

(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
2. Dezember 2010 (02.12.2010)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/136111 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
H01L 51/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/002694

(22) Internationales Anmeldedatum:
4. Mai 2010 (04.05.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2009 023 154.4 29. Mai 2009 (29.05.2009) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **MERCK PATENT GMBH** [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **PAN, Junyuo** [CN/DE]; Hansaallee 130, 60320 Frankfurt am Main (DE). **ANÉMIAN, Rémi, Manouk** [FR/DE]; Sandweg 64, 60316 Frankfurt am Main (DE). **SCHULTE, Niels** [DE/DE]; Frankfurter Strasse 69, 65779 Kelkheim (DE). **LUDEMANN, Aurélie** [FR/DE]; Melemstrasse 12, 60322 Frankfurt am Main (DE). **EBERLE, Thomas** [DE/

DE]; Willy Brandt Strasse 6, 76829 Landau (DE). **HEUN, Susanne** [DE/DE]; Am Carlusbaum 23, 65812 Bad Soden (DE).

(74) **Gemeinsamer Vertreter: MERCK PATENT GMBH**; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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.

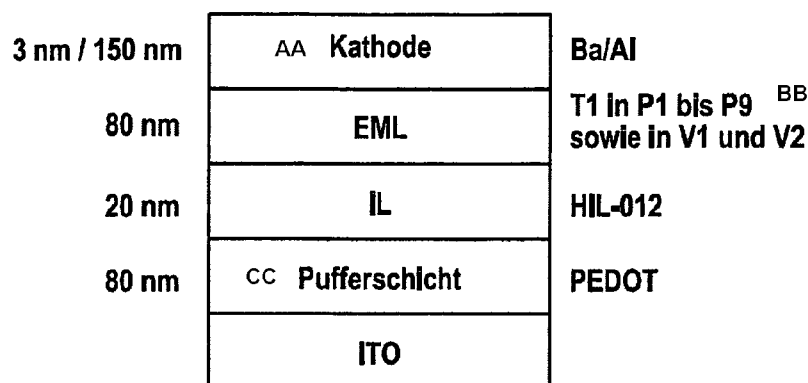
(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) **Title:** COMPOSITION, CONTAINING AT LEAST ONE EMITTER COMPOUND AND AT LEAST ONE POLYMER WITH CONJUGATION-INTERRUPTING UNITS

(54) **Bezeichnung :** ZUSAMMENSETZUNG, ENTHALTEND MINDESTENS EINE EMITTERVERBINDUNG UND MINDESTENS EIN POLYMER MIT KONJUGATIONSUNTERBRECHENDEN EINHEITEN

Figur 1



AA ... Cathode

BB ... T1 in P1 to P9 and in V1 and V2

CC ... Buffer layer

(57) **Abstract:** The present invention relates to a composition, containing at least one emitter compound and at least one polymer with conjugation-interrupting units, to the use of said composition in an optoelectronic apparatus and to an optoelectronic apparatus which contains said inventive composition.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft eine Zusammensetzung, enthaltend mindestens eine Emittterverbindung und mindestens ein Polymer mit konjugationsunterbrechenden Einheiten, die Verwendung dieser Zusammensetzung in einer optoelektronischen Vorrichtung sowie eine optoelektronische Vorrichtung, welche diese erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält.



WO 2010/136111 A1

WO 2010/136111 A1 

IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). **Veröffentlicht:** — *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

Zusammensetzung, enthaltend mindestens eine Emitterverbindung und mindestens ein Polymer mit konjugationsunterbrechenden Einheiten

5 Die vorliegende Erfindung betrifft eine Zusammensetzung, enthaltend mindestens eine Emitterverbindung und mindestens ein Polymer mit konjugationsunterbrechenden Einheiten, die Verwendung dieser Zusammensetzung in einer optoelektronischen Vorrichtung sowie eine optoelektronische Vorrichtung, welche diese erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält.

10 Im Stand der Technik sind als mögliche Emitterverbindungen sowohl Singulett- als auch Triplettmitter bekannt. In den letzten Jahren werden als emittierende Materialien in optoelektronischen Vorrichtungen zunehmend metallorganische Komplexe eingesetzt, die Phosphoreszenz statt
15 Fluoreszenz zeigen (M. A. Baldo *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 75, 4-6). Im Stand der Technik bekannte Triplett-Emitter sind meist Metallkomplexe, da insbesondere schwere Metalle den Triplettübergang begünstigen. Generell gibt es bei OLEDs, die Triplettmission zeigen, jedoch immer noch erhebliche Probleme. So sind die physikalischen Eigenschaften von
20 phosphoreszierenden Emittern im Hinblick auf die Stabilität der Metallkomplexe, Effizienz, Betriebsspannung und Lebensdauer noch nicht ausreichend für die Verwendung in hochwertigen und langlebigen Elektrolumineszenzvorrichtungen. Hier sind daher weitere Verbesserungen erforderlich. Auch bei anderen, in organischen Elektrolumineszenz-
25 vorrichtungen verwendeten Verbindungen, wie beispielsweise Matrixmaterialien und Ladungstransportmaterialien, sind noch weitere Verbesserungen erforderlich. Insbesondere die Matrixmaterialien müssen auf die verwendeten Emitterverbindungen abgestimmt werden, da es sonst zu unerwünschten Quencheffekten kommen kann.

30 Konjugierte Polymere werden bereits seit langem intensiv als vielversprechende Materialien in OLEDs untersucht. Ihre einfache Herstellung verspricht eine kostengünstige Herstellung von entsprechenden Elektrolumineszenzvorrichtungen. Bisher verwendete und bekannte
35 konjugierte Polymere weisen jedoch den Nachteil auf, dass die erreichbare Effizienz eine bestimmte Obergrenze hat. Dies liegt vor allem an den HOMO-

-2-

LUMO Abständen sowie an den Singulett- und Triplett-Energieniveaus des Polymers und der Emitterverbindung. Liegt beispielsweise das Triplett-Niveau des Polymers niedriger als das des Emitters kann durch einen Energietransfermechanismus die Triplettenergie des Emitters auf das Polymer übertragen werden. Die Phosphoreszenz wird somit gequencht.

5

Die am meisten bekannte Polymer-Triplettmatrix ist PVK (Polyvinylcarbazol) (Yang, X.; Neher, D.; Hertel, D.; Daeubler, T. K.; Highly efficient single-layer polymer electrophosphorescent devices; Adv. Mater. (Weinheim, Ger.) 16[2], 161-166. 2004). Dabei handelt es sich um ein nicht-konjugiertes Polymer.

10

In der US 7250226 B2 wird ein Triplettmitter-Polymer offenbart, das Lochtransport-, Elektronentransport- und Emittereinheiten in der Seitenkette des Polymers aufweist.

15

Wai-Yeung Wong et al., Macromolecules 2004, 37, 4496-4504 schlagen vor, Polymere mit Fluoreneinheiten als Konjugationsunterbrecher einzusetzen, wobei die Triplett-Emittereinheit in die Polymerkette eingebaut ist.

20

In der JP 2001/257076 wird eine OLED offenbart, umfassend ein nicht-konjugiertes Polymer als Host und einen Metallkomplex mit Gruppe VIII-Metallen als Dotand. Als nicht-konjugierte Polymermatrix wird Polyvinylcarbazol offenbart.

25

Alle diese Systeme zeigen noch keine optimalen elektrooptischen Eigenschaften (z.B. ausreichende Effizienz) oder haben Defizite hinsichtlich ihrer Stabilität. Insbesondere die Polymere, die funktionelle Einheiten in der Haupt- oder Seitenkette des Polymers aufweisen, sind zudem schwierig herstellbar.

30

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand deshalb in der Bereitstellung eines Systems, das eine hohe Stabilität und Effizienz aufweist, insbesondere bei blau, grün und rot emittierenden Verbindungen und einfach herzustellen ist.

35

Überraschenderweise wurde gefunden, dass polymere Matrixmaterialien, welche konjugationsunterbrechende Einheiten aufweisen, in Verbindung mit

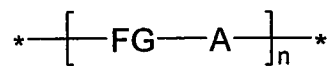
-3-

Emitterverbindungen, die nicht an das Polymer gebunden sind, eine erhöhte Effizienz und Lebensdauer besitzen. Solch ein System ist zudem einfach herstellbar und lässt sich durch Beschichtung aus Lösung verarbeiten. Diese Matrixmaterialien können sowohl für Singulett-Emitter als auch Triplett-Emitter eingesetzt werden.

5

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit eine Zusammensetzung, enthaltend mindestens eine Emitterverbindung und mindestens ein Polymer, die dadurch gekennzeichnet ist, dass das Polymer mindestens eine Struktureinheit der allgemeinen Formel I enthält,

10



Formel I

15

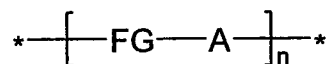
wobei für die verwendeten Symbole und Indices gilt:

- A ist bei jedem Auftreten unabhängig voneinander eine konjugationsunterbrechende Einheit,
- 20 FG ist bei jedem Auftreten unabhängig voneinander eine optoelektronische funktionelle Gruppe, und
- n ist größer 1, vorzugsweise ≥ 10 und liegt besonders bevorzugt im Bereich von 10 bis 10000.

25

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Polymer, das dadurch gekennzeichnet ist, dass es mindestens eine Struktureinheit der allgemeinen Formel I enthält,

30



Formel I

wobei für die verwendeten Symbole und Indices gilt:

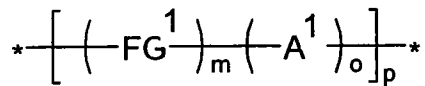
35

- A ist bei jedem Auftreten unabhängig voneinander eine konjugationsunterbrechende Einheit,

-4-

FG ist bei jedem Auftreten unabhängig voneinander eine optoelektronische funktionelle Gruppe, und
 n ist größer 1, vorzugsweise ≥ 10 und liegt besonders bevorzugt im Bereich von 10 bis 10000.

5 In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält das Polymer mindestens eine weitere Struktureinheit der Formel Ia



10

Formel Ia

wobei für die verwendeten Symbole und Indices gilt:

15 A^1 ist bei jedem Auftreten unabhängig voneinander eine konjugationsunterbrechende Einheit,
 FG^1 ist bei jedem Auftreten unabhängig voneinander eine optoelektronische funktionelle Gruppe,
 m, o sind jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2, wobei die
 20 Summe (m + o) größer oder gleich 1 ist,
 p ist größer oder gleich 1.

Dabei ergeben sich für m und o folgende mögliche Kombinationen:

25

m	o
0	1
0	2
1	0
2	0
1	1
1	2
2	1
2	2

30

35

-5-

In einer Ausführungsform ist es bevorzugt, wenn $m = 2$ ist und mindestens ein $FG^1 = FG$ ist.

In der vorliegenden Erfindung 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 (Struktureinheiten) auf. Die erfindungsgemäßen oligomeren Verbindungen weisen vorzugsweise 2 bis 9 Wiederholungseinheiten auf. Der Verzweigungs-Faktor der Polymere liegt dabei zwischen 0 (lineares Polymer, ohne Verzweigungsstellen) und 1 (vollständig verzweigtes Dendrimer). "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.

Die zahlenmittlere Molekülmasse M_n des Polymers liegt vorzugsweise im Bereich von 100000 bis 2500000 g/mol, besonders bevorzugt im Bereich von 200000 bis 2000000 g/mol und insbesondere im Bereich von 250000 bis 1500000 g/mol. Die Bestimmung von M_n erfolgt über Gelpermeationschromatographie mit Polystyrol als internen Standard.

Im Allgemeinen ist FG und FG^1 jeweils unabhängig voneinander bevorzugt ein substituiertes oder unsubstituiertes, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem oder eine aromatische oder heteroaromatische Gruppe, sofern dieses Ringsystem oder die aromatische oder heteroaromatische Gruppe optoelektronische funktionelle Eigenschaften aufweist.

Eine aromatische Gruppe (Arylgruppe) im Sinne der vorliegenden Erfindung enthält 5 bis 60 C-Atome; eine heteroaromatische Gruppe (Heteroarylgruppe) im Sinne der vorliegenden Erfindung enthält 2 bis 60 C-Atome und mindestens ein Heteroatom, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind vorzugsweise ausgewählt aus Si, N, P, O, Se und/oder S, besonders bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Dabei wird unter einer Arylgruppe bzw. Heteroarylgruppe entweder ein einfacher aromatischer Cyclus, also Benzol, bzw. ein einfacher heteroaromatischer Cyclus, beispielsweise Pyridin, Pyrimidin, Thiophen, etc., oder eine kondensierte Aryl- oder

Heteroarylgruppe, beispielsweise Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Chinolin, Isochinolin, Benzothiophen, Benzofuran und Indol etc., verstanden. Besonders bevorzugt sind hierunter Naphthalin und Chinolin.

5 Wenn in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung die Emitterverbindung ein Triplett-Emitter oder ein Metallkomplex ist, ist in den Formeln I oder Ia die funktionelle Gruppe FG und/oder FG¹ besonders bevorzugt ausgewählt aus einer monocyclischen oder bicyclischen kondensierten aromatischen oder heteroaromatischen Gruppe, und m in Formel Ia ist vorzugsweise 0 oder 1.

10 Ein aromatisches Ringsystem im Sinne der vorliegenden Erfindung (unabhängig davon, ob es als FG oder FG¹ oder allgemein als Substituent auftritt) enthält 5 bis 60 C-Atome im Ringsystem. Das heteroaromatische Ringsystem im Sinne der vorliegenden Erfindung enthält 2 bis 60 C-Atome und mindestens ein Heteroatom im Ringsystem, mit der Maßgabe, dass die
15 Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind vorzugsweise ausgewählt aus Si, N, P, O, Se und/oder S, besonders bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S.

20 Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem im Sinne der vorliegenden Erfindung soll darüber hinaus ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur Aryl- oder Heteroarylgruppen enthält, sondern in dem auch mehrere Aryl- oder Heteroarylgruppen durch eine nicht-aromatische Einheit (bevorzugt weniger als 10 % der von H
25 verschiedenen Atome), wie z. B. ein C- (sp³-hybridisiert), N- oder O-Atom, unterbrochen sein können. So sollen beispielsweise auch Systeme wie 9,9'-Spirobifluoren, 9,9-Diarylfluoren, Triarylamin, Diarylether, Stilben, etc. als aromatische Ringsysteme im Sinne der vorliegenden Erfindung verstanden werden, und ebenso Systeme, in denen zwei oder mehrere Arylgruppen
30 beispielsweise durch eine lineare oder cyclische Alkylgruppe oder durch eine Silylgruppe unterbrochen sind.

Als aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, welches noch jeweils mit beliebigen Resten R substituiert sein kann, wobei R ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus H,
35 einer C₁₋₄₀-Alkylgruppe, einer C₂₋₄₀-Alkenylgruppe, einer C₂₋₄₀-Alkynylgruppe, einer optional substituierten C₆₋₄₀-Arylgruppe und einer optional

-7-

substituierten 5- bis 25-gliedrigen Heteroarylgruppe besteht, und welches über beliebige Positionen am Aromaten bzw. Heteroaromaten verknüpft sein kann, werden insbesondere Gruppen verstanden, die abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Keton, Diarylketon, Amin, Triarylamin, Phenanthren, Pyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthren, Naphthacen, Pentacen, Benzpyren, Biphenyl, Biphenylen, Terphenyl, Terphenylen, Fluoren, Spirobifluoren, Dihydrophenanthren, Dihdropyren, Tetrahydropyren, cis- oder trans-Indenofluoren, Truxen, Isotruxen, Spirotruxen, Spiroisotruxen, 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, 1,5-Diazaanthracen, 2,7-Diazapyren, 2,3-Diazapyren, 1,6-Diazapyren, 1,8-Diazapyren, 4,5-Diazapyren, 4,5,9,10-Tetraazaperylen, Pyrazin, Phenazin, Phenoxazin, Phenothiazin, Fluorubin, 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.

Besonders bevorzugt ist FG und FG¹ jeweils unabhängig voneinander ausgewählt aus Phenyl, Naphthyl, Pyridin, Anthracen, Binaphthylanthracen, Phenanthren, Dihydrophenanthren, Indenofluoren, Fluoren, Spirobifluoren, Pyren, Phosphin, Phosphinoxid, Furan, Imidazol, Thiophen, Triazin, Pyrazin, Keton, Amin, Carbazol und Kombinationen der genannten sowie deren Derivate und Heteroatom-Varianten. Unter einer Kombination soll dabei eine Verbindung verstanden werden, die sich aus zwei oder mehr der genannten Grundkörper zusammensetzt. Beispielsweise kann ein Carbazol mit einer Fluoreneinheit kovalent verknüpft sein.

35

Die oben genannten Gruppen können verschiedene Funktionen innerhalb einer optoelektronischen Vorrichtung ausüben. Deshalb ist es sinnvoll, die funktionellen Gruppen FG und FG¹ hinsichtlich ihrer bevorzugten funktionellen Eigenschaften einzuteilen.

5 Die optoelektronische funktionelle Gruppe FG und FG¹ ist jeweils unabhängig voneinander bevorzugt eine Lochinjektionsgruppe, eine Lochtransportgruppe, eine Lochblockiergruppe, eine Elektroneninjektionsgruppe, eine Elektronentransportgruppe, eine Elektronenblockiergruppe, eine Photonenabsorptionsgruppe, eine Excitonen erzeugende Gruppe, ein
10 Singulett-Excitonensensibilisator, eine Emittergruppe oder eine Backbone-Gruppe. Ebenso können zwei oder mehr funktionelle Gruppen nebeneinander in dem Polymer vorliegen oder eine funktionelle Gruppe kann zwei oder mehr Funktionen aufweisen, beispielsweise eine Lochtransport- und Elektronentransportfunktion.

15 Eine Lochinjektionsgruppe und/oder Lochtransportgruppe im Sinne der vorliegenden Erfindung ist eine Gruppe mit energetisch hochliegendem HOMO („highest occupied molecular orbital, höchstes besetztes Molekülorbital“), vorzugsweise $> -5,8$ eV, besonders bevorzugt $> -5,5$ eV
20 (gegen Vakuumlevel). Dies unterstützt die Lochinjektion. Der Einfluss auf den Lochtransport hängt von der Konzentration der Gruppe innerhalb des Polymers ab. Bei Konzentrationen von < 4 mol% bezogen auf das Polymer liegt meist eine zu geringe Konzentration für einen effektiven Lochtransport vor. Die Gruppe hat dann die Funktion einer Lochfalle. Die Konzentration der
25 Lochinjektions- und/oder Lochtransportgruppe soll also vorzugsweise > 4 mol%, besonders bevorzugt > 6 mol% bezogen auf das Polymer betragen. Für einen effektiven Lochtransport soll die Konzentration im Polymer vorzugsweise > 10 mol%, besonders bevorzugt > 15 mol% betragen. Bei
30 einem gleichzeitig niedrig liegenden LUMO kann eine solche Gruppe eine Elektronen-blockierende Funktion aufweisen.

Bevorzugt ist die Lochinjektions- und/oder Lochtransportgruppe ein
Triarylamin-, Benzidin-, Tetraaryl-para-phenylendiamin-, Triarylphosphin-,
Phenothiazin-, Phenoxazin-, Dihydrophenazin-, Thianthren-, Dibenzo-para-
35 dioxin-, Phenoxathiin-, Carbazol-, Azulen-, Thiophen-, Pyrrol- und Furanderivat und darüber hinaus ein O-, S-, Se- oder N-haltiger Heterocyclus

mit hoch liegendem HOMO (HOMO = höchstes besetztes Molekülorbital). Vorzugsweise führen diese Arylamine und Heterocyclen zu einem HOMO im Polymer von mehr als -5,8 eV (gegen Vakuumlevel), besonders bevorzugt von mehr als -5,5 eV.

5 Eine Elektroneninjektions- und/oder Elektronentransportgruppe im Sinne der vorliegenden Erfindung ist eine Gruppe mit tief liegendem LUMO („lowest unoccupied molecular orbital, niedrigstes unbesetztes Molekülorbital“), vorzugsweise < -1,9 eV, besonders bevorzugt < -2,5 eV (gegen

10 Vakuumlevel). Dies unterstützt die Elektroneninjektion. Der Einfluss auf den Elektronentransport hängt von der Konzentration der Gruppe innerhalb des Polymers ab. Bei Konzentrationen von < 4 mol% bezogen auf das Polymer liegt eine zu geringe Konzentration für einen effektiven Elektronentransport vor. Die Gruppe hat dann die Funktion einer Elektronenfalle. Die

15 Konzentration der Elektroneninjektions- und/oder Elektronentransportgruppe soll also vorzugsweise > 4 mol%, besonders bevorzugt > 6 mol% bezogen auf das Polymer betragen. Für einen effektiven Elektronentransport soll die Konzentration im Polymer vorzugsweise > 10 mol%, besonders bevorzugt > 15 mol% betragen. Bei einem niedrig liegenden HOMO kann eine solche Gruppe eine Loch-blockierende Funktion aufweisen.

20 Bevorzugt ist die Elektroneninjektions- und/oder Elektronentransportgruppe ein Pyridin-, Pyrimidin-, Pyridazin-, Pyrazin-, Oxadiazol-, Chinolin-, Chinoxalin-, Anthracen-, Benzanthracen-, Pyren-, Perylen-, Benzimidazol-, Triazin-, Keton-, Phosphinoxid- und Phenazinderivat, aber auch

25 Triarylborane und weitere O-, S- oder N-haltige Heterocyclen mit niedrig liegendem LUMO (LUMO = niedrigstes unbesetztes Molekülorbital) sind verwendbar. Vorzugsweise führen diese Einheiten im Polymer zu einem LUMO von weniger als -1,9 eV (gegen Vakuumlevel), besonders bevorzugt von weniger als -2,5 eV.

30 Möglich im Sinne dieser Erfindung ist eine Kombination aus Lochinjektionsgruppe und/oder Lochtransportgruppe und Elektroneninjektions- und/oder Elektronentransportgruppe, wobei diese gleichzeitig ein hohes HOMO und ein niedriges LUMO aufweisen.

35

Eine Photonenabsorptionsgruppe im Sinne der vorliegenden Erfindung ist vorzugsweise eine Gruppe, die in der Lage ist ein Photon einer beliebigen Energie bzw. einer beliebigen Wellenlänge, vorzugsweise im Spektralbereich des sichtbaren Lichts, zu absorbieren. Im Allgemeinen handelt es sich dabei um Farbstoffe. Geeignete Farbstoffe sind beispielsweise solche, die
5 gewöhnlich auch in organischen photovoltaischen Zellen, in Farbstoff-sensibilisierten Solarzellen, in Ladungserzeugungsschichten oder in xerographischen Vorrichtungen Anwendung finden. Bevorzugte Farbstoffe sind beispielsweise Perylene und deren Derivate (Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 3364-3368), Ruthenium-Farbstoffe und deren Derivate (Nature,
10 1991, 353, S. 737 und Angew. Chemie. Int. Ed. 2005, 44, 5740-5744), Phtalocyanine, Azofarbstoffe, Rylene, Perylendiimide, Perylen-bis-dicarboximide, Terrylene, Quaterrylene, Phorphyrine, Squarine sowie deren Derivate.

Unter einer Excitonen erzeugende Gruppe im Sinne der vorliegenden
15 Erfindung ist bevorzugt eine Gruppe zu verstehen, die in der Lage ist, durch Rekombination eines Lochs und eines Elektrons ein Exciton zu erzeugen.

Eine Emittergruppe ist eine Gruppe, die in der Lage ist Licht zu emittieren, beispielsweise ein Fluoreszenz- oder Phosphoreszenzfarbstoff. Bei
20 Fluoreszenzfarbstoffen handelt es sich überwiegend um Singulett-Emitter. Eine Triplett-Emittergruppe im Sinne der vorliegenden Erfindung ist vorzugsweise eine Gruppe, welche auch bei Raumtemperatur mit hoher Effizienz aus dem Triplettzustand Licht emittieren kann, also
25 Elektrophosphoreszenz statt Elektrofluoreszenz zeigt, 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
30 Gruppe 8 bis 10 (Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt) enthalten. Als Struktureinheiten für die erfindungsgemäßen Polymere kommen hier z.B. verschiedene Komplexe in Frage, wie sie z.B. in der WO 02/068435 A1, der WO 02/081488 A1, der EP 1239526 A2 und der WO 2004/026886 A2 beschrieben werden.
Entsprechende Monomere werden in der WO 02/068435 A1 und in der WO
35 2005/042548 A1 beschrieben.

Zusätzlich können funktionelle Gruppen FG oder FG¹ in dem erfindungsgemäßen Polymer enthalten sein, welche den Übergang vom Singulett- zum Triplettzustand verbessern und welche, unterstützend zu den Emittergruppen eingesetzt, die Phosphoreszenzeigenschaften dieser Strukturelemente verbessern. Hierfür kommen insbesondere Carbazol- und überbrückte Carbazoldimereinheiten in Frage, wie sie z.B. in der WO 5 2004/070772 A2 und der WO 2004/113468 A1 beschrieben werden. Weiterhin kommen hierfür Ketone, Phosphinoxide, Sulfoxide, Sulfone, Silan-Derivate und ähnliche Verbindungen in Frage, wie sie z.B. in der WO 10 2005/040302 A1 beschrieben werden.

Als weitere Emittergruppen im Sinne der vorliegenden Erfindung eignen sich aromatische Strukturen mit 6 bis 40 C-Atomen oder auch Tolan-, Stilben- oder Bisstyrylarylenderivate, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein können, wobei R ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus H, 15 einer C₁₋₄₀-Alkylgruppe, einer C₂₋₄₀-Alkenylgruppe, einer C₂₋₄₀-Alkynylgruppe, einer optional substituierten C₆₋₄₀-Arylgruppe und einer optional substituierten 5- bis 25-gliedrigen Heteroarylgruppe besteht. 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-, 20 4,4'-Biphenyl-, 4,4''-Terphenyl-, 4,4'-Bis-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- oder Perylenderivaten, die vorzugsweise 25 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.

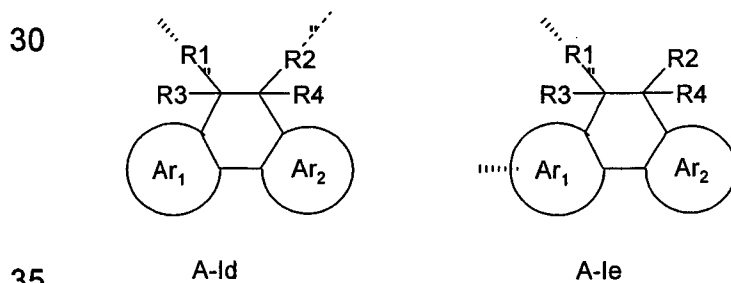
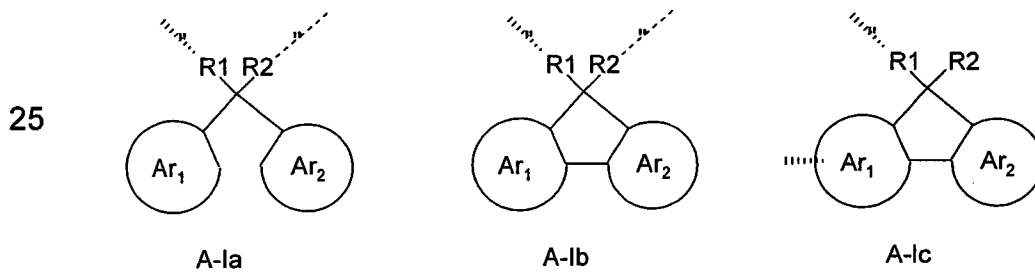
Funktionelle Gruppen FG und FG¹ im Sinne der vorliegenden Erfindung, die 30 als Backbonegruppe eingesetzt werden können, sind vorzugsweise aromatische Strukturen mit 6 bis 40 C-Atomen. Dies sind beispielsweise 4,5-Dihydropyrenderivate, 4,5,9,10-Tetrahydropyrenderivate, Fluorenderivate, 9,9'-Spirobifluorenderivate, Phenanthrenderivate, 9,10-Dihydrophenanthren-derivate, 5,7-Dihydrodibenzooxepinderivate und cis- und trans- 35 Indenofluorenderivate.

In den Struktureinheiten der allgemeinen Formel I und Ia ist A bzw. A¹ jeweils unabhängig voneinander eine sogenannte konjugationsunterbrechende Einheit. Darunter wird eine Einheit verstanden, die die Konjugation stört bzw. vorzugsweise unterbricht, beispielsweise eine Einheit, bei der die Konjugation durch mindestens ein sp³-hybridisiertes Atom, bevorzugt Kohlenstoff, gestört wird. Ebenso kann die Konjugation durch ein nicht sp³-hybridisiertes Atom gestört sein, beispielsweise durch N, P oder Si.

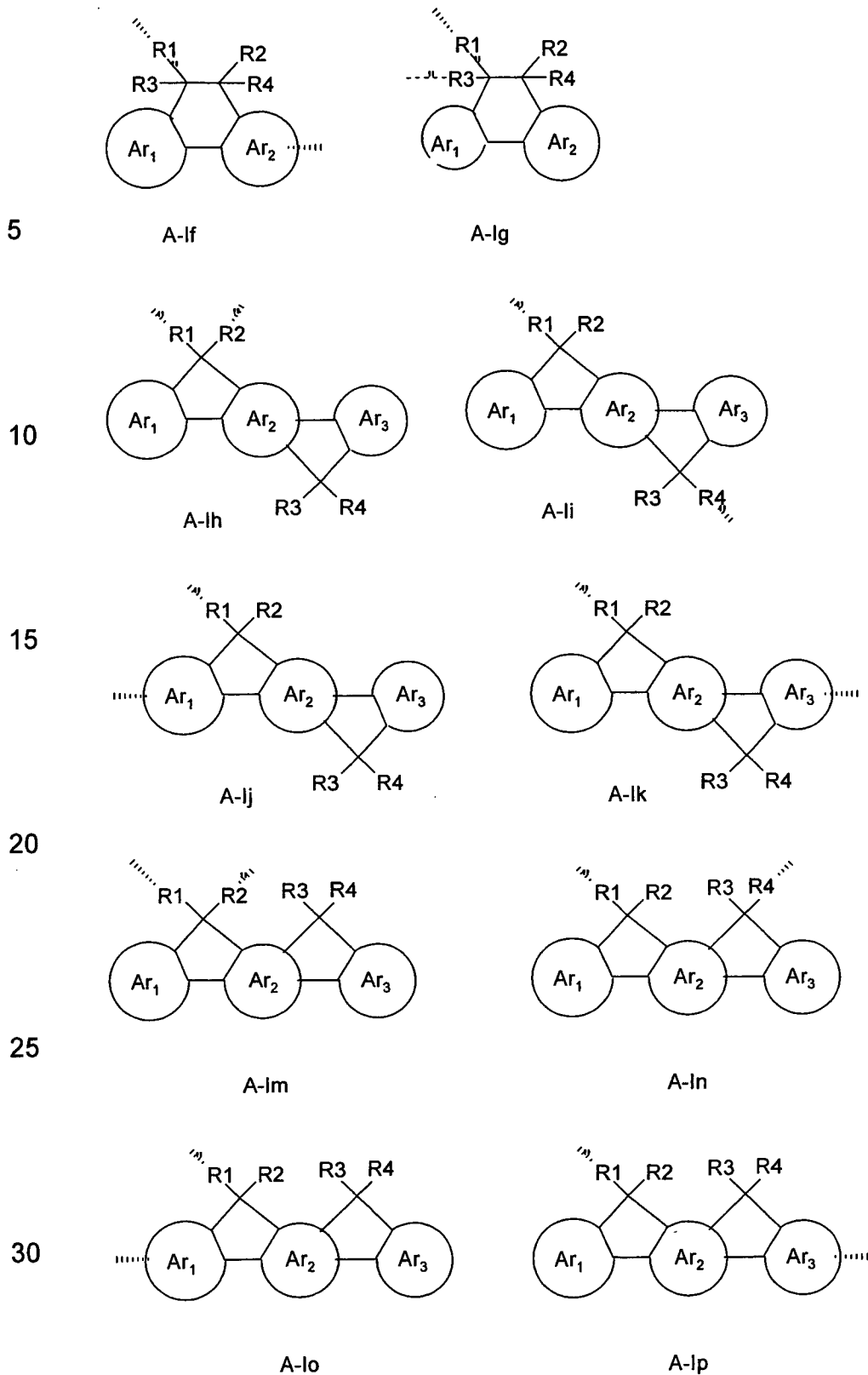
Vorzugsweise ist A und A¹ jeweils unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus linearem oder verzweigtem Alkylen, Cycloalkylen, Alkylsilylen, Silylen, Arylsilylen, Alkylalkoxyalkylen, Arylalkoxyalkylen, Alkylthioalkylen, Sulfon, Alkylensulfon, Sulfonoxid, Alkylensulfonoxid, wobei die Alkylengruppe jeweils unabhängig voneinander 1 bis 12 C-Atomen aufweist und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, Alkyl, Heteroalkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl ersetzt sein können.

Besonders bevorzugt bedeutet A und A¹ ein lineares oder verzweigtes Alkylen oder Alkoxyalkylen mit 1 bis 12 C-Atomen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können.

Weiter bevorzugt entspricht A oder A¹ den allgemeinen Formeln A-Ia, A-Ib, A-Ic, A-Id, A-Ie, A-Ig, A-Ih, A-Ii, A-Ij, A-Ik, A-Im, A-In, A-Lo und A-Lp,



35



wobei Ar₁, Ar₂ und Ar₃ jeweils unabhängig voneinander eine aromatische oder heteroaromatische Gruppe mit 5 bis 60 Ringatomen bedeuten, zwei der

-14-

Reste R1 bis R4 bzw. einer der Reste R1 bis R4 und eine der Gruppen Ar₁, Ar₂ und Ar₃ eine Bindung zu FG der allgemeinen Formel I oder FG¹ der allgemeinen Formel Ia und einer weiteren Struktureinheit eingehen, die zur Struktureinheit der Formel I gleich oder verschieden sein kann und/oder R1, R2, R3, und R4 jeweils unabhängig voneinander Alkylen, Cycloalkylen, Alkylsilylen, Silylen, Arylsilylen, Alkylalkoxyalkylen, Arylalkoxyalkylen, Alkylthioalkylen, Phosphin, Phosphinoxid, Sulfon, Alkylensulfon, Sulfonoxid, Alkylensulfonoxid bedeuten, wobei die Alkylengruppe jeweils unabhängig voneinander 1 bis 12 C-Atome aufweist und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, Alkyl, Heteroalkyl, Cycloalkyl, eine Aryl- oder Heteroarylgruppe ersetzt sein können.

Die Substituenten R1 bis R4 können am jeweiligen Ar₁, Ar₂ oder Ar₃ entweder benachbart sein oder es können ein oder mehrere Ringatome dazwischen liegen. Die Atome, an denen die Substituenten R1 bis R4 gebunden sind, sind Ringatome der aromatischen oder heteroaromatischen Gruppe.

Bevorzugt sind insbesondere die folgenden Strukturen:

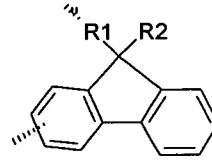
20



A-la-1

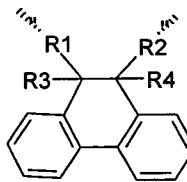


A-lb-1

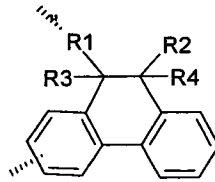


A-lc-1

25



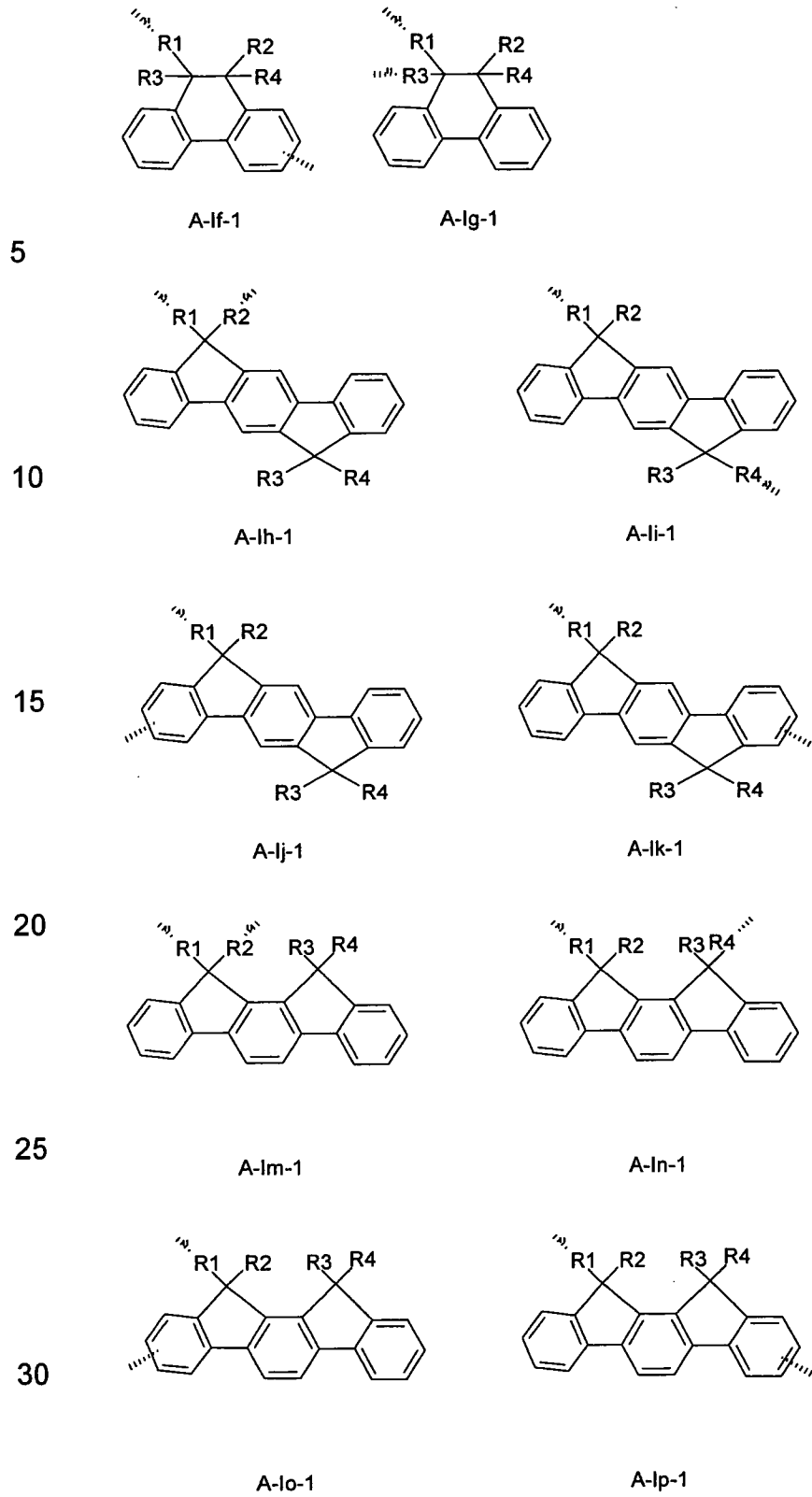
A-ld-1



A-le-1

30

35



35 wobei die Symbole und Indices die bei den Strukturen A-la bis A-lp angegebenen Bedeutungen haben.

-16-

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, dass das Polymer weitere von der Formel I und/oder Ia verschiedene Struktureinheiten enthält. Diese können sich entweder in der Hauptkette (Backbone) oder in einer Seitenkette des Polymers befinden. Die
5 weiteren Struktureinheiten können beispielsweise aus den folgenden Klassen stammen:

- Gruppe 1: Einheiten, welche die Lochinjektions- und/oder Lochtransporteigenschaften der Polymere erhöhen;
10
- Gruppe 2: Einheiten, welche die Elektroneninjektions- und/oder Elektronentransporteigenschaften der Polymere erhöhen;
- Gruppe 3: Einheiten, die Kombinationen von Einzeleinheiten der Gruppe 1 und Gruppe 2 aufweisen;
15
- Gruppe 4: Einheiten, welche die Emissionscharakteristik insoweit verändern, dass Elektrophosphoreszenz statt Elektrofluoreszenz erhalten werden kann;
20
- Gruppe 5: Einheiten, welche den Übergang vom so genannten Singulett- zum Triplettzustand verbessern;
- Gruppe 6: Einheiten, welche die Emissionsfarbe der resultierenden Polymere beeinflussen;
25
- Gruppe 7: Einheiten, welche typischerweise als Backbone verwendet werden;
- Gruppe 8: Einheiten, welche die filmmorphologischen und/oder die rheologischen Eigenschaften der resultierenden Polymere beeinflussen.
30

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

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-,
5 Phenoxathiin-, Carbazol-, Azulen-, Thiophen-, Pyrrol- und Furanderivate und weitere O-, S-, Se- oder N-haltige Heterocyclen mit hoch liegendem HOMO (HOMO = höchstes besetztes Molekülorbital). Vorzugsweise führen diese Arylamine und Heterocyclen zu einem HOMO im Polymer von mehr als -5,8 eV (gegen Vakuumlevel), besonders bevorzugt von mehr als -5,5 eV.

10

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-,
15 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 -1,9 eV (gegen Vakuumlevel), besonders bevorzugt von weniger als -2,5 eV.

20

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

30

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
35 zunächst Verbindungen, welche Schweratome mit einer Ordnungszahl von mehr als 36 enthalten. Bevorzugt sind Verbindungen, welche d- oder f-

-18-

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
5 02/081488 A1, der EP 1239526 A2 und der WO 2004/026886 A2 beschrieben werden. Entsprechende Monomere werden in der WO 02/068435 A1 und in der WO 2005/042548 A1 beschrieben.

Struktureinheiten der Gruppe 5 sind solche, welche den Übergang vom
10 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
15 beschrieben werden. Weiterhin kommen hierfür Ketone, Phosphinoxide, Sulfoxide, Sulfone, Silan-Derivate und ähnliche Verbindungen in Frage, wie sie z.B. in der WO 2005/040302 A1 beschrieben werden.

Struktureinheiten der Gruppe 6 sind neben den oben genannten solche, die
20 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
25 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 Bisstyrylarylenderivate, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein können. Besonders bevorzugt ist dabei der Einbau von 1,4-
30 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-,
35 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.

5 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-Dihydrophenanthren-
10 Indenofluorenderivate.

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 fluoriierte Gruppen,
15 aber auch besonders steife oder flexible Einheiten, wie z.B. flüssigkristallbildende Einheiten oder vernetzbare Gruppen.

Bevorzugt sind Polymere, die gleichzeitig neben den Struktureinheiten der Formel I zusätzlich noch ein oder mehrere Einheiten ausgewählt aus den
20 Gruppen 1 bis 8 enthalten, die von den erfindungsgemäßen Struktureinheiten (Wiederholungseinheiten) der Formel I verschieden sind. Es kann ebenfalls bevorzugt sein, wenn gleichzeitig mehr als eine Wiederholungseinheit aus einer Gruppe vorliegt.

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

30 Ebenfalls bevorzugt ist es, wenn die 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; insbesondere bevorzugt ist ein Anteil von 1 bis 10 mol% dieser Einheiten.

35

-20-

Besonders bevorzugt ist es weiterhin, wenn die 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.

5 Alle in den Gruppen 1 bis 8 genannten Struktureinheiten können im Sinne der vorliegenden Erfindung ebenfalls als funktionelle Gruppen FG oder FG¹ eingesetzt werden.

10 Die erfindungsgemäßen Polymere werden in der Regel durch Polymerisation von einer oder mehreren Monomersorten hergestellt, von denen mindestens eine Monomersorte im Polymer zu Struktureinheiten der Formel I 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,
15 sind folgende:

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

25 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
30 WO 2004/037887 A2 im Detail beschrieben.

Die Methoden für die C-C-Verknüpfungen sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend SUZUKI-Kupplung, YAMAMOTO-Kupplung und STILLE-Kupplung; die Methode für eine C-N-Verknüpfung ist vorzugsweise
35 eine Kupplung gemäß HARTWIG-BUCHWALD.

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

5

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.

10
15

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.

20

Es kann außerdem bevorzugt sein, die erfindungsgemäßen Polymere nicht als Reinsubstanz, sondern als Mischung (Blend) zusammen mit weiteren beliebigen polymeren, oligomeren, dendritischen oder niedermolekularen Substanzen zu verwenden. Diese können z.B. die elektronischen Eigenschaften verbessern oder selber emittieren oder ebenfalls als Matrixmaterial fungieren. Als „Mischung“ oder "Blend" wird vor- und nachstehend eine Mischung enthaltend mindestens eine polymere Komponente bezeichnet. Bevorzugte Matrixmaterialien für den Blend sind neben dem erfindungsgemäßen Polymer beispielsweise CBP (N,N-Biscarbazolylbiphenyl), Carbazolderivate (z. B. gemäß WO 05/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527 oder DE 102007002714), Azacarbazole (z. B. gemäß EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160), Ketone (z. B. gemäß WO 04/093207), Phosphinoxide, Sulfoxide und Sulfone (z. B. gemäß WO 05/003253), Oligophenylene,

25

30

35

-22-

aromatische Amine (z. B. gemäß US 2005/0069729), bipolare Matrixmaterialien (z. B. gemäß WO 07/137725), Silane (z. B. gemäß WO 05/111172), 9,9-Diarylfluorenderivate (z. B. DE 102008017591), Azaborole oder Boronester (z. B. gemäß WO 06/117052).

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind weiterhin Lösungen und Formulierungen aus einer oder mehreren erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in einem oder mehreren Lösungsmitteln. Wie solche Lösungen hergestellt werden können, ist dem Fachmann bekannt und
10 beispielsweise in der WO 02/072714 A1, der WO 03/019694 A2 und der darin zitierten Literatur beschrieben.

Geeignete und bevorzugte Lösungsmittel für Formulierungen sind beispielsweise Toluol, Anisol, Xylol, Methylbenzoat, Dimethylanisol, Mesitylen, Tetralin, Veratrol und Tetrahydrofuran sowie Gemische derselben.

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

20 Erfindungsgemäße Zusammensetzungen, enthaltend Polymere mit Struktureinheiten der Formel I, welche zusätzlich 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
25 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 polymerisierbaren Gruppen, ausgewählt aus Acrylat, Methacrylat, Vinyl, Epoxy und Oxetan. Dabei können sowohl
30 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
35 Methoden sind z.B. in der WO 2005/083812 A2 beschrieben. Mögliche Bindemittel sind beispielsweise Polystyrol, Polycarbonat, Polyacrylat,

Polyvinylbutyral und ähnliche, optoelektronisch neutrale Polymere.

Wenn das Polymer, das Struktureinheiten der Formel I bzw. die oben
aufgeführten bevorzugten Ausführungsformen enthält, als Matrixmaterial für
eine emittierende Verbindung in einer emittierenden Schicht eingesetzt wird,
5 wird es bevorzugt in Kombination mit einem oder mehreren fluoreszierenden
(Singulettmitter) oder phosphoreszierenden Materialien (Triplettemitter)
eingesetzt. Unter Phosphoreszenz im Sinne der vorliegenden Erfindung wird
die Lumineszenz aus einem angeregten Zustand mit höherer
Spinmultiplizität verstanden, also einem Spinzustand > 1 , insbesondere aus
10 einem angeregten Tripletzustand oder aus einem MLCT-Mischzustand.

Die Mischung aus dem erfindungsgemäßen Polymer bzw. der oben
aufgeführten bevorzugten Ausführungsform und der emittierenden
Verbindung enthält dann zwischen 99 und 1 Gew.-%, vorzugsweise
15 zwischen 98 und 60 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 97 und 70
Gew.-%, insbesondere zwischen 95 und 75 Gew.-% des erfindungsgemäßen
Polymers bzw. der oben aufgeführten bevorzugten Ausführungsform
bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial.
Entsprechend enthält die Mischung bis 99 Gew.-%, vorzugsweise bis
20 40 Gew.-%, besonders bevorzugt bis 30 Gew.-% und insbesondere bis 25
Gew.-% des Emitters bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und
Matrixmaterial. Darüber hinaus enthält die Mischung mindestens 1 Gew.-%,
vorzugsweise 2 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 3 Gew.-% und
insbesondere mindestens 5 Gew.-% des Emitters bezogen auf die
25 Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial.

In der oben genannten Ausführungsform, bei der das Polymer, das
Struktureinheiten der Formel (I) enthält, zusammen mit einer emittierenden
Verbindung in einer emittierenden Schicht eingesetzt wird, kann der Anteil
30 der emittierenden Verbindung aber auch deutlich niedriger sein. In diesem
Fall enthält die Mischung vorzugsweise mindestens 0,01 Gew.-% des
Emitters bezogen auf die Gesamtmischung, jedoch vorzugsweise weniger
als 5 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 3 Gew.-% und insbesondere
weniger als 1,5 Gew.-% des Emitters bezogen auf die Gesamtmischung.

35

Als phosphoreszierende Verbindungen eignen sich insbesondere Verbindungen, die bei geeigneter Anregung Licht, vorzugsweise im sichtbaren Bereich, emittieren und außerdem mindestens ein Atom der Ordnungszahl größer 36 und kleiner 84, besonders bevorzugt größer 56 und kleiner 80 enthalten.

5

Beispiele der oben beschriebenen Emitter können der WO 00/70655, der WO 01/41512, der WO 02/02714, der WO 02/15645, der EP 1191613, der EP 1191612, der EP 1191614, der WO 05/033244 oder der DE

10

102008015526 entnommen werden. Generell eignen sich alle phosphoreszierenden Komplexe, wie sie gemäß dem Stand der Technik für phosphoreszierende OLEDs verwendet werden und wie sie dem Fachmann auf dem Gebiet der organischen Elektrolumineszenz bekannt sind, und der Fachmann kann ohne erfinderisches Zutun weitere phosphoreszierende Komplexe verwenden.

15

Die Emitterverbindung in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung ist im Sinne der vorliegenden Erfindung vorzugsweise ein Triplett-Emitter, ein Singulett-Emitter oder eine Singulett-Excitonen erzeugende Gruppe. Der Triplett-Emitter ist bevorzugt ein grün emittierender Triplett-Emitter. Ebenso kann es sich bei dem Triplett-Emitter um einen blauen oder roten Triplett-Emitter handeln.

20

In einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform umfasst der Triplett-Emitter vorzugsweise eine metallorganische Verbindungseinheit. Die metallorganische Verbindungseinheit ist vorzugsweise eine metallorganische Koordinationsverbindung. Unter einer metallorganischen Koordinationsverbindung versteht man eine Verbindung mit einem Metallatom oder -ion im Zentrum der Verbindung umgeben von einer organischen Verbindung als Ligand. Eine metallorganische Koordinationsverbindung ist zudem dadurch charakterisiert, dass ein Kohlenstoffatom des Ligands über eine Koordinationsbindung an das Zentralmetall bindet.

25

30

Vorzugsweise enthalten die Triplett-Emitter nur chelatisierende Liganden, d. h. Liganden, die über mindestens zwei Bindungsstellen an das Metall koordinieren; besonders bevorzugt ist die Verwendung von zwei oder drei zweizähligen Liganden, die gleich oder verschieden sein können. Die

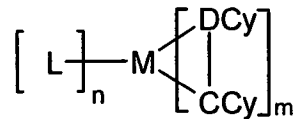
35

-25-

Bevorzugung chelatisierender Liganden lässt sich durch die höhere Stabilität von Chelatkomplexen begründen.

Dabei weist der Triplett-Emitter vorzugsweise eine Struktur gemäß Formel VII auf:

5



Formel VII

10

wobei für die verwendeten Symbole und Indices gilt:

15

M ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein Hauptgruppenmetall, Übergangsmetall oder Lanthanoid mit der Ordnungszahl > 36;

20

DCy ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine cyclische Gruppe, die mindestens ein Donoratom, also ein Atom mit einem freien Elektronenpaar, vorzugsweise Stickstoff oder Phosphor, enthält, über welches die cyclische Gruppe an das Metall gebunden ist, und die einen oder mehrere Substituenten R⁴ tragen kann; die Gruppen DCy und CCy sind über eine kovalente Bindung miteinander verbunden und können über die Reste R⁴ bzw. R⁵ noch weitere Verknüpfungen miteinander aufweisen;

25

CCy ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine cyclische Gruppe, die ein Kohlenstoffatom enthält, über welches die cyclische Gruppe an das Metall gebunden ist, und die einen oder mehrere Substituenten R⁴ tragen kann;

30

L ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein zweizählig chelatisierender Ligand, bevorzugt ein monoanionischer, zweizählig chelatisierender Ligand;

35

R⁴ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F, Cl, Br, I, NO₂, CN, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe

mit 1 bis 40 C-Atomen, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch C=O, C=S, C=Se, C=NR⁵, -R⁵C=CR⁵-, -C≡C-, -O-, -S-, -NR⁵-, Si(R⁵)₂ oder -CONR⁵- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN, NO₂ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste R⁴ substituiert sein kann; dabei können mehrere Substituenten R⁴, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen;

R⁵ ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 20 C-Atomen;

m ist bei jedem Auftreten 1, 2 oder 3, bevorzugt 2 oder 3, besonders bevorzugt 3;

n ist bei jedem Auftreten 0, 1 oder 2, bevorzugt 0 oder 1, besonders bevorzugt 0.

Bevorzugt sind ebenfalls mehrkernige Triplett-Emitter und Metall-Cluster, deren gemeinsames Merkmal mehr als ein metallisches Zentrum ist.

Die Einheiten gemäß Formel VII können symmetrisch oder unsymmetrisch aufgebaut sein.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind die Einheiten gemäß Formel VII symmetrisch aufgebaut. Diese Bevorzugung ist aus der leichteren synthetischen Zugänglichkeit der Verbindungen zu begründen. So kann es sich bei Einheiten gemäß Formel VII vorzugsweise um homoleptische Metallkomplexe handeln, also Metallkomplexe, die nur eine Art Liganden aufweisen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind die Einheiten gemäß Formel VII unsymmetrisch aufgebaut. Dies kann

-27-

bei den Emissionseigenschaften Vorteile bieten, wenn die Emission nur aus einem der Liganden kommt. So kann es sich bei Einheiten gemäß Formel VII vorzugsweise um heteroleptische Komplexe handeln, also Metallkomplexe, die mehr als einen unterschiedlichen Liganden aufweisen.

5 Bevorzugte Metalle M sind ausgewählt aus der Gruppe der Übergangsmetalle mit einer Ordnungszahl > 36; besonders bevorzugte Metalle M sind ausgewählt aus der Gruppe der Übergangsmetalle mit einer Ordnungszahl > 50. Vorzugsweise ist die Emitterverbindung ein Metallkomplex umfassend ein Metall ausgewählt aus der Gruppe bestehend
10 aus den Übergangsmetallen, den seltenen Erden, den Lanthanoiden und den Actinoiden, bevorzugt Ir, Ru, Os, Eu, Au, Pt, Cu, Zn, Mo, W, Rh, Pd und Ag, besonders bevorzugt Ir.

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

In einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform ist es bevorzugt,
20 dass eine Mischung ein erfindungsgemäßes Polymer, einen Triplettmitter, 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
25 verfügen wie sie für mögliche Monomerbausteine in den Gruppen 1 bis 8 genannt wurden.

In der erfindungsgemäßen Zusammensetzung soll das Gewichtsverhältnis Polymer zu Emitterverbindung vorzugsweise a) 99,1 : 0,01 bis 98 : 2,
30 besonders bevorzugt b) 60 : 40 bis 95 : 5, und insbesondere c) 80 : 20 betragen. Für Triplett-Emitter ist der Bereich a) bevorzugt. Für Singulett-Emitter sind die Bereiche b) und c) bevorzugt.

In einer weiteren Ausführungsform ist es bevorzugt, dass die
35 erfindungsgemäße Zusammensetzung ein oder mehrere Lösungsmittel umfasst. Dabei handelt es sich um eine flüssige Formulierung, die sich zur

-28-

Beschichtung eines Trägers oder einer bereits abgeschiedenen Schicht einer optoelektronischen Vorrichtung eignet. Solch eine Formulierung ist ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Geeignete und bevorzugte Lösungsmittel für die erfindungsgemäßen Formulierungen sind beispielsweise Toluol, Anisol, Xylol, Methylbenzoat, Dimethylanisol, Mesitylen, Tetralin, Veratrol und Tetrahydrofuran sowie Gemische derselben.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung eignet sich zur Verwendung in einer optoelektronischen Vorrichtung. Die Zusammensetzung liegt dabei vorzugsweise als Schicht in der optoelektronischen Vorrichtung vor. Wie solche Schichten hergestellt werden können, beispielsweise durch Spin-Coating, ist dem Fachmann bekannt.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine optoelektronische Vorrichtung enthaltend vorzugsweise eine Kathode, eine Anode und mindestens eine Zusammensetzung wie oben definiert. Die erfindungsgemäße Zusammensetzung liegt vorzugsweise als Schicht vor und ist zwischen Kathode und Anode angeordnet. Es können jedoch noch weitere Schichten in der optoelektronischen Vorrichtung vorliegen. Ebenso können zwischen zwei emittierenden Schichten Interlayer eingebracht sein, welche beispielsweise eine Excitonen-blockierende Funktion aufweisen. Es sei aber darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss. Dabei kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung eine emittierende Schicht enthalten, oder sie kann mehrere emittierende Schichten enthalten, wobei mindestens eine emittierende Schicht mindestens eine erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält. Wenn mehrere Emissionsschichten vorhanden sind, weisen diese vorzugsweise insgesamt mehrere Emissionsmaxima zwischen 380 nm und 750 nm auf, so dass insgesamt weiße Emission resultiert, d. h. in den emittierenden Schichten werden verschiedene emittierende Verbindungen verwendet, die fluoreszieren oder phosphoreszieren können. Insbesondere bevorzugt sind Dreischichtsysteme, wobei die drei Schichten blaue, grüne und orange oder rote Emission zeigen (für den prinzipiellen Aufbau siehe z. B. WO 05/011013).

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist es deshalb bevorzugt, dass die optoelektronische Vorrichtung weitere Schichten

-29-

umfasst, ausgewählt aus einer Lochtransport-, Lochinjektions-, Emitter-, Elektronentransport-, Elektroneninjektions-, Ladungsblockier-, Ladungserzeugungsschicht und/oder einer Interlayer.

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

20 Als Anode sind Materialien mit hoher Austrittsarbeit bevorzugt. Bevorzugt weist die Anode ein Potential größer 4,5 eV (gegen Vakuumlevel) auf. Hierfür sind einerseits Metalle mit hohem Redoxpotential geeignet, wie beispielsweise Ag, Pt oder Au. Es können andererseits auch Metall/Metalloxid-Elektronen (z. B. Al/Ni/NiO_x, Al/PtO_x) bevorzugt sein. Für
25 einige Anwendungen muss mindestens eine der Elektroden transparent sein, um entweder die Bestrahlung des organischen Materials (O-SC) oder die Auskopplung von Licht (OLED/PLED, O-LASER) zu ermöglichen. Ein bevorzugter Aufbau verwendet eine transparente Anode. Bevorzugte Anodenmaterialien sind hier leitfähige gemischte Metalloxide. Besonders bevorzugt sind Indium-Zinn-Oxid (ITO) oder Indium-Zinn Oxid (IZO).
30 Bevorzugt sind weiterhin leitfähige, dotierte organische Materialien, insbesondere leitfähige dotierte Polymere, wie z.B. PEDOT/PSS oder PANI.

Bei der optoelektronischen Vorrichtung handelt es sich vorzugsweise um eine organische elektrolumineszierende Vorrichtung (OLED), eine polymere
35 elektrolumineszierende Vorrichtung (PLED), eine organische integrierte Schaltung (O-IC), einen organischen Feld-Effekt-Transistor (O-FET), einen

-30-

organischen Dünnschichttransistor (O-TFT), einen organischen lichtemittierenden Transistor (O-LET), eine organische Solarzelle (O-SC), einen organischen optischen Detektor, einen organischen Photorezeptor, ein organisches Feld-Quench-Device (O-FQD), eine lichtemittierende elektrochemische Zelle (LEC) oder eine organische Laserdiode (O-Laser).

5

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, dass die optoelektronische Vorrichtung als Anode eine ITO-Schicht, vorzugsweise auf einem Glassubstrat oder einem Polymer, aufweist. Auf der ITO-Schicht befindet sich eine Pufferschicht, vorzugsweise PEDOT/PSS oder PANI, und
10 darauf eine Zwischenschicht (Interlayer). Darauf befindet sich mindestens eine Schicht, welche die erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält. Auf dieser Schicht ist eine Kathode, vorzugsweise eine Ba/Al-Kathode aufgebracht. Die optoelektronische Vorrichtung ist hermetisch versiegelt.

15

Die Erfindung wird im Folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert, wobei diese jedoch nicht als beschränkend auf den Umfang der Erfindung zu verstehen sind. Dabei wird zusätzlich auf die Figuren Bezug
20 genommen.

25

30

35

40

-31-

Ausführungsbeispiele

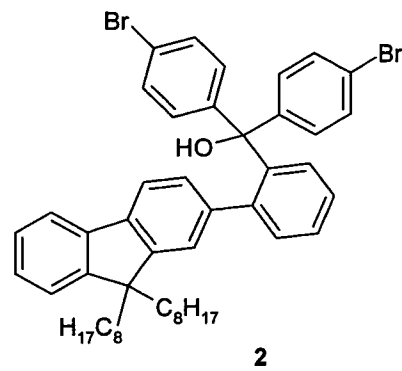
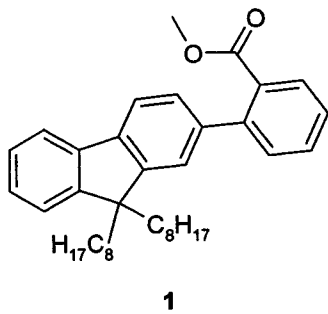
Beispiele 1 bis 7: Herstellung der MonomereBeispiel 1

5

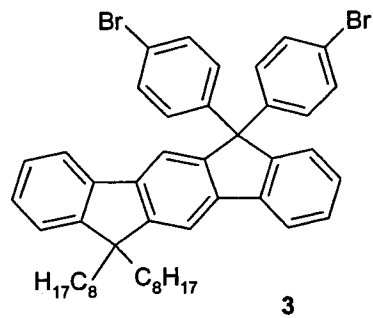
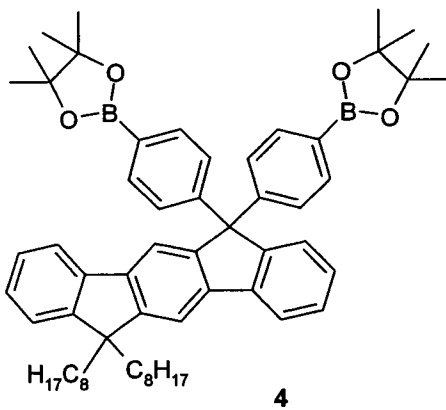
Herstellung von Verbindung 4 (M1)

Die Verbindung 4 wird wie folgt hergestellt:

10



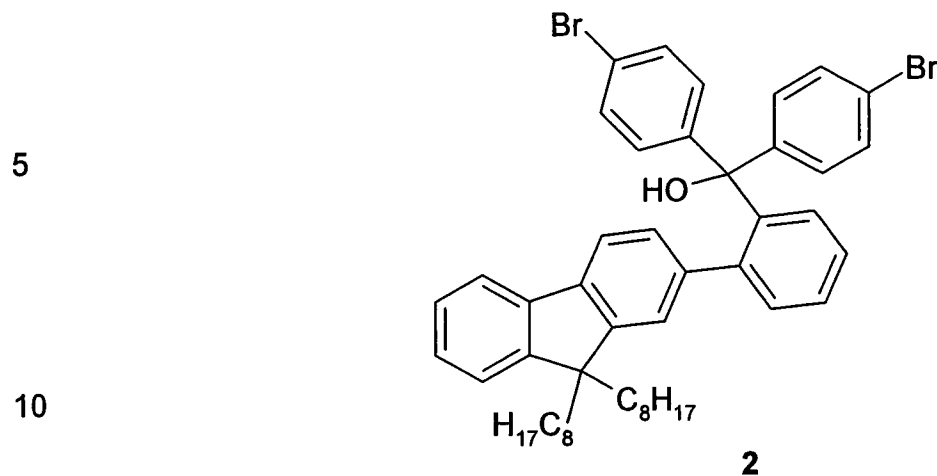
20



30

35

-32-

1.1 Verbindung 2

104,3 g (2 molare Äquivalente, 0,442 mol) 1,4-Dibrombenzol werden in 300 ml THF vorgelegt und im Aceton/Trockeneisbad auf -75°C abgekühlt. 117 ml (2 molare Äquivalente, 0,442 mol) n-Butyllithium (2,5 M in Hexan) werden so zugetropft, dass die Innentemperatur -69°C nicht übersteigt, anschließend wird 1 Stunde bei -72°C weiter gerührt. Danach werden 116 g (1 molares Äquivalent, 0,221 mol) Verbindung 1 in 220 ml THF gelöst und bei -72°C langsam zugetropft, dass die Innentemperatur -69°C nicht übersteigt. Die Reaktionslösung wird für eine weitere Stunde bei -70°C und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

15

20

Der Ansatz wird mit 120 ml Essigsäure (50%ig) versetzt. Die Phasen werden getrennt. Die wässrige Phase wird mit Heptan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser extrahiert, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und unter vermindertem Druck eingeeengt.

25

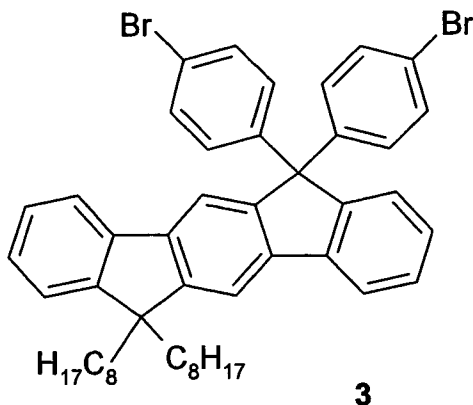
^1H NMR (CDCl_2 , δ (ppm), J (Hz)): 0.51 (s breit, 4H), 0.81 (t, 6H, $J = 7.25$), 0.94 - 1.25 (m, 20H), 1.55 - 1.85 (m, 4H), 6.73 (d, 1H, $J = 8.0$), 6.87 - 6.90 (m, 2H), 6.95 - 7.05 (m breit, 4H), 7.21 (d, 1H, $J = 7.55$), 7.24 (d, 1H, $J = 7.75$), 7.28 - 7.36 (m, 4H), 7.42 (d, 4H, $J = 8.6$), 7.56 (d, 1H, 7.75), 7.66 - 7.68 (m, 1H)

30

35

-33-

1.2 Verbindung 3

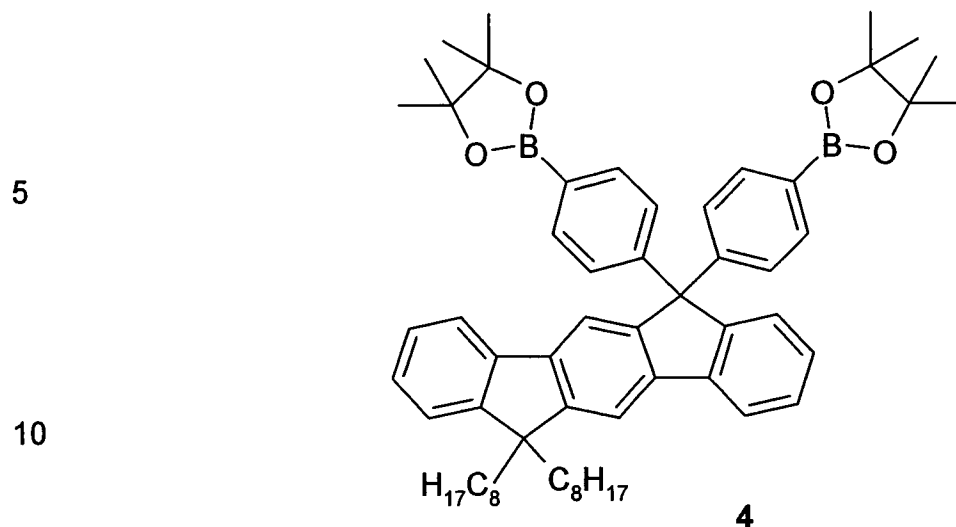


177,4 g (1 molares Äquivalent, 0,22 mol) Verbindung 2 werden in 353,2 ml (2,8 molare Äquivalente, 6,1 mol) Essigsäure gelöst und auf Rückfluss erwärmt. Unter Rückfluss werden 19,6 ml (1,1 molare Äquivalente, 0,24 mol) konzentrierte Salzsäure zugegeben und 1,5 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach DC-Kontrolle (Heptan/Essigester) erfolgt eine Nachdosierung von 2 x 2 ml konzentrierter Salzsäure, Reaktionszeit 3 Stunden. Nach beendeter Reaktion wird vorsichtig 25 ml Wasser zugegeben. Anschließend wird zur Phasentrennung nochmals 50 ml Wasser zugegeben. Es wird mit Dichlormethan (DCM) extrahiert, danach werden die vereinigten organischen Phasen mit Wasser und NaHCO₃ extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und unter vermindertem Druck eingengt.

Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation (Acetonitril/Toluol) und liefert einen weißen Feststoff (99%).

¹H NMR (CDCl₂, δ (ppm), J (Hz)): 0.65 - 0.75 (m, 4H), 0.79 (t, 6H, J = 7.25), 0.99 - 1.25 (m, 20H), 1.98 - 2.01 (m, 4H), 7.10 (d, 4H, J = 8.75), 7.26 - 7.29 (m, 3H), 7.33 - 7.41 (m, 7H), 7.57 (s, 1H), 7.60 - 7.62 (m, 1H), 7.71 (s, 1H), 7.84 (d, 1H, 7.55)

-34-

1.3 Verbindung 4

30 g (1 molares Äquivalent, 0,038 mol) Verbindung **3** werden mit 250 ml Dioxan, 19,33 g (2 molare Äquivalente, 0,076 mol) Bis(pinacolato)diboran und 10,83 g (2,9 molare Äquivalente, 0,11 mol) Kaliumacetat versetzt. Anschließend werden 1,11 g (1,4 mmol) 1,1-Bis(diphenylphosphin)-ferrocenpalladium(II)chlorid (Komplex mit Dichlormethan (1:1), Pd: 13%) zugegeben. Der Ansatz wird auf 110°C erhitzt. Nach DC-Kontrolle wird der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt und 200 ml Wasser zugegeben. Anschließend wird zur Phasentrennung nochmals 50 ml Wasser zugegeben. Es wird mit Essigester extrahiert, danach werden die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und unter vermindertem Druck eingeeengt.

Die Reinigung erfolgt über eine Säule (Heptan/Essigester) und durch Umkristallisation (Heptan) und liefert einen weißen Feststoff (100%).

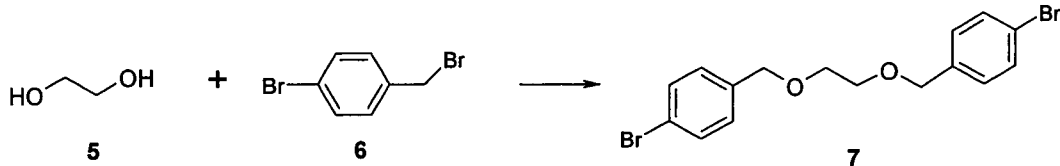
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_2 , δ (ppm), J (Hz)): 0.65 - 0.75 (m, 4H), 0.80 (t, 6H, $J = 7.25$), 0.99 - 1.23 (m, 20H), 1.28 (s, 24H), 1.98 - 2.01 (m, 4H), 7.23 (d, 4H, $J = 8,2$), 7.26 - 7.28 (m, 3H), 7.32 - 7.34 (m, 1H), 7.37 - 7.40 (m, 2H), 7.57 - 7.59 (m, 1H), 7.62 (s, 1H), 7.68 (d, 4H, $J = 8.25$), 7.71 (s, 1H), 7.84 (d, 1H, 7.40)

-35-

Beispiel 2Herstellung von Verbindung 8 (M2)

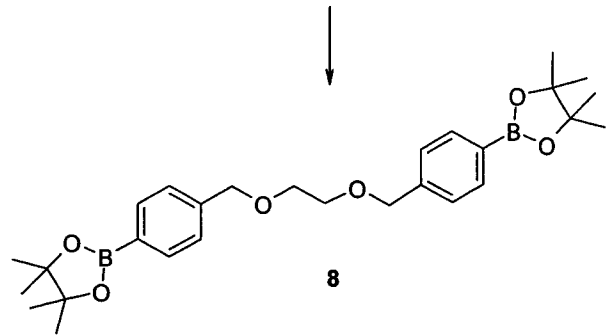
Die Verbindung 8 wird wie folgt hergestellt:

5



10

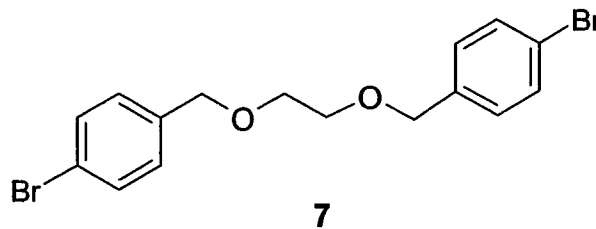
15



20

2.1 Verbindung 7

25



30

80,02 g NaH (10 molares Äquivalent, 2,0 mol) werden in 600 ml THF vorgelegt, unter Schutzgas bei ca. 0°C mit 11,3 ml Ethylenglykol (1 molares Äquivalent, 0,2 mol) in 200 ml THF versetzt, und nach 1 Stunde Rührzeit bei 0°C wird eine Lösung von 100 g 4-Brombenzylbromid (2 molares Äquivalent, 0,4 mmol) in 300 ml THF langsam bei 0°C zugetropft. Der Ansatz wird 36 Stunden am Rückfluss gerührt, bei 0°C nachgekühlt und 200 ml Wasser bei 0°C langsam zugetropft. Die wässrige Phase wird dreimal mit DCM ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄

35

-36-

getrocknet, filtriert und einrotiert. Nach Umkristallisation aus Ethanol erhält man das Produkt **7** (30,6 g, 38 %).

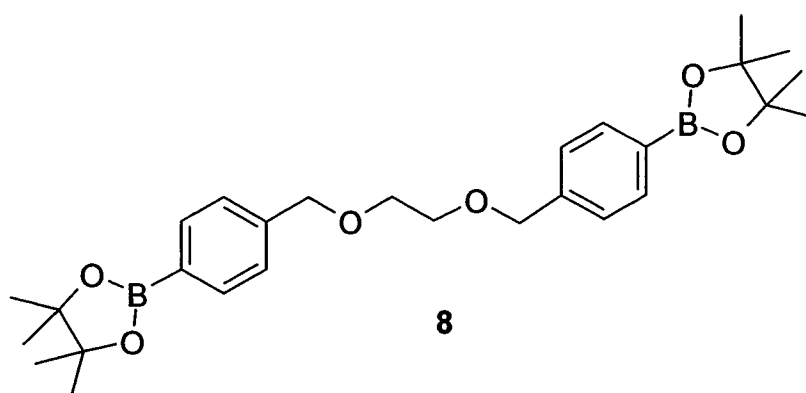
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , δ (ppm), J (Hz)): 3.64 (s, 4H), 4.52 (s, 4H), 7.21 (d, 4H, $J = 8.4$), 7.46 (d, 4H, $J = 8.4$)

5

2.2 Verbindung 8

10

15



20

25

37,29 g (1 molares Äquivalent, 93,2 mmol) Verbindung **7** werden mit 200 ml THF, 52,53 g (2,2 molare Äquivalente, 206,9 mmol) Bis(pinacolato)diboran in 100 ml THF, 60,78 g (6,6 molare Äquivalente, 619,3 mmol) Kaliumacetat in 200 ml THF und 2,71 g (0,04 molares Äquivalent, 3,7 mmol) 1,1-Bis(diphenylphosphin)ferrocen-palladium(II)chlorid (Komplex mit Dichlormethan (1:1), Pd: 13%) versetzt. Der Ansatz wird 5 Stunden bei 80°C gerührt, und 200 ml Eiswasser langsam zugegeben. Die wässrige Phase wird dreimal mit DCM ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und einrotiert. Nach Umkristallisation aus Heptan erhält man das Produkt **8** (9,1 g, 20 %).

30

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_2 , δ (ppm), J (Hz)): 1.32 (s, 24H), 3.65 (s, 4H), 4.57 (s, 4H), 7.35 (d, 4H, $J = 7.9$), 7.79 (d, 4H, $J = 7.9$)

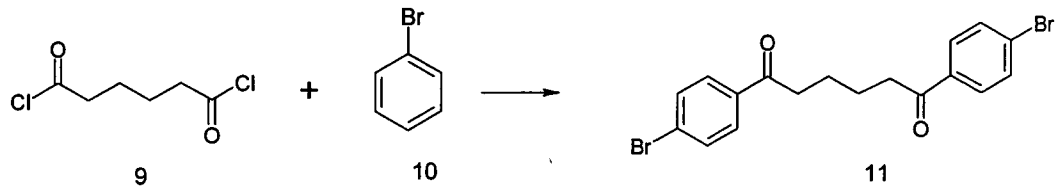
35

-37-

Beispiel 3**Herstellung von Verbindung 13 (M3)**

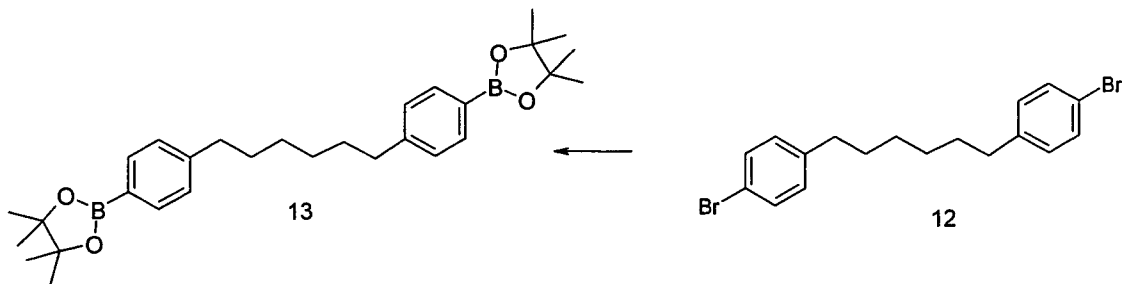
Die Verbindung 13 wird wie folgt hergestellt:

5



10

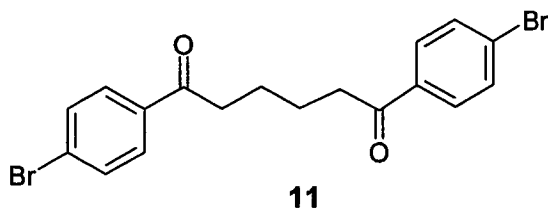
15



20

3.1 Verbindung 11

25



30

218,55 g Aluminiumchlorid (2,4 molare Äquivalente, 1,64 mol) werden in 288 ml (4,0 molare Äquivalente, 2,73 mol) Brombenzol vorgelegt. Unter Schutzgas bei Raumtemperatur wird 100 ml Adipoylchlorid (1 molares Äquivalent, 0,68 mmol) zugetropft. Der Ansatz wird 1 Stunde bei 50°C gerührt und 200 ml Wasser bei 0°C langsam zugetropft. Die wässrige Phase wird dreimal mit DCM ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen

35

-38-

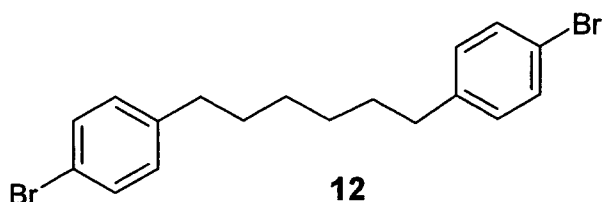
werden über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und einrotiert. Nach Umkristallisation aus Ethanol erhält man das Produkt **11** (74,0 g, 26 %).

¹H NMR (CDCl₃, δ (ppm), *J* (Hz)): 1.81 - 1.85 (m, 4H), 2.97 - 3.02 (m, 4H), 7.60 (d, 4H, *J* = 8.6), 7.81 (d, 4H, *J* = 8.6)

5

3.2 Verbindung 12

10



15

68,20 g (1 molares Äquivalent, 0,16 mol) Verbindung **11** und 72,38 g (8 molare Äquivalente, 1,29 mol) KOH werden in 1l Triethylenglykol vorgelegt. Unter Schutzgas bei Raumtemperatur wird 39,57 g Hydrazinhydrat (7,5 molare Äquivalente, 1,21 mol) langsam zugetropft. Der Ansatz wird 28 Stunden bei 160°C gerührt und 400 ml Wasser bei 0°C langsam zugetropft. Die wässrige Phase wird dreimal mit DCM ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und einrotiert. Nach Filtrierung auf Kieselgel erhält man das Produkt **12** (10,3 g, 16 %).

20

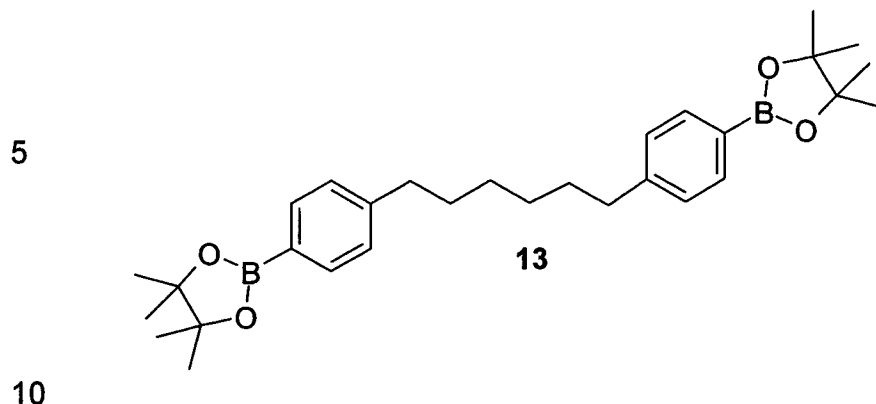
25

¹H NMR (CDCl₃, δ (ppm), *J* (Hz)): 1.29 - 1.35 (m, 4H), 1.56 - 1.60 (m, 4H), 2.52 - 2.55 (m, 4H), 7.02 (d, 4H, *J* = 8.4), 7.38 (d, 4H, *J* = 8.4)

30

35

-39-

3.3 Verbindung 13

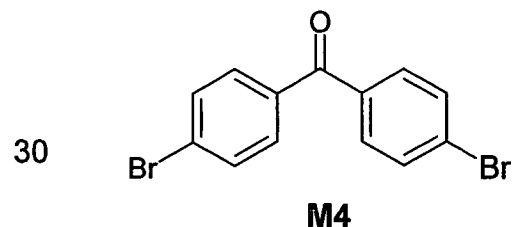
15

10,10 g (1 molares Äquivalent, 25 mmol) Verbindung **12** werden mit 55 ml THF, 14,22 g (2,2 molare Äquivalente, 56 mmol) Bis(pinacolato)diboran in 30 ml THF, 16,19 g (6,6 molare Äquivalente, 165 mmol) Kaliumacetat in 50 ml THF und 0,73 g (0,04 molares Äquivalent, 1 mmol) 1,1-Bis(diphenylphosphin)ferrocen-palladium(II)chlorid (Komplex mit Dichlormethan (1:1), Pd: 13%) versetzt. Der Ansatz wird 3 Stunden bei 80°C gerührt, und 200 ml Eiswasser langsam zutropft. Die wässrige Phase wird dreimal mit DCM ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und einrotiert. Nach Umkristallisation aus Heptan erhält man das Produkt **13** (5,10 g, 19 %).

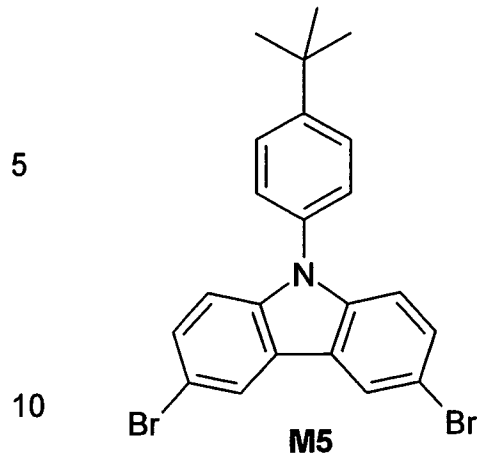
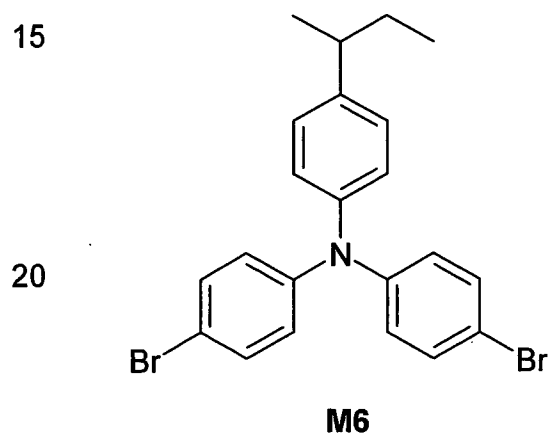
20

¹H NMR (CDCl₃, δ (ppm), J (Hz)): 1.33 (s, 24H), 1.57 - 1.61 (m, 4H), 2.58 - 2.61 (m, 4H), 7.17 (d, 4H, J = 7.9), 7.72 (d, 4H, J = 7.9)

25

Beispiel 4:

-40-

Beispiel 5:Beispiel 6:

25

Dabei handelt es sich bei den Monomeren M1, M2 und M3 (Beispiele 1, 2 und 3) um Monomere, welche in einem daraus hergestellten Polymer die konjugationsunterbrechende Einheit A und/oder A¹ darstellen. Bei den Monomeren M4, M5 und M6 (Beispiele 4, 5, 6) handelt es sich hingegen um Monomere, welche in einem daraus hergestellten Polymer die optoelektronische funktionelle Gruppe FG und/oder FG¹ darstellen.

30

Beispiele 7 bis 17: Herstellung der Polymere

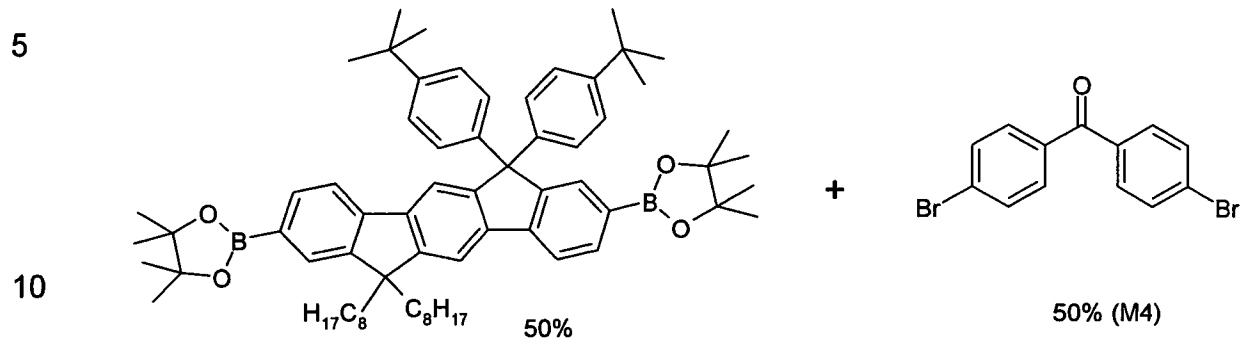
35

Die erfindungsgemäßen Polymere P1 bis P9 sowie die Vergleichspolymere V1 und V2 werden unter Verwendung der folgenden Monomeren

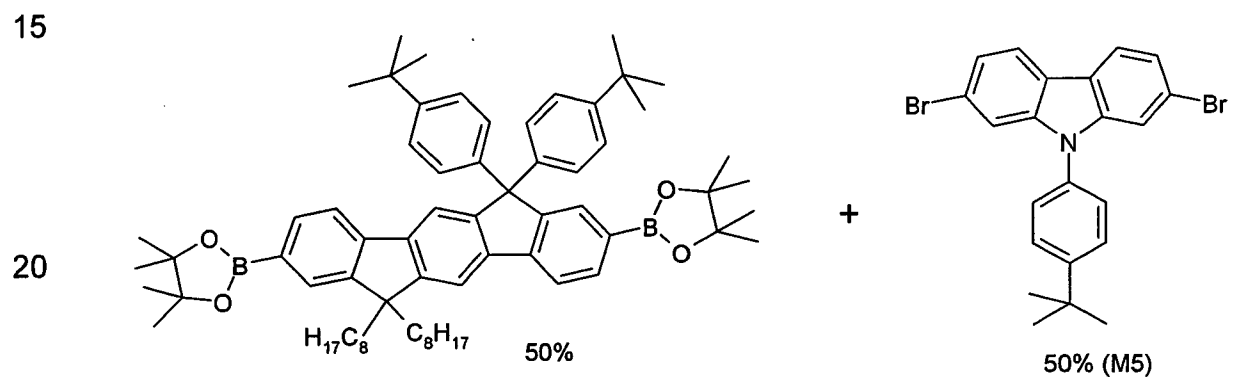
-41-

(Prozentangaben = mol%) durch SUZUKI-Kupplung gemäß der WO 03/048225 A2 synthetisiert.

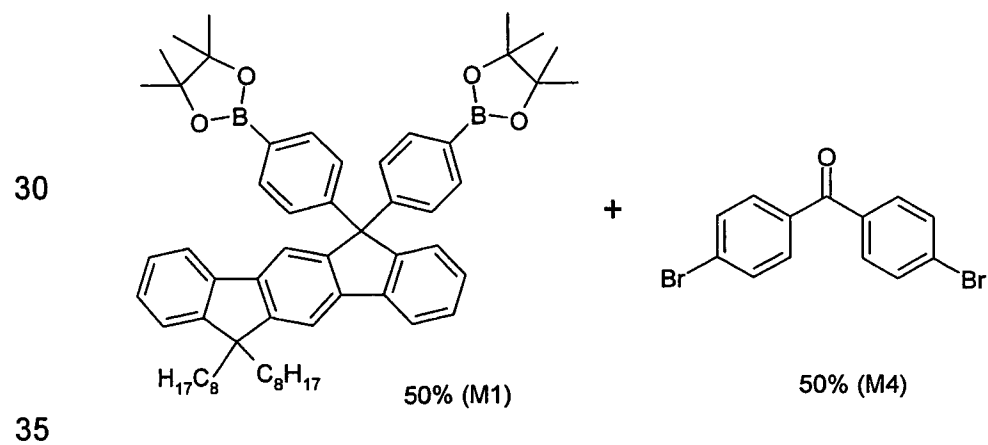
Beispiel 7 (Vergleichspolymer V1)



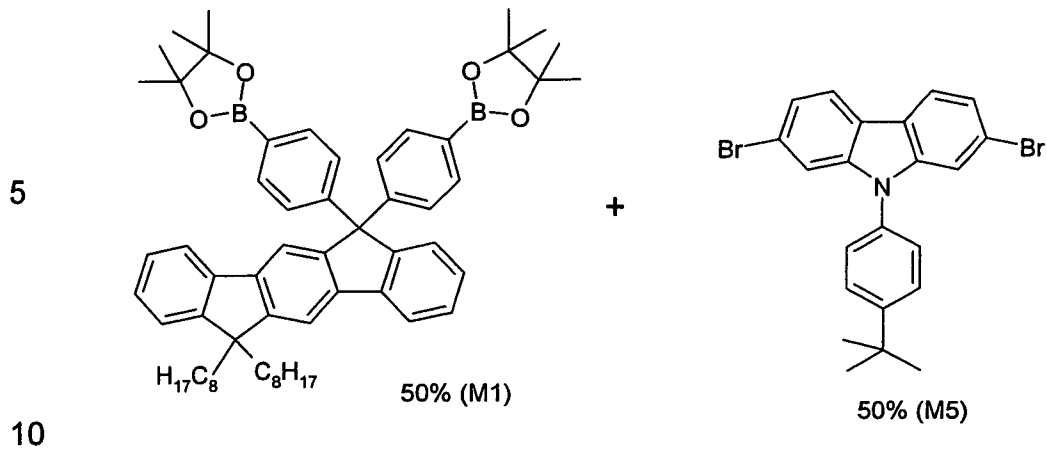
Beispiel 8 (Vergleichspolymer V2)



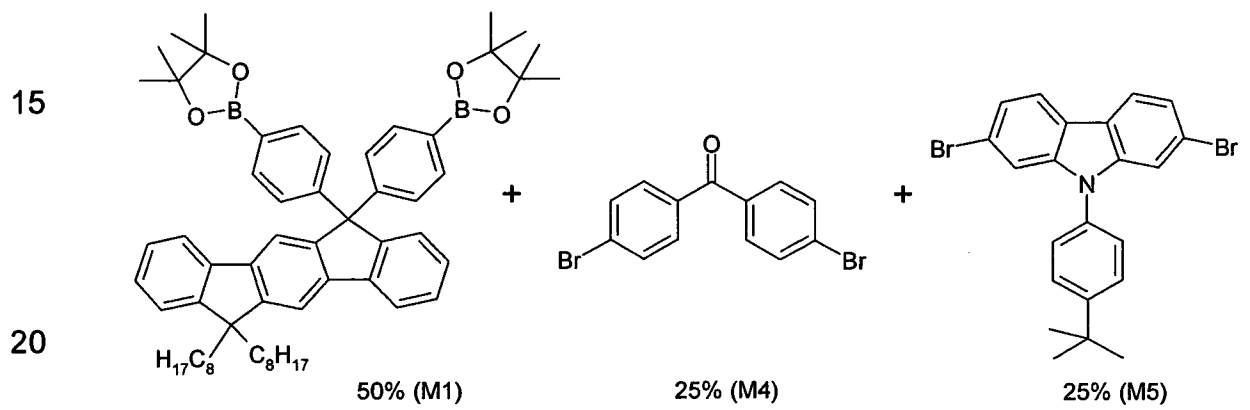
Beispiel 9 (Polymer P1)



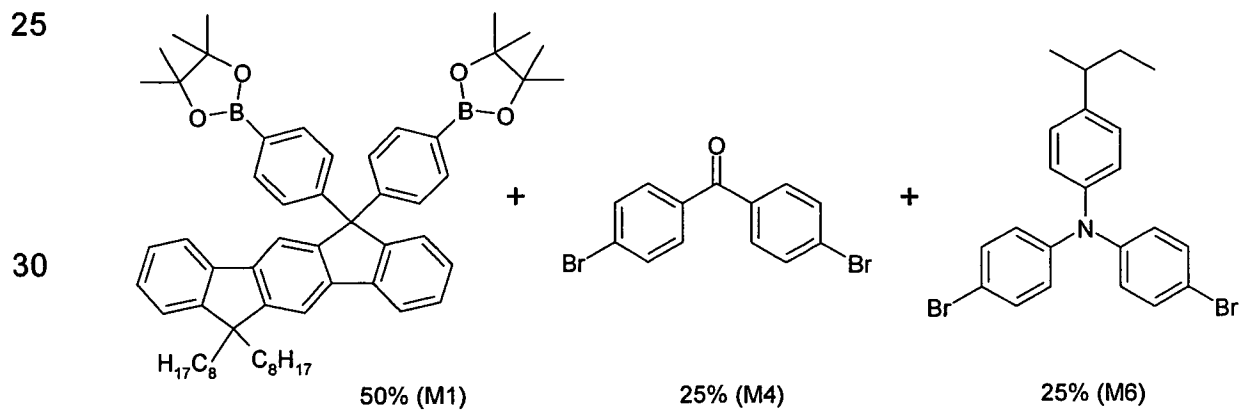
Beispiel 10 (Polymer P2)



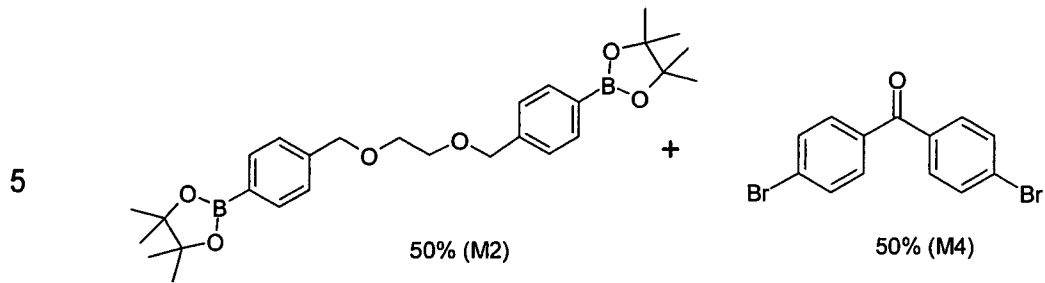
Beispiel 11 (Polymer P3)



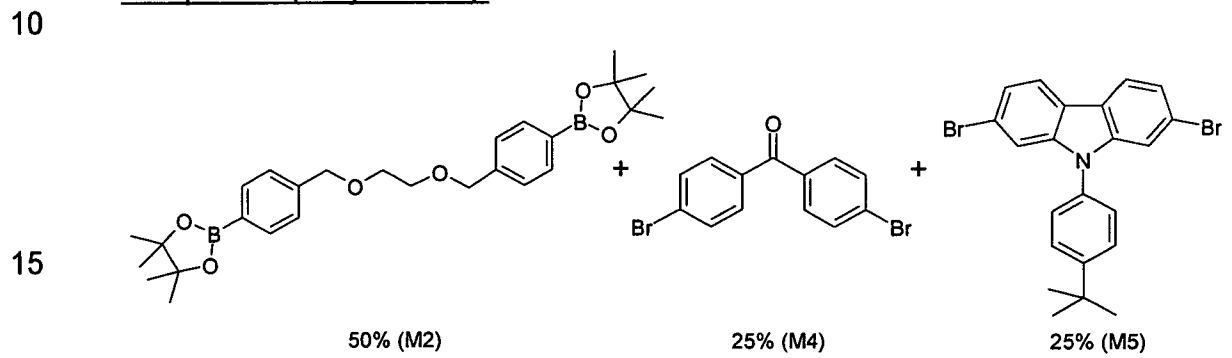
Beispiel 12 (Polymer P4)



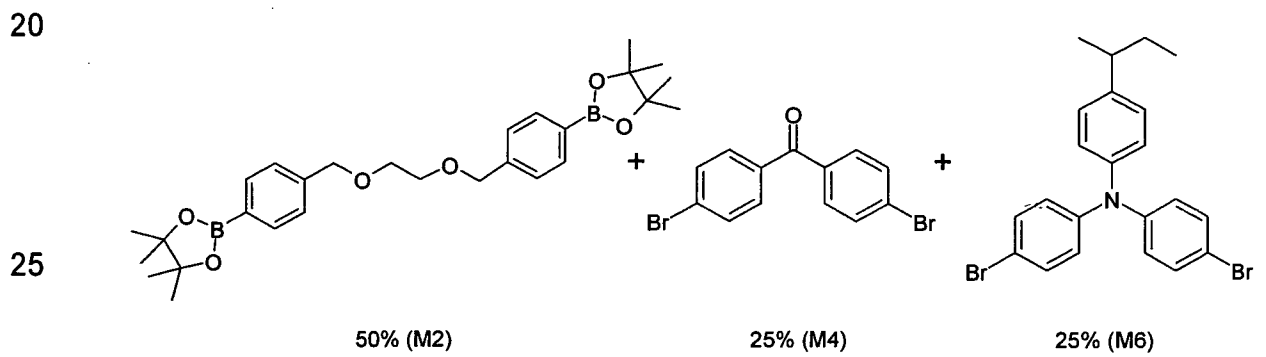
Beispiel 13 (Polymer P5)



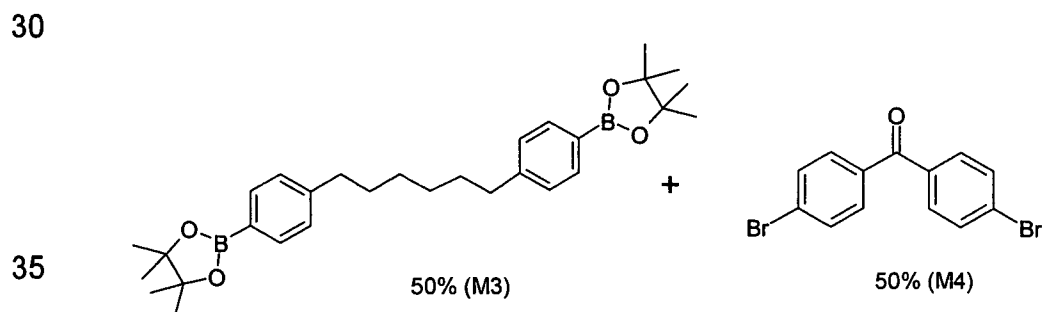
Beispiel 14 (Polymer P6):



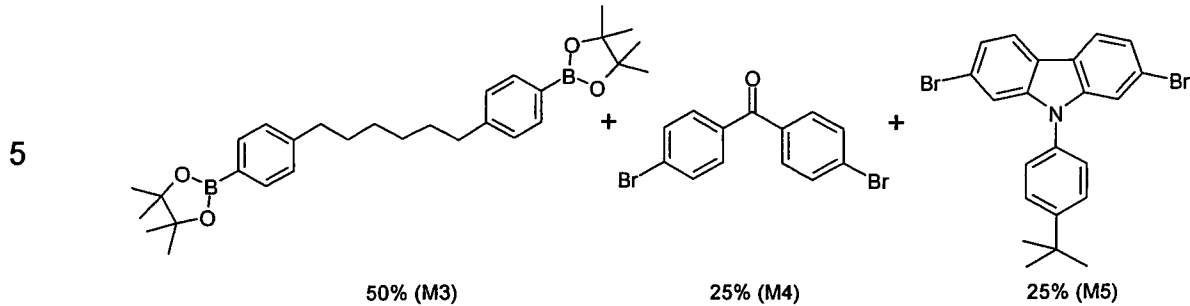
Beispiel 15 (Polymer P7):



Beispiel 16 (Polymer P8)



Beispiel 17 (Polymer P9):

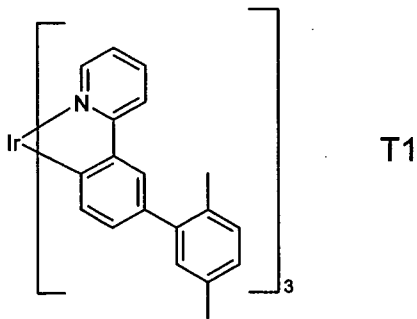


10

Beispiele 18 bis 28: Herstellung von PLEDs

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 erfindungsgemäßen Polymeren P1 bis P9 sowie mit den Vergleichspolymeren V1 und V2 durch Spincoating hergestellt. Um grün emittierende Triplett-Emission zu erhalten, wird den Lösungen der Triplett-Emitter T1 in einer Konzentration von 20 Gew.-% zugesetzt.

20



25

Eine typische Device hat den in Figur 1 dargestellten Aufbau.

30

Es werden speziell angefertigte Substrate der Firma Technoprint in einem eigens zu diesem Zweck designten Layout verwendet (Figur 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) wird durch Sputtern in einem

35

-45-

solchen Muster auf Sodalimeglas aufgebracht, dass sich mit der am Ende des Herstellungsprozesses aufgedampften Kathode 4 Pixel à 2 x 2 mm ergeben.

5 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 4083sp.) von H. C. Starck, Goslar, das als wässrige Dispersion geliefert wird) durch Spin-Coating aufgebracht. Die benötigte Spinrate hängt vom
10 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
15 einer Interlayer (typischerweise ein lochdominiertes Polymer, hier HIL-012 von Merck) und dann 80 nm der Polymerschichten aus Toluollösungen (Konzentration Interlayer 5 g/l, für die Polymere P1 bis P9, V1 und V2 zwischen 8 und 10 g/l und damit 2 bis 2,5 g/l T1) aufgebracht. Beide Schichten werden bei 180°C mindestens 10 Minuten ausgeheizt. Danach
20 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.

25 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 Figur 3 dargestellt.

30 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
35 Testdevices. Wichtige Kenngrößen sind die gemessene maximale Effizienz („Max. Eff.“ in cd/A) und die für 100 cd/m² benötigte Spannung.

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

Die Ergebnisse, die bei Verwendung der Polymeren P1 bis P9 sowie der Vergleichspolymere V1 und V2 mit dem Triplet-Emitter T1 in PLEDs erhalten werden, sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1

Bsp.	Polymer	Max. Eff [cd/A]	U @ 100 cd/m ² [V]	CIE [x/y]
18	V1	0,34	8,2	0,38 / 0,55
19	V2	0,16	9,5	0,39 / 0,56
20	P1	28,4	5,3	0,35 / 0,61
21	P2	15,0	9,1	0,35 / 0,61
22	P3	31,2	5,8	0,34 / 0,62
23	P4	17,8	5,6	0,33 / 0,62
24	P5	17,4	5,7	0,34 / 0,62
25	P6	18,1	5,7	0,34 / 0,62
26	P7	11,0	4,1	0,34 / 0,62
27	P8	21,6	5,2	0,35 / 0,61
28	P9	27,4	5,2	0,33 / 0,62

Wie man aus den Ergebnissen erkennen kann, stellen die erfindungsgemäßen Polymere P1 bis P9 eine deutliche Verbesserung gegenüber den vergleichbaren Polymeren gemäß dem Stand der Technik dar.

-48-

m, o sind jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2, wobei die Summe (m + o) größer oder gleich 1 ist, und

p ist größer oder gleich 1.

5

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass FG und FG¹ jeweils unabhängig voneinander ein substituiertes oder unsubstituiertes, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem oder eine aromatische oder heteroaromatische Gruppe bedeuten.

10

4. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass FG und FG¹ jeweils unabhängig voneinander eine Lochinjektionsgruppe, eine Lochtransportgruppe, eine Lochblockiergruppe, eine Elektroneninjektionsgruppe, eine Elektronentransportgruppe, eine Elektronenblockiergruppe, eine Photonenabsorptionsgruppe, eine Excitonen erzeugende Gruppe, ein Singulett-Excitonensensibilisator, eine Emittergruppe oder eine Backbone-Gruppe sind.

15

20

5. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass FG und FG¹ jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus Phenyl, Naphthyl, Pyridin, Anthracen, Binaphthylanthracen, Phenanthren, Dihydrophenanthren, Indenofluoren, Fluoren, Spirobifluoren, Pyren, Phosphin, Phosphinoxid, Furan, Imidazol, Thiophen, Triazin, Pyrazin, Keton, Amin, Carbazol und Kombinationen der genannten sowie deren Derivate und Heteroatom-Varianten.

25

30

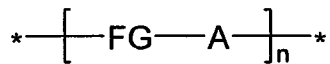
6. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass A und A¹ jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus linearem oder verzweigtem Alkylen, Cycloalkylen, Alkylsilylen, Silylen, Arylsilylen, Alkylalkoxyalkylen, Arylalkoxyalkylen, Alkylthioalkylen, Sulfon, Alkylsulfon, Sulfonoxid, Alkylsulfonoxid, wobei die Alkylengruppe

35

jeweils unabhängig voneinander 1 bis 12 C-Atomen aufweist und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, Alkyl, Heteroalkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl ersetzt sein können.

- 5
7. Zusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass A und A¹ jeweils unabhängig voneinander ein lineares oder verzweigtes Alkylen oder Alkoxyalkylen mit 1 bis 12 C-Atomen bedeuten, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können.
- 10
8. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer weitere von der Formel I und/oder Ia verschiedene Struktureinheiten enthält.
- 15
9. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Emitterverbindung ein Singulett-Emitter, ein Triplett-Emitter oder eine Singulett-Excitonen bildende Gruppe ist.
- 20
10. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Emitterverbindung ein grün, blau oder rot emittierender Triplett-Emitter ist.
- 25
11. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Emitterverbindung ein Metallkomplex ist umfassend ein Metall ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Übergangsmetallen, den seltenen Erden, den Lanthanoiden und den Actinoiden.
- 30
12. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Emitterverbindung ein Triplett-Emitter oder ein Metallkomplex ist und in den Formeln I oder Ia die funktionelle Gruppe FG und/oder FG¹ ausgewählt ist aus einer monocyclischen oder bicyclischen kondensierten aromatischen oder heteroaromatischen Gruppe, und wobei m in der Formel Ia 0 oder 1 ist.

13. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis Polymer zu Emitterverbindung in der Zusammensetzung 99,1 : 0,01 bis 98 : 2 beträgt.
- 5 14. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein oder mehrere Lösungsmittel umfasst.
- 10 15. Polymer, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens eine Struktureinheit der allgemeinen Formel I enthält,



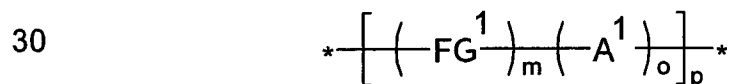
Formel I

15

wobei für die verwendeten Symbole und Indices gilt:

- 20 A ist bei jedem Auftreten unabhängig voneinander eine konjugationsunterbrechende Einheit,
- FG ist bei jedem Auftreten unabhängig voneinander eine optoelektronische funktionelle Gruppe, und
- 25 n ist größer 1.

16. Polymer nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens eine weitere Struktureinheit der Formel Ia enthält,



Formel Ia

wobei für die verwendeten Symbole und Indices gilt:

35

-51-

A¹ ist bei jedem Auftreten unabhängig voneinander eine konjugationsunterbrechende Einheit,

FG¹ ist bei jedem Auftreten unabhängig voneinander eine optoelektronische funktionelle Gruppe,

5

m, o sind jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2, wobei die Summe (m + o) größer oder gleich 1 ist, und

p ist größer oder gleich 1.

10

17. Polymer nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass FG und FG¹ jeweils unabhängig voneinander ein substituiertes oder unsubstituiertes, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem oder eine aromatische oder heteroaromatische Gruppe bedeuten.

15

18. Polymer nach einem oder mehreren der Ansprüche 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass FG und FG¹ jeweils unabhängig voneinander eine Lochinjektionsgruppe, eine Lochtransportgruppe, eine Lochblockiergruppe, eine Elektroneninjektionsgruppe, eine Elektronentransportgruppe, eine Elektronenblockiergruppe, eine Photonenabsorptionsgruppe, eine Excitonen erzeugende Gruppe, ein Singulett-Excitonensensibilisator, eine Emittergruppe oder eine Backbone-Gruppe sind.

20

19. Polymer nach einem oder mehreren der Ansprüche 15 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass FG und FG¹ jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus Phenyl, Naphthyl, Pyridin, Anthracen, Binaphthylanthracen, Phenanthren, Dihydrophenanthren, Indenofluoren, Fluoren, Spirobifluoren, Pyren, Phosphin, Phosphinoxid, Furan, Imidazol, Thiophen, Triazin, Pyrazin, Keton, Amin, Carbazol und Kombinationen der genannten sowie deren Derivate und Heteroatom-Varianten.

30

20. Polymer nach einem oder mehreren der Ansprüche 15 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass A und A¹ jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus linearem oder

35

- 5
10
15
20
25
30
35
- verzweigtem Alkylen, Cycloalkylen, Alkylsilylen, Silylen, Arylsilylen, Alkylalkoxyalkylen, Arylalkoxyalkylen, Alkylthioalkylen, Sulfon, Alkylensulfon, Sulfonoxid, Alkylensulfonoxid, wobei die Alkylengruppe jeweils unabhängig voneinander 1 bis 12 C-Atomen aufweist und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, Alkyl, Heteroalkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl ersetzt sein können.
21. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14 oder eines Polymers nach einem oder mehreren der Ansprüche 15 bis 20 in einer optoelektronischen Vorrichtung.
22. Verwendung nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung oder das Polymer als Schicht in der optoelektronischen Vorrichtung vorliegt.
23. Optoelektronische Vorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Kathode, eine Anode und mindestens eine Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14 oder ein Polymer nach einem oder mehreren der Ansprüche 15 bis 20 enthält.
24. Optoelektronische Vorrichtung nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung oder das Polymer als Schicht vorliegt und zwischen Kathode und Anode angeordnet ist.
25. Optoelektronische Vorrichtung nach Anspruch 23 oder 24, dadurch gekennzeichnet, dass sie weitere Schichten ausgewählt aus einer Lochtransport-, Lochinjektions-, Emitter-, Elektronentransport-, Elektroneninjektions-, Ladungsblockier-, Ladungserzeugungsschicht und/oder einer Interlayer umfasst.
26. Optoelektronische Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 23 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass die optoelektronische Vorrichtung eine organische elektrolumineszierende Vorrichtung (OLED), eine polymere elektrolumineszierende Vorrichtung (PLED), eine organische integrierte Schaltung (O-IC), ein organischer Feld-Effekt-Transistor (O-FET), ein organischer Dünnschichttransistor (O-TFT), ein organischer lichtemittierender Transistor (O-LET), eine

-53-

organische Solarzelle (O-SC), ein organischer optischer Detektor, ein organischer Photorezeptor, ein organisches Feld-Quench-Device (O-FQD), eine lichtemittierende elektrochemische Zelle (LEC) oder eine organische Laserdiode (O-Laser) ist.

5

10

15

20

25

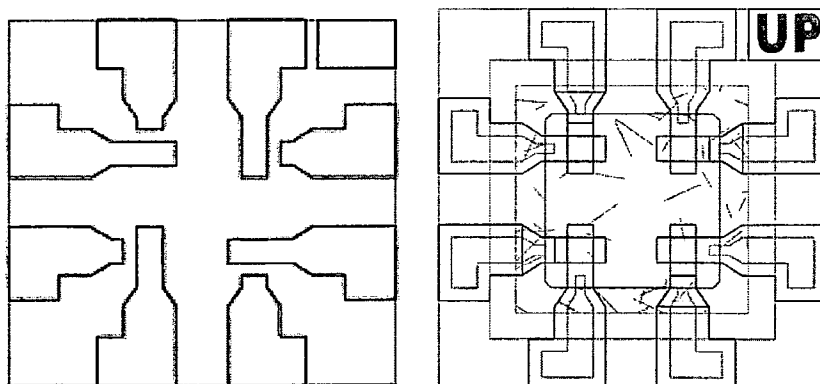
30

35

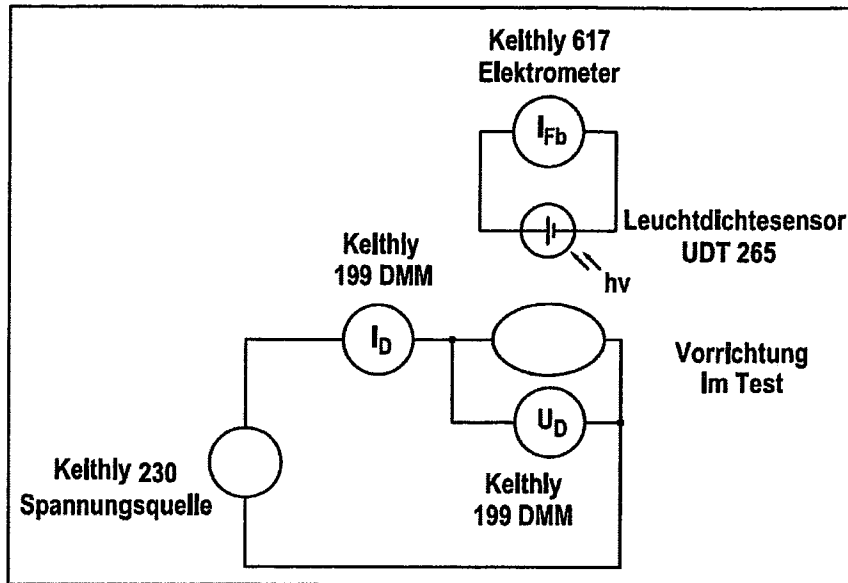
Figur 1

3 nm / 150 nm	Kathode	Ba/Al
80 nm	EML	T1 In P1 bis P9 sowie in V1 und V2
20 nm	IL	HIL-012
80 nm	Pufferschicht	PEDOT
	ITO	

Figur 2



Figur 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2010/002694

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. H01L51/00 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2005/129980 A1 (SUZUKI SATOSHI [JP] ET AL) 16 June 2005 (2005-06-16) paragraphs [0064], [0069], [0070]; example 2; compound 2	1-26
X	US 2004/258953 A1 (KIDO JUNJI [JP] ET AL) 23 December 2004 (2004-12-23) paragraphs [0075], [0080], [0083]	1-26
X	WO 2008/066196 A1 (FUJIFILM CORP [JP]; IGARASHI TATSUYA; YAGI KAZUNARI) 5 June 2008 (2008-06-05) page 32, line 23 - page 35, line 7; compounds 1-56 - 1-60	1-26
----- -/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents :		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.	
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 9 August 2010	Date of mailing of the international search report 18/08/2010	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Wolfbauer, Georg	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2010/002694

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 424 350 A1 (JAPAN BROADCASTING CORP [JP]; SHOWA DENKO KK [JP] SHOWA DENKO KK [JP];) 2 June 2004 (2004-06-02) the whole document	15-26
X	WO 2009/026235 A2 (GEORGIA TECH RES INST [US]; KIMYONOK ALPAY [US]; DOMERCQ BENOIT [US];) 26 February 2009 (2009-02-26) paragraphs [0016] - [0019]	15-26
A	ROMERO D B ET AL: "THE ROLE OF CARBAZOLE IN ORGANIC LIGHT-EMITTING DEVICES" SYNTHETIC METALS, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH LNKD- DOI:10.1016/0379-6779(96)80213-X, vol. 80, 1 January 1996 (1996-01-01), pages 271-277, XP000864679 ISSN: 0379-6779 the whole document	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2010/002694

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 2005129980	A1	16-06-2005	GB 2409206 A JP 4321808 B2 JP 2005149766 A	22-06-2005 26-08-2009 09-06-2005
US 2004258953	A1	23-12-2004	NONE	
WO 2008066196	A1	05-06-2008	EP 2094811 A1 JP 2009076834 A US 2010060151 A1	02-09-2009 09-04-2009 11-03-2010
EP 1424350	A1	02-06-2004	CN 1547597 A EP 2159237 A1 EP 2154165 A1 WO 03018653 A1 JP 2003342325 A	17-11-2004 03-03-2010 17-02-2010 06-03-2003 03-12-2003
WO 2009026235	A2	26-02-2009	KR 20100058563 A	03-06-2010

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/002694

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. H01L51/00

ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

H01L

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2005/129980 A1 (SUZUKI SATOSHI [JP] ET AL) 16. Juni 2005 (2005-06-16) Absätze [0064], [0069], [0070]; Beispiel 2; Verbindung 2	1-26
X	US 2004/258953 A1 (KIDO JUNJI [JP] ET AL) 23. Dezember 2004 (2004-12-23) Absätze [0075], [0080], [0083]	1-26
X	WO 2008/066196 A1 (FUJIFILM CORP [JP]; IGARASHI TATSUYA; YAGI KAZUNARI) 5. Juni 2008 (2008-06-05) Seite 32, Zeile 23 - Seite 35, Zeile 7; Verbindungen 1-56 - 1-60	1-26
	----- -/-- -----	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. August 2010

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

18/08/2010

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Wolfbauer, Georg

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/002694

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 424 350 A1 (JAPAN BROADCASTING CORP [JP]; SHOWA DENKO KK [JP] SHOWA DENKO KK [JP];) 2. Juni 2004 (2004-06-02) das ganze Dokument	15-26
X	WO 2009/026235 A2 (GEORGIA TECH RES INST [US]; KIMYONOK ALPAY [US]; DOMERCQ BENOIT [US];) 26. Februar 2009 (2009-02-26)	15-26
A	Absätze [0016] - [0019]	1
A	ROMERO D B ET AL: "THE ROLE OF CARBAZOLE IN ORGANIC LIGHT-EMITTING DEVICES" SYNTHETIC METALS, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH LNKD- DOI:10.1016/0379-6779(96)80213-X, Bd. 80, 1. Januar 1996 (1996-01-01), Seiten 271-277, XP000864679 ISSN: 0379-6779 das ganze Dokument	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/002694

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2005129980 A1	16-06-2005	GB 2409206 A JP 4321808 B2 JP 2005149766 A	22-06-2005 26-08-2009 09-06-2005
US 2004258953 A1	23-12-2004	KEINE	
WO 2008066196 A1	05-06-2008	EP 2094811 A1 JP 2009076834 A US 2010060151 A1	02-09-2009 09-04-2009 11-03-2010
EP 1424350 A1	02-06-2004	CN 1547597 A EP 2159237 A1 EP 2154165 A1 WO 03018653 A1 JP 2003342325 A	17-11-2004 03-03-2010 17-02-2010 06-03-2003 03-12-2003
WO 2009026235 A2	26-02-2009	KR 20100058563 A	03-06-2010