



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2004 032 527 A1** 2006.02.02

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2004 032 527.8**

(22) Anmeldetag: **06.07.2004**

(43) Offenlegungstag: **02.02.2006**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C09K 11/06** (2006.01)  
**H01L 51/30** (2006.01)

(71) Anmelder:

**Covion Organic Semiconductors GmbH, 65929  
Frankfurt, DE**

(74) Vertreter:

**Luderschmidt, Schüler & Partner, Patentanwälte,  
65929 Frankfurt**

(72) Erfinder:

**Schulte, Niels, Dr., 65779 Kelkheim, DE; Heun,  
Susanne, Dr., 65812 Bad Soden, DE; Bach, Ingrid,  
Dr., 65719 Hofheim, DE; Stößel, Philipp, Dr., 65929  
Frankfurt, DE; Treacher, Kevin, Northwich, GB**

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

(54) Bezeichnung: **Elektrolumineszierende Polymere**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft phosphoreszierende Copolymere, enthaltend trifunktionelle Triplett-Emitter. Die erfindungsgemäßen Polymere sind gut löslich, synthetisch einfach zugänglich und für den Einsatz in organischen Leuchtdioden besser geeignet als Vergleichsmaterialien gemäß dem Stand der Technik.

**Beschreibung**

## Stand der Technik

**[0001]** Seit ca. 13 Jahren läuft eine breit angelegte Forschung zur Kommerzialisierung von Anzeige- und Beleuchtungselementen auf Basis polymerer (organischer) Leuchtdioden (PLEDs). Ausgelöst wurde diese Entwicklung durch die Grundlagenentwicklungen, welche in EP 423 283 offenbart sind. Seit kurzem sind auch erste Produkte in Form kleinerer Anzeigen (in einem Rasierapparat und einem Mobiltelefon der Fa. PHILIPS N.V.) auf dem Markt erhältlich.

**[0002]** Eine Entwicklung, die sich seit einigen Jahren vor allem auf dem Gebiet der „Small molecule“-Displays abzeichnet, ist der Einsatz von Materialien, die aus dem Triplett-Zustand Licht emittieren können und somit Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen (M. A. Baldo et al., Appl. Phys. Lett. 1999, 75, 4–6), wodurch eine bis zu vierfache Energie- und Leistungseffizienz möglich ist. Als wesentliche Bedingungen für die praktische Anwendbarkeit sind hier insbesondere die effiziente Lichtemission, eine lange Lebensdauer und die gute synthetische Zugänglichkeit der Verbindungen zu nennen.

**[0003]** In letzter Zeit gibt es zunehmend Bemühungen, sich die Vorteile aufdampfbarer Triplett-Emitter auch für Polymeranwendungen zu Nutze zu machen. So werden so genannte Hybrid-Device-Strukturen erwogen, die die Vorteile der "Small-molecule"-OLEDs mit denen der Polymer-OLEDs (= PLEDs) verbinden und durch Mischen des Triplett-Emitters in das Polymer entstehen. Vorteilhafter ist es jedoch, den Triplett-Emitter in ein Polymer einzubauen, da dadurch die Gefahr der Phasenseparation bei Deviceherstellung und -betrieb vermieden wird. Beide Methoden haben den Vorteil, dass die Verbindungen aus Lösung verarbeitet werden können und dass kein teurer und aufwändiger Aufdampfprozess wie für Devices auf Basis niedermolekularer Verbindungen erforderlich ist. Das Aufbringen aus Lösung (z. B. durch hochauflösende Druckverfahren) wird langfristig deutliche Vorteile gegenüber dem heute gängigen Vakuum-Verdampfungsprozess aufweisen, v. a. hinsichtlich Skalierbarkeit, Strukturierbarkeit, Beschichtungseffizienz und Ökonomie.

**[0004]** Trotz der in letzter Zeit erzielten Fortschritte gibt es immer noch erhebliches Verbesserungspotenzial auf dem Gebiet der polymeren Triplett-Emitter. U. a. auf folgenden Feldern ist weiterhin ein deutlicher Verbesserungsbedarf zu sehen:

- (1) Die Effizienz der Elektrolumineszenzelemente muss weiter verbessert werden. Dass prinzipiell eine höhere Effizienz möglich ist, zeigen die Ergebnisse von Elektrolumineszenzelementen auf Basis kleiner Moleküle, die im Vakuum aufgebracht werden.
- (2) Die Betriebsspannung der Elektrolumineszenzelemente ist zu hoch für hochwertige elektronische Anwendungen.
- (3) Die Lebensdauer der Elektrolumineszenzelemente ist bislang noch nicht ausreichend für hochwertige elektronische Anwendungen.
- (4) Die synthetische Zugänglichkeit von phosphoreszierenden Polymeren mit kovalent gebundenen Triplett-Emittern ist bislang nur nach sehr aufwändigen Methoden möglich. So ist es bisher nötig, mono- oder bifunktionalisierte Triplett-Emitter zu synthetisieren, die beispielsweise bei den am weitesten verbreiteten Materialien, basierend auf tris-ortho-metallierten Iridiumkomplexen, nur in mehrstufigen Syntheseverfahren und nicht immer in befriedigenden Ausbeuten zugänglich sind. Somit ist eine einfache und ressourcenschonende Nutzung dieser seltenen Metalle bislang nicht möglich.

**[0005]** Es ist also offensichtlich, dass auf dem Gebiet polymergebundener Triplett-Emitter weiterhin ein großer Verbesserungsbedarf besteht.

**[0006]** In WO 02/068435 werden mono-, di- und trihalogenierte Iridiumkomplexe beschrieben, die auch als Monomere zur Synthese von Polymeren eingesetzt werden können. Jedoch ist nicht angegeben, welche dieser Komplexe sich dafür bevorzugt eignen, so dass angenommen werden muss, dass sich hier die monohalogenierten Komplexe zum Einbau in die Seitenkette und die dihalogenierten Komplexe zum Einbau in die Hauptkette eignen, während die trihalogenierten Komplexe durch Vernetzung zu unlöslichen Polymeren führen sollten.

**[0007]** In WO 02/077060 und in WO 03/020790 werden Copolymere beschrieben, die Spirobifluoren-Einheiten enthalten und die zusätzlich auch Metallkomplexe enthalten können, die aus dem Triplett-Zustand Licht emittieren können und somit Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen. Als bevorzugte Ausführungsform sind Metallkomplexe beschrieben und abgebildet, die zwei Verknüpfungen zum Polymer aufweisen und die somit in die Polymerhauptkette eingebaut sind. Die hier gezeigten Strukturen haben jedoch den Nachteil, dass dafür

unsymmetrische Metallkomplexe benötigt werden, die synthetisch nicht einfach zugänglich sind. Jedoch kann aus der Beschreibung nicht gefolgert werden, dass andere Metallkomplexe, die nicht linear in die Polymerhauptkette eingebaut werden, besondere Vorteile für die Elektrolumineszenz bieten.

**[0008]** Weiterhin bekannt sind Dendrimere, die aus dem Triplettzustand Licht emittieren, wie beispielsweise in WO 02/066552, WO 03/079736 und WO 04/020448 beschrieben, die ebenso wie Polymere aus Lösung verarbeitet werden können. Diese Dendrimere haben jedoch den entscheidenden Nachteil, dass ihre synthetische Zugänglichkeit extrem aufwändig ist, da die einzelnen Generationen des Dendrimers in separaten Reaktionsschritten aufgebaut und jeweils isoliert und gereinigt werden müssen. Dadurch sind die Ausbeuten gering, und man erleidet große Verluste an den verwendeten seltenen Metallen. Die Verwendung dieser Dendrimere bietet somit keine echte Alternative zu phosphoreszierenden Polymeren, die in einem einzigen Syntheseschritt aufgebaut werden können.

#### Aufgabenstellung

**[0009]** Daher stellte sich die Aufgabe, wie phosphoreszierende Polymere, die gute Eigenschaften in der Elektrolumineszenz zeigen, leicht und aus synthetisch gut zugänglichen Verbindungen aufgebaut werden können, wobei Kompatibilität mit üblichen Polymerisationstechniken im Sinne eines Eintopfverfahrens angestrebt wurde.

**[0010]** Überraschend wurde gefunden, dass – bisher unbekannte – phosphoreszierende Copolymere, die Verzweigungen an den Triplett-Emittern aufweisen, deutliche Verbesserungen im Vergleich zu Polymeren und Mischungen gemäß dem Stand der Technik aufweisen, insbesondere hohe Emissionseffizienz, niedrige Betriebsspannung und lange Lebensdauer bei gleichzeitig einfacher synthetischer Zugänglichkeit und guter Löslichkeit. Dies ist insbesondere überraschend, da erwartet wurde, dass die Copolymere aufgrund der Verzweigungen (und folglich Vernetzung) unlöslich sind und sich nicht aus Lösung verarbeiten lassen. Weiterhin überraschend ist, dass diese Polymere überhaupt Phosphoreszenz bzw. Elektrophosphoreszenz zeigen, da verwandte Polymere Fluoreszenz bzw. Elektrofluoreszenz zeigen. Diese phosphoreszierenden Copolymere sind daher Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

#### Stand der Technik

**[0011]** Verwandte fluoreszierende Copolymere, die Verzweigungen in der Polymerkette aufweisen, wurden bereits in der Literatur beschrieben (EP 1138746). Diese Verzweigungen können dabei unter anderem auch durch Metallkomplexe erzeugt werden. Diese Verbindungen sind jedoch in dieser Patentanmeldung nur unzureichend geschildert, so dass aus der Beschreibung nicht hervorgeht, wie sie nutzbringend aufgebaut und eingesetzt werden können. Da es sich um fluoreszierende und nicht um phosphoreszierende Polymere handelt, scheint es, dass die Metallkomplexe nur als strukturelle Verzweigungspunkte eingesetzt wurden, nicht jedoch eine elektronische Bedeutung im Polymer erlangen. Auch aus den aufgeführten Beispielen geht nicht hervor, weshalb insbesondere diese Polymere besonders gute Eigenschaften haben sollen. So wird zwar die in diesem Fall sehr aufwändige Synthese der fluoreszierenden Polymere beschrieben, die Tris(phenylpyridyl)iridium(III)-Komplexe enthalten, die in die Hauptkette, als Endgruppe und als Verzweigung eingebaut sind, jedoch sind keine physikalischen Eigenschaften der Polymere aufgeführt, so dass davon ausgegangen werden muss, dass diese Polymere zwar möglicherweise verbesserte rheologische Eigenschaften zeigen, jedoch in der Fluoreszenz bzw. in der Elektrofluoreszenz keine herausragenden Ergebnisse liefern.

**[0012]** In EP 1245659 werden Polymere beschrieben, die in der Haupt- oder in der Seitenkette Metallkomplexe enthalten, die aus dem Triplettzustand Licht emittieren können und somit Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen. Nach dem allgemeinen Verständnis kann hier davon ausgegangen werden, dass es sich in erster Linie um lineare Polymere handelt. Hier geht aus der Beschreibung nicht hervor, dass es bevorzugt sein könnte, wenn die Metallkomplexe Verzweigungen aufweisen. Im Gegenteil werden in den Beispielen die identischen Polymere angeführt wie im oben zitierten Patent EP 1138746, von denen bereits dort beschrieben war, dass diese Fluoreszenz und keine Phosphoreszenz zeigen. Dadurch wird eine irreführende Lehre erteilt, und es lässt sich folgern, dass die Verwendung von Metallkomplexen als Verzweigungspunkt ungeeignet ist, um phosphoreszierende Polymere zu konstruieren.

**[0013]** Gegenstand der Erfindung sind phosphoreszierende Copolymere, enthaltend mindestens 0.01 mol% mindestens eines Triplett-Emitters, dadurch gekennzeichnet, dass der Triplett-Emitter mindestens drei Verknüpfungen zu dem Polymer aufweist.

**[0014]** Unter Phosphoreszenz im Sinne dieser Erfindung wird eine durch äußere Energie, z. B. Licht oder elektrischen Strom, angeregte Lumineszenz verstanden, bei der die Emission durch einen Übergang aus einem Triplett-Zustand oder einem Mischzustand aus einem angeregten Singulett- und einem Triplett-Zustand in den Singulett-Grundzustand erzeugt wird. Dagegen wird unter Fluoreszenz im Sinne dieser Erfindung eine durch äußere Energie angeregte Lumineszenz verstanden, bei der die Emission durch einen Übergang aus einem angeregten Singulett-Zustand in den Singulett-Grundzustand erzeugt wird. Diese beiden Prozesse lassen sich experimentell durch die Lebensdauern der angeregten Zustände unterscheiden, wobei die Lebensdauer des angeregten Singulett-Zustands in der Größenordnung von  $10^{-10}$  bis  $10^{-7}$  s liegt und die des Triplett-Zustands in der Größenordnung von  $> 10^{-7}$  s liegt, was durch zeitaufgelöste Lumineszenz-Spektroskopie zu ermitteln ist. Unter einem Triplett-Emitter im Sinne dieser Erfindung soll eine Verbindung, insbesondere ein Metallkomplex, verstanden werden, die bei Raumtemperatur in der Elektrolumineszenz aus dem Triplettzustand Licht emittiert, also Elektrophosphoreszenz statt Elektrofluoreszenz zeigt. Hierfür eignen sich insbesondere Metallkomplexe, die mindestens ein Metall mit der Ordnungszahl größer 38 enthalten, wobei nicht alle Polymere, die solche Metallkomplexe enthalten, deswegen zwangsläufig befähigt sind, Phosphoreszenz zu zeigen.

**[0015]** Die mindestens drei Verknüpfungen des Triplett-Emitters zum Polymer können dadurch erhalten werden, dass ein mindestens trifunktionalisierter Triplett-Emitter eingesetzt wird, was zu Verzweigungen des Polymers führt.

**[0016]** Die erfindungsgemäßen phosphoreszierenden Copolymere unterscheiden sich von den oben erwähnten Dendrimern dadurch, dass die Verzweigungen statistisch im Polymer angeordnet sind, während sie im Dendrimer in regelmäßiger Anordnung vorliegen. Dadurch vereinfacht sich die Synthese im Vergleich zu Dendrimern erheblich, da eine Eintopfsynthese möglich ist. Weiterhin weist im Dendrimer jede Wiederholeinheit eine Verzweigung auf, während im erfindungsgemäßen Polymer nur ein Teil der Wiederholeinheiten, bevorzugt nur der Triplett-Emitter, Verzweigungen aufweist. Weiterhin unterscheiden sie sich von den oben aufgeführten verzweigten Polymeren (EP 1138746), deren Verzweigungspunkte durch Metallkomplexe beschrieben werden, dadurch, dass sie phosphoreszieren und nicht fluoreszieren. Dadurch zeigen die erfindungsgemäßen Copolymere in der Elektrolumineszenz deutlich höhere Effizienzen als die entsprechenden fluoreszierenden Polymere, die die Metallkomplexe lediglich als Verzweigungspunkte ohne elektronischen Einfluss enthalten.

**[0017]** Das erfindungsgemäße phosphoreszierende Copolymer kann konjugiert, teilkonjugiert oder nicht-konjugiert sein. Bevorzugt ist das erfindungsgemäße Copolymer konjugiert oder teilkonjugiert, besonders bevorzugt ist es konjugiert.

**[0018]** Konjugierte Polymere im Sinne dieser Erfindung sind Polymere, die in der Hauptkette hauptsächlich  $sp^2$ -hybridisierte (bzw. auch  $sp$ -hybridisierte) Kohlenstoffatome enthalten, die auch durch entsprechende Heteroatome ersetzt sein können. Dies bedeutet im einfachsten Fall abwechselndes Vorliegen von Doppel- und Einfachbindungen in der Hauptkette. Hauptsächlich meint, dass natürlich (ohne weiteres Zutun) auftretende Defekte, die zu Konjugationsunterbrechungen führen, den Begriff "konjugiertes Polymer" nicht entwerten. Des Weiteren wird in diesem Anmeldetext ebenfalls als konjugiert bezeichnet, wenn sich in der Hauptkette Arylamineinheiten, Arylphosphineinheiten und/oder bestimmte Heterocyklen (d. h. Konjugation über N-, O-, S- oder P-Atome) und/oder metallorganische Komplexe, wie beispielsweise Iridium-Komplexe (Konjugation über das Metallatom), befinden. Teilkonjugierte Polymere im Sinne dieser Erfindung sind Polymere, die entweder in der Hauptkette längere konjugierte Abschnitte enthalten, die durch nicht-konjugierte Abschnitte unterbrochen werden, oder die in den Seitenketten eines in der Hauptkette nicht-konjugierten Polymers längere konjugierte Abschnitte enthalten. Hingegen würden Einheiten, wie beispielsweise einfache Alkylketten, (Thio)Etherbrücken, Ester-, Amid- oder Iridverknüpfungen eindeutig als nicht-konjugierte Segmente definiert.

**[0019]** Die erfindungsgemäßen phosphoreszierenden Copolymere können außer dem Triplett-Emitter verschiedene weitere Strukturelemente enthalten. Diese können unter anderem Strukturelemente sein, die das Polymergrundgerüst bilden, oder solche, die die Ladungsinjektions- bzw. Ladungstransporteigenschaften beeinflussen. Solche Einheiten sind beispielsweise in WO 03/020790 und in der nicht offen gelegten Anmeldung DE 10337346.2 ausführlich beschrieben. Die dort gemachten Ausführungen sind via Zitat Bestandteil der vorliegenden Anmeldung. Auch Strukturelemente, die für effiziente Anregungsübertragung sorgen, wie weitere einpolymerisierte Farbstoffe, sind möglich.

**[0020]** Bevorzugte Strukturelemente, die als Polymergrundgerüst (Backbone) verwendet werden können, sind beispielsweise Fluorenderivate, Spirobifluorenderivate, 9,10-Dihydrophenanthrenderivate, 4,5-Dihydropyrenderivate, 4,5,9,10-Tetrahydropyrenderivate, Phenanthrenderivate und cis- und trans-Indenofluorenderi-

vate, die jeweils substituiert oder unsubstituiert sein können. Besonders bevorzugte Strukturelemente, die als Polymergrundgerüst (Backbone) verwendet werden können, sind Spirobifluorenderivate und cis- und trans-Indenofluorenderivate, ganz besonders bevorzugt sind Spirobifluorenderivate, wobei weiterhin sehr gute Ergebnisse und sehr effiziente Phosphoreszenz erzielt werden, wenn diese Einheiten in Kombination mit anderen Grundgerüsteinheiten verwendet werden.

**[0021]** Bevorzugte Strukturelemente, die Lochtransporteigenschaften aufweisen, sind beispielsweise Triarylamininderivate, Benzidinderivate, Tetraarylen-paraphenylendiaminderivate, Triarylphosphinderivate, Phenothiazinderivate, Phenoxazinderivate, Dihydrophenazinderivate, Thianthrenederivate, Dibenzo-p-dioxinderivate, Phenoxathiinderivate, Carbazolderivate, Azulenderivate, Thiophenderivate, Pyrrolderivate, Furanderivate und weitere O-, S- oder N-haltige Heterocyclen mit hoch liegendem HOMO (HOMO = höchstliegendes besetztes Molekülorbital); bevorzugt führen diese Arylamine und Heterocyclen zu einem NOMO im Polymer von weniger als 5.8 eV (gegen Vakuumlevel), besonders bevorzugt von weniger als 5.5 eV.

**[0022]** Bevorzugte Strukturelemente, die Elektronentransporteigenschaften aufweisen, sind beispielsweise Pyridinderivate, Pyrimidinderivate, Pyridazinderivate, Pyrazinderivate, Anthracenderivate, Pyrenderivate, Triarylborane, Oxadiazolderivate, Chinolinderivate, Chinoxalinderivate, Phenazinderivate und weitere O-, S- oder N-haltige Heterocyclen mit niedrig liegendem LUMO (LUMO = niedrigstes unbesetztes Molekülorbital); bevorzugt führen diese Einheiten im Polymer zu einem LUMO von mehr als 2.7 eV (gegen Vakuumlevel), besonders bevorzugt von mehr als 3.0 eV.

**[0023]** Weiterhin bevorzugt können die Copolymere auch Strukturelemente enthalten, die für effiziente Anregungsübertragung sorgen und den Übergang vom Singulett- zum Triplett-Zustand verbessern. Hierfür eignen sich beispielsweise Carbazol-Einheiten (z. B. gemäß den nicht offen gelegten Anmeldungen DE 10304819.7 und DE 10328627.6), Keto-, Phosphinoxid- oder Sulfoxid-haltige Strukturelemente (z. B. gemäß den nicht offen gelegten Anmeldungen DE 10349033.7 und DE 102004003008.1) oder Arylsilan-Einheiten (z. B. gemäß der nicht offen gelegten Anmeldung DE 102004023278.4). Die dort gemachten Ausführungen sind via Zitat Bestandteil der vorliegenden Anmeldung. Einheiten, die den Übergang vom Singulett- zum Triplett-Zustand verbessern, können auch solche sein, die selber auch aus dem Singulett- oder aus dem Triplett-Zustand emittieren können; diese können linear oder ebenfalls verzweigt sein.

**[0024]** Die erfindungsgemäßen Copolymere können statistische, alternierende oder auch blockartige Strukturen aufweisen oder auch mehrere dieser Strukturen abwechselnd besitzen. Dadurch können elektronische Eigenschaften, wie z. B. Ladungstransport, eingestellt werden, aber auch die Morphologie des Polymers kann durch unterschiedliche räumliche Anordnung der Verzweigungspunkte beeinflusst werden.

**[0025]** Das Molekulargewicht  $M_w$  der Polymere liegt zwischen  $10^3$  und  $10^7$  g/mol, bevorzugt zwischen  $10^4$  und  $10^6$  g/mol, besonders bevorzugt zwischen  $5 \cdot 10^4$  und  $8 \cdot 10^5$  g/mol.

**[0026]** Die erfindungsgemäßen Copolymere werden durch Polymerisation entsprechender Monomere hergestellt, wobei mindestens ein Monomer den trifunktionalisierten bzw. höher funktionalisierten Triplett-Emitter bzw. einen entsprechenden Liganden zur Koordination des Metalls beinhaltet. Insbesondere für die Synthese konjugierter Polymere haben sich hier einige Typen bewährt, die alle zu C-C-Verknüpfungen (SUZUKI-Kupplung, YAMAMOTO-Kupplung, STILLE-Kupplung) führen. Wie die Polymerisation nach diesen Methoden durchgeführt werden kann und wie die Polymere vom Reaktionsmedium abgetrennt und gereinigt werden können, ist beispielsweise in der WO 03/048225 oder in WO 04/022626 beschrieben. Nach diesen Methoden kann auch die Synthese teilkonjugierter oder nicht-konjugierter Polymere durchgeführt werden, indem entsprechende Monomere verwendet werden, die nicht durchgängig konjugiert sind. Für teilkonjugierte oder nicht-konjugierte Polymere kommen aber auch andere Synthesemethoden in Frage, wie sie allgemein aus der Polymerchemie geläufig sind, wie beispielsweise allgemein Polykondensationen oder kationische, anionische oder radikalische Polymerisationen. Es kann auch sinnvoll sein, in der Polymerisationsreaktion monofunktionelle Verbindungen einzusetzen. Dadurch kann einerseits der Molekulargewichtsbereich des Polymers eingestellt werden. Andererseits können über monofunktionelle Verbindungen die ebenfalls verwendeten trifunktionellen bzw. höher funktionellen Verbindungen (trifunktionelle bzw. höher funktionelle Triplett-Emitter) kompensiert werden.

**[0027]** Das Auftreten von Verzweigungen in den erfindungsgemäßen phosphoreszierenden Copolymeren kann beispielsweise über die Molekulargewichtsverteilung (bestimmt über GPC) nachgewiesen werden. Während bei der Polykondensation eines linearen Polymers gemäß SUZUKI unter den hier gewählten Reaktionsbedingungen im Allgemeinen Polydispersitäten im Bereich von 2.5 bis 4 gefunden werden, liegen die Polydispersitäten der erfindungsgemäßen phosphoreszierenden Copolymere im Bereich von 5 bis 6 und damit deut-

lich höher als für die linearen Polymere, wie man es für verzweigte Polymere auch erwarten würde.

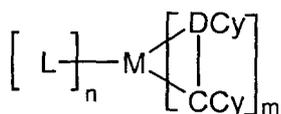
**[0028]** Bei der Synthese der phosphoreszierenden Polymere kann der entsprechend trifunktionalisierte bzw. höher funktionalisierte Triplett-Emitter direkt als Monomer eingesetzt werden. Es kann aber auch ein entsprechend substituierter Ligand in der Polymerisationsreaktion eingesetzt und die Komplexierung des Metalls am fertig aufgebauten Polymer bzw. Oligomer durchgeführt werden. Da polymeranaloge Reaktionen im Allgemeinen schwierig durchzuführen sind und insbesondere die Reinigung der Polymere nach der Reaktion schwierig oder unmöglich ist, ist es bevorzugt, den trifunktionalisierten bzw. höher funktionalisierten Triplett-Emitter als Monomer einzusetzen.

**[0029]** Es hat sich gezeigt, dass ein Anteil von 0.01–50 mol%, bevorzugt 0.05–10 mol%, besonders bevorzugt 0.1–5 mol%, insbesondere 0.5–3 mol% des Triplett-Emitters gute Ergebnisse zeigt, wobei sich die Angaben auf die gesamt vorhandenen Wiederholeinheiten im Polymer beziehen. Dies ist ein überraschendes Ergebnis, da gemäß dem Stand der Technik der Anteil des Triplett-Emitters in Copolymeren und Blends deutlich höher ist, um effiziente Phosphoreszenz zu erreichen. Mit den erfindungsgemäßen Polymeren erzielt man sehr gute Ergebnisse mit diesem geringen Anteil des Triplett-Emitters, und die Prozessierbarkeit der Polymere ist gut, was bei einem höheren Anteil des Triplett-Emitters nicht immer gegeben ist.

**[0030]** Weiterhin hat sich gezeigt, dass es bevorzugt ist, wenn mindestens 20 % der Triplett-Emitter, bevorzugt mindestens 30 % der Triplett-Emitter, besonders bevorzugt mindestens 50 % der Triplett-Emitter, insbesondere überwiegend alle eingesetzten Triplett-Emitter mindestens drei Verknüpfungen zur Polymerkette aufweisen, besonders bevorzugt genau drei Verknüpfungen zur Polymerkette, und damit Verzweigungspunkte darstellen. Außerdem ist es bevorzugt, wenn nur die Triplett-Emitter und keine weiteren Einheiten im Polymer Verzweigungen aufweisen.

**[0031]** Die im phosphoreszierenden Copolymer gebundenen Triplett-Emitter sind bevorzugt metallorganische Komplexe. Unter einer metallorganischen Verbindung soll eine Verbindung verstanden werden, die mindestens eine direkte Metall-Kohlenstoff-Bindung aufweist. Weiterhin bevorzugt handelt es sich um elektrisch neutrale Triplett-Emitter und um elektrisch neutrale Copolymere.

**[0032]** Bevorzugt 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 Bevorzugung chelatisierender Liganden lässt sich durch die höhere Stabilität von Chelatkomplexen begründen. Dabei weist der Triplett-Emitter bevorzugt eine Struktur gemäß Formel (1) auf,



Formel (1)

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

M ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein Hauptgruppenmetall, Übergangsmetall oder Lanthanoid mit der Ordnungszahl > 38;

DCy ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine cyclische Gruppe, die mindestens ein Donoratom, also ein Atom mit einem freien Elektronenpaar, bevorzugt Stickstoff oder Phosphor, enthält, über welches die cyclische Gruppe an das Metall gebunden ist, und die einen oder mehrere Substituenten R<sup>1</sup> tragen kann; die Gruppen DCy und CCy sind über eine kovalente Bindung miteinander verbunden und können über die Reste R<sup>1</sup> bzw. R<sup>2</sup> noch weitere Verknüpfungen miteinander aufweisen;

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 R<sup>1</sup> tragen kann;

L ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein zweizählig chelatisierender Ligand, bevorzugt ein mono-anionischer, zweizählig chelatisierender Ligand;

R<sup>1</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F, Cl, Br, I, NO<sub>2</sub>, CN, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch C=O, C=S, C=Se, C=NR<sup>2</sup>, -R<sup>2</sup>C=CR<sup>2</sup>-, -C≡C-, -O-, -S-, -NR<sup>2</sup>-, Si(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub> oder -CONR<sup>2</sup>- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN, NO<sub>2</sub> ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 4 bis 40 C-Atomen, das durch einen oder mehrere

nicht-aromatische Reste  $R^1$  substituiert sein kann; dabei können mehrere Substituenten  $R^1$ , sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen;

$R^2$  ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 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;

dabei bestehen mindestens drei Verknüpfungen der Einheit gemäß Formel (1) mit dem Polymer.

**[0033]** Die Anknüpfung an das Polymer kann über einen oder über mehrere Liganden erfolgen, bevorzugt über mindestens zwei Liganden, besonders bevorzugt über drei Liganden oder über vier Liganden.

**[0034]** Bevorzugt sind ebenfalls mehrkernige Triplett-Emitter und Metall-Cluster, deren gemeinsames Merkmal mehr als ein metallisches Zentrum ist.

**[0035]** Die Einheiten gemäß Formel (1) können symmetrisch oder unsymmetrisch aufgebaut sein.

**[0036]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die Einheiten gemäß Formel (1) symmetrisch aufgebaut. Diese Bevorzugung ist aus der leichteren synthetischen Zugänglichkeit der Verbindungen zu begründen. So kann es sich bei Einheiten gemäß Formel (1) bevorzugt um homoleptische Metallkomplexe handeln, also Metallkomplexe, die nur eine Art Liganden aufweisen.

**[0037]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die Einheiten gemäß Formel (1) unsymmetrisch aufgebaut. Dies kann bei den Emissionseigenschaften Vorteile bieten, wenn die Emission nur aus einem der Liganden kommt. So kann es sich bei Einheiten gemäß Formel (1) bevorzugt um heteroleptische Komplexe handeln, also Metallkomplexe, die mehr als einen unterschiedlichen Liganden aufweisen.

**[0038]** Bevorzugte Metalle M sind ausgewählt aus der Gruppe der Übergangsmetalle mit einer Ordnungszahl  $> 38$ ; besonders bevorzugte Metalle M sind ausgewählt aus der Gruppe der Übergangsmetalle mit einer Ordnungszahl  $> 50$ ; ganz besonders bevorzugte Metalle sind ausgewählt aus den Elementen Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin und Gold, insbesondere Iridium und Platin.

**[0039]** Der Triplett-Emitter wird kovalent in die Polymerkette eingebaut. Um den Einbau des Komplexes in das Polymer zu ermöglichen, müssen am Komplex funktionelle polymerisierbare Gruppen vorhanden sein. Hier kann es bevorzugt sein, erst den vollständigen Komplex aufzubauen und an diesem die Funktionalisierung, beispielsweise durch Halogenierung, durchzuführen. Ebenso kann es bevorzugt sein, bereits am Liganden die Funktionalisierung durchzuführen und mit dem funktionalisierten Liganden die Komplexierung durchzuführen. Beispiele für entsprechende bromierte Komplexe, die als Monomere in Polykondensationsreaktionen (beispielsweise gemäß SUZUKI oder gemäß YAMAMOTO) eingesetzt werden können, und deren Synthesen werden in WO 02/068435 beschrieben. Die entsprechenden Beschreibungen werden via Zitat als Bestandteil der vorliegenden Anmeldung erachtet.

**[0040]** Es kann auch bevorzugt sein, dem phosphoreszierenden Polymer noch weitere konjugierte, teilkonjugierte oder nicht-konjugierte Polymere, Oligomere, Dendrimere oder niedermolekulare Verbindungen beizumischen. Die Zugabe weiterer Komponenten kann sich für manche Anwendungen als sinnvoll erweisen: So kann beispielsweise durch Zugabe einer elektronisch aktiven Substanz die Loch- bzw. Elektroneninjektion oder der Loch- bzw. Elektronentransport im entsprechenden Blend verbessert werden. Die Zusatzkomponente kann auch den Singulett-Triplett-Transfer verbessern oder selber Licht emittieren. Auch die Zugabe elektronisch inerte Verbindungen kann hilfreich sein, um beispielsweise die Viskosität einer Lösung oder die Morphologie des gebildeten Films zu kontrollieren. Die so erhaltenen Blends sind ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

**[0041]** Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Lösungen und Formulierungen aus einem oder mehreren erfindungsgemäßen phosphoreszierenden Copolymeren oder Blends in einem oder mehreren Lösungsmitteln. Wie Polymerlösungen hergestellt werden können, ist beispielsweise in WO 02/072714, in WO 03/019694 und in der darin zitierten Literatur beschrieben. Diese Lösungen können verwendet werden, um dünne Polymer-schichten herzustellen, zum Beispiel durch Flächenbeschichtungsverfahren (z. B. Spin-coating) oder Druckverfahren (z. B. InkJet Printing).

**[0042]** Die erfindungsgemäßen phosphoreszierenden Copolymere können in PLEDs verwendet werden, ins-

besondere als Elektrolumineszenzmaterialien (= emittierende Materialien). Für den Bau von PLEDs wird in der Regel ein allgemeines Verfahren verwendet, das entsprechend für den Einzelfall anzupassen ist. Ein solches Verfahren wurde beispielsweise in WO 04/037887 ausführlich beschrieben. Diese PLEDs enthalten in der Regel noch mindestens eine Lochinjektionsschicht, beispielsweise auf PEDOT (dotiertes Poly-ethylendioxo-phen); auch die Verwendung einer Zwischenschicht zwischen der emittierenden Schicht und der Lochinjektionsschicht kann sich als sinnvoll erweisen, beispielsweise zur Steigerung der Lebensdauer.

**[0043]** Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung eines erfindungsgemäßen phosphoreszierenden Copolymers in einer PLED.

**[0044]** Gegenstand der Erfindung ist ebenfalls eine PLED mit einer oder mehreren Schichten, wobei mindestens eine dieser Schichten mindestens ein erfindungsgemäßes phosphoreszierendes Copolymer enthält.

**[0045]** Die erfindungsgemäßen phosphoreszierenden Copolymere weisen gegenüber dem Stand der Technik die folgenden überraschenden Vorteile auf:

- Die Effizienz der Lichtemission des Triplett-Emitters ist in erfindungsgemäßen Copolymeren vergleichbar oder besser im Vergleich zu Copolymeren gemäß dem Stand der Technik. Dies ist insbesondere der Fall gegenüber den in EP 1138746 genannten verzweigten Copolymeren, die Fluoreszenz zeigen, wobei diese nicht aus dem Metallkomplex, sondern aus dem Polymer-Grundgerüst stammt und deren Effizienz dadurch deutlich geringer ist als in erfindungsgemäßen Copolymeren. Auch im Vergleich zu Blends aus vergleichbaren Polymeren, die keine Metallkomplexe enthalten, mit niedermolekularen Metallkomplexen ist die Effizienz höher.
- Die Lebensdauer ist höher im Vergleich zu Copolymeren gemäß dem Stand der Technik.
- Im Vergleich zu phosphoreszierenden Mischungen gemäß dem Stand der Technik besteht bei den erfindungsgemäßen phosphoreszierenden Copolymeren nicht das Problem der Entmischung der Komponenten, was zu einer gleichmäßigeren Lichtemission aus dem entsprechenden Pixel führt.
- Die erfindungsgemäßen phosphoreszierenden Polymere sind überraschend sehr gut löslich und lassen sich daher auch sehr gut aus Lösung verarbeiten.
- Die erfindungsgemäßen phosphoreszierenden Polymere sind synthetisch einfach und in hoher Ausbeute erhältlich, was bei Polymeren gemäß dem Stand der Technik nicht der Fall ist. Dadurch wird die ressourcenschonende Anwendung der seltenen Metalle in den Triplett-Emittern möglich.
- Die Polymere enthalten weniger Triplett-Emitter als Polymere gemäß dem Stand der Technik. Dies trägt weiter zur ressourcenschonenden Anwendung der seltenen Metalle bei.

**[0046]** Im vorliegenden Anmeldetext und in den folgenden Beispielen wird auf die Verwendung erfindungsgemäßer phosphoreszierender Copolymere in Bezug auf PLEDs und die entsprechenden Displays abgezielt. Trotz dieser Beschränkung der Beschreibung ist es für den Fachmann ohne weiteres erfinderisches Zutun möglich, die erfindungsgemäßen Polymere auch für weitere Verwendungen in anderen elektronischen Devices (Vorrichtungen) zu benutzen, z. B. für organische Solarzellen (O-SCs), nicht-lineare Optik, organische optische Detektoren oder auch organische Laserdioden (O-Laser), um nur einige Anwendungen zu nennen. Auch diese sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

**[0047]** Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie dadurch einschränken zu wollen.

#### Ausführungsbeispiel

##### Beispiele

##### Beispiel 1: Synthese der Iridium-Verbindungen

##### a) Synthese von Tris(3-bromphenyl-isoquinolin)-iridium (Ir1)

**[0048]** Die Synthese des Monomers Ir1 wurde durch Bromierung von Tris(phenyl-isoquinolin)-iridium(III) gemäß WO 02/068435 durchgeführt.

b) Synthese von Bis(3-bromphenyl-isoquinolin)(phenylisoquinolin)-iridium (Ir2) und von Bis(3-bromphenyl-isoquinolin)(benzothienylpyridyl)-iridium (Ir3)

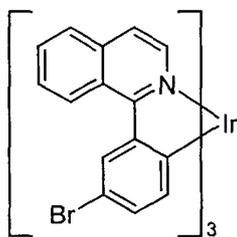
**[0049]** Die Synthesen der Monomere Ir2 und Ir3 wurden gemäß der nicht offen gelegten Anmeldung DE

10350606.3 durchgeführt.

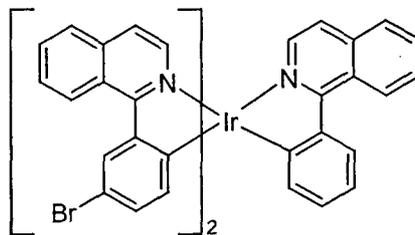
## c) Synthese einer löslichen Iridiumverbindung (Ir4)

**[0050]** Die lösliche Variante eines Iridiumkomplexes (Ir4) wurde aus dem Monomer Ir1 durch Suzuki-Kupplung gemäß WO 04/026886 erhalten.

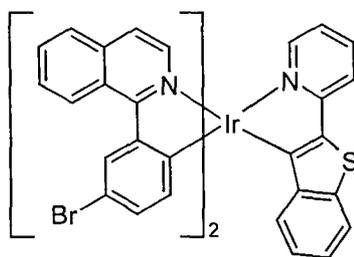
**[0051]** Die Struktur der Iridium-Verbindungen sind hier der Übersichtlichkeit halber nochmals abgebildet:



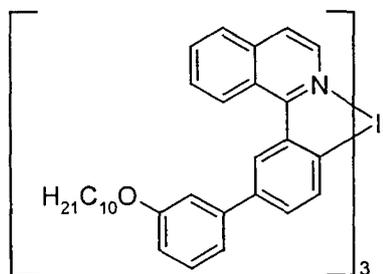
Ir1



Ir2



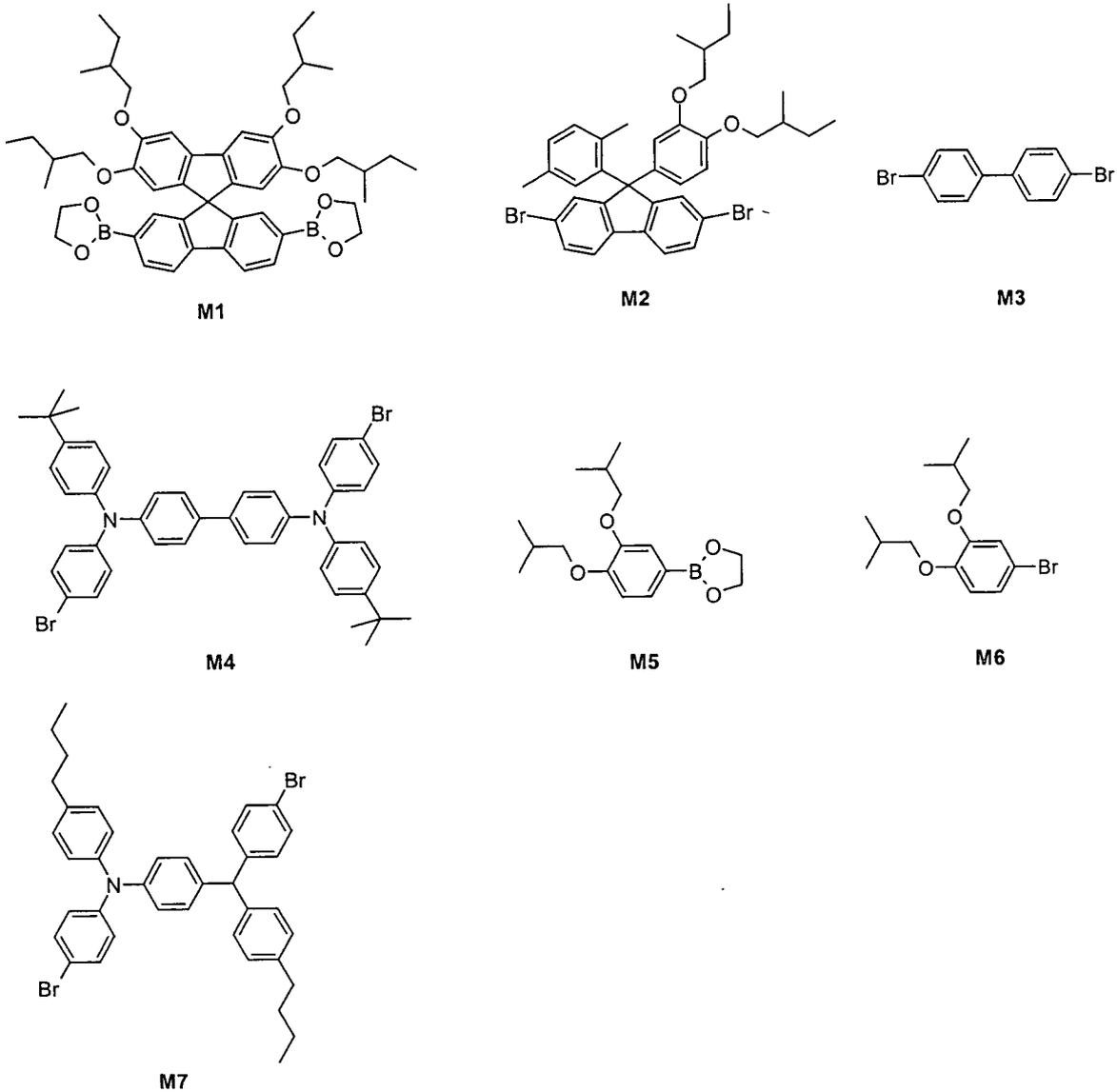
Ir3



Ir4

## Beispiel 2: Synthese weiterer Comonomere

**[0052]** Die Synthese der weiteren verwendeten Comonomere und monofunktionellen Verbindungen ist in WO 02/077060 und der darin zitierten Literatur ausführlich beschrieben. Die im Folgenden verwendeten Comonomere M1 bis M7 seien hier der Übersichtlichkeit halber nochmals abgebildet:



### Beispiel 3: Synthese der erfindungsgemäßen phosphoreszierenden Copolymere

**[0053]** Die Polymere wurden durch SUZUKI-Kupplung synthetisiert, wie beispielsweise allgemein beschrieben in WO 03/048225. Die Zusammensetzung der synthetisierten Polymere P1 bis P5 (Beispiele 5 bis 9) und der Vergleichspolymere bzw. Vergleichsblends V1 bis V3 (Beispiele 10 bis 13) ist in Tabelle 1 zusammen mit ihren physikalischen Eigenschaften aufgeführt.

### Beispiel 4: Herstellung der polymeren Leuchtdioden (PLEDs)

**[0054]** Wie PLEDs dargestellt werden können, ist in WO 04/037887 und der darin zitierten Literatur ausführlich beschrieben.

### Beispiele 5 bis 13: Device-Beispiele

**[0055]** Alle hergestellten Polymere wurden auch in PLEDs untersucht. Die Zusammensetzung der Polymere ebenso wie die Ergebnisse in der Elektrolumineszenz sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

**[0056]** Als Vergleichsbeispiele dienen lineare (unverzweigte) Polymere, die durch Verwendung eines Dibromderivats des Iridiumkomplexes (Ir2 und Ir3) erhalten wurden. Weiterhin als Vergleichsbeispiele dienen Blends eines Polymers, das keinen Metallkomplex enthält, mit einer löslichen Variante des Iridiumkomplexes (Ir3) und mit dem tribromierten Iridium-Monomer (Ir1).

Beispiel	Polymer	Ir-Komplex <sup>a</sup>	sonst. Monomer <sup>a</sup>	Poly-dispersität	Max. Eff. / cd/A	U @100 cd/m <sup>2</sup> / V	CIE x / y <sup>b</sup>	Lebensdauer <sup>c</sup> / h
Beispiel 5	P1	1 % Ir1	50% M1, 39% M2, 10% M4, 1.4% M5, 0.4% M6	4.1	6.1	4.14	0.68 / 0.32	108
Beispiel 6	P2	1.5 % Ir1	50% M1, 38.5% M2, 10% M4, 1.9% M5, 0.4% M6	5.3	4.9	4.70	0.68 / 0.32	169
Beispiel 7	P3	1 % Ir1	50% M1, 39% M3, 10% M4, 1.5% M5, 0.5% M6	5.1	5.0	4.65	0.68 / 0.32	214
Beispiel 8	P4	1 % Ir1	50% M1, 41% M2, 8% M4, 1.5% M5, 0.5% M6	7.5	6.7	4.65	0.67 / 0.32	n. a.
Beispiel 9	P5	1 % Ir1	50% M1, 39% M2, 10% M7, 1.5% M5, 0.5% M6	6.2	7.4	5.41	0.68 / 0.32	66 <sup>d</sup>
Beispiel 10 (Vergleich)	V1	1 % Ir2	50% M1, 39% M2, 10% M7	3.3	1.9	6.9	0.66 / 0.31	n. a.
Beispiel 11 (Vergleich)	V2	1 % Ir3	50% M1, 39% M2, 10% M7	3.2	4.3	5.2	0.68 / 0.32	50
Beispiel 12 (Vergleich)	V3	8 Gew.% Ir4 (eingemischt)	50% M1, 40% M2, 10% M7	2.8	4.5	4.8	0.68 / 0.32	n. a.
Beispiel 13 (Vergleich)	V3	1 mol% Ir1 (eingemischt)	50% M1, 40% M2, 10% M7	2.8	3.0	6.5	0.67 / 0.33	1

**Tabelle 1:** Device-Ergebnisse mit erfindungsgemäßen Copolymeren und Vergleichspolymeren und -Blends

<sup>a</sup> Die Anteile der Monomere bezeichnen mol%, bezogen auf alle vorhandenen Wiederholheiten im Polymer.

<sup>b</sup> CIE-Koordinaten: Chromatizitäts-Koordinaten der Commission Internationale de l'Eclairage von 1931

<sup>c</sup> Als Lebensdauer ist hier die Zeit definiert, in der die Leuchtdichte der Leuchtdiode auf die Hälfte der Anfangsleuchtdichte abgefallen ist bei einer Stromdichte von 10 mA/cm<sup>2</sup>

<sup>d</sup> Hier wurde die Lebensdauer nicht bei einer Stromdichte von 10 mA/cm<sup>2</sup>, sondern bei einer Anfangshelligkeit von 800 cd/m<sup>2</sup> gemessen.

[0057] Wie man leicht der Tabelle 1 entnehmen kann, weisen die erfindungsgemäßen Polymere deutlich hö-

here Effizienzen und niedrigere Spannungen bei gleichzeitig längerer Lebensdauer auf als Vergleichspolymere und Vergleichs-Blends. So fällt beispielsweise auf, dass insbesondere das Vergleichspolymer V1 aus Beispiel 10 eine deutlich niedrigere Effizienz bei deutlich höherer Betriebsspannung im Vergleich zum erfindungsgemäßen Polymer P1, das bis auf die Verzweigung vergleichbar aufgebaut ist, aufweist. Der Effekt tritt auch beim Vergleichspolymer V2 auf; hier ist auch die Lebensdauer um einen Faktor von mehr als zwei geringer. In einem vergleichbaren Blend (Beispiel 12, Iridium-Komplex Ir<sub>4</sub> in Polymer V3) fällt auf, dass ein deutlich höherer Anteil der Iridium-Verbindung für akzeptable Effizienzen benötigt wird, wobei die Effizienzen immer noch niedriger sind als im erfindungsgemäßen Polymer. Das Vergleichsbeispiel 13 (Ir<sub>1</sub> eingemischt in das Vergleichspolymer V3) zeigt, dass das Monomer Ir<sub>1</sub> in den erfindungsgemäßen Polymeren tatsächlich kovalent an das Polymer gebunden ist, da in diesem Vergleichs-Blend die Effizienz deutlich niedriger, die Spannung deutlich höher und die Lebensdauer um einen Faktor von mehr als 100 niedriger ist.

### Patentansprüche

1. Phosphoreszierende Copolymere, enthaltend mindestens 0.01 mol% mindestens eines Triplett-Emitters, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Triplett-Emitter mindestens drei Verknüpfungen zu dem Polymer aufweist.
2. Phosphoreszierende Copolymere gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie konjugiert sind.
3. Phosphoreszierende Copolymere gemäß Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie weitere Strukturelemente enthalten.
4. Phosphoreszierende Copolymere gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die weiteren Strukturelemente das Polymergrundgerüst bilden.
5. Phosphoreszierende Copolymere gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Strukturelemente ausgewählt sind aus Fluorenderivaten, Spirobifluorenderivaten, 9,10-Dihydrophenanthrenderivaten, 4,5-Dihydropyrenderivaten, 4,5,9,10-Tetrahydropyrenderivaten, Phenanthrenderivaten und cis- und trans-Indenofluorenderivaten.
6. Phosphoreszierende Copolymere gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass eines der Strukturelemente ein Spirobifluorenderivat ist.
7. Phosphoreszierende Copolymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Strukturelemente die Ladungsinjektions- bzw. Ladungstransporteigenschaften verbessern.
8. Phosphoreszierende Copolymere gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Strukturelemente Lochtransporteigenschaften aufweisen und ausgewählt sind aus der Gruppe der Triarylamininderivate, Benzidinderivate, Tetraarylen-para-phenylendiaminderivate, Triarylphosphinderivate, Phenothiazinderivate, Phenoxazinderivate, Dihydrophenazinderivate, Thianthrenderivate, Dibenzop-dioxinderivate, Phenoxathiinderivate, Carbazolderivate, Azulenderivate, Thiophenderivate, Pyrrolderivate, Furanderivate und weiterer O-, S- oder N-haltiger Heterocyclen mit hoch liegendem HOMO.
9. Phosphoreszierende Copolymere gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Strukturelemente Elektronentransporteigenschaften aufweisen und ausgewählt sind aus der Gruppe der Pyridinderivate, Pyrimidinderivate, Pyridazinderivate, Pyrazinderivate, Anthracenderivate, Pyrenderivate, Triarylborane, Oxadiazolderivate, Chinolinderivate, Chinoxalinderivate, Phenazinderivate und weiterer O-, S- oder N-haltiger Heterocyclen mit niedrig liegendem LUMO.
10. Phosphoreszierende Copolymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Strukturelemente den Übergang vom Singulett- zum Triplett-Zustand verbessern.
11. Phosphoreszierende Copolymere gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Strukturelemente ausgewählt sind aus den Gruppen der Carbazole, der Ketone, der Phosphinoxide, der Sulfoxide oder der Arylsilane.
12. Phosphoreszierende Copolymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass sie durch Einbau des entsprechend trifunktionalisierten Triplett-Emitters als Monomer er-

hältlich sind.

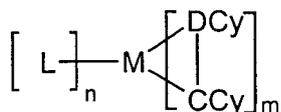
13. Phosphoreszierende Copolymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Triplett-Emitters 0.01–50 mol% beträgt.

14. Phosphoreszierende Copolymere gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Triplett-Emitters 0.5–3 mol% beträgt.

15. Phosphoreszierende Copolymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um metallorganische Triplett-Emitter handelt.

16. Phosphoreszierende Copolymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Triplett-Emitter ausschließlich chelatisierende Liganden enthalten.

17. Phosphoreszierende Copolymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass der Triplett-Emitter eine Struktur gemäß Formel (1) aufweist,



Formel (1)

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

M ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein Hauptgruppenmetall, Übergangsmetall oder Lanthanoid mit der Ordnungszahl > 38;

DCy ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine cyclische Gruppe, die mindestens ein Donoratom, bevorzugt Stickstoff oder Phosphor, enthält, über welches die cyclische Gruppe an das Metall gebunden ist, und die einen oder mehrere Substituenten R<sup>1</sup> tragen kann; die Gruppen DCy und CCy sind über eine kovalente Bindung miteinander verbunden und können über die Reste R<sup>1</sup> bzw. R<sup>2</sup> noch weitere Verknüpfungen miteinander aufweisen;

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 R<sup>1</sup> tragen kann;

L ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein zweizählig chelatisierender Ligand, bevorzugt ein mono-anionischer, zweizählig chelatisierender Ligand;

R<sup>1</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F, Cl, Br, I, NO<sub>2</sub>, CN, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch C=O, C=S, C=Se, C=NR<sup>2</sup>, -R<sup>2</sup>C=CR<sup>2</sup>-, -C≡C-, -O-, -S-, -NR<sup>2</sup>-, Si(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub> oder -CONR<sup>2</sup>- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN, NO<sub>2</sub> ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 4 bis 40 C-Atomen, das durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste R<sup>1</sup> substituiert sein kann; dabei können mehrere Substituenten R<sup>1</sup>, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen;

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

m ist bei jedem Auftreten 1, 2 oder 3;

n ist bei jedem Auftreten 0, 1 oder 2;

dabei bestehen mindestens drei Verknüpfungen der Einheit gemäß Formel (1) mit dem Polymer.

18. Phosphoreszierende Copolymere gemäß Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass der Index m = 2 oder 3 und der Index n = 0 ist.

19. Phosphoreszierende Copolymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Einheiten gemäß Formel (1) symmetrisch aufgebaut sind.

20. Phosphoreszierende Copolymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Einheiten gemäß Formel (1) unsymmetrisch aufgebaut sind.

21. Phosphoreszierende Copolymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass das Metall M des Triplett-Emitters ausgewählt ist aus der Gruppe der Übergangsmetalle

mit einer Ordnungszahl > 38.

22. Phosphoreszierende Copolymere gemäß Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass das Metall M des Triplett-Emitters ausgewählt ist aus den Elementen Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin und Gold.

23. Phosphoreszierende Copolymere gemäß einem oder mehreren Ansprüchen 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass die Anknüpfung an das Polymer über mindestens drei Liganden erfolgt.

24. Blends aus einem oder mehreren Copolymeren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 23 mit einem oder mehreren konjugierten, teilkonjugierten oder nicht-konjugierten Polymeren, Oligomeren, Dendrimern oder niedermolekularen Verbindungen.

25. Lösungen und Formulierungen aus einem oder mehreren der Copolymere oder Blends gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 24 in einem oder mehreren Lösungsmitteln.

26. Verwendung eines Copolymers oder Blends gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 24 in einer organischen elektronischen Vorrichtung.

27. Organische elektronische Vorrichtung mit einer oder mehreren Schichten, wobei mindestens eine dieser Schichten mindestens ein Copolymer oder Blend gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 24 enthält.

28. Organische elektronische Vorrichtung gemäß Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um organische bzw. polymere Leuchtdioden, organische Solarzellen, nicht-lineare Optik, organische optische Detektoren oder organische Laserdioden handelt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen