



(10) **DE 10 2009 010 714 A1** 2010.09.02

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2009 010 714.2**

(22) Anmeldetag: **27.02.2009**

(43) Offenlegungstag: **02.09.2010**

(51) Int Cl.⁸: **C08G 61/12** (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

H01L 51/54 (2006.01)

H01L 51/30 (2006.01)

H01S 5/36 (2006.01)

(71) Anmelder:

Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

(72) Erfinder:

**Meyer, Frank, Dr., Winchester, Hampshire, GB;
Schulte, Niels, Dr., 65779 Kelkheim, DE;
Scheurich, Réne, Dr., 64846 Groß-Zimmern, DE;
Anémian, Rémi, Dr., 60316 Frankfurt, DE; Rapp,
Almut, Dr., 64289 Darmstadt, DE; Ludemann,
Aurélié, Dr., 60322 Frankfurt, DE; Julliard, Alice,
60311 Frankfurt, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Vernetzbare und vernetzte Polymere, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft vernetzbare und vernetzte Polymere sowie Verfahren zu deren Herstellung. Die Erfindung ist ferner auf die Verwendung dieser Polymere in elektronischen Vorrichtungen sowie auf die entsprechenden elektronischen Vorrichtungen selbst gerichtet.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft vernetzbare und vernetzte Polymere sowie Verfahren zu deren Herstellung. Die Erfindung ist ferner auf die Verwendung dieser Polymere in elektronischen Vorrichtungen sowie auf die entsprechenden elektronischen Vorrichtungen selbst gerichtet.

[0002] Elektronische Vorrichtungen, welche organische, metallorganische und/oder polymere Halbleiter enthalten, werden immer häufiger in kommerziellen Produkten verwendet oder stehen kurz vor der Markteinführung. Als Beispiele seien hier Ladungstransportmaterialien auf organischer Basis (z. B. Lochtransporter auf Triarylamin-Basis) in Kopiergeräten, organischen oder polymeren Leuchtdioden (OLEDs oder PLEDs) und in Anzeige- und Displayvorrichtungen oder organische Photorezeptoren in Kopierern genannt. Organische Solarzellen (O-SC), organische Feldeffekt-Transistoren (O-FET), organische Dünnschicht-Transistoren (O-TFT), organische Schaltelemente (O-IC), organische optische Verstärker und organische Laserdioden (O-Laser) sind in einem fortgeschrittenen Entwicklungsstand und können in der Zukunft große Bedeutung erlangen.

[0003] Viele dieser elektronischen Vorrichtungen weisen unabhängig von dem jeweiligen Verwendungszweck folgenden allgemeinen Schichtaufbau auf, der für die jeweilige Anwendung angepasst werden kann:

- (1) Substrat,
- (2) Elektrode, häufig metallisch oder anorganisch, aber auch aus organischen bzw. polymeren leitfähigen Materialien,
- (3) Ladungsinjektionsschicht/en bzw. Zwischenschicht/en, beispielsweise zum Ausgleich von Unebenheiten der Elektrode („planarisation layer“), häufig aus einem leitfähigen, dotierten Polymer,
- (4) Organische Halbleiter,
- (5) evtl. weitere Ladungstransport-, Ladungsinjektions- bzw. Ladungsblockierschichten,
- (6) Gegenelektrode, Materialien wie unter (2) genannt,
- (7) Verkapselung.

[0004] Die obige Anordnung stellt den allgemeinen Aufbau einer organischen, elektronischen Vorrichtung dar, wobei verschiedene Schichten zusammengefasst werden können, so dass im einfachsten Fall eine Anordnung aus zwei Elektroden resultiert, zwischen denen sich eine organische Schicht befindet. Die organische Schicht erfüllt in diesem Fall alle Funktionen, einschließlich der Emission von Licht im Fall von OLEDs. Ein derartiges System ist beispielsweise in der WO 90/13148 A1 auf der Basis von Poly-(p-phenylenen) beschrieben.

[0005] Ein Problem, das sich in einem derartigen „Dreischichtsystem“ ergibt, ist jedoch die fehlende Steuerung der Ladungstrennung oder die fehlende Möglichkeit, die einzelnen Bestandteile in unterschiedlichen Schichten bezüglich ihrer Eigenschaften zu optimieren, wie es beispielsweise bei SMOLEDs („small-molecule OLEDs“) durch einen mehrschichtigen Aufbau einfach gelöst ist.

[0006] Eine „small molecule OLED“ besteht beispielsweise aus einer oder mehreren organischen Lochinjektionsschichten, Lochtransportschichten, Emissionsschichten, Elektronentransportschichten und/oder Elektroneninjectionsschichten sowie einer Anode und einer Kathode, wobei sich das ganze System gewöhnlich auf einem Glassubstrat befindet. Der Vorteil einer solchen Mehrlagenstruktur besteht darin, dass verschiedene Funktionen der Ladungsinjektion, des Ladungstransports und der Emission in die verschiedenen Schichten aufgeteilt und somit die Eigenschaften der jeweiligen Schichten separat modifiziert werden können.

[0007] Das Aufbringen der Schichten in SMOLEDs erfolgt gewöhnlich durch Aufdampfen in einer Vakuumkammer. Dieses Verfahren ist jedoch aufwändig und somit teuer und insbesondere für große Moleküle, wie beispielsweise Polymere, ungeeignet.

[0008] Polymere OLED-Materialien werden deshalb meist durch Beschichtung aus Lösung aufgetragen. Die Herstellung einer mehrschichtigen, organischen Struktur durch Beschichtung aus Lösung erfordert jedoch, dass das Lösungsmittel der aufzubringenden Schicht die jeweils vorhergehende Schicht nicht wieder auflöst, quillt oder gar zerstört. Die Wahl des Lösungsmittels erweist sich jedoch als schwierig, da die eingesetzten, organischen Polymere gewöhnlich ähnliche chemische Strukturen sowie Eigenschaften, insbesondere ähnliche Lösungsseigenschaften, besitzen.

[0009] Entsprechend sind polymere OLEDs (PLEDs) gemäß dem Stand der Technik gewöhnlich nur aus einer einschichtigen oder höchstens zweischichtigen, organischen Struktur aufgebaut, wobei beispielsweise eine der Schichten für die Lochinjektion und den Lochtransport verwendet wird und die zweite Schicht beispielsweise für die Injektion und den Transport von Elektronen sowie für die Emission verwendet wird.

[0010] Vorteilhaft bei den polymeren OLEDs wäre jedoch auch eine Mehrschichtstruktur wie bei den SMO-LEDs. Hierzu werden im Stand der Technik verschiedene Ansätze beschrieben.

[0011] So offenbart beispielsweise die EP 0 637 899 A1 eine elektrolumineszierende Anordnung, enthaltend eine oder mehrere organische Schichten, wobei eine oder mehrere der Schichten durch thermische oder strahlungsinduzierte Vernetzung erhalten werden.

[0012] Bei der strahlungsinduzierten Vernetzung mit energiereicher, elektromagnetischer Strahlung sind häufig Moleküle oder Molekülteile notwendig, die eine radikalische, kationische oder anionische Polymerisation auslösen können. Es ist im Stand der Technik jedoch bekannt, dass solche Moleküle oder Molekülteile negative Einflüsse auf die Funktion einer optoelektronischen Vorrichtung haben können. Auch kann die Verwendung der energiereichen, elektromagnetischen Strahlung problematisch sein.

[0013] Ein Problem bei der thermischen Vernetzung ist, dass die polymeren Schichten einer relativ hohen Temperatur ausgesetzt werden, was zum Teil wieder zur Zerstörung der entsprechenden Schicht oder zur Bildung unerwünschter Nebenprodukte führt.

[0014] So offenbart beispielsweise die WO 96/20253 ein lumineszierendes, filmbildendes, durch Lösungsmittelbehandlung herstellbares, vernetztes Polymer, wobei Azidgruppen, die an der Polymerhauptkette hängen, thermisch vernetzt werden.

[0015] Die US 6,107,452 offenbart ein Verfahren zur Bildung einer mehrlagigen Vorrichtung, bei dem Oligomere mit endständigen Vinylgruppen aus Lösung abgeschieden und zu unlöslichen Polymeren vernetzt werden, auf denen weitere Schichten abgeschieden werden können.

[0016] K. Meerholz et al. (Nature, Band 421, 20. Februar 2003, Seiten 829 bis 832) offenbaren die Herstellung einer mehrschichtigen, organischen, Licht emittierenden Vorrichtung, wobei eine Vernetzung durch Einbau Oxetanfunktionalisierter Spirobifluoren-Grundeinheiten in das Polymer erreicht wird.

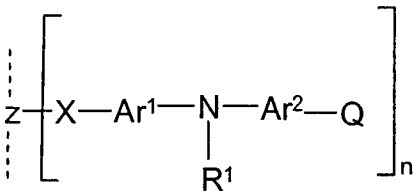
[0017] Die WO 2006/043087 offenbart, dass mit Vernetzungsgruppen funktionalisierte Fluorene nicht sehr wirksam vernetzen. Das bedeutet, dass das Polymer selbst nach dem Vernetzen teilweise löslich bleiben kann. Demzufolge wird die Integrität der Schicht bei Aufbringung einer nachfolgenden Schicht evtl. nicht bewahrt.

[0018] Es besteht somit weiterhin ein Bedarf nach Polymeren, die eine zur Vernetzung geeignete funktionelle Gruppe aufweisen, sich leicht, d. h. mit geringem Energieaufwand, vernetzen lassen und keine negativen Auswirkungen auf die Funktion einer elektronischen Vorrichtung haben.

[0019] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand somit in der Bereitstellung solcher Polymere.

[0020] Überraschenderweise wurde gefunden, dass para-substituierte Aryldiarylamine, bei denen die 4-Position eines Arylrings mit einer vernetzbaren Gruppe versehen ist, oder Homologe davon, die entweder direkt über eine Arylgruppe oder einen nicht aromatischen Spacer an das Polymergrundgerüst, wie beispielsweise Fluoren, Indenofluoren, Phenanthren und dergleichen, gebunden werden, diese Nachteile nicht zeigen. Diese Struktureinheit übt keinerlei Einfluss auf die optoelektronischen Eigenschaften der Polymerhauptkette aus, ermöglicht jedoch eine Vernetzung zwischen zwei oder mehr Hauptketten. Dies ist deshalb überraschend, da, wie oben bereits angesprochen, die WO 2006/043087 offenbart, dass insbesondere mit Vernetzungsgruppen funktionalisierte Fluorene nicht sehr wirksam vernetzen. Die Vernetzung kann dabei thermisch oder strahlungsinduziert erfolgen, wobei aufgrund des guten Vernetzungsverhaltens des erfindungsgemäßen Systems geringere Energiemengen erforderlich sind als bei bekannten Systemen. Dadurch kommt es zu weniger unerwünschten Nebenprodukten bei der Vernetzung. Das erfindungsgemäße Polymer weist zudem eine sehr hohe Stabilität auf.

[0021] Die Erfindung stellt dazu ein Polymer bereit, das mindestens eine Struktureinheit der allgemeinen Formel I,



I

enthält, wobei

Z ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem ist, welches mit einem oder mehreren beliebigen Resten R substituiert sein kann,

X eine Abstandsgruppe oder eine direkte Bindung ist,

Ar¹, Ar² eine Aryl- oder Heteroarylgruppe ist, welche mit einem oder mehreren beliebigen Resten R substituiert oder miteinander verknüpft sein kann,

Q eine vernetzbare Gruppe ist,

R¹ eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen ist oder eine Silylgruppe oder eine substituierte Ketogruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, oder ein substituiertes oder unsubstituiertes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 Ringatomen, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 Ringatomen, oder eine Kombination dieser Systeme, oder

Ar² ist, wobei ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können,

n 1, 2, 3 oder 4 ist, und

die gestrichelten Linien die Verknüpfung im Polymer darstellen,

wobei gilt, wenn n = 1 ist,

oder wenn Z = Fluoren und n = 2 ist,

dass X keine direkte Bindung ist.

[0022] „Vernetzbare Gruppe“ bedeutet eine funktionelle Gruppe, die in der Lage ist, irreversibel zu reagieren. Dadurch wird ein vernetztes Material gebildet, das unlöslich ist. Die Vernetzung kann gewöhnlich durch Wärme oder durch UV-, Mikrowellen-, Röntgen- oder Elektronenstrahlung unterstützt werden. Durch die hohe Stabilität des erfindungsgemäßen Polymers kommt es bei der Vernetzung zu weniger Nebenproduktbildung. Zudem vernetzen die vernetzbaren Gruppen im erfindungsgemäßen Polymer sehr leicht, so dass geringere Energiemengen für die Vernetzung erforderlich sind (z. B. < 200°C bei der thermischen Vernetzung).

[0023] Beispiele für vernetzbare Gruppen Q sind Einheiten, die eine Doppelbindung, eine Dreifachbindung, eine Vorstufe, die zu einer in situ Bildung einer Doppel- bzw. Dreifachbindung in der Lage ist, oder einen heterocyclischen additionspolymerisierbaren Rest enthalten. Bevorzugte Reste Q umfassen Vinyl, Alkenyl, vorzugsweise Ethenyl und Propenyl, C₄₋₂₀-Cycloalkenyl, Azid, Oxiran, Di(hydrocarbyl)amino, Cyanatester, Hydroxy, Glycidylether, C₁₋₁₀-Alkylacrylat, C₁₋₁₀-Alkylmethacrylat, Alkenyloxy, vorzugsweise Ethenyloxy, Perfluoralkenyloxy, vorzugsweise Perfluorethenyloxy, Alkinyl, vorzugsweise Ethinyl, Maleimid, Tri(C₁₋₄)-alkylsiloxy und Tri(C₁₋₄)-alkylsilyl. Besonders bevorzugt ist Vinyl und Alkenyl.

[0024] X dient als sogenannter Spacer oder Abstandsgruppe. Als Spacer X können alle Gruppen eingesetzt werden, die dem Fachmann für diesen Zweck bekannt sind. Im Sinne dieser Erfindung kann X jedoch auch eine direkte Bindung darstellen, wobei dann Ar¹ direkt an Z gebunden ist.

[0025] X ist vorzugsweise eine lineare oder verzweigte Alkylen-Gruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, besonders bevorzugt mit 1 bis 12 C-Atomen, in der eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -NH-, -N(CH₃)-, -N-CO-, -N-CO-O-, -N-CO-N-, -CO-, -O-CO-, -S-CO-, -O-COO-, -CO-S-, -CO-O-, -CH(Halogen)-, -CH(CN)-, -CH=CH- oder -C≡C- ersetzt sein können, oder eine cyclische Alkylgruppe, bevorzugt Cyclohexan oder ein Cyclohexanderivat mit 1,4- oder 1,3-Verknüpfung. Weitere mögliche Abstandsgruppen X sind zum Beispiel -(CH₂)_o-, -(CH₂CH₂O)_p-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-S-CH₂CH₂- oder -CH₂CH₂-NH-CH₂CH₂-, mit o = 2 bis 12 und p = 1 bis 3 aber auch -O-.

[0026] Besonders bevorzugte Abstandsgruppen X sind Ethylen, Propylen, Butylen, Pentylen, Hexylen, Heptylen, Octylen, Nonylen, Decylen, Undecylen, Dodecylen, Octadecylen, Ethylenoxyethylen, Methylenoxybutylen, Ethylthioethylen, Ethylen-N-methyl-iminoethylen, 1-Methylalkylen, Ethenylen, Propenylen oder Butenylen.

[0027] Insbesondere bevorzugt ist, dass X eine Alkyl- oder Alkylenoxy-Gruppe mit 2 bis 8 C-Atomen bedeutet. Hierbei sind geradkettige Gruppen besonders bevorzugt.

[0028] Im Sinne dieser Erfindung ist Z ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 Ringatomen, welches mit einem oder mehreren beliebigen Resten R substituiert sein kann. Z bildet den Grundkörper der Struktureinheit der allgemeinen Formel I und somit das sogenannte Polymergrundgerüst (Backbone).

[0029] Das aromatische Ringsystem Z im Sinne dieser Erfindung enthält 5 bis 60 C-Atome im Ringsystem. Das heteroaromatische Ringsystem Z im Sinne dieser Erfindung enthält 2 bis 60 C-Atome und mindestens ein Heteroatom im Ringsystem, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus Si, N, P, O, S und/oder Se. Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem im Sinne dieser 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 nichtaromatische Einheit (bevorzugt weniger als 10% der von H verschiedenen Atome), wie z. B. ein sp^3 -hybridisiertes C-Atom, ein N- oder O-Atom, unterbrochen sein können. So sollen beispielsweise auch Systeme wie 9,9'-Spirobifluoren, 9,9-Diarylfluoren, Triarylamine, Diaryl-ether, Stilben, etc. als aromatische Ringsysteme im Sinne der vorliegenden Erfindung verstanden werden, und ebenso Systeme, in denen zwei oder mehrere Arylgruppen beispielsweise durch eine lineare oder cyclische Alkylgruppe oder durch eine Silylgruppe unterbrochen sind. P=O oder C=O-Gruppen sind gewöhnlich nicht konjugationsunterbrechend.

[0030] Als aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 Ringatomen, welches noch jeweils mit beliebigen Resten R substituiert sein kann und welches über beliebige Positionen am Aromaten bzw. Heteroaromaten verknüpft sein kann, werden insbesondere Gruppen verstanden, die abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Pyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthren, Naphthacen, Pentacen, Benzpyren, Biphenyl, Biphenylen, Terphenyl, Terphenylen, Fluoren, Spirobifluoren, Dihydrophenanthren, Dihydropyren, 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, 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, Benzothiadiazol, Benzanthren, Benzanthracen, Rubicen und Triphenylen. Besonders bevorzugt im Sinne dieser Erfindung ist Z gleich Fluoren, Spirobifluoren, Indenofluoren, Anthracen, Phenanthren, Dihydrophenanthren oder Carbazol.

[0031] In der Struktureinheit der allgemeinen Formel I sind Ar^1 und Ar^2 jeweils unabhängig voneinander eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 60 Ringatomen, welche mit einem oder mehreren beliebigen Resten R substituiert sein kann.

[0032] Eine Arylgruppe im Sinne der vorliegenden Erfindung enthält 5 bis 60 C-Atome, eine 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 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.

[0033] Besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind die Reste Ar^1 und Ar^2 in der Struktureinheit der allgemeinen Formel I jeweils unabhängig voneinander abgeleitet von Benzol, Naphthalin, Pyridin, Anthracen, Phenanthren, Pyrimidin, Pyrazin, Pyridazin, Chinolin, Isochinolin, Furan, Thiophen, Pyrrol, Benzofuran, Benzothiophen und Indol, wobei insbesondere bevorzugt Benzol, Naphthalin, Pyridin, Anthracen, Phenanthren, Chinolin und Isochinolin ist.

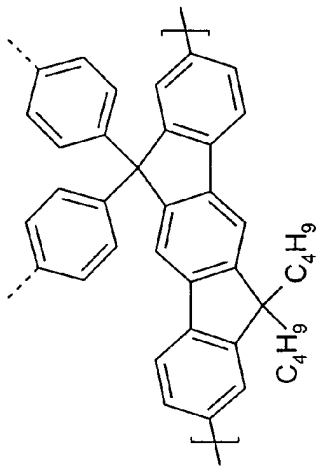
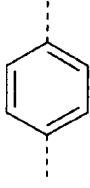
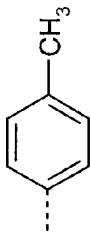
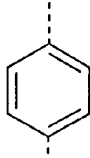


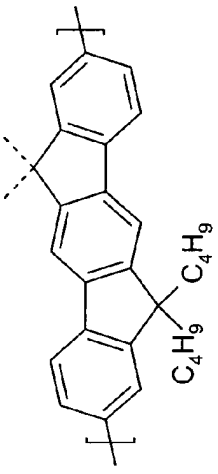
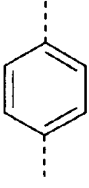
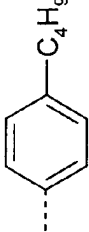
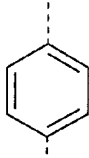


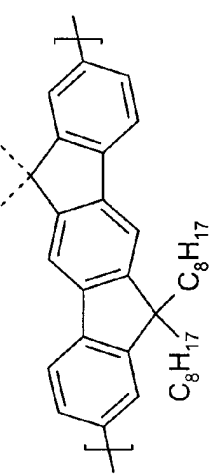
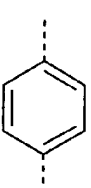
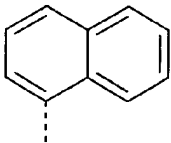
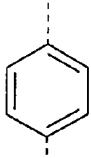
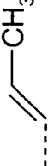

[0034] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist Ar¹ eine 1,4-verknüpfte Aryl- oder Heteroarylgruppe, welche mit einem oder mehreren beliebigen Resten R substituiert sein kann.

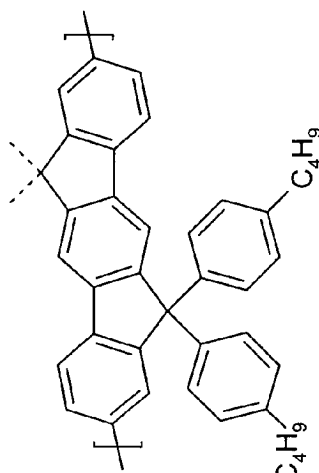
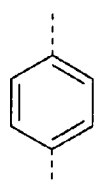
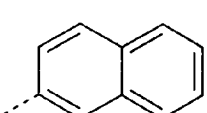
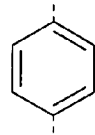


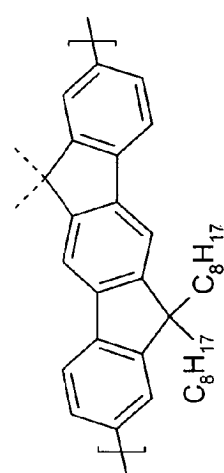
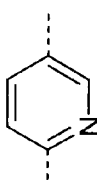
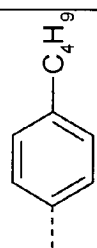
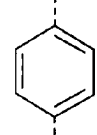


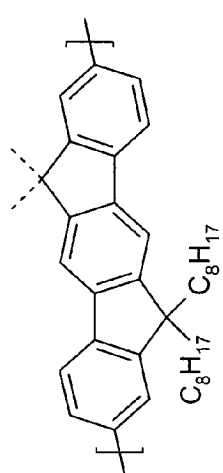
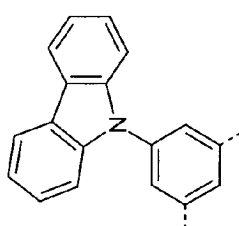
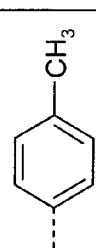
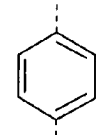


[0035] In der Struktureinheit der allgemeinen Formel I ist es ferner bevorzugt, dass R bei jedem Auftreten unabhängig voneinander ausgewählt ist aus F, Cl, Br, I, N(Ar)₂, N(R²)₂, CN, NO₂, Si(R²)₃, B(OR²)₂, C(=O)Ar, C(=O)R², P(=O)(Ar)₂, P(=O)(R²)₂, S(=O)Ar, S(=O)R², S(=O)₂Ar, S(=O)₂R², -CR²=CR²Ar, OSO₂R², einer geradkettigen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch R²C=CR², C≡C, Si(R²)₂, Ge(R²)₂, Sn(R²)₂, C=O, C=S, C=Se, C=NR², P(=O)(R²), SO, SO₂, NR², O, S oder CONR² ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 60 Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R² substituiert sein kann, oder einer Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R² substituiert sein kann, oder einer Kombination dieser Systeme, wobei zwei oder mehrere Substituenten R auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden können, wobei R² jeweils unabhängig voneinander H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen ist.

[0036] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer Alkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, in der auch einzelne H-Atome oder CH₂-Gruppen durch die oben genannten Gruppen oder Reste R substituiert sein können, bevorzugt die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Cyclopropyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, Cyclobutyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, n-Heptyl, Cycloheptyl, n-Octyl, Cyclooctyl, 2-Ethylhexyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclooctenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl oder Octinyl verstanden. Unter einer Alkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen werden bevorzugt Methoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy oder 2-Methylbutoxy verstanden.

[0037] Besonders bevorzugte Struktureinheiten der allgemeinen Formel I sind in der folgenden Tabelle aufgelistet:

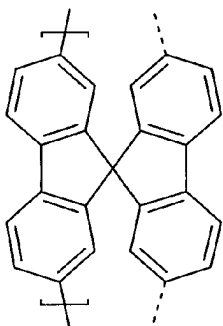
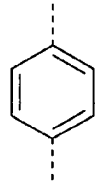
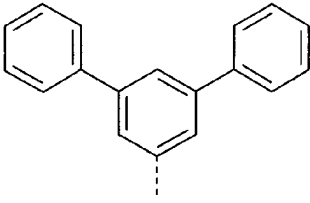
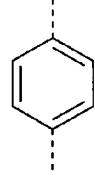


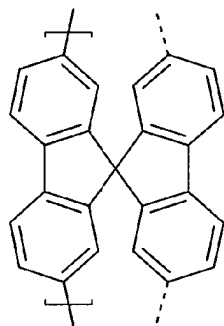
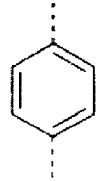
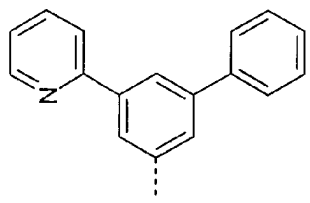
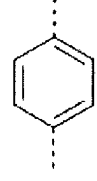
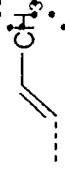

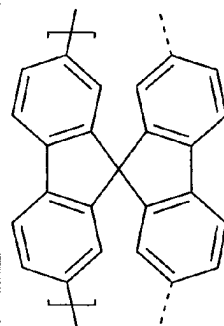
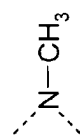
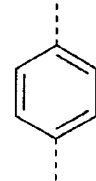
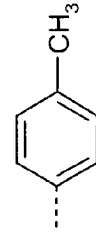
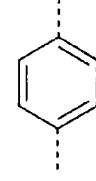
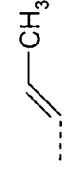

In der Tabelle stellen die durchgezogenen Bindungsstriche (bei Z) die Verknüpfung zu den nächsten Struktureinheiten dar und die gestrichelten Bindungsstriche (bei Z, X, Ar¹, R¹, Ar² und Q) die Verknüpfung der einzelnen Elemente der Struktureinheit der allgemeinen Formel (I) dar, wobei die einzelnen Elemente jeweils durch eine Einfachbindung miteinander verknüpft sind.

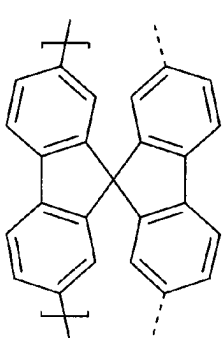
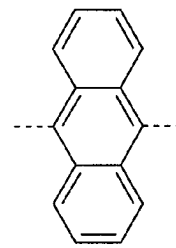
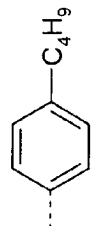
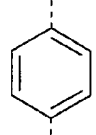

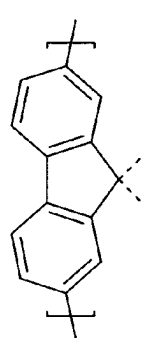
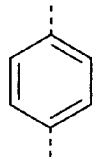
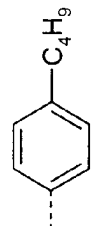
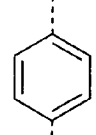
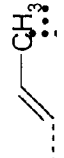
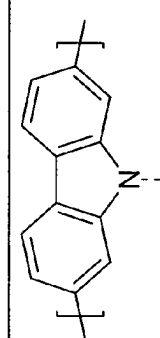
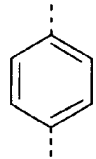
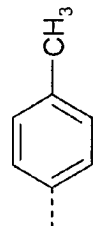
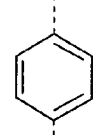

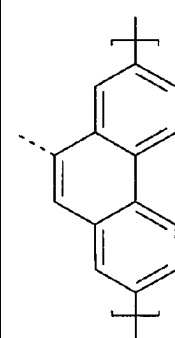
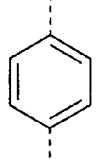
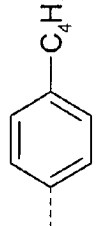
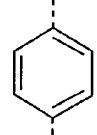

Z	X	Ar ¹	R ¹	Ar ²	Q	n
 <p>1</p>	<p>—O—</p>					
 <p>2</p>	<p>direkte Bindung</p>					
 <p>3</p>	<p>direkte Bindung</p>					

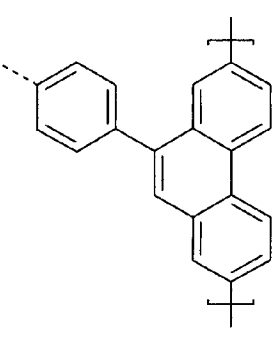
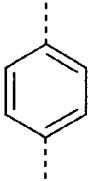
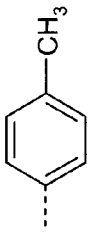
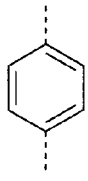


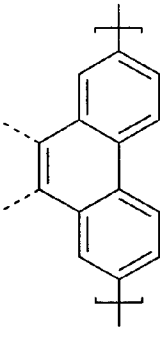
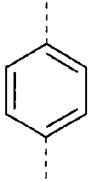
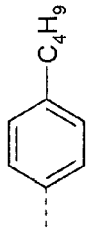
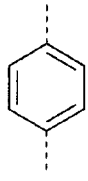

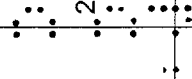
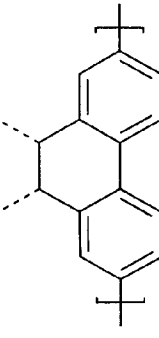
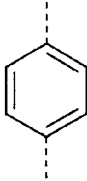
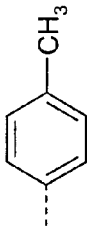
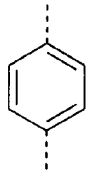

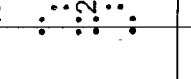
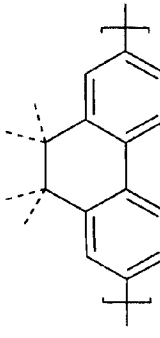
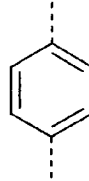
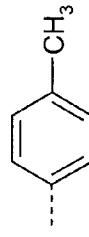
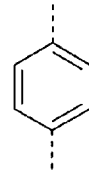

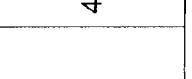
Z	X	Ar ¹	R ¹	Ar ²	Q	n
 <p>4</p>	---C--- H_2					 <p>2</p>
 <p>5</p>	$\text{---CH}_2\text{-CH}_2\text{-O---}$					 <p>2</p>
 <p>6</p>	<p>direkte Bindung</p>					 <p>2</p>

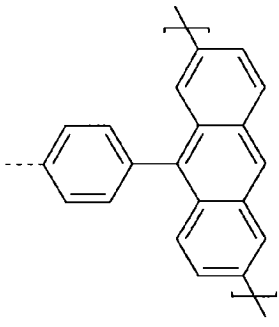
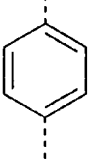
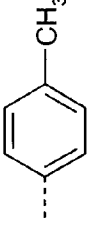
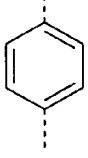


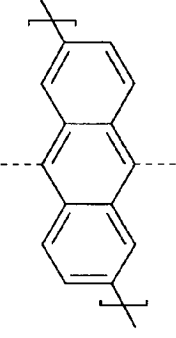
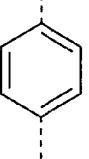
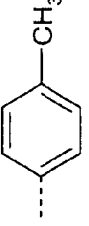
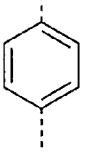

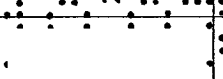
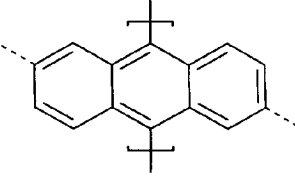
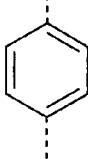
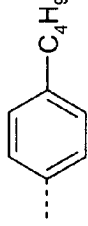
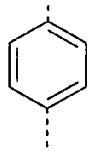

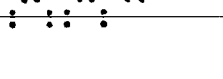
Z	X	Ar ¹	R ¹	Ar ²	Q	n	
7	direkte Bindung						2
8							2
9							2

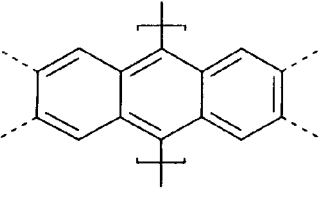
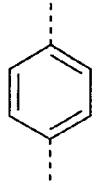
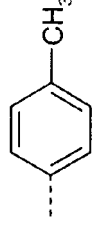
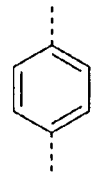


Z	X	Ar ¹	R ¹	Ar ²	Q	n
10	direkte Bindung					4
11	direkte Bindung					2
12	direkte Bindung					2
13	direkte Bindung					2

Z	X	Ar ¹	R ¹	Ar ²	Q	n
 <p>14</p>	<p>direkte Bindung</p>					 <p>2</p>
 <p>15</p>	<p>direkte Bindung</p>					 <p>2</p>
 <p>16</p>						 <p>2</p>

Z	X	Ar ¹	R ¹	Ar ²	Q	n
	$\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---}$					2
	---C---H_2					2
	---C---H_2					1
	---C---H_2					1

	Z	X	Ar ¹	R ¹	Ar ²	Q	n
21		---O---					1 
22		direkte Bindung					2 
23		direkte Bindung					2 
24		direkte Bindung					4 

Z	X	Ar ¹	R ¹	Ar ²	Q	n
 <p>25</p>	<p>---O---</p>					<p>1</p> 
 <p>26</p>	<p>direkte Bindung</p>					<p>2</p> 
 <p>27</p>	<p>direkte Bindung</p>					<p>2</p> 

Z	X	Ar ¹	R ¹	Ar ²	Q	n
 <p data-bbox="367 1982 399 2027">28</p>	<p data-bbox="367 1220 399 1422">direkte Bindung</p>					<p data-bbox="367 179 391 224">4</p> 

[0038] Unter einem Polymer im Sinne der vorliegenden Erfindung soll auch ein Oligomer und ein Dendrimer verstanden werden.

[0039] Als Oligomer wird im Sinne der vorliegenden Erfindung eine Verbindung bezeichnet, welche drei bis neun Wiederholungseinheiten aufweist. Als Polymer im Sinne der vorliegenden Erfindung wird eine Verbindung verstanden, welche zehn oder mehr Wiederholungseinheiten aufweist. Der Verzweigungs-Faktor der Polymeren liegt dabei zwischen 0 (lineares Polymer, ohne Verzweigungsstellen) und 1 (vollständig verzweigtes Dendrimer).

[0040] Die Polymere, Oligomere oder Dendrimere können konjugiert, teilkonjugiert oder nicht-konjugiert sein. Die Polymere oder Oligomere können linear, verzweigt oder dendritisch sein. In den linear verknüpften Strukturen können die Einheiten der allgemeinen Formel I sowohl direkt miteinander verknüpft sein oder sie können über eine bivalente Gruppe, beispielsweise über eine substituierte oder unsubstituierte Alkylengruppe, über ein Heteroatom oder über eine bivalente aromatische oder heteroaromatische Gruppe, miteinander verknüpft sein. In verzweigten Strukturen können beispielsweise drei oder mehrere Einheiten der allgemeinen Formel I über eine trivalente oder höhervalente Gruppe, beispielsweise über eine trivalente oder höhervalente aromatische oder heteroaromatische Gruppe, zu einem verzweigten Polymer oder Oligomer verknüpft sein.

[0041] Der Anteil der Struktureinheit der allgemeinen Formel I im Polymer liegt im Bereich von 0,01 bis 100 mol%, vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 50 mol% und besonders bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 30 mol%.

[0042] Die erfindungsgemäßen Polymere können neben einer oder mehrerer Struktureinheiten der allgemeinen Formel I noch weitere Struktureinheiten enthalten. Dies sind u. a. solche, wie sie in der WO 02/077060 A1 und in der WO 2005/014689 A2 offenbart und umfangreich aufgelistet sind. Diese werden via Zitat als Bestandteil der vorliegenden Erfindung betrachtet. Die weiteren Struktureinheiten können beispielsweise aus den folgenden Klassen stammen:

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

Gruppe 4: Einheiten, welche die Emissionscharakteristik insoweit verändern, dass Elektrophosphoreszenz statt Elektrofluoreszenz erhalten werden kann;

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

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

Gruppe 7: Einheiten, welche typischerweise als Backbone verwendet werden;

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

[0043] Bevorzugte erfindungsgemäße Polymere sind solche, bei denen mindestens eine Struktureinheit Ladungstransporteigenschaften aufweist, d. h. die Einheiten aus der Gruppe 1 und/oder 2 enthalten.

[0044] Struktureinheiten aus der Gruppe 1, die Lochinjektions- und/oder Lochtransporteigenschaften aufweisen, sind beispielsweise Triarylamin-, Benzidin-, Tetraaryl-para-phenylendiamin-, Triarylphosphin-, Phenothiazin-, Phenoxazin-, Dihydrophenazin-, Thianthren-, Dibenzo-para-dioxin-, Phenoxathiin-, Carbazol-, Azulen-, Thiophen-, Pyrrol- und Furanderivate und weitere O-, S- oder N-haltige Heterocyclen mit hoch liegendem HOMO (HOMO = höchstes besetztes Molekülorbital). 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.

[0045] Struktureinheiten aus der Gruppe 2, die Elektroneninjektions- und/oder Elektronentransporteigenschaften aufweisen, sind beispielsweise Pyridin-, Pyrimidin-, Pyridazin-, Pyrazin-, Oxadiazol-, Chinolin-, Chinoxalin-, Anthracen-, Benzanthracen-, Pyren-, Perylen-, Benzimidazol-, Triazin-, Keton-, Phosphinoxid- und Phenazinderivate, aber auch Triarylborane und weitere O-, S- oder N-haltige Heterocyclen mit niedrig liegendem LUMO (LUMO = niedrigstes unbesetztes Molekülorbital). Vorzugsweise führen diese Einheiten im Polymer zu einem LUMO von weniger als $-2,5$ eV (gegen Vakuumlevel), besonders bevorzugt von weniger als $-2,7$ eV.

[0046] Es kann bevorzugt sein, wenn in den erfindungsgemäßen Polymeren Einheiten aus der Gruppe 3 enthalten sind, in denen Strukturen, welche die Lochmobilität und welche die Elektronenmobilität erhöhen (also

Einheiten aus Gruppe 1 und 2), direkt aneinander gebunden sind oder Strukturen enthalten sind, die sowohl die Lochmobilität als auch die Elektronenmobilität erhöhen. Einige dieser Einheiten können als Emitter dienen und verschieben die Emissionsfarbe ins Grüne, Gelbe oder Rote. Ihre Verwendung eignet sich also beispielsweise für die Erzeugung anderer Emissionsfarben aus ursprünglich blau emittierenden Polymeren.

[0047] Struktureinheiten aus der Gruppe 4 sind solche, welche auch bei Raumtemperatur mit hoher Effizienz aus dem Triplettzustand Licht emittieren können, also Elektrophosphoreszenz statt Elektrofluoreszenz zeigen, was häufig eine Steigerung der Energieeffizienz bewirkt. Hierfür eignen sich zunächst Verbindungen, welche Schweratome mit einer Ordnungszahl von mehr als 36 enthalten. Bevorzugt sind Verbindungen, welche d- oder f-Übergangsmetalle enthalten, die die o. g. Bedingung erfüllen. Besonders bevorzugt sind hier entsprechende Struktureinheiten, welche Elemente der Gruppe 8 bis 10 (Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt) enthalten. Als Struktureinheiten für die erfindungsgemäßen Polymeren kommen hier z. B. verschiedene Komplexe in Frage, wie sie z. B. in der WO 02/068435 A1, der WO 02/081488 A1, der EP 1239526 A2 und der WO 04/026886 A2 beschrieben werden. Entsprechende Monomere werden in der WO 02/068435 A1 und in der WO 05/042548 A1 beschrieben.

[0048] Struktureinheiten der Gruppe 5 sind solche, welche den Übergang vom Singulett- zum Triplettzustand verbessern und welche, unterstützend zu den Strukturelementen der Gruppe 4 eingesetzt, die Phosphoreszenzeigenschaften dieser Strukturelemente verbessern. Hierfür kommen insbesondere Carbazol- und überbrückte Carbazoldimereinheiten in Frage, wie sie z. B. in der WO 04/070772 A2 und der WO 04/113468 A1 beschrieben werden. Weiterhin kommen hierfür Ketone, Phosphinoxide, Sulfoxide, Sulfone, Silan-Derivate und ähnliche Verbindungen in Frage, wie sie z. B. in der WO 05/040302 A1 beschrieben werden.

[0049] Struktureinheiten der Gruppe 6 sind neben den oben genannten solche, die mindestens noch eine weitere aromatische oder eine andere konjugierte Struktur aufweisen, welche nicht unter die o. g. Gruppen fallen, d. h. die die Ladungsträgermobilitäten nur wenig beeinflussen, die keine metallorganischen Komplexe sind oder die keinen Einfluss auf den Singulett-Triplett-Übergang haben. Derartige Strukturelemente können die Emissionsfarbe der resultierenden Polymere beeinflussen. Je nach Einheit können sie daher auch als Emitter eingesetzt werden. Bevorzugt sind dabei aromatische Strukturen mit 6 bis 40 C-Atomen oder auch Tolan-, Stilben- oder Bisstyrylarylenderivate, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein können. Besonders bevorzugt ist dabei der Einbau von 1,4-Phenyl-, 1,4-Naphthyl-, 1,4- oder 9,10-Anthryl-, 1,6-, 2,7- oder 4,9-Pyrenyl-, 3,9- oder 3,10-Perylenyl-, 4,4'-Biphenyl-, 4,4"-Terphenyl-, 4,4'-Bi-1,1'-naphthyl-, 4,4'-Tolanyl-, 4,4'-Stilbenyl-, 4,4"-Bisstyryl-, Benzothiadiazol- und entsprechenden Sauerstoffderivaten, Chinoxalin-, Phenothiazin-, Phenoxazin-, Dihydrophenazin-, Bis(thiophenyl)arylen-, Oligo(thiophenyl)-, Phenazin-, Rubren-, Pentacen- oder Perylenderivate, die vorzugsweise substituiert sind, oder vorzugsweise konjugierte Push-Pull-Systeme (Systeme, die mit Donor- und Akzeptor-substituenten substituiert sind) oder Systeme wie Squarine oder Chinacridone, die vorzugsweise substituiert sind.

[0050] 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'-Spirofluorenderivate, Phenanthrenderivate, 9,10-Dihydrophenanthrenderivate, 5,7-Dihydrodibenzooxepinderivate und cis- und trans-Indenofluorenderivate.

[0051] Struktureinheiten der Gruppe 8 sind solche, die die Filmmorphologie und/oder die rheologischen Eigenschaften der Polymere beeinflussen, wie z. B. Siloxane, lange Alkylketten oder fluorierte Gruppen, aber auch besonders steife oder flexible Einheiten, wie z. B. flüssigkristallbildende Einheiten oder vernetzbare Gruppen.

[0052] Bevorzugt sind erfindungsgemäße Polymere, die gleichzeitig neben den Struktureinheiten der allgemeinen Formel I zusätzlich noch ein oder mehrere Einheiten ausgewählt aus den Gruppen 1 bis 8 enthalten, die von den erfindungsgemäßen Struktureinheiten verschieden sind. Es kann ebenfalls bevorzugt sein, wenn gleichzeitig mehr als eine Struktureinheit aus einer Gruppe vorliegt.

[0053] Bevorzugt sind dabei erfindungsgemäße Polymere, die neben mindestens einer Struktureinheit der allgemeinen Formel I noch Einheiten aus der Gruppe 7 enthalten, besonders bevorzugt mindestens 50 mol% dieser Einheiten, bezogen auf die Gesamtzahl der Struktureinheiten im Polymer.

[0054] Ebenfalls bevorzugt ist es, wenn die erfindungsgemäßen Polymere Einheiten enthalten, die den La-

dungstransport oder die Ladungsinjektion verbessern, also Einheiten aus der Gruppe 1 und/oder 2; besonders bevorzugt ist ein Anteil von 0,5 bis 30 mol% dieser Einheiten; ganz besonders bevorzugt ist ein Anteil von 1 bis 10 mol% dieser Einheiten.

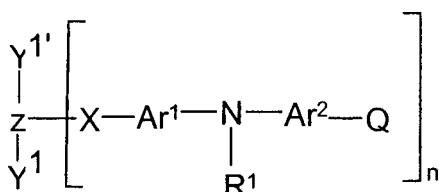
[0055] Besonders bevorzugt ist es weiterhin, wenn die erfindungsgemäßen Polymere Struktureinheiten aus der Gruppe 7 und Einheiten aus der Gruppe 1 und/oder 2 enthalten, insbesondere mindestens 50 mol% Einheiten aus der Gruppe 7 und 0,5 bis 30 mol% Einheiten aus der Gruppe 1 und/oder 2.

[0056] Die erfindungsgemäßen Polymere sind entweder Homopolymere aus Wiederholungseinheiten, d. h. Struktureinheiten der allgemeinen Formel I oder Copolymere. Die erfindungsgemäßen Polymere können dabei linear oder verzweigt sein. Erfindungsgemäße Copolymere können dabei neben einer oder mehreren Struktureinheiten der allgemeinen Formel I oder deren bevorzugten Unterformeln, potentiell eine oder mehrere weitere Strukturen aus den oben aufgeführten Gruppen 1 bis 8 besitzen.

[0057] Das vernetzbare Polymer, Oligomer oder Dendrimer kann durch Beschichtung aus Lösung auf ein entsprechendes Trägersubstrat (Glas, Polymer etc.) bzw. eine bereits davor abgeschiedene Schicht aufgebracht werden und entweder vor oder nach Entfernung des Lösungsmittels vernetzt werden. Die vernetzbare Gruppe Q am Aromaten, insbesondere die Vinylgruppe, weist dabei eine ausreichende Reaktivität auf, so dass weniger energiereiche UV-Strahlung oder eine geringere thermische Energiemenge zur Vernetzung notwendig ist. Die Vernetzungsreaktion ist somit für die Polymerschicht schonender als die im Stand der Technik bekannten Vernetzungsverfahren mit energiereicher Strahlung oder thermischer Energie (meist über 200°C). Das erfindungsgemäße Polymer weist jedoch auch eine hohe Stabilität auf, so dass es bei Vernetzungsmethoden gemäß dem Stand der Technik nicht oder nur in geringerem Umfang zur Bildung von unerwünschten Nebenprodukten kommt, welche die elektrooptischen Eigenschaften negativ beeinflussen könnten.

[0058] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymere eingesetzten Monomere.

[0059] Die Erfindung stellt dazu eine Verbindung der allgemeinen Formel II bereit,



II

wobei

Z ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem ist, welches mit einem oder mehreren beliebigen Resten R substituiert sein kann,

Y¹, Y^{1'} jeweils Abgangsgruppen sind, die gleich oder verschieden sein können,

X eine Abstandsgruppe oder eine direkte Bindung ist,

Ar¹, Ar² eine Aryl- oder Heteroarylgruppe ist, welche mit einem oder mehreren beliebigen Resten R substituiert oder miteinander verknüpft sein kann,

Q eine vernetzbare Gruppe ist,

R¹ eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen ist oder eine Silylgruppe oder eine substituierte Ketogruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, oder ein substituiertes oder unsubstituiertes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 Ringatomen, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 Ringatomen, oder eine Kombination dieser Systeme, oder Ar² ist, wobei ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, und

n 1, 2, 3 oder 4 ist.

[0060] In der Verbindung der allgemeinen Formel II sind Ar¹ und Ar² jeweils unabhängig voneinander eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 60 Ringatomen, welche mit einem oder mehreren beliebigen Resten R substituiert sein kann.

[0061] Besonders bevorzugt im Sinne dieser Erfindung sind die Reste Ar¹ und Ar² in der allgemeinen Formel

II jeweils unabhängig voneinander abgeleitet von Benzol, Naphthalin, Pyridin, Anthracen, Phenanthren, Pyrimidin, Pyrazin, Pyridazin, Chinolin, Isochinolin, Furan, Thiophen, Pyrrol, Benzofuran, Benzothiophen und Indol, wobei insbesondere bevorzugt Benzol, Naphthalin, Pyridin, Anthracen, Phenanthren, Chinolin und Isochinolin ist.

[0062] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist Ar¹ eine 1,4-verknüpfte Aryl- oder Heteroarylgruppe, welche mit einem oder mehreren beliebigen Resten R substituiert sein kann.

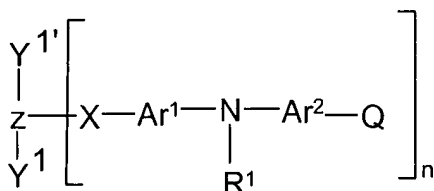
[0063] In der Verbindung der allgemeinen Formel II ist es ferner bevorzugt, dass R bei jedem Auftreten unabhängig voneinander ausgewählt ist aus F, Cl, Br, I, N(Ar)₂, N(R²)₂, CN, NO₂, Si(R²)₃, B(OR²)₂, C(=O)Ar, C(=O)R², P(=O)(Ar)₂, P(=O)(R²)₂, S(=O)Ar, S(=O)R², S(=O)₂Ar, S(=O)₂R², -CR²=CR²Ar, OSO₂R², einer geradkettigen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch R²C=CR², C≡C, Si(R²)₂, Ge(R²)₂, Sn(R²)₂, C=O, C=S, C=Se, C=NR², P(=O)(R²), SO, SO₂, NR², O, S oder CONR² ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 60 Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R² substituiert sein kann, oder einer Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R² substituiert sein kann, oder einer Kombination dieser Systeme, wobei zwei oder mehrere Substituenten R auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden können, wobei R² jeweils unabhängig voneinander H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen ist.

[0064] Die Abgangsgruppen Y¹ und Y^{1'} sind jeweils unabhängig voneinander, gleich oder verschieden, Abgangsgruppen, die vorzugsweise einer metallkatalysierten Kreuzkupplungsreaktion zugänglich sind. Die mit den Abgangsgruppen funktionalisierten Verbindungen stellen die Basis für eine Polymerisation dar. So können Bromderivate mit Arylboronsäuren oder Arylboronsäurederivaten gemäß Suzuki-Kupplung oder mit Organozinnverbindungen gemäß Stille zu den entsprechenden Polymeren, Oligomeren oder Dendrimeren umgesetzt werden.

[0065] Diese Verfahren sind im Stand der Technik bekannt. So handelt es sich bei der Suzuki-Kupplung beispielsweise um eine Kreuzkupplungsreaktion, beispielsweise zur Bildung von Diphenylderivaten, wobei vorzugsweise Arylboronsäuren mit Halogenaromaten unter katalytischer Verwendung von vorzugsweise Palladiumphosphankomplexen umgesetzt werden. Die Reaktivität der Aromaten steigt dabei von Brom über Trifluormethansulfonsäureester bis zum Iod, wobei mittlerweile selbst schwach reaktive Chloraromaten mit Palladium-Phosphan Katalysatoren umgesetzt werden können. Analog verläuft die Kreuzkupplungsreaktion gemäß Stille, wobei anstatt von Bororganyle auf Organozinnverbindungen zurückgegriffen wird, die jedoch aufgrund ihrer hohen Toxizität nicht bevorzugt sind.

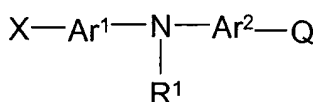
[0066] Vorzugsweise sind Y¹ und Y^{1'} jeweils unabhängig voneinander ausgewählt aus Halogenid, Borsäure, Borsäureester, Boran, Mesitylat und Triflat. Das Halogenid ist dabei bevorzugt F, Cl, Br, I, besonders bevorzugt Br.

[0067] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der allgemeinen Formel II



II

wie oben definiert, wobei in einen Grundkörper Z reaktive Abgangsgruppen Y¹, Y^{1'} und ein oder mehrere Reste



eingbracht werden, wobei die Symbole und Indices die oben angegebenen Bedeutungen haben. Insbesondere bevorzugt ist Q eine Vinyl- oder Alkenylgruppe.

[0068] Es ist dabei vom Reaktionsweg unabhängig, ob beispielsweise zuerst Y^1 und $Y^{1'}$ und dann der die vernetzbare Gruppe tragende Rest in den Grundkörper Z eingebracht wird oder umgekehrt. Zur Einbringung der Reste Y^1 bzw. $Y^{1'}$ gibt es mehrere Standardverfahren der organischen Chemie. Für den Fall, dass Y^1 und/oder $Y^{1'}$ Brom bedeutet, kann dies beispielsweise durch eine Bromierung mit Br_2 oder beispielsweise NBS (N-Bromsuccinimid) erfolgen. Auf diese Art lässt sich beispielsweise auch selektiv eine Mono- oder Dibromierung steuern. Auch die Einbringung des Restes, d. h. die Kopplung von X bzw. Ar^1 an Z, kann nach Standardmethoden der organischen Chemie erfolgen. Alternativ ist auch vorstellbar, dass beispielsweise zuerst der mit Y^1 und $Y^{1'}$ substituierte Grundkörper Z polymerisiert wird und anschließend der Rest entweder über X oder direkt über Ar^1 an die Polymerhauptkette gepropft wird.

[0069] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung einer Verbindung der allgemeinen Formel II, wie oben definiert, zur Herstellung eines vernetzbaren oder vernetzten Polymers, wobei darunter auch Oligomere und Dendrimere fallen.

[0070] Ein noch weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines Polymers, Oligomers oder Dendrimers, wobei eine Verbindung der allgemeinen Formel II, wie oben definiert, in einer metallkatalysierten Kreuzkupplungsreaktion umgesetzt wird.

[0071] Die Abgangsgruppen Y^1 und $Y^{1'}$ können für eine Polymerisation der Verbindungen der allgemeinen Formel II zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer genutzt werden. Hierzu sind insbesondere solche Verbindungen bevorzugt, welche mit reaktiven Abgangsgruppen, wie Brom, Iod, Boronsäure oder Boronsäureester substituiert sind. Diese können auch als Comonomere zur Erzeugung entsprechender konjugierter, teilkonjugierter oder nicht-konjugierter Polymere, Oligomere oder auch als Kern von Dendrimern Verwendung finden. Die Polymerisation erfolgt dabei bevorzugt über die Halogenfunktionalität bzw. die Boronsäurefunktionalität.

[0072] Zur Herstellung der Polymere, Oligomere oder Dendrimere werden die funktionalisierten Verbindungen der allgemeinen Formel II homopolymerisiert oder mit weiteren Monomeren copolymerisiert. Geeignete Polymerisationsreaktionen sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben. Besonders geeignete und bevorzugte Polymerisations- und Kupplungsreaktionen, die alle zu C-C-Verknüpfungen führen, sind solche gemäß SUZUKI, YAMAMOTO, STILLE, HECK, NEGISHI, SONOGASHIRA oder HIYAMA. Die C-C-Verknüpfungen werden besonders bevorzugt über eine SUZUKI-Kupplung, YAMAMOTO-Kupplung oder STILLE-Kupplung durchgeführt.

[0073] Wie die Polymerisation nach diesen Methoden durchgeführt werden kann und wie die Polymere dann vom Reaktionsmedium abgetrennt und gereinigt werden können, ist dem Fachmann bekannt und in der Literatur, beispielsweise in der WO 03/048225 und der WO 04/037887, im Detail beschrieben.

[0074] Falls Copolymere hergestellt werden, ist es besonders bevorzugt, wenn die Verbindung gemäß der allgemeinen Formel II im Bereich von 0,5 bis 30 Mol-% vorhanden ist. Geeignete und bevorzugte Comonomere sind ausgewählt aus Fluorenen (z. B. gemäß EP 842208 oder WO 00/22026), Spirobifluorenen (z. B. gemäß EP 707020, EP 894107 oder WO 06/061181), Para-phenylenen (z. B. gemäß WO 92/18552), Carbazolen (z. B. gemäß WO 04/070772 oder WO 04/113468), Thiophenen (z. B. gemäß EP 1028136), Dihydrophenanthrenen (z. B. gemäß WO 05/014689), cis- und trans-Indenofluorenen (z. B. gemäß WO 04/041901 oder WO 04/113412), Ketonen (z. B. gemäß WO 05/040302), Phenanthrenen (z. B. gemäß WO 05/104264 oder DE 102005037734), Benzanthrene, Benzanthracene oder auch mehreren dieser Einheiten. Diese Polymere enthalten üblicherweise noch weitere Einheiten, beispielsweise emittierende (fluoreszierende oder phosphoreszierende) Einheiten oder phosphoreszierende Metallkomplexe (z. B. gemäß WO 06/003000), und/oder Ladungstransporteinheiten, insbesondere solche basierend auf Triarylaminen. Besonders bevorzugt sind Monomere, welche Struktureinheiten aufweisen, die aus den oben genannten Gruppen 1 bis 8 ausgewählt sind.

[0075] Polymere, Oligomere oder Dendrimere, welche die erfindungsgemäßen Struktureinheiten enthalten, finden beispielsweise zur Herstellung von OLEDs bzw. PLEDs Verwendung, vorzugsweise als Emitterschicht, Elektronentransportschicht, Elektroneninjectionsschicht, Lochinjectionsschicht und/oder Lochtransportschicht.

[0076] Die Erzeugung der Polymerschicht kann beispielsweise durch Beschichtung aus Lösung, vorzugsweise Spin-Coating erfolgen. Nach dem Aufbringen der Polymerschicht und Entfernen des Lösungsmittels kann das Polymer vernetzt werden. Die Vernetzung erfolgt vorzugsweise strahlungsinduziert (z. B. mit UV-Licht,

sichtbarem Licht, Mikrowellen, Elektronenstrahlen) oder thermisch, vorzugsweise bei Temperaturen von weniger als 200°C.

[0077] Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der Polymere, Oligomere oder Dendrimere in einer organischen, elektronischen Vorrichtung.

[0078] Die organische, elektronische Vorrichtung ist vorzugsweise eine organische elektrolumineszierende Vorrichtung (OLED), eine polymere elektrolumineszierende Vorrichtung (PLED), eine organische integrierte Schaltung (O-IC), ein organischer Feld-Effekt-Transistor (O-FT), ein organischer Dünnschichttransistor (O-TFT), ein organischer, lichtemittierender Transistor (O-LET), eine organische Solarzelle (O-SC), ein organischer, optischer Detektor, ein organischer Fotorezeptor, ein organisches Feld-Quench-Device (O-FQD), eine lichtemittierende elektrochemische Zelle (LEC) oder eine organische Laserdiode (O-Laser).

[0079] Im Sinne dieser Erfindung ist es bevorzugt, dass das erfindungsgemäße Polymer, Oligomer oder Dendrimer als Schicht (oder in einer Schicht) in der elektronischen Vorrichtung vorliegt.

[0080] Gegenstand der Erfindung ist somit auch eine Schicht, insbesondere eine organische Schicht, enthaltend ein oder mehrere Polymere, Oligomere oder Dendrimere, wie oben definiert.

[0081] Weiterhin ist bevorzugt, dass das Polymer, Oligomer oder Dendrimer vernetzt ist.

[0082] Die Polymere und Copolymere können ferner linear oder verzweigt sein. Die erfindungsgemäßen Copolymere können statistische, alternierende oder blockartige Strukturen aufweisen oder auch mehrere dieser Strukturen abwechselnd besitzen. Wie Copolymere mit blockartigen Strukturen erhalten werden können und welche weiteren Strukturelemente dafür besonders bevorzugt sind, ist beispielsweise ausführlich in der WO 05/014688 beschrieben. Diese Schrift ist via Zitat Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

[0083] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung umfasst die Vorrichtung mehrere Schichten. Das erfindungsgemäße Polymer, Oligomer oder Dendrimer kann dabei in Form einer Lochtransport-, Lochinjektions-, Emitter-, Elektronentransport-, Elektroneninjektions-, Ladungsblockier- und/oder Ladungserzeugungsschicht vorliegen.

[0084] Die Vorrichtung kann ferner Schichten enthalten, welche aus kleinen Molekülen aufgebaut sind (SMOLED). Diese können durch Verdampfen von kleinen Molekülen im Hochvakuum erzeugt werden.

[0085] Es kann außerdem bevorzugt sein, das Polymer nicht als Reinsubstanz, sondern als Mischung (Elend) zusammen mit weiteren beliebigen polymeren, oligomeren, dendritischen oder niedermolekularen Substanzen zu verwenden. Diese können beispielsweise die elektronischen Eigenschaften verbessern oder selber emittieren. Solche Elends sind daher auch Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

[0086] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die erfindungsgemäßen Polymere, Oligomere oder Dendrimere als emittierende Verbindungen in einer emittierenden Schicht eingesetzt. Dabei kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung eine emittierende Schicht enthalten oder sie kann mehrere emittierende Schichten enthalten, wobei mindestens eine emittierende Schicht mindestens ein erfindungsgemäßes Polymer, Oligomer oder Dendrimer, wie oben definiert, enthält oder daraus besteht. Wenn mehrere Emissionsschichten vorhanden sind, weisen diese bevorzugt insgesamt mehrere Emissionsmaxima zwischen 380 nm und 750 nm auf, so dass insgesamt weiße Emission resultiert, d. h. in den emittierenden Schichten werden verschiedene emittierende Verbindungen verwendet, die fluoreszieren oder phosphoreszieren können. Insbesondere bevorzugt sind Dreischichtsysteme, wobei die drei Schichten blaue, grüne und orange oder rote Emission zeigen (für den prinzipiellen Aufbau siehe z. B. WO 05/011013). Weiß emittierende Vorrichtungen eignen sich z. B. als Beleuchtung oder Hintergrundbeleuchtung von Displays (LCD).

[0087] Außer diesen Schichten kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung noch weitere Schichten enthalten, beispielsweise jeweils eine oder mehrere Lochinjektionsschichten, Lochtransportschichten, Lochblockierschichten, Elektronentransportschichten, Elektroneninjektionsschichten, Excitonenblockierschichten und/oder Ladungserzeugungsschichten (Charge-Generation Layers, IDMC 2003, Taiwan; Session 21 OLED (5), T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi, J. Kido, Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer). Ebenso können zwischen zwei emittierenden Schichten Interlayer eingebracht sein, welche beispielsweise eine Excitonen-blockierende Funktion aufweisen. Es sei aber darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss. Diese Schichten können

ebenfalls die erfindungsgemäßen Polymere, Oligomere oder Dendrimere, wie oben definiert, enthalten. Möglich ist auch, dass mehrere OLEDs übereinander angeordnet werden, wodurch eine weitere Effizienzsteigerung hinsichtlich der Lichtausbeute erreicht werden kann. Zur Verbesserung der Lichtauskopplung kann die letzte organische Schicht auf der Lichtaustrittsseite bei OLEDs beispielsweise auch als Nanoschaum ausgeführt sein, wodurch der Anteil der Totalreflexion verringert wird.

[0088] Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, wobei eine oder mehrere Schichten mit einem Sublimationsverfahren beschichtet werden. Dabei werden die Materialien in Vakuum-Sublimationsanlagen bei einem Druck kleiner 10^{-5} mbar, vorzugsweise kleiner 10^{-6} mbar, besonders bevorzugt kleiner 10^{-7} mbar aufgedampft.

[0089] Bevorzugt ist ebenfalls eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, die dadurch gekennzeichnet ist, dass eine oder mehrere Schichten mit dem OVPD (Organic Vapour Phase Deposition) Verfahren oder mit Hilfe einer Trägergassublimation beschichtet werden. Dabei werden die Materialien bei einem Druck zwischen 10^{-5} mbar und 1 bar aufgebracht.

[0090] Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, die dadurch gekennzeichnet ist, dass eine oder mehrere Schichten aus Lösung, wie z. B. durch Spincoating, oder mit einem beliebigen Druckverfahren, wie z. B. Siebdruck, Flexodruck oder Offsetdruck, besonders bevorzugt aber LITI (Light Induced Thermal Imaging, Thermotransferdruck) oder Ink-Jet Druck (Tintenstrahldruck), hergestellt werden. Hierfür sind lösliche Verbindungen nötig, welche gegebenenfalls durch geeignete Substitution erhalten werden.

[0091] Entsprechend ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung eine Formulierung, enthaltend ein Polymer, Oligomer oder Dendrimer, wie oben definiert, das Struktureinheiten der allgemeinen Formel I aufweist, in einem oder mehreren Lösungsmitteln. Wie solche Formulierungen hergestellt werden können, ist dem Fachmann bekannt und z. B. in der WO 02/072714, der WO 03/019694 und der darin zitierten Literatur beschrieben.

[0092] Geeignete und bevorzugte Lösungsmittel sind beispielsweise Toluol, Anisol, Xylol, Methylbenzoat, Dimethylanisole, Mesitylene, Tetralin, Veratrol, Tetrahydrofuran und Chlorbenzol sowie Gemische derselben.

[0093] Die Vorrichtung enthält gewöhnlich eine Kathode und eine Anode (Elektroden). Die Elektroden (Kathode, Anode) werden im Sinne dieser Erfindung so gewählt, dass ihr Potential möglichst gut mit dem Potential der angrenzenden, organischen Schicht übereinstimmt, um eine möglichst effiziente Elektronen- bzw. Lochinjektion zu gewährleisten.

[0094] Als Kathode sind Metallkomplexe, Metalle mit geringer Austrittsarbeit, Metalllegierungen oder mehrlagige Strukturen aus verschiedenen Metallen bevorzugt, wie beispielsweise Erdalkalimetalle, Alkalimetalle, Hauptgruppenmetalle oder Lanthanoide (z. B. Ca, Ba, Mg, Al, In, Mg, Yb, Sm, etc.). Bei mehrlagigen Strukturen können auch zusätzlich zu den genannten Metallen weitere Metalle verwendet werden, die eine relativ hohe Austrittsarbeit aufweisen, wie z. B. Ag, wobei dann in der Regel Kombinationen der Metalle, wie beispielsweise Ca/Ag oder Ba/Ag verwendet werden. Es kann auch bevorzugt sein, zwischen einer metallischen Kathode und dem organischen Halbleiter eine dünne Zwischenschicht eines Materials mit einer hohen Dielektrizitätskonstante einzubringen. Hierfür kommen beispielsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallfluoride, aber auch die entsprechenden Oxide in Frage (z. B. LiF, Li_2O , BaF_2 , MgO, NaF, etc.). Die Schichtdicke dieser Schicht liegt vorzugsweise zwischen 1 und 10 nm, besonders bevorzugt zwischen 2 und 8 nm.

[0095] Als Anode sind Materialien mit hoher Austrittsarbeit bevorzugt. Bevorzugt weist die Anode ein Potential größer 4,5 eV vs. Vakuum auf. Hierfür sind einerseits Metalle mit hohem Redoxpotential geeignet, wie beispielsweise Ag, Pt oder Au. Es können andererseits auch Metall/Metalloxid-Elektroden (z. B. Al/Ni/ NiO_x , Al/ PtO_x) bevorzugt sein. Für einige Anwendungen muss mindestens eine der Elektroden transparent sein, um entweder die Bestrahlung des organischen Materials (O-SC) oder die Auskopplung von Licht (OLED/PLED, O-LASER) zu ermöglichen. Ein bevorzugter Aufbau verwendet eine transparente Anode. Bevorzugte Anodenmaterialien sind hier leitfähige, gemischte Metalloxide. Besonders bevorzugt sind Indium-Zinn-Oxid (ITO) oder Indium-Zink Oxid (IZO). Bevorzugt sind weiterhin leitfähige, dotierte organische Materialien, insbesondere leitfähige dotierte Polymere, wie z. B. Poly(ethylendioxythiophen) (PEDOT) und Polyanilin (PANI).

[0096] Die Vorrichtung wird in an sich bekannter Weise je nach Anwendung entsprechend strukturiert, kontaktiert und schließlich hermetisch versiegelt, da sich die Lebensdauer derartiger Vorrichtungen bei Anwesenheit von Wasser und/oder Luft drastisch verkürzt.

[0097] Die Erfindung wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert, ohne dadurch jedoch beschränkt zu werden.

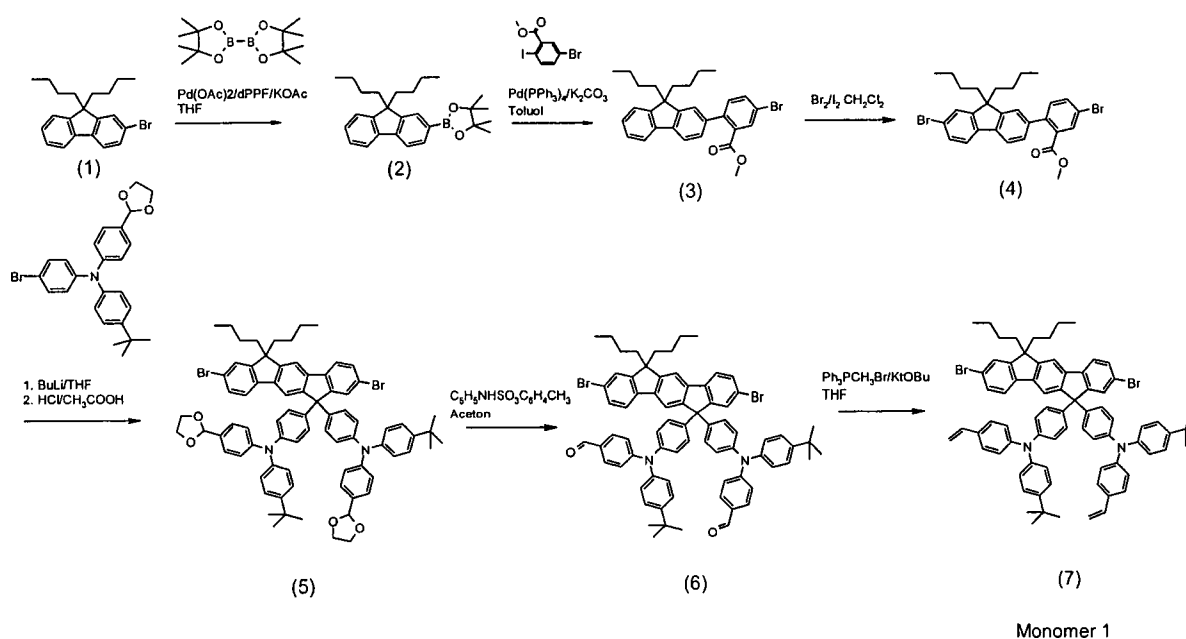
Beispiele:

A) Herstellung der Monomeren

Beispiel 1:

Herstellung von Monomer 1:

[0098] Die Herstellung von Monomer 1 folgt dem unten abgebildeten Schema 1. Die Umsetzungen in den einzelnen Stufen erfolgen dabei nach dem Fachmann bekannten allgemeinen Methoden der organischen Chemie. Dabei werden die Reaktionsbedingungen entsprechend der jeweiligen Umsetzung an die jeweilige Reaktion im Hinblick auf Reaktionsdauer, Temperatur, Druck und dergleichen so gewählt, dass eine maximale Produktausbeute der einzelnen Stufen erreicht wird. Reaktionsverläufe können beispielsweise durch Dünnschichtchromatographie überwacht werden.

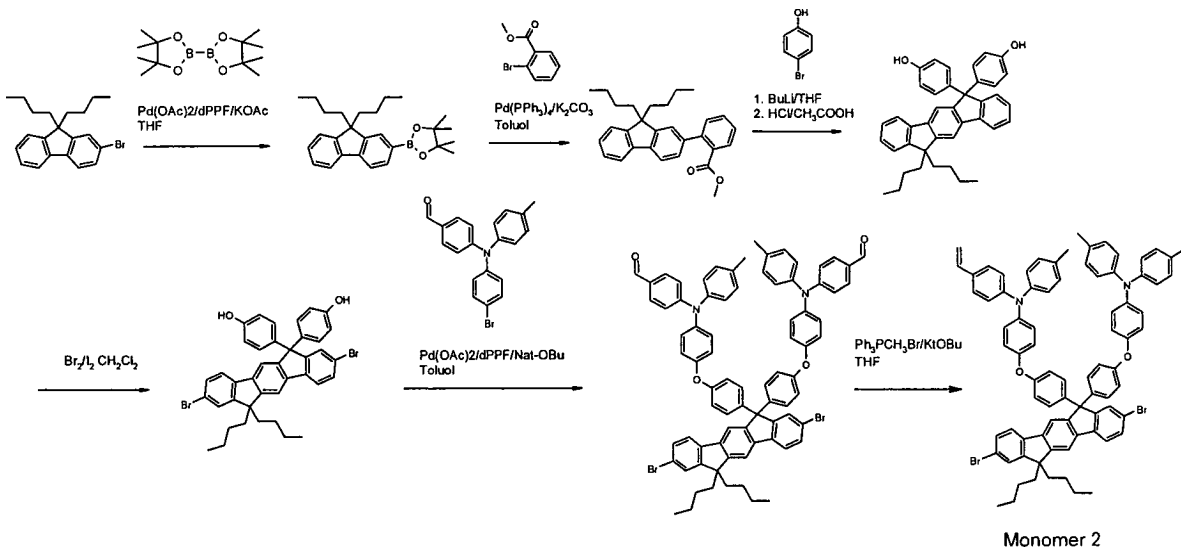


Schema 1

Beispiel 2:

Herstellung von Monomer 2:

[0099] Die Herstellung von Monomer 2 erfolgt gemäß dem unten dargestellten Schema 2. Die Umsetzungen in den einzelnen Stufen erfolgen dabei, wie unter Beispiel 1 genannt, nach dem Fachmann bekannten allgemeinen Methoden der organischen Chemie.



Schema 2

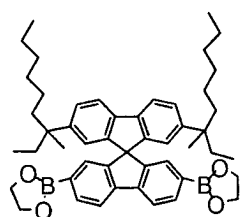
B) Herstellung der Polymere

Beispiel 3 bis 6:

Herstellung der erfindungsgemäßen Polymere P1 bis P3 sowie des Vergleichspolymers V1

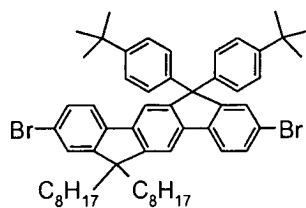
[0100] Die erfindungsgemäßen Polymere P1 bis P3 sowie das Vergleichspolymer V1 werden durch SUZUKI-Kupplung gemäß WO 03/048225 synthetisiert. Die eingesetzten Monomerbausteine für die Synthese der Polymere P1 bis P3 sowie des Vergleichspolymers V1 entsprechen den unten angegebenen Monomeren mit den dazu genannten prozentualen Anteilen, die in den entsprechenden Polymeren im wesentlichen unverändert wiederzufinden sind.

Polymer P1:



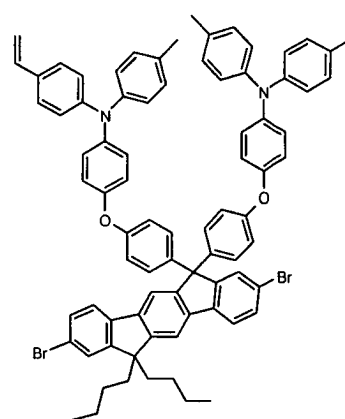
50%

+

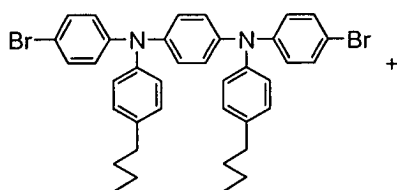


36%

+

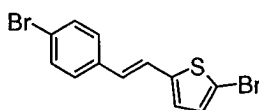


10%



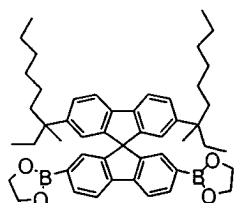
2%

+



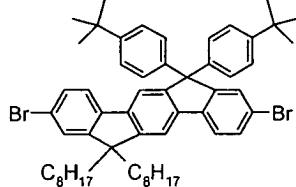
2%

Polymer P2:



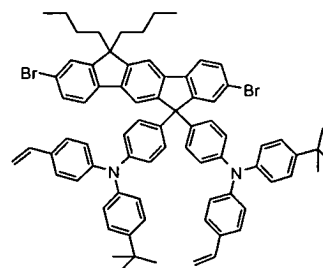
50%

+

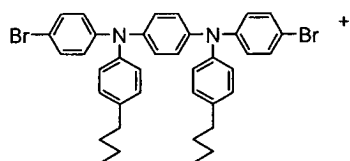


36%

+

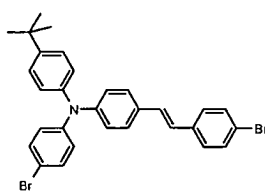


10%



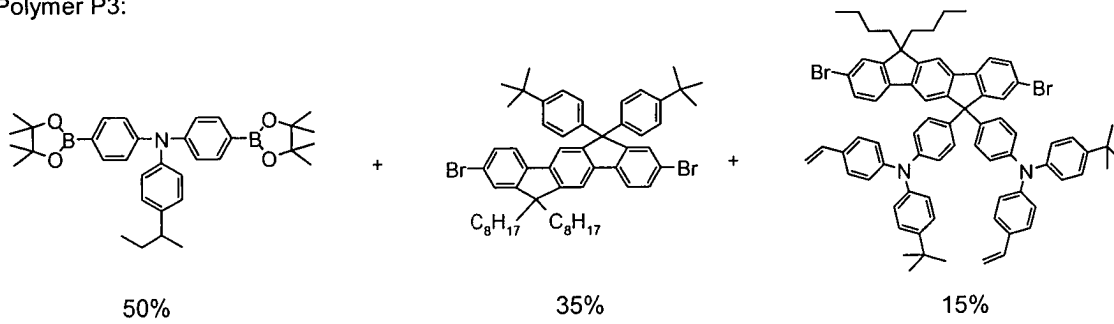
2%

+

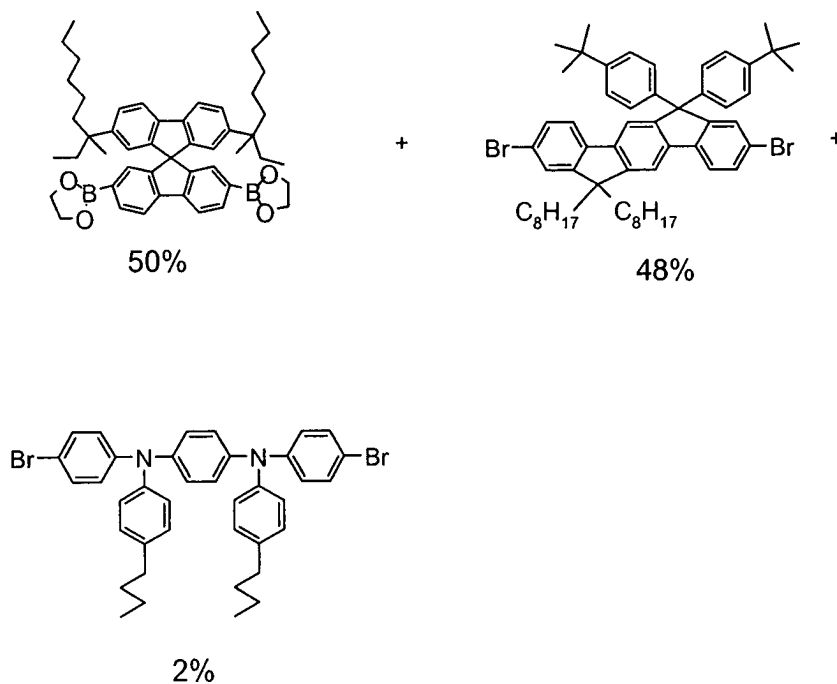


2%

Polymer P3:



Vergleichspolymer V1:



C) Herstellung der polymeren Leuchtdioden (PLEDs)

Beispiele 7 bis 10:

[0101] Die Herstellung einer polymeren Leuchtdiode (PLED) wird in der Patentliteratur bereits vielfach beschrieben (z. B. in der WO 04/037887). Um die vorliegende Erfindung beispielhaft zu erläutern, werden PLEDs mit den Polymeren P1 bis P3 sowie dem Vergleichspolymer V1 durch Spincoating auf zuvor mit PEDOT und einem lochinjizierenden Interlayer beschichtetem ITO-Substrat hergestellt. (PEDOT ist ein Polythiophen-Derivat (Baytron P, von H. C. Starck, Goslar)). Die Schichtdicke der Polymerschicht beträgt ca. 65 nm. Die Polymere P1 bis P3 werden nach dem Aufschleudern noch eine Stunde bei 180°C ausgeheizt, um das Polymer zu vernetzen. Danach wird eine Ba/Al-Kathode (Metalle von Aldrich) aufgedampft, die PLED verkapselt und elektrooptisch charakterisiert.

[0102] Die Ergebnisse, die bei Verwendung der Polymeren P1 bis P3 sowie V1 in PLEDs erhalten werden, sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

[0103] Wie man aus den Ergebnissen erkennen kann, ist die Effizienz der erfindungsgemäßen Polymere besser als die des Vergleichspolymeres. Die Lebensdauern sind deutlich verbessert. Dies zeigt, dass die erfindungsgemäßen Polymere besser für den Einsatz in OLEDs geeignet sind als Polymere gemäß dem Stand der Technik.

[0104] Für Polymer P3 werden keine Devicedaten genannt, da dieses als Zwischenschicht und nicht als Emitterschicht fungiert.

Tabelle 1

Bsp.	Polymer	Max. Eff [Cd/A]	U@1000 cd/m ² [V]	CIE [x/y]	Lebensdauer [h]
7	P1	10,35	5,29	0,17/0,33	3000@1000
8	P2	6,85	3,89	0,15/0,18	2200@1000
10	V1	4,57	5,04	0,15/0,15	80@1000

D) Kontrollversuche

Überprüfung der Vernetzung der Polymeren

[0105] Auf die mit PEDOT und ITO beschichteten Substrate werden die Polymere P1 bis P3 aufgeschleudert. Die Schichtdicke wird gemessen. Der Polymerfilm wird eine Stunde bei 180°C ausgeheizt, um zu vernetzen. Dann wird mit Toluol „gewaschen“ (auf spin-coater), der Film nochmals bei 180°C für 10 Minuten ausgeheizt und die Schichtdicke noch einmal gemessen, um zu überprüfen, ob Polymer heruntergewaschen wurde, das heißt, ob die Vernetzung erfolgreich war oder nicht.

[0106] Die Schichtdicke der erfindungsgemäßen Polymeren P1 bis P3 (vor und nach der Vernetzung) sowie des Vergleichspolymers V1 sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2

Polymer	Schichtdicke vor Vernetzung und Waschprozess [nm]	Schichtdicke nach Vernetzung und Waschprozess [nm]	Verhältnis vor/nach [%]
P1	67	63	94
P2	65	62	95
P3	66	65	98
V1	65	23	35

[0107] Die Ergebnisse zeigen dass das Vernetzen bei den Polymeren P1 bis P3 fast vollständig ist. Im Vergleich zu dem Vergleichspolymer V1, kann man mit den erfindungsgemäßen, vernetzbaren Polymeren die Schichtdicke kontrollieren.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

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

Zitierte Patentliteratur

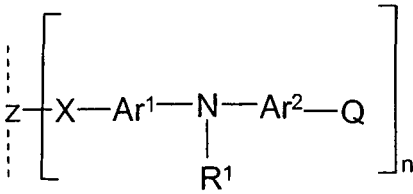
- WO 90/13148 A1 [0004]
- EP 0637899 A1 [0011]
- WO 96/20253 [0014]
- US 6107452 [0015]
- WO 2006/043087 [0017, 0020]
- WO 02/077060 A1 [0042]
- WO 2005/014689 A2 [0042]
- WO 02/068435 A1 [0047, 0047]
- WO 02/081488 A1 [0047]
- EP 1239526 A2 [0047]
- WO 04/026886 A2 [0047]
- WO 05/042548 A1 [0047]
- WO 04/070772 A2 [0048]
- WO 04/113468 A1 [0048]
- WO 05/040302 A1 [0048]
- WO 03/048225 [0073, 0100]
- WO 04/037887 [0073, 0101]
- EP 842208 [0074]
- WO 00/22026 [0074]
- EP 707020 [0074]
- EP 894107 [0074]
- WO 06/061181 [0074]
- WO 92/18552 [0074]
- WO 04/070772 [0074]
- WO 04/113468 [0074]
- EP 1028136 [0074]
- WO 05/014689 [0074]
- WO 04/041901 [0074]
- WO 04/113412 [0074]
- WO 05/040302 [0074]
- WO 05/104264 [0074]
- DE 102005037734 [0074]
- WO 06/003000 [0074]
- WO 05/014688 [0082]
- WO 05/011013 [0086]
- WO 02/072714 [0091]
- WO 03/019694 [0091]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- K. Meerholz et al. (Nature, Band 421, 20. Februar 2003, Seiten 829 bis 832) [0016]

Patentansprüche

1. Polymer enthaltend mindestens eine Struktureinheit der allgemeinen Formel I,



I

wobei

Z ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem ist, welches mit einem oder mehreren beliebigen Resten R substituiert sein kann,

X eine Abstandsgruppe oder eine direkte Bindung ist,

Ar¹, Ar² eine Aryl- oder Heteroarylgruppe ist, welche mit einem oder mehreren beliebigen Resten R substituiert oder miteinander verknüpft sein kann,

Q eine vernetzbare Gruppe ist,

R¹ eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen ist oder eine Silylgruppe oder eine substituierte Ketogruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, oder ein substituiertes oder unsubstituiertes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 Ringatomen, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 Ringatomen, oder eine Kombination dieser Systeme, oder Ar² ist; wobei ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können,

n 1, 2, 3 oder 4 ist, und

die gestrichelten Linien die Verknüpfung im Polymer darstellen,

wobei gilt, wenn n = 1 ist,

oder wenn Z = Fluoren und n = 2 ist,

dass X keine direkte Bindung ist.

2. Polymer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Q eine Vinyl- oder Alkenylgruppe ist.

3. Polymer nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass X ausgewählt ist aus einer direkten Bindung, einer linearen oder verzweigten Alkylen-Gruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, in der eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -NH-, -N(CH₃)-, -N-CO-, -N-CO-O-, -N-CO-N-, -CO-, -O-CO-, -S-CO-, -O-COO-, -CO-S-, -CO-O-, -CH(Halogen)-, -CH(CN)-, -CH=CH- oder -C≡C- ersetzt sein können, oder einer cyclischen Alkylgruppe.

4. Polymer nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass Z ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 Ringatomen ist, welches mit einem oder mehreren beliebigen Resten R substituiert sein kann.

5. Polymer nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass Ar¹ und Ar² jeweils unabhängig voneinander eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 60 Ringatomen sind, welche mit einem oder mehreren beliebigen Resten R substituiert sein können.

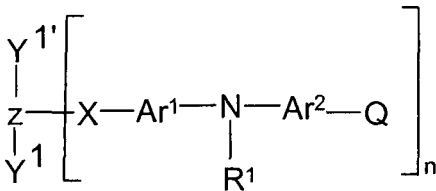
6. Polymer nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass Ar¹ eine 1,4-verknüpfte Aryl- oder Heteroarylgruppe ist, welche mit einem oder mehreren beliebigen Resten R substituiert sein kann.

7. Polymer nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass R bei jedem Auftreten unabhängig voneinander ausgewählt ist aus F, Cl, Br, I, N(Ar)₂, N(R²)₂, CN, NO₂, Si(R²)₃, B(OR²)₂, C(=O)Ar, C(=O)R², P(=O)(Ar)₂, P(=O)(R²)₂, S(=O)Ar, S(=O)R², S(=O)₂Ar, S(=O)₂R², -CR²=CR²Ar, OSO₂R², einer geradkettigen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch R²C=CR², C≡C, Si(R²)₂, Ge(R²)₂, Sn(R²)₂, C=O, C=S, C=Se, C=NR², P(=O)(R²), SO, SO₂, NR², O, S oder CONR² ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, oder

einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder einer Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder einer Kombination dieser Systeme, wobei zwei oder mehrere Substituenten R auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden können, wobei R^2 jeweils unabhängig voneinander H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen ist.

8. Polymer nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer weitere, von der allgemeinen Formel 1 verschiedene Struktureinheiten enthält.

9. Verbindung der allgemeinen Formel 11,



II

wobei die Symbole und Indices die in den Ansprüchen 1 bis 7 angegebenen Bedeutungen haben und wobei Y^1 , $Y^{1'}$ jeweils Abgangsgruppen sind.

10. Verbindung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass Y^1 und $Y^{1'}$ jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus Halogenid, Borsäure, Borsäureester, Boran, Mesitylat und Triflat.

11. Verfahren zur Herstellung eines Polymers nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass eine Verbindung nach Anspruch 9 oder 10 und gegebenenfalls weitere Verbindungen in einer metallkatalysierten Kreuzkupplungsreaktion umgesetzt werden.

12. Verwendung einer Verbindung nach Anspruch 9 oder 10 zur Herstellung eines vernetzbaren und/oder vernetzten Polymers.

13. Formulierung enthaltend ein Polymer nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 in einem oder mehreren Lösungsmitteln.

14. Elektronische Vorrichtung enthaltend ein Polymer nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8.

15. Elektronische Vorrichtung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer als Schicht in der elektronischen Vorrichtung vorliegt.

16. Elektronische Vorrichtung nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer vernetzt ist.

17. Elektronische Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorrichtung mehrere Schichten umfasst, ausgewählt aus einer oder mehreren Lochtransport-, Lochinjektions-, Emitter-, Elektronentransport-, Elektroneninjektions-, Ladungsblockier- und/oder Ladungserzeugungsschichten.

18. Elektronische Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 14 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer in der Vorrichtung als Lochtransport-, Lochinjektions-, Emitter-, Elektronentransport-, Elektroneninjektions-, Ladungsblockier- und/oder Ladungserzeugungsschicht vorliegt.

19. Elektronische Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 14 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die elektronische 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 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.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen