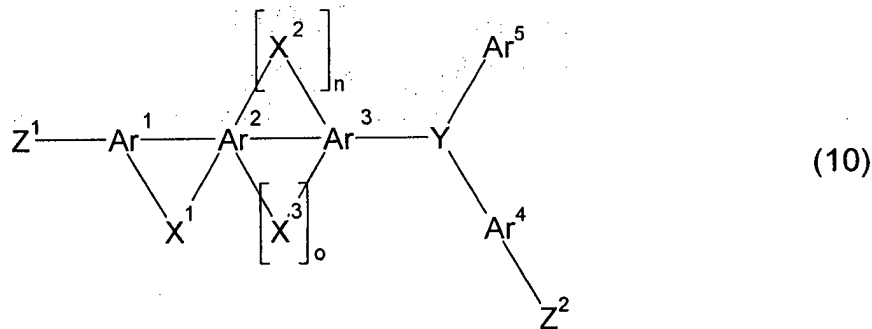
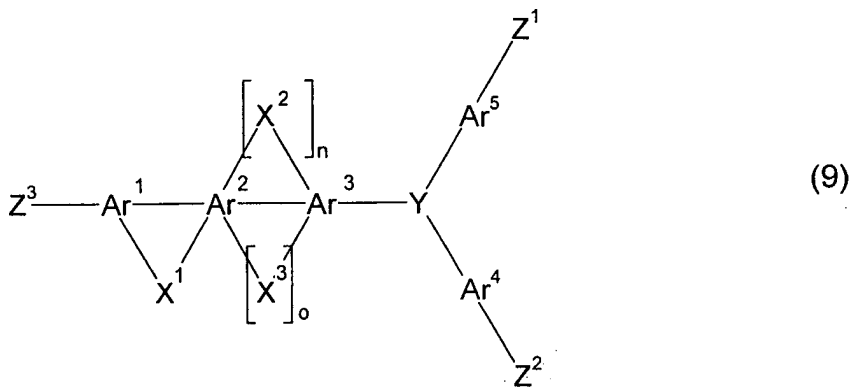
7. Polymere nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die weiteren Strukturelemente, die die Emissionsfarbe der Polymere beeinflussen, ausgewählt sind aus den Klassen der 1,4-Phenyl-, 1,4-Naphthyl-, 1,4- oder 9,10-Anthryl-, 1,6-, 2,7- oder 4,9-Pyrenyl-, 3,9- oder 3,10-Perylenyl-, 4,4'-Biphenyl-, 4,4''-Terphenyl-, 4,4'-Bi-1,1'-naphthyl-, 4,4'-Tolanyl-, 4,4'-Stilbenyl-, 4,4''-Bisstyryl-, Benzothiadiazol- und entsprechenden Sauerstoffderivaten, Chinoxalin-, Phenothiazin-, Phenoxazin-, Dihydrophenazin-, Bis(thiophenyl)arylen-, Oligo(thiophenyl)-, Phenazin-, Rubren-, Pentacen- und Perylenderivaten.

8. Polymere nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die weiteren Strukturelemente, die typischerweise als Backbone verwendet werden, ausgewählt sind aus den Klassen der 4,5-Dihydropyren-, 4,5,9,10-Tetrahydropyren-, Fluoren-, 9,9'-Spirobifluoren-, Phenanthren-, 9,10-Dihydro-Phenanthren-, 5,7-Dihydrodibenzooxepin- und cis- und trans-Indenofluorenderivate.

9. Verfahren zur Herstellung der Polymere nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie durch Polymerisation gemäß SUZUKI, Polymerisation gemäß YAMAMOTO, Polymerisation gemäß STILLE oder Polymerisation gemäß HARTWIG-BUCHWALD hergestellt werden.

10. Verbindungen der Formeln (8), (9) und (10)





dadurch gekennzeichnet, dass die Reste  $Z^1$ ,  $Z^2$  und  $Z^3$ , unabhängig voneinander, gleich oder verschieden, funktionelle Gruppen sind, die unter Bedingungen der C-C- bzw. C-N-Verknüpfungen copolymerisieren, wobei die weiteren Symbole und Indices dieselbe Bedeutung haben, wie in Anspruch 1 in Bezug auf die Struktureinheiten (1) angegeben.

11. Verbindungen der Formeln (8), (9) und (10) nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die funktionellen Gruppen ausgewählt sind aus Cl, Br, I, O-Tosylat, O-Triflat, O-SO<sub>2</sub>R<sup>2</sup>, B(OR<sup>2</sup>)<sub>2</sub> und Sn(R<sup>2</sup>)<sub>3</sub>, wobei R<sup>2</sup> bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen ist, und wobei zwei oder mehrere der Reste R<sup>2</sup> auch miteinander ein Ringsystem bilden können.

12. Mischungen (Blends) aus einem oder mehreren Polymeren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 mit weiteren polymeren, oligomeren, dendritischen und/oder niedermolekularen Substanzen.

13. Lösungen und Formulierungen aus einem oder mehreren Polymeren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 oder aus Blends nach Anspruch 12 in einem oder mehreren Lösungsmitteln.

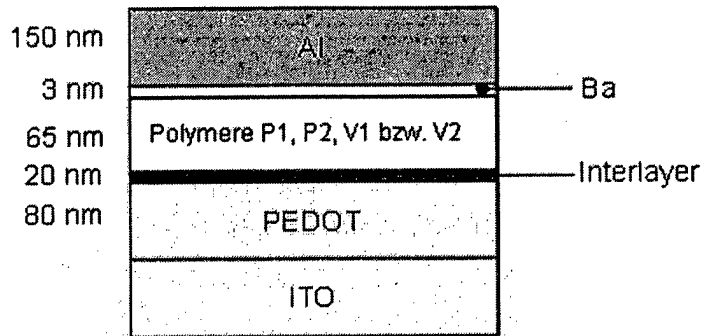
14. Organische elektronische Vorrichtung mit einer oder mehreren aktiven Schichten, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine dieser aktiven Schichten ein oder mehrere Polymere nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 oder Blends nach Anspruch 12 enthält.

15. Organische elektronische Vorrichtung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um organische bzw. polymere organische Leuchtdioden (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) handelt.

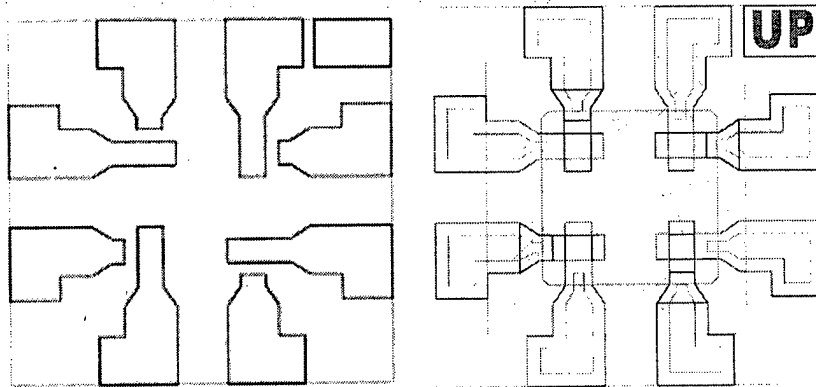
Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Figur 1



Figur 2



Figur 3

