

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

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
6. Dezember 2012 (06.12.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/163465 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
C09K 11/06 (2006.01) *H05B 33/20* (2006.01)
H05B 33/12 (2006.01) *C07D 471/04* (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2012/001950
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
7. Mai 2012 (07.05.2012)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
11004544.0 3. Juni 2011 (03.06.2011) EP
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** **MERCK PATENT GMBH** [DE/DE];
Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder (nur für US):** **PARHAM, Amir Hossain** [DE/DE]; Franz-Henle-Strasse 4, 65929 Frankfurt am Main (DE). **BUESING, Arne** [DE/DE];
Grasmueckenweg 26, 65929 Frankfurt am Main (DE). **PFLUMM, Christof** [DE/DE]; Merianstrasse 23, 60316 Frankfurt am Main (DE). **MUJICA-FERNAUD, Teresa** [ES/DE]; Gutenbergstrasse 41, 64289 Darmstadt (DE). **STOESSEL, Philipp** [DE/DE]; Sophienstrasse 30, 60487 Frankfurt am Main (DE). **EBERLE, Thomas** [DE/DE]; Willy-Brandt-Strasse 6, 76829 Landau (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):** AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart):** ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)



WO 2012/163465 A1

(54) **Title:** ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE DEVICE

(54) **Bezeichnung :** ORGANISCHE ELEKTROLUMINESZENZVORRICHTUNG

(57) **Abstract:** The present invention relates to organic electroluminescence devices which contain heteroaromatic compounds.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, welche heteroaromatische Verbindungen enthalten.

- 1 -

Organische Elektrolumineszenzvorrichtung

Die vorliegende Erfindung betrifft organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, welche heteroaromatische Verbindungen enthalten.

5 Der Aufbau organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), in denen organische Halbleiter als funktionelle Materialien eingesetzt werden, ist beispielsweise in US 4539507, US 5151629, EP 0676461 und WO 98/27136 beschrieben. Als emittierende Materialien werden hierbei häufig metallorganische Komplexe eingesetzt, die Phosphoreszenz statt
10 Fluoreszenz zeigen. Aus quantenmechanischen Gründen ist unter Verwendung metallorganischer Verbindungen als Phosphoreszenzemitter eine bis zu vierfache Energie- und Leistungseffizienz möglich. Generell gibt es bei OLEDs, insbesondere auch bei OLEDs, die Triplettemission (Phosphoreszenz) zeigen, immer noch Verbesserungsbedarf, beispielsweise im Hinblick auf Effizienz, Betriebsspannung und Lebensdauer.
15

Die Eigenschaften von phosphoreszierenden OLEDs werden nicht nur von den eingesetzten Triplettemittern bestimmt. Hier sind insbesondere auch die anderen verwendeten Materialien, wie Matrixmaterialien, Lochblockiermaterialien, Elektronentransportmaterialien, Lochtransportmaterialien und Elektronen- bzw. Exzitonenblockiermaterialien von besonderer Bedeutung. Verbesserungen dieser Materialien können somit auch zu deutlichen Verbesserungen der OLED-Eigenschaften führen. Auch für fluoreszierende OLEDs gibt es bei diesen Materialien noch Verbesserungsbedarf.
20
25

Gemäß dem Stand der Technik werden unter anderem Ketone (z. B. gemäß WO 2004/093207 oder WO 2010/006680), Phosphinoxide (z. B. gemäß WO 2005/003253) oder Triazinderivate (z. B. gemäß WO 2010/015306) als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emitter verwendet. Allerdings besteht bei Verwendung dieser Matrixmaterialien ebenso wie bei anderen Matrixmaterialien noch Verbesserungsbedarf, insbesondere in Bezug auf die Effizienz, die Lebensdauer und die Betriebsspannung der Vorrichtung.
30
35

- 2 -

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Verbindungen, welche sich für den Einsatz in einer fluoreszierenden oder phosphoreszierenden OLED, insbesondere einer phosphoreszierenden OLED, eignen, beispielsweise als Matrixmaterial oder als Lochtransport-/Elektronenblockiermaterial bzw. Exzitonenblockiermaterial oder als Elektronentransport- bzw. Lochblockiermaterial. Insbesondere ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, neue Matrixmaterialien für phosphoreszierende Verbindungen, sowie neue Lochtransportmaterialien und Elektronentransportmaterialien bereitzustellen.

Überraschend wurde gefunden, dass bestimmte, unten näher beschriebene Verbindungen diese Aufgabe lösen und zu Verbesserungen der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung führen, insbesondere hinsichtlich der Lebensdauer, der Effizienz und der Betriebsspannung. Dies gilt insbesondere auch für phosphoreszierende Elektrolumineszenzvorrichtungen, vor allem bei Einsatz der erfindungsgemäßen Verbindungen als Matrixmaterial, aber auch für den Einsatz der Verbindungen als Lochtransportmaterial, Lochinjektionsmaterial, Elektronentransportmaterial oder Lochblockiermaterial, je nach genauer Substitution der Verbindung. Organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, welche derartige Verbindungen enthalten, sind daher der Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Aus der WO 2010/086089 sind Metallkomplexe bekannt, die Imidazoisochinolin-Derivate als Liganden enthalten. Die Verwendung derartiger Imidazoisochinolin-Derivate, die nicht an ein Metall koordiniert sind, in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen ist nicht beschrieben.

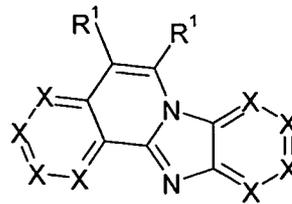
Aus der WO 2010/062065 sind weiterhin Benzimidazophenanthridin-Derivate bekannt. Bei diesen Verbindungen gibt es jedoch noch Verbesserungsbedarf, insbesondere in Bezug auf die Triplettenergie, um diese Verbindungen als Matrixmaterial für Triplettmitter, insbesondere auch für grüne Triplettmitter, einsetzen zu können.

Es hat sich überraschend gezeigt, dass gerade der Einsatz der nachfolgend beschriebenen Verbindungen in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen zu guten elektronischen Eigenschaften führt.

- 3 -

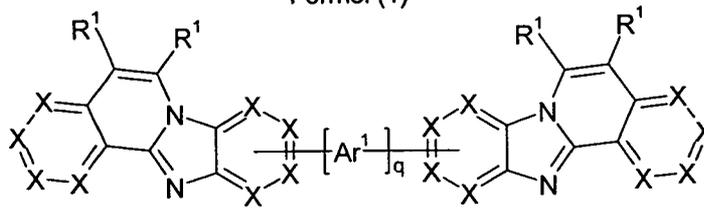
Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung enthaltend eine Verbindung gemäß einer der folgenden Formel (1) oder Formel (2),

5



Formel (1)

10



Formel (2)

15

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

20

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR oder N, mit der Maßgabe, dass jeweils maximal zwei Gruppen X, die direkt aneinander gebunden sind, für N stehen;

25

R, R¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, N(Ar)₂, N(R²)₂, C(=O)Ar, C(=O)R², P(=O)(Ar)₂, einer geradkettigen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 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 D, F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 80,

35

- 4 -

- 5 bevorzugt 5 bis 60, aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, einer Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, oder einer Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehr benachbarte Substituenten R miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können, das mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann; weiterhin können die beiden Substituenten R^1 miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches Ringsystem bilden;
- 10
- 15 Ar^1 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine bivalente Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 18 C-Atomen, welche durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann;
- 20 R^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO_2 , $N(Ar)_2$, $N(R^3)_2$, $C(=O)Ar$, $C(=O)R^3$, $P(=O)(Ar)_2$, einer geradkettigen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^3C=CR^3$, $C\equiv C$, $Si(R^3)_2$, $Ge(R^3)_2$, $Sn(R^3)_2$, $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR^3$, $P(=O)(R^3)$, SO , SO_2 , NR^3 , O, S oder $CONR^3$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können, einem
- 25
- 30 aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein kann, einer Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein kann, oder eine Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen,
- 35

- 5 -

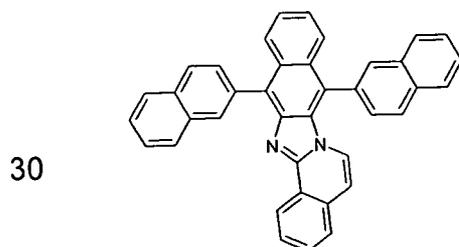
wobei optional zwei oder mehr benachbarte Substituenten R^2 ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können, das mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein kann;

5 Ar ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5-30 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren nicht-aromatischen Resten R^3 substituiert sein kann; dabei können zwei Reste Ar, welche an dasselbe N-Atom oder P-Atom binden, auch durch eine Einfachbindung oder eine Brücke, ausgewählt aus $N(R^3)$, $C(R^3)_2$, O oder S, miteinander verbrückt sein;

10 R^3 ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, einem aliphatischem Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, einem aromatischem oder heteroaromatischem Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, in dem ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I oder CN ersetzt sein können, wobei zwei oder mehr benachbarte Substituenten R^3 miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können;

20 q ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2 oder 3;

25 dabei ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung enthaltend die folgende Verbindung von der Erfindung ausgenommen:



35 Der Begriff „mit der Maßgabe, dass jeweils maximal zwei Gruppen X, die direkt aneinander gebunden sind, für N stehen“ in der Definition von X

- 6 -

bedeutet, dass nicht drei oder mehr N-Atome direkt in einem der Ringe der Verbindung gemäß Formel (1) aneinander gebunden sein können.

5 Die erfindungsgemäße organische Elektrolumineszenzvorrichtung enthält Anode, Kathode und mindestens eine emittierende Schicht, welche
zwischen der Anode und der Kathode angeordnet ist, und kann noch
weitere Schichten enthalten. Die organische Elektrolumineszenzvor-
richtung muss nicht notwendigerweise nur Schichten enthalten, welche
aus organischen oder metallorganischen Materialien aufgebaut sind. So ist
10 es auch möglich, dass Anode, Kathode und/oder eine oder mehrere
Schichten anorganische Materialien enthalten oder ganz aus anorga-
nischen Materialien aufgebaut sind.

15 Eine Arylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 60 C-Atome; eine Heteroarylgruppe im Sinne dieser 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 Aryl-
gruppe bzw. Heteroarylgruppe entweder ein einfacher aromatischer
20 Cyclus, also Benzol, bzw. ein einfacher heteroaromatischer Cyclus,
beispielsweise Pyridin, Pyrimidin, Thiophen, etc., oder eine kondensierte
(anellierte) Aryl- oder Heteroarylgruppe, beispielsweise Naphthalin,
Anthracen, Phenanthren, Chinolin, Isochinolin, etc., verstanden. Mitein-
ander durch Einfachbindung verknüpfte Aromaten, wie zum Beispiel
25 Biphenyl, werden dagegen nicht als Aryl- oder Heteroarylgruppe, sondern
als aromatisches Ringsystem bezeichnet.

30 Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 80 C-Atome im Ringsystem. Ein heteroaromatisches Ringsystem 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 N, O und/oder S. Unter einem aromatischen oder hetero-
aromatischen Ringsystem im Sinne dieser Erfindung soll ein System
35 verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur Aryl- oder Heteroaryl-
gruppen enthält, sondern in dem auch mehrere Aryl- oder Heteroaryl-

- 7 -

gruppen durch eine nicht-aromatische Einheit (bevorzugt weniger als 10 %
der von H verschiedenen Atome), wie z. B. ein C-, N- oder O-Atom, ver-
bunden sein können. So sollen beispielsweise auch Systeme wie Fluoren,
9,9'-Spirofluoren, 9,9-Diarylfluoren, Triarylamin, Diarylether, Stilben, etc.
als aromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden
5 werden, und ebenso Systeme, in denen zwei oder mehrere Arylgruppen
beispielsweise durch eine kurze Alkylgruppe verbunden sind. Weiterhin
werden miteinander durch Einfachbindung verknüpfte Aromaten, wie zum
Beispiel Biphenyl, als aromatisches Ringsystem im Sinne dieser
Anmeldung bezeichnet.

10

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einem aliphatischen
Kohlenwasserstoffrest bzw. einer Alkylgruppe bzw. einer Alkenyl- oder
Alkynylgruppe, die typischerweise 1 bis 40 oder auch 1 bis 20 C-Atome
enthalten kann, und in der auch einzelne H-Atome oder CH₂-Gruppen
15 durch die oben genannten Gruppen substituiert sein können, bevorzugt die
Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, 2-
Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, n-Heptyl,
Cycloheptyl, n-Octyl, Cyclooctyl, 2-Ethylhexyl, Trifluormethyl, Pentafluor-
ethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclo-
20 pentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclo-
octenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl, Heptinyl 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, n-Pentoxy, s-Pentoxy, 2-Methyl-
25 butoxy, n-Hexoxy, Cyclohexyloxy, n-Heptoxy, Cycloheptyloxy, n-Octyloxy,
Cyclooctyloxy, 2-Ethylhexyloxy, Pentafluorethoxy und 2,2,2-Trifluorethoxy
verstanden. Unter einer Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen werden
insbesondere Methylthio, Ethylthio, n-Propylthio, i-Propylthio, n-Butylthio,
i-Butylthio, s-Butylthio, t-Butylthio, n-Pentylthio, s-Pentylthio, n-Hexylthio,
30 Cyclohexylthio, n-Heptylthio, Cycloheptylthio, n-Octylthio, Cyclooctylthio,
2-Ethylhexylthio, Trifluormethylthio, Pentafluorethylthio, 2,2,2-Trifluorethyl-
thio, Ethenylthio, Propenylthio, Butenylthio, Pentenylthio, Cyclopentenyl-
thio, Hexenylthio, Cyclohexenylthio, Heptenylthio, Cycloheptenylthio,
Octenylthio, Cyclooctenylthio, Ethinylthio, Propinylthio, Butinylthio,
35 Pentinylthio, Hexinylthio, Heptinylthio oder Octinylthio verstanden. Allge-

- 8 -

mein können Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppen gemäß der vorliegenden Erfindung geradkettig, verzweigt oder cyclisch sein, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH₂-Gruppen durch die oben genannten Gruppen ersetzt sein können; weiterhin können auch ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO₂, bevorzugt F, Cl oder CN, weiter bevorzugt F oder CN, besonders bevorzugt CN ersetzt sein.

Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 - 80 aromatischen Ringatomen, welches noch jeweils mit den oben genannten Resten R² oder einem Kohlenwasserstoffrest 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, Benzanthracen, Phenanthren, Benzphenanthren, Pyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthren, Naphthacen, Pentacen, Benzpyren, Biphenyl, Biphenylen, Terphenyl, Triphenylen, Fluoren, Spirobifluoren, Dihydrophenanthren, Dihdropyren, Tetrahydropyren, cis- oder trans-Indenofluoren, cis- oder trans-Indenocarbazol, cis- oder trans-Indolocarbazol, 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, Hexaazatriphenylen, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin, 1,5-Diazaanthracen, 2,7-Diazapyren, 2,3-Diazapyren, 1,6-Diazapyren, 1,8-Diazapyren, 4,5-Diazapyren, 4,5,9,10-Tetraazaperylen, Pyrazin, Phenazin, Phenoxazin, Phenothiazin, Fluorubin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzocarbolin, Phenanthrolin, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Benzotriazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-Thiadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin, Tetrazol, 1,2,4,5-Tetrazin, 1,2,3,4-Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin, Purin, Pteridin, Indolizin

und Benzothiadiazol oder Gruppen, die abgeleitet sind von Kombination dieser Systeme.

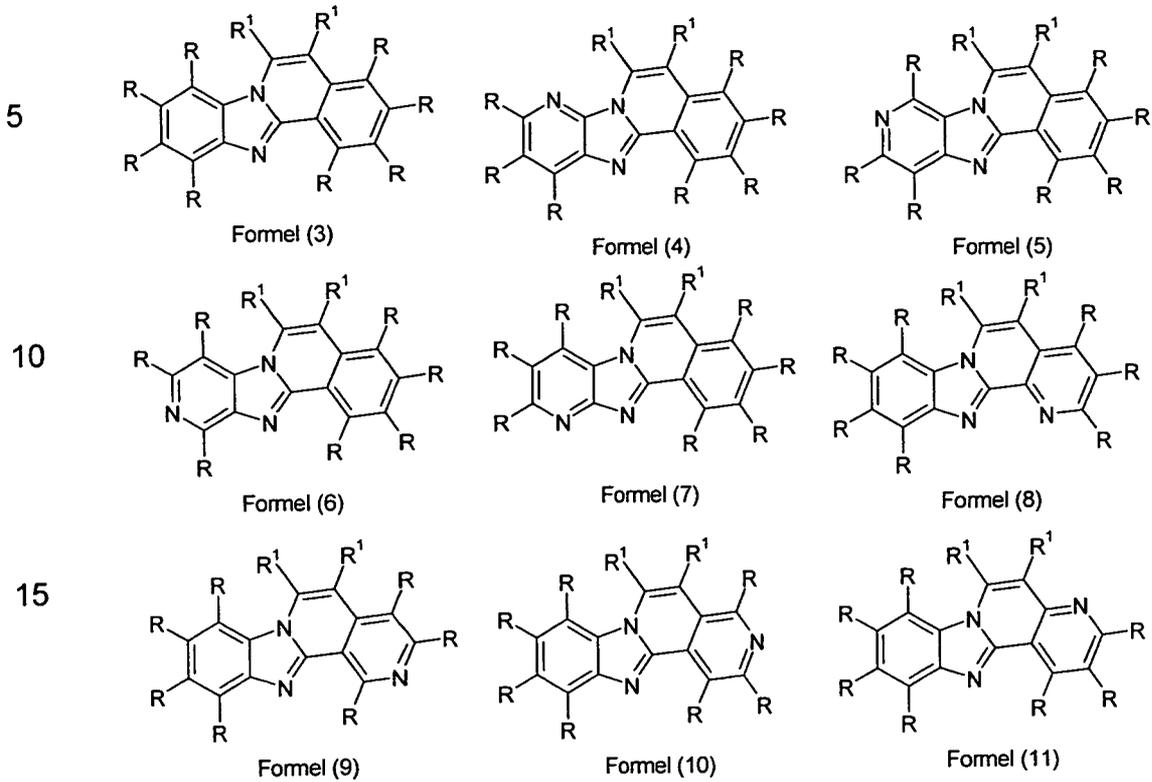
Wie oben aufgeführt, können auch benachbarte Reste R miteinander ein aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden. Weiterhin können die
5 Reste R^1 miteinander ein aliphatisches Ringsystem bilden. Unter benachbarten Resten im Sinne der vorliegenden Erfindung werden Reste verstanden, die an Atome gebunden sind, welche direkt aneinander gebunden sind. Dabei sind die Reste wie oben definiert, und zwei Reste binden jeweils unter formaler Abspaltung eines Wasserstoffatoms aneinander.
10 Wenn es sich bei den Resten R bzw. R^1 um Alkylgruppen handelt, ist so beispielsweise die Bildung einer ankondensierten Cycloalkylgruppe möglich. Wenn es sich bei den Resten R um Vinylgruppen bzw. um eine Vinylgruppe und ein Wasserstoffatom handelt, ist so beispielsweise die Bildung einer kondensierten Arylgruppe möglich. Wenn die Reste R bzw.
15 R^1 ein Ringsystem bilden, dann handelt es sich bevorzugt um einen Fünfring oder einen Sechsring.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung bilden benachbarte Reste R keinen Ring miteinander oder bilden einen aliphatischen Ring miteinander.
20 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung bilden benachbarte Reste R keinen Ring miteinander, und die Reste R^1 bilden keinen Ring miteinander.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Formel (1) bzw. Formel (2) steht in jedem Cyclus maximal eine Gruppe X für N, und die anderen Gruppen X stehen gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für CR. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Formel (1) bzw. Formel (2) steht in jeder Benzimidazoisochinolin-Einheit bzw. in jeder hiervon abgeleiteten Einheit insgesamt maximal eine Gruppe X für N, und die
30 anderen Gruppen X stehen gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für CR. In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der Formel (1) bzw. Formel (2) stehen alle Gruppen X gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für CR.

35

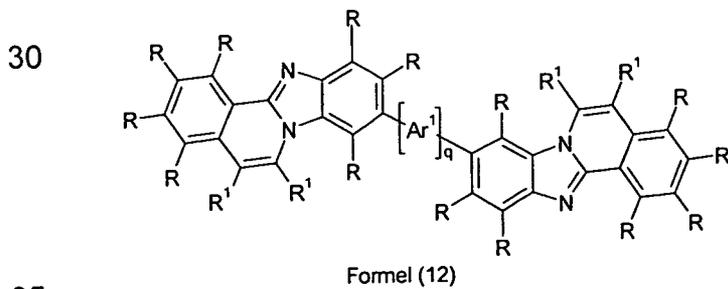
Besonders bevorzugte Ausführungsformen der Formel (1) sind daher die Strukturen der folgenden Formeln (3) bis (11),



20 wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

25 Besonders bevorzugt sind unter diesen Strukturen die Strukturen der Formeln (3), (4) und (7).

Bevorzugte Ausführungsformen der Formel (2) sind Strukturen gemäß der folgenden Formel (12),



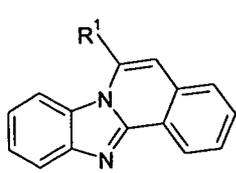
- 11 -

wobei die verwendeten Symbole und Indizes die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

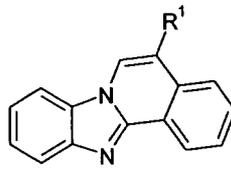
In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. Formel (2) ist mindestens eine Gruppe R und/oder R¹ ungleich H oder D. Besonders bevorzugt sind genau insgesamt eine oder zwei Gruppen R bzw. R¹ ungleich H oder D.

Dabei sind besonders bevorzugte Ausführungsformen der Verbindungen gemäß Formel (3) die Verbindungen der folgenden Formeln (3a) bis (3i),

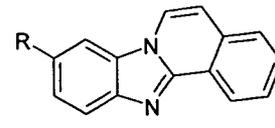
10



Formel (3a)

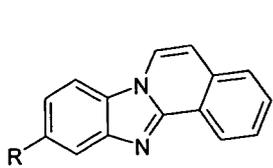


Formel (3b)

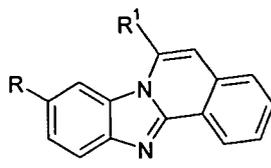


Formel (3c)

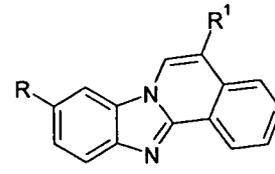
15



Formel (3d)

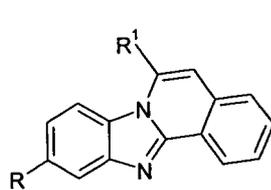


Formel (3e)

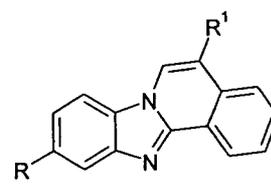


Formel (3f)

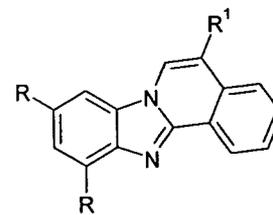
20



Formel (3g)



Formel (3h)



Formel (3i)

25

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen und R und R¹ ungleich H oder D sind. Dabei sind bevorzugte Strukturen die Verbindungen gemäß den Formeln (3c), (3f) und (3i).

30

Als Substituenten R bzw. R¹ sind verschiedene Gruppen möglich, je nach der Verwendung der Verbindungen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist R bzw. R¹ bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, N(Ar)₂, C(=O)Ar,

35

- 12 -

5 P(=O)(Ar)₂, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH₂-Gruppen durch O oder S ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann.

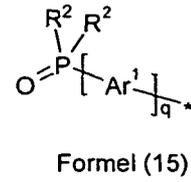
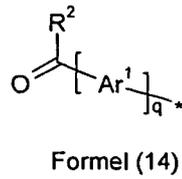
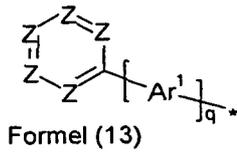
10 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist R bzw. R² bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, N(Ar)₂ oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann.

15 Dabei haben für Verbindungen, die durch Vakuumverdampfung verarbeitet werden, die Alkylgruppen in den Resten R bzw. R¹ bzw. R² bevorzugt nicht mehr als vier C-Atome, besonders bevorzugt nicht mehr als ein C-Atom. Für Verbindungen, die aus Lösung verarbeitet werden, eignen sich insbesondere auch Verbindungen, die mit Alkylgruppen mit bis zu 10 C-Atomen substituiert sind oder die mit Oligoarylgruppen, beispielsweise ortho-, meta-, para- oder verzweigten Terphenylgruppen bzw. Quaterphenylgruppen oder ortho-, meta- oder para-Biphenylgruppen, substituiert sind.

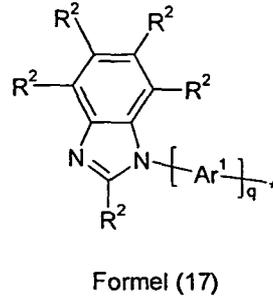
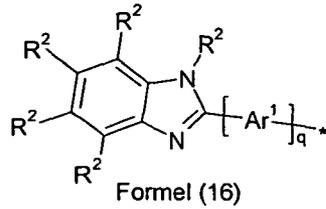
20
25 Je nach Schicht, in der die Verbindung gemäß Formel (1) bzw. Formel (2) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen eingesetzt werden, sind die Substituenten R bzw. R¹ unterschiedlich gewählt.

30 Wenn die erfindungsgemäße Verbindung als Matrixmaterial für einen phosphoreszierenden Emitter oder als Elektronentransportmaterial oder als Lochblockiermaterial eingesetzt wird, ist bevorzugt mindestens ein Substituent R und/oder R¹ eine elektronenarme Gruppe, insbesondere ausgewählt aus Strukturen gemäß den folgenden Formeln (13) bis (17),

35



5



10

wobei R^2 , Ar^1 und q die oben genannten Bedeutungen haben, * die Position der Bindung an den Grundkörper der Formel (1) bzw. Formel (2) andeutet und weiterhin gilt:

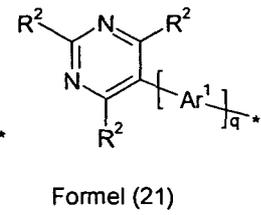
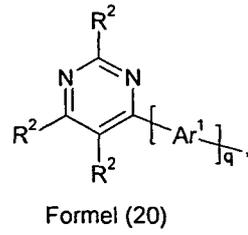
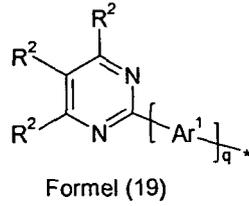
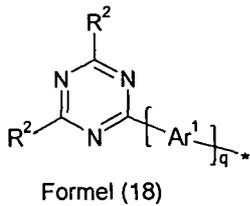
15

Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR^2 oder N , mit der Maßgabe, dass eine Gruppe Z , zwei Gruppen Z oder drei Gruppen Z für N stehen.

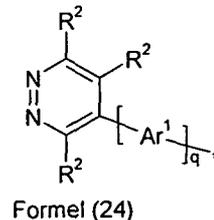
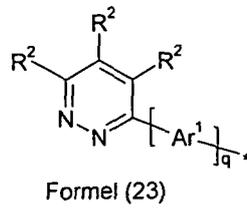
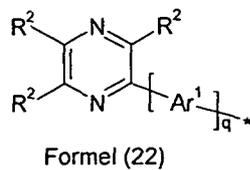
20

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht mindestens ein Substituent R oder R^1 für eine Gruppe der oben genannten Formel (13), wobei jeweils zwei oder drei Symbole Z für N stehen und die anderen Symbole Z für CR^2 stehen. Besonders bevorzugte Gruppen R bzw. R^1 sind daher die Gruppen der folgenden Formeln (18) bis (24),

25



30



35

wobei die verwendeten Symbole und Indizes die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

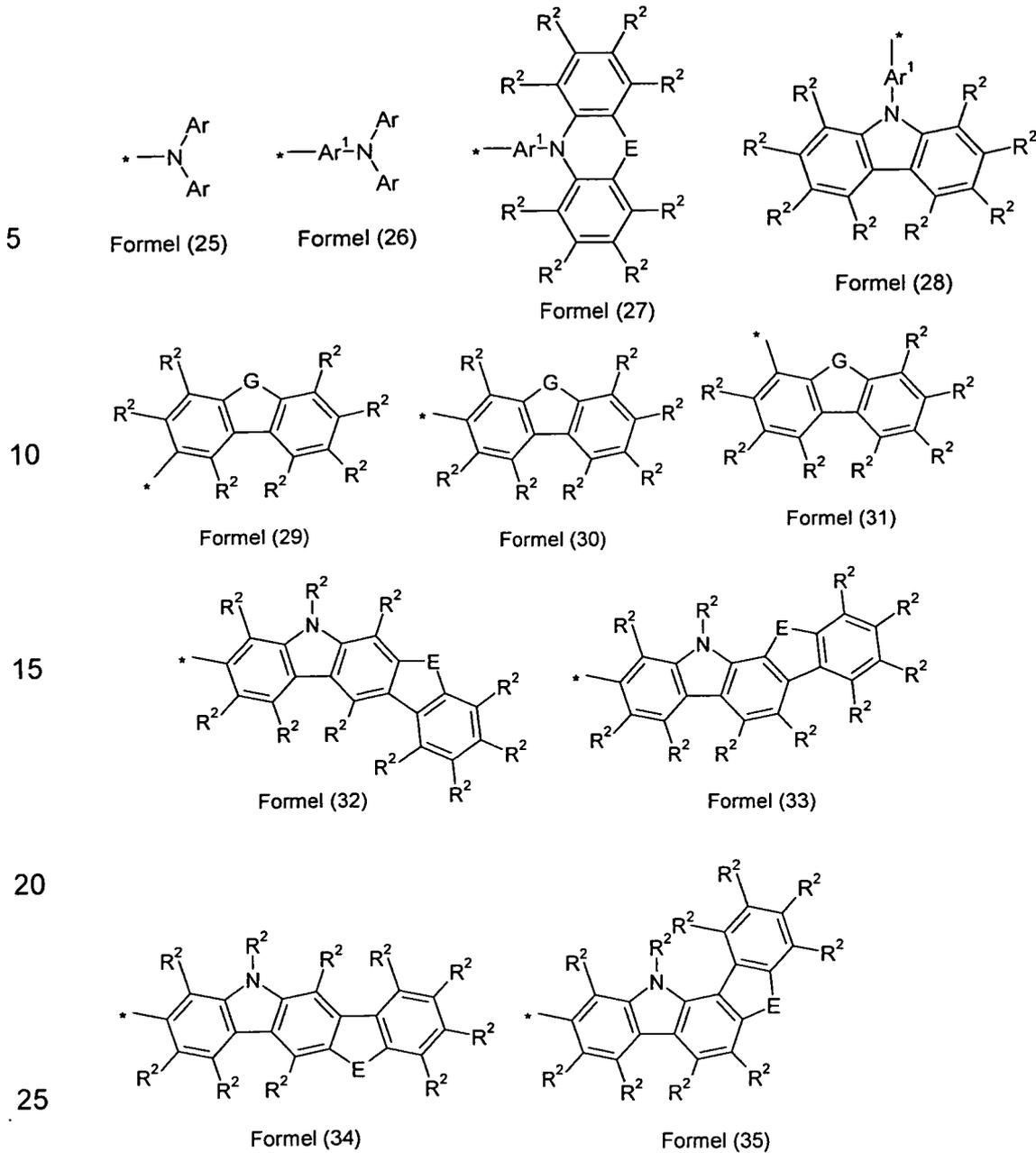
5 Wenn R bzw. R^1 für eine Gruppe der Formel (18) steht, dann steht R^2 in dieser Gruppe bevorzugt für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R^3 substituiert sein kann, insbesondere für Phenyl, ortho-, meta- oder para-Biphenyl, ortho-, meta-, para- oder verzweigtes Terphenyl oder ortho-, meta-, para- oder verzweigtes Quaterphenyl.

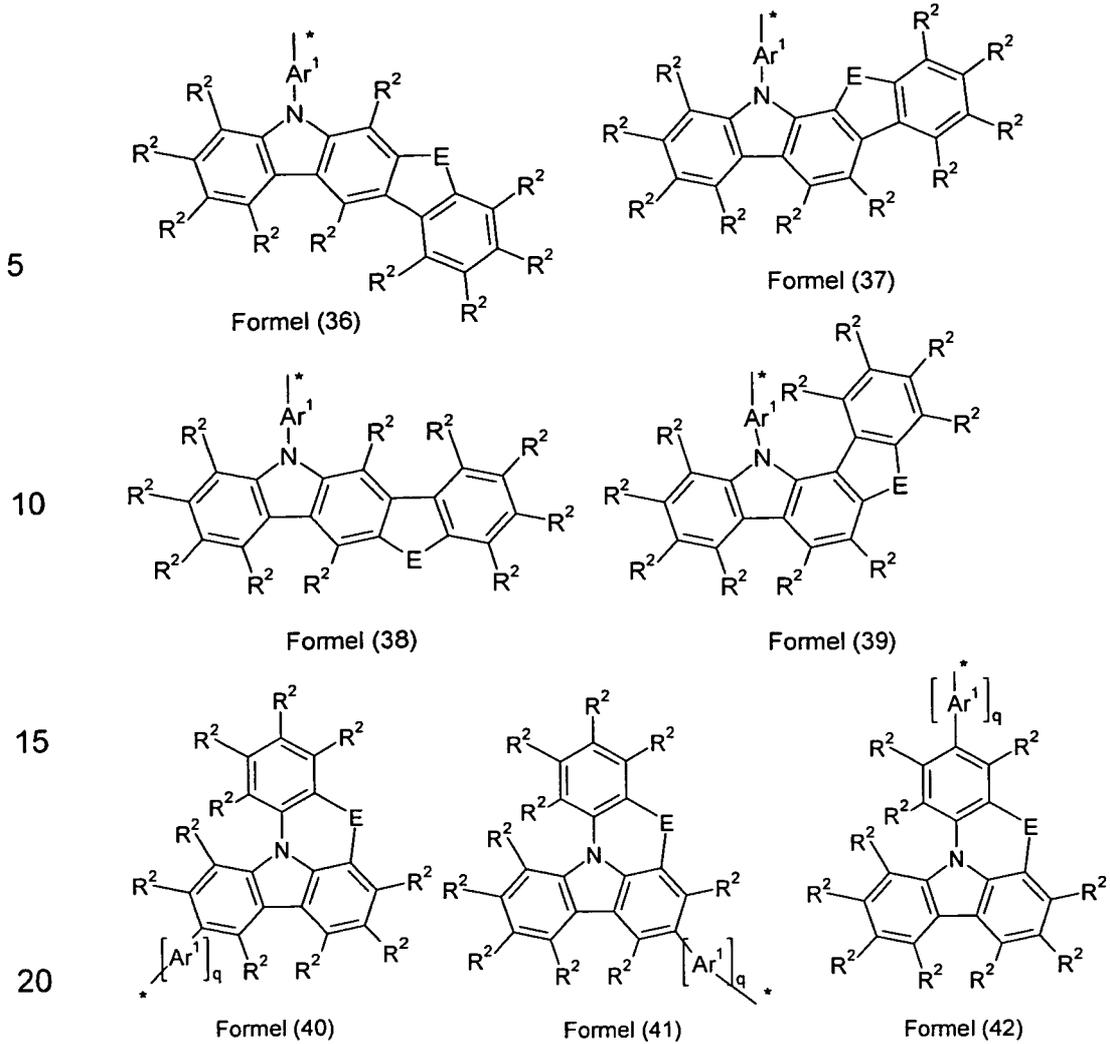
10 Wenn R für eine Gruppe der Formel (19) bis (24) steht, dann steht R^2 in diesen Gruppen bevorzugt gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für H, D oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R^3 substituiert sein kann, insbesondere für Phenyl, ortho-, meta- oder para-Biphenyl, ortho-, meta-, para- oder verzweigtes Terphenyl oder ortho-, meta-, para- oder verzweigtes Quaterphenyl.

20 Wenn die erfindungsgemäße Verbindung als Matrixmaterial für einen phosphoreszierenden Emitter oder als Lochtransportmaterial oder als Elektronenblockiermaterial eingesetzt wird, ist mindestens ein Substituent R oder R^1 bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $-NAr_2$, Triarylaminderivaten, Carbazolderivaten, Indenocarbazolderivaten, Indolocarbazolderivaten, Azacarbazolderivaten, Indolderivaten, Furanderivaten, Benzofuranderivaten, Dibenzofuranderivaten, Thiophenderivaten, Benzothiophenderivaten oder Dibenzothiophenderivaten, welche jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein können. Diese Gruppen sind bevorzugt ausgewählt aus den Gruppen der folgenden Formeln (25) bis (42),

30

35





wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen und weiterhin gilt:

25

E ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $C(R^2)_2$, NR^2 , O oder S;

G ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus NR^2 , O oder S.

30

Weitere bevorzugte Reste R bzw. R^1 sind ausgewählt aus der Gruppe der aromatischen Ringsysteme enthaltend Benzol, Naphthalin, Fluoren, Spiro-bifluoren, Anthracen, Benzanthracen, Phenanthren, Triphenylen oder eine Kombination aus zwei, drei oder vier dieser Gruppen, die gleich oder

35

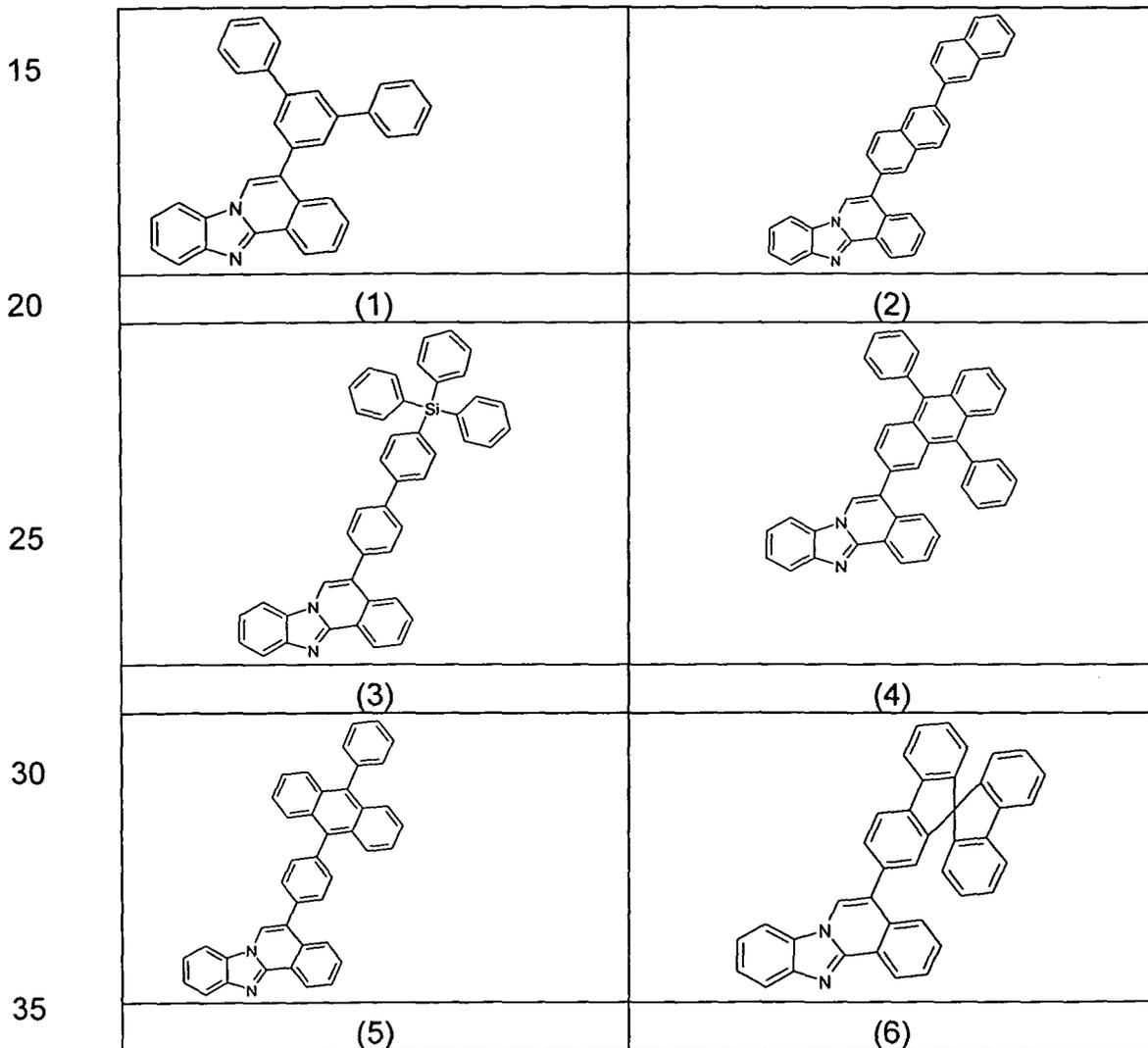
verschieden sein können; dabei können diese Gruppen auch durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein. Besonders bevorzugt sind ortho-,

- 17 -

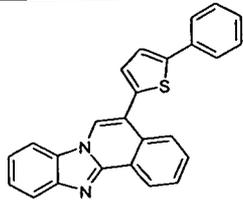
meta- oder para-Biphenyl, ortho-, meta-, para- oder verzweigtes Terphenyl oder verzweigte Quaterphenylstrukturen.

Die oben genannten Ausführungsformen der Erfindung sind beliebig miteinander kombinierbar. Insbesondere sind die oben aufgeführten allgemeinen Formeln (1) oder (2) bzw. (3) bis (12) bzw. (3a) bis (3i) beliebig mit den oben genannten bevorzugten Ausführungsformen für X, R und R¹ kombinierbar. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung treten die oben genannten Bevorzugungen gleichzeitig auf.

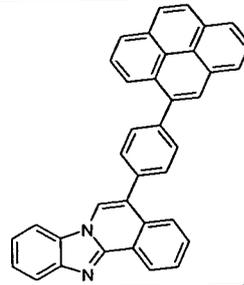
Beispiele für Verbindungen, wie sie bevorzugt in den erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen eingesetzt werden können, sind die folgenden Verbindungen.



5

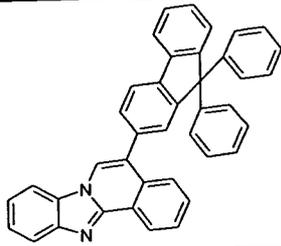


(7)

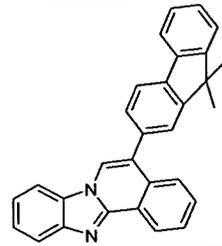


(8)

10

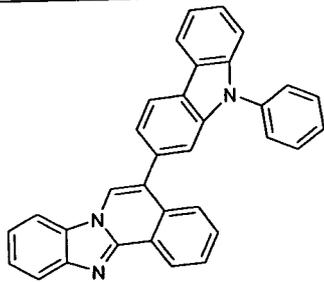


(9)

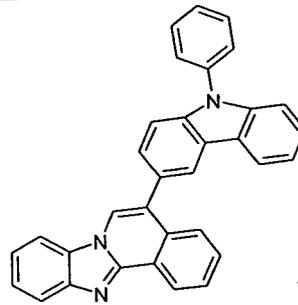


(10)

15

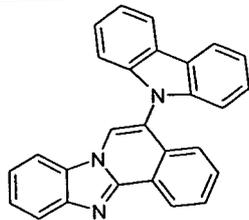


(11)

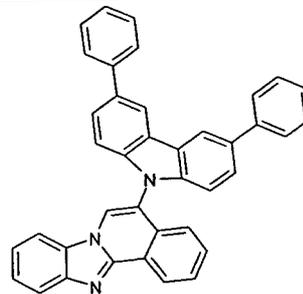


(12)

20

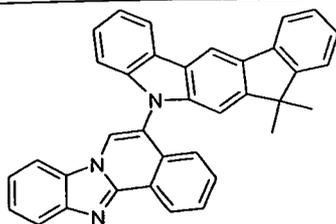


(13)

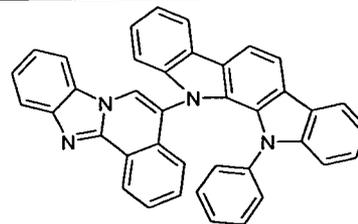


(14)

30

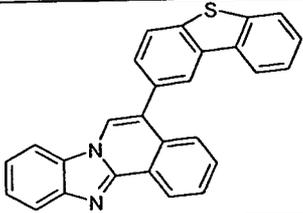
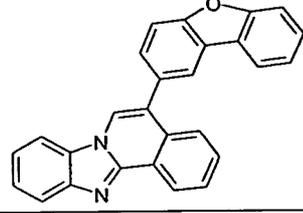
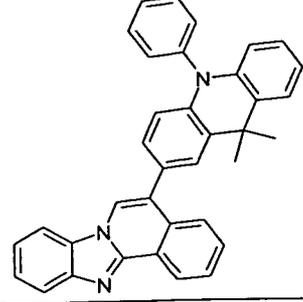
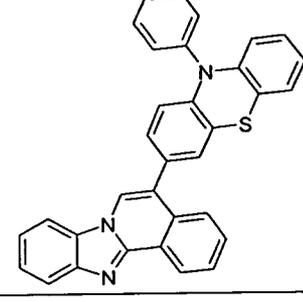
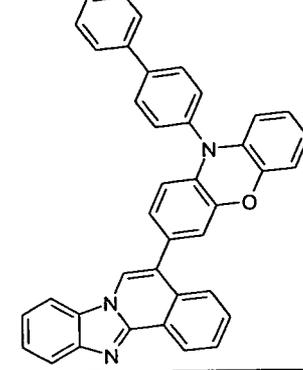
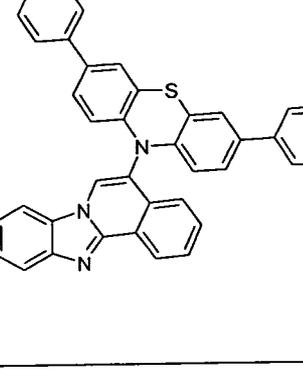
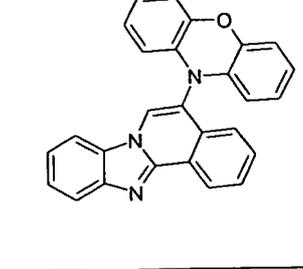
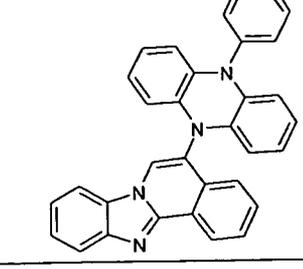
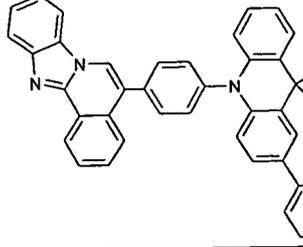
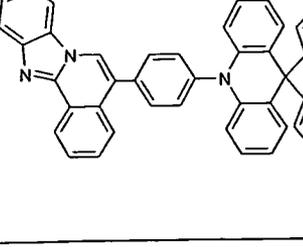


(15)

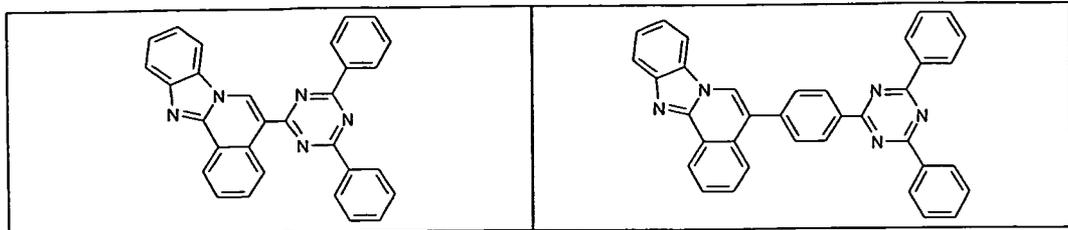


(16)

35

		
5	(17)	(18)
10		
	(19)	(20)
20		
	(21)	(22)
25		
	(23)	(24)
30		
35	(25)	(26)

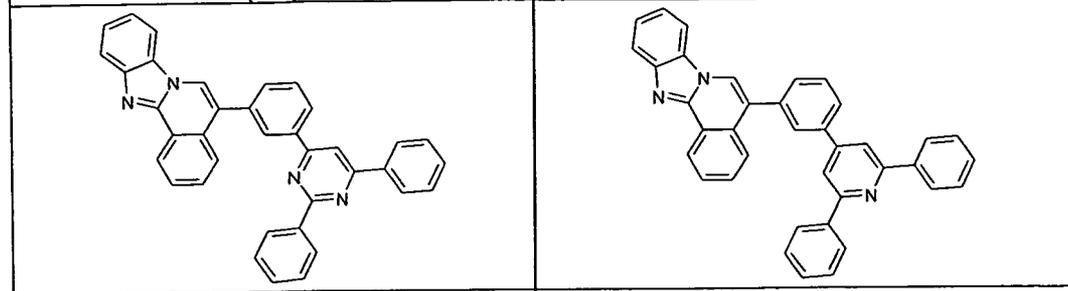
5



(27)

(28)

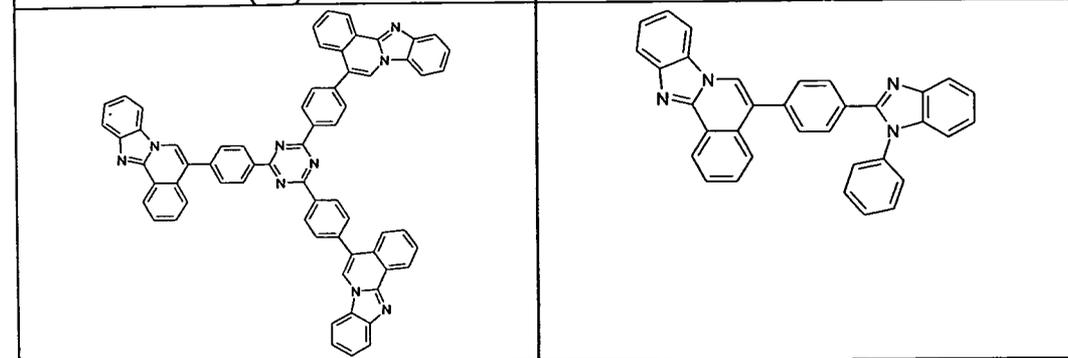
10



(29)

(30)

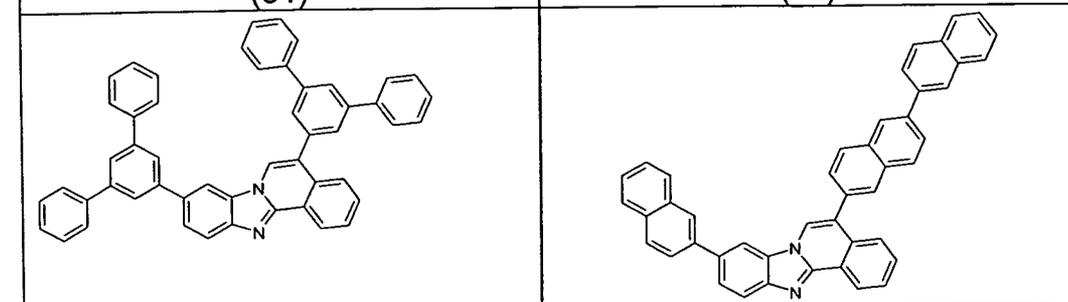
15



(31)

(32)

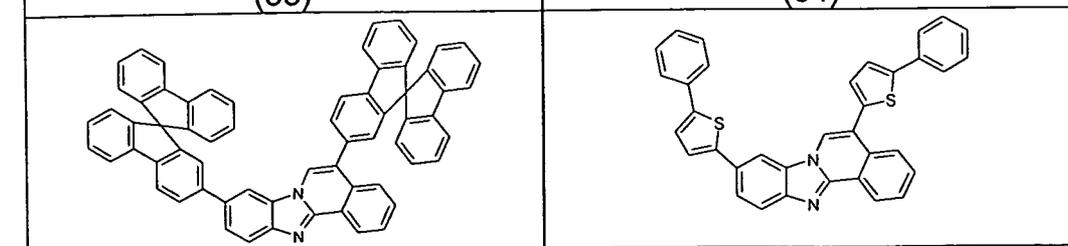
25



(33)

(34)

30

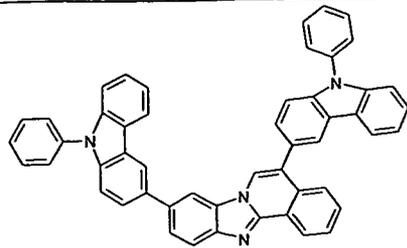


(35)

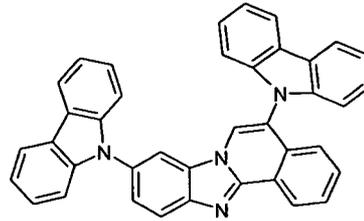
(36)

35

5

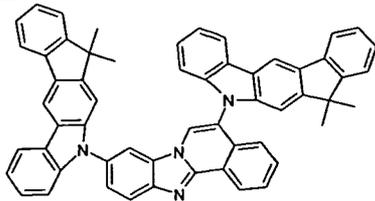


(37)

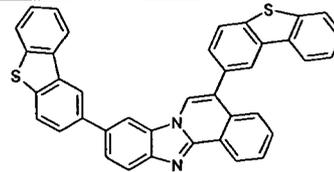


(38)

10

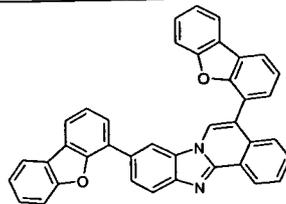


(39)

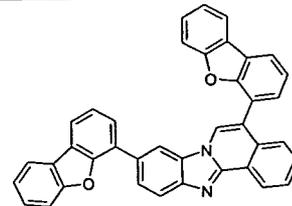


(40)

15

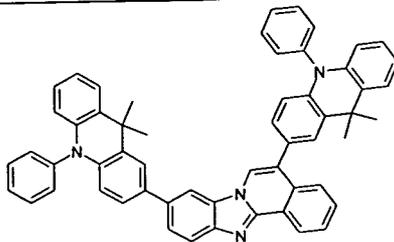


(41)

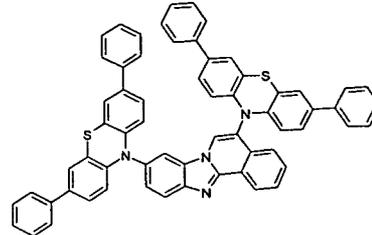


(42)

20

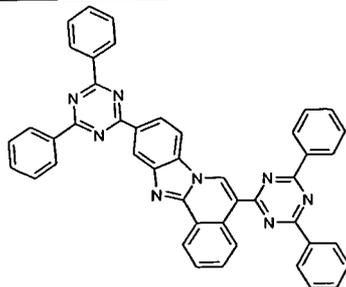


(43)

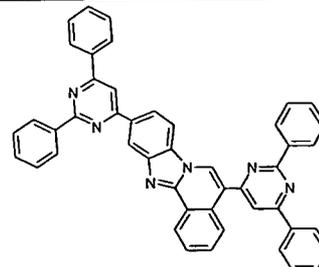


(44)

25

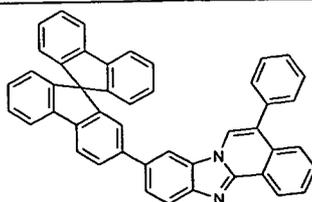


(45)

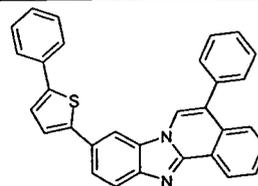


(46)

30

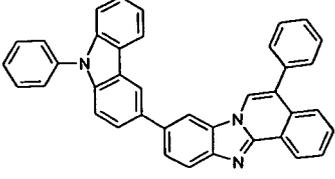
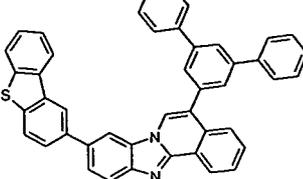
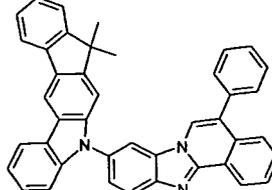
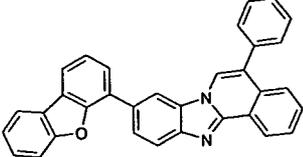
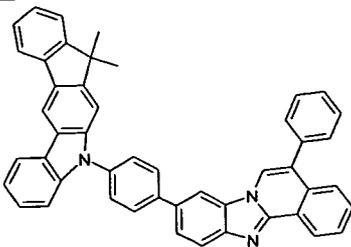
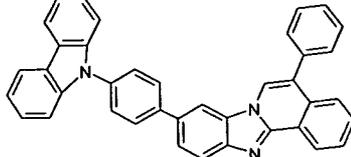
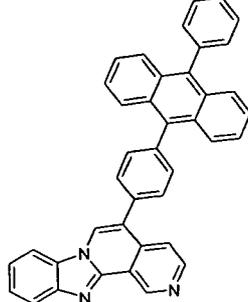
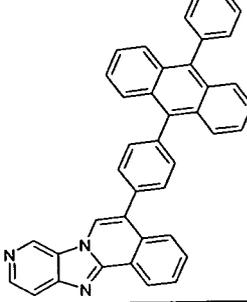
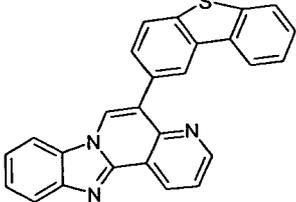
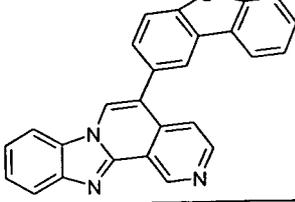
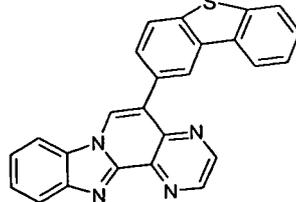
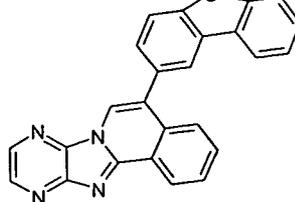


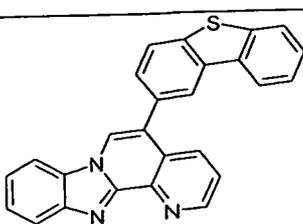
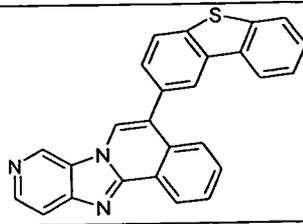
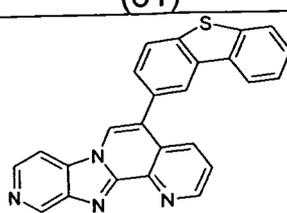
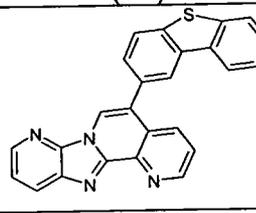
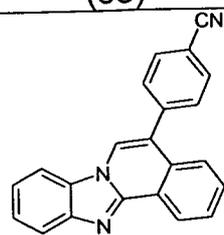
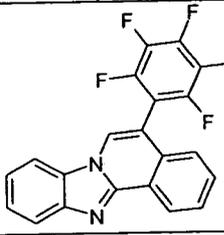
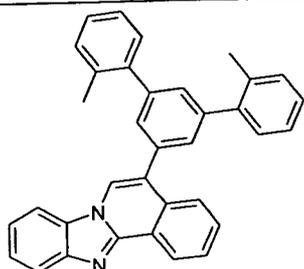
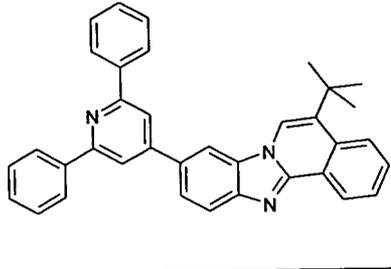
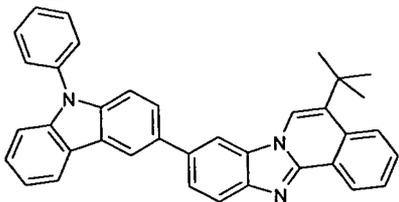
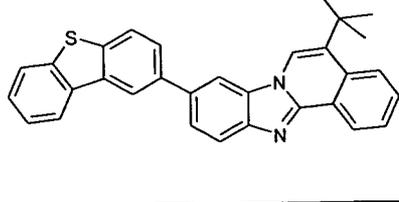
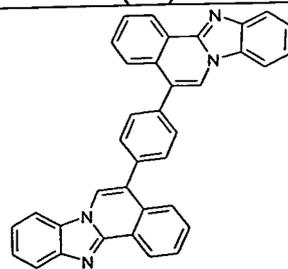
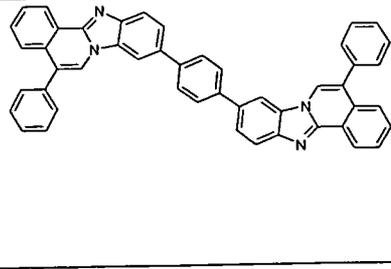
(47)

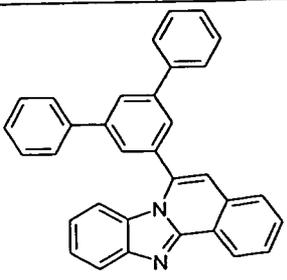
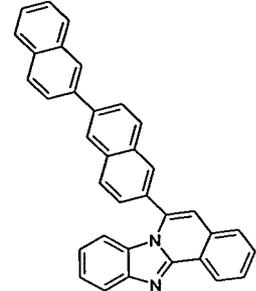
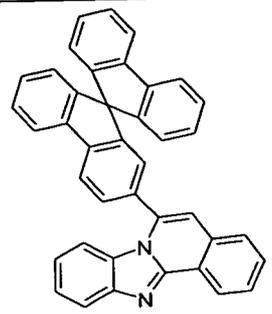
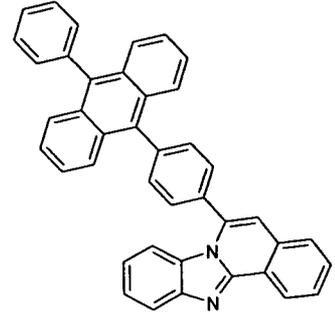
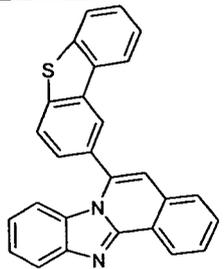
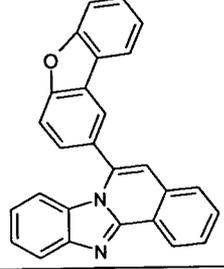
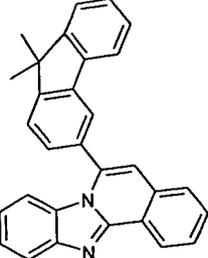
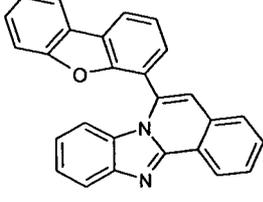
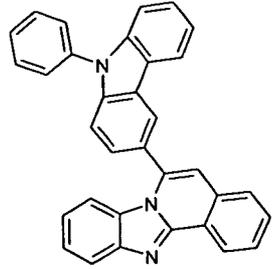
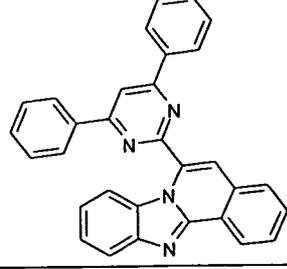


(48)

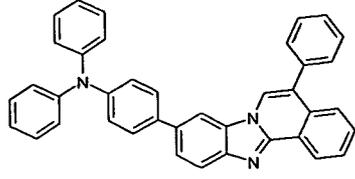
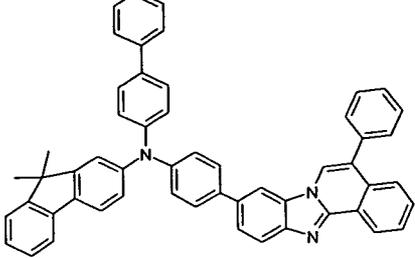
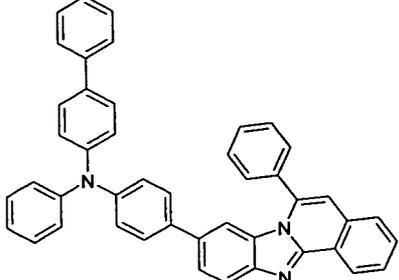
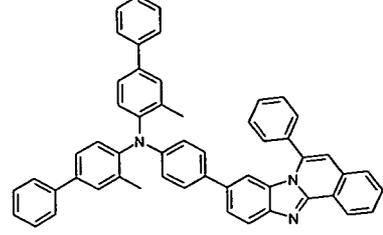
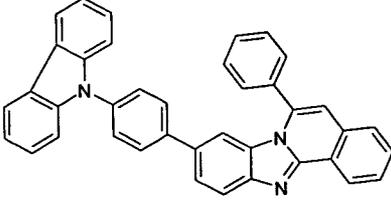
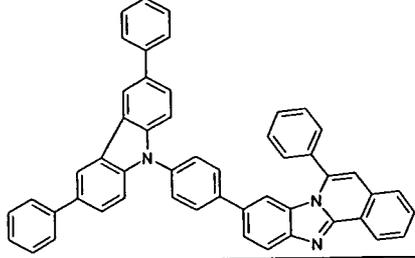
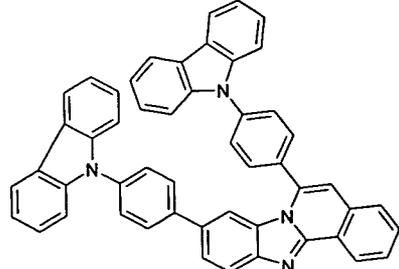
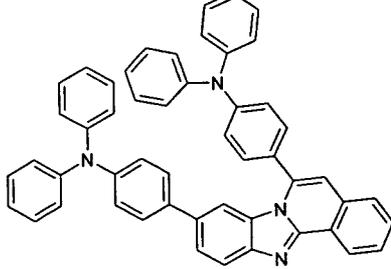
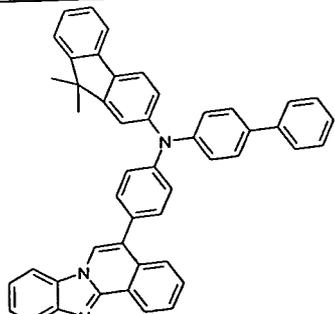
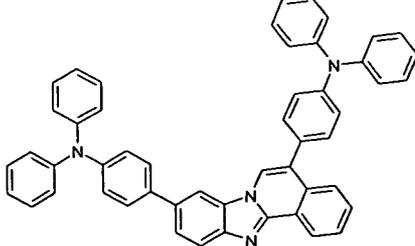
35

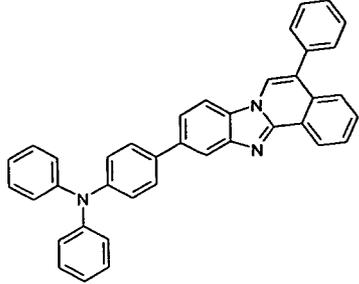
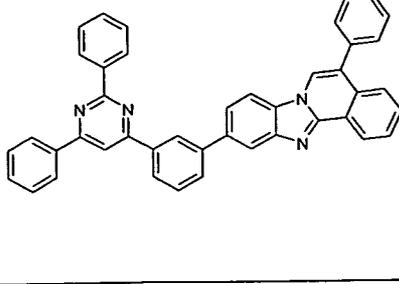
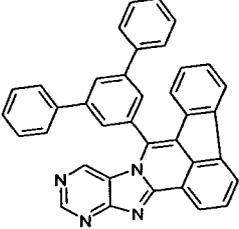
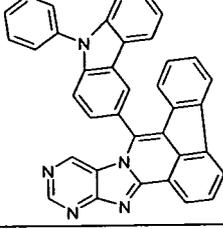
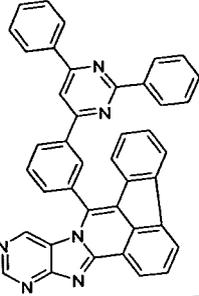
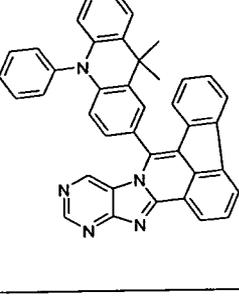
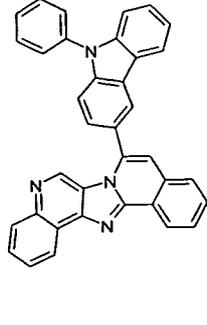
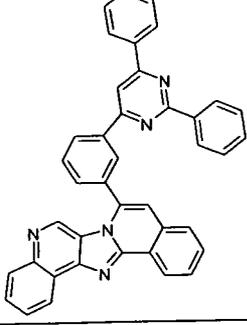
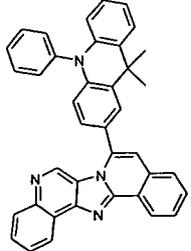
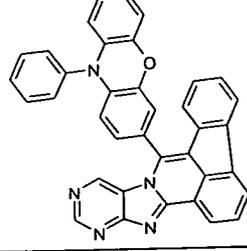
		
5	(49)	(50)
		
10	(51)	(52)
		
15	(53)	(54)
		
20	(55)	(56)
		
25	(57)	(58)
		
35	(59)	(60)

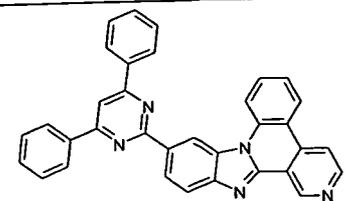
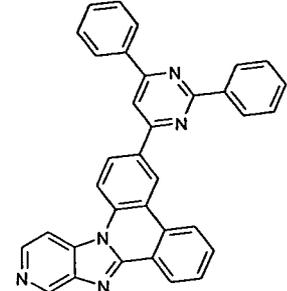
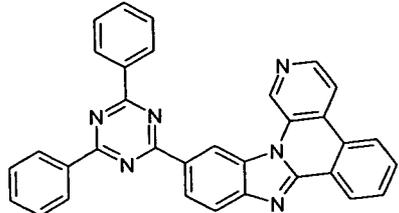
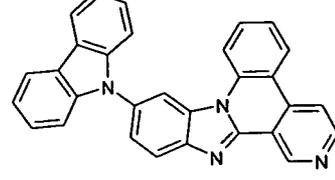
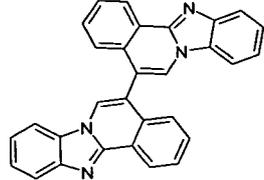
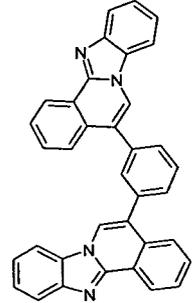
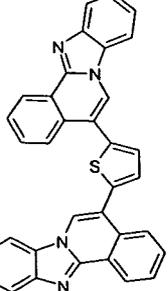
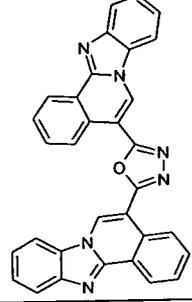
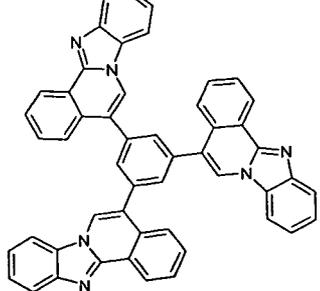
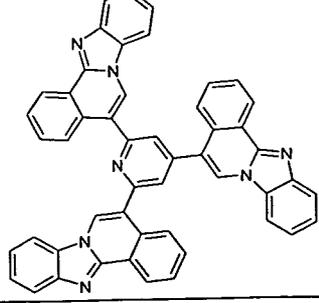
		
5	(61)	(62)
		
10	(63)	(64)
		
15	(65)	(66)
		
20	(67)	(68)
		
25	(69)	(70)
		
30	(71)	(72)
35		

5		
	(73)	(74)
10		
	(75)	(76)
20		
	(77)	(78)
25		
	(79)	(80)
30		
	(81)	(82)
35		

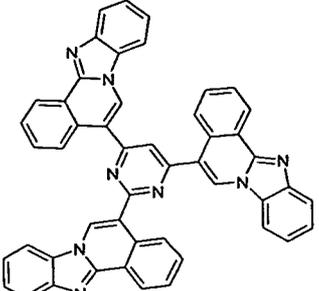
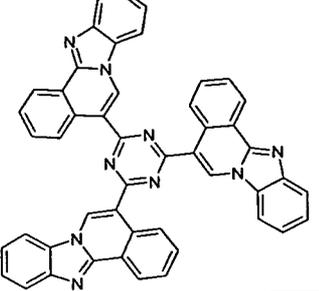
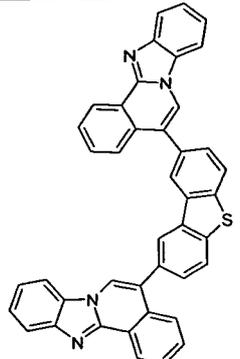
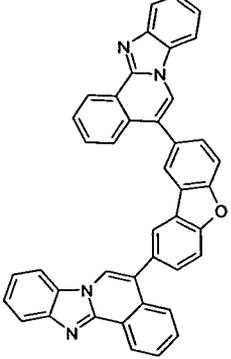
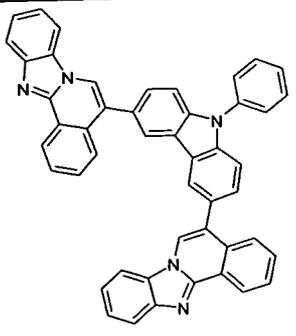
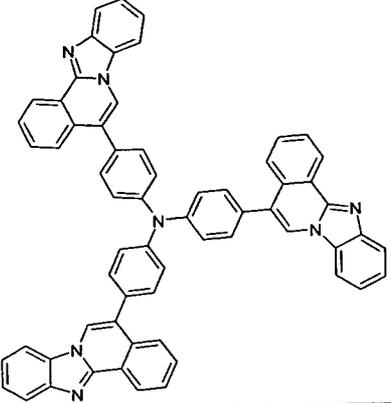
5		
	(83)	(84)
10		
	(85)	(86)
15		
20	(87)	(88)
25		
	(89)	(90)
30		
35	(91)	(92)

5		
	(93)	(94)
10		
	(95)	(96)
15		
20	(96)	(97)
25		
	(98)	(99)
30		
35	(100)	(101)

5		
	(101)	(102)
10		
	(103)	(104)
15		
	(105)	(106)
25		
	(107)	(108)
30		
	(109)	(110)
35		

5		
	(111)	(112)
10		
	(113)	(114)
15		
	(115)	(116)
20		
	(117)	(118)
30		
	(118)	(120)
35		

- 29 -

5		
	(121)	(122)
10		
15	(123)	(124)
20		
25	(125)	(126)

Die Synthese der Verbindungen gemäß Formel (1) erfolgt ausgehend von literaturbekannten Verbindungen wie im Folgenden dargestellt. Die Synthese der Grundbausteine der Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. Formel (2) ist aus der WO 2011/157339 bekannt. Dabei eignen sich vor allem die halogenierten, insbesondere die bromierten Grundbausteine als Ausgangsstufe zur Synthese der Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. Formel (2). Diese können durch Standardreaktionen der organischen Chemie, wie zum Beispiel Suzuki-Kupplung, Hartwig-Buchwald-Kupplung,

- 30 -

etc. zu den Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. Formel (2) umgesetzt werden.

Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung enthält Kathode, Anode und mindestens eine emittierende Schicht. Außer diesen Schichten kann sie noch weitere Schichten enthalten, beispielsweise jeweils eine oder mehrere Lochinjektionsschichten, Lochtransportschichten, Lochblockierschichten, Elektronentransportschichten, Elektroneninjectionsschichten, Exzitonenblockierschichten, Elektronenblockierschichten und/oder Ladungserzeugungsschichten (Charge-Generation Layers). Ebenso können zwischen zwei emittierende Schichten Zwischenschichten (Inter-layer) eingebracht sein, welche beispielsweise eine exzitonenblockierende Funktion aufweisen. Es sei aber darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss. Dabei kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung eine emittierende Schicht enthalten, oder sie kann mehrere emittierende Schichten enthalten. 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 Systeme mit drei emittierenden Schichten, wobei die drei Schichten blaue, grüne und orange oder rote Emission zeigen (für den prinzipiellen Aufbau siehe z. B. WO 2005/011013). Es kann sich dabei um fluoreszierende oder um phosphoreszierende Emissionsschichten handeln oder um Hybrid-Systeme, bei denen fluoreszierende und phosphoreszierende Emissionsschichten miteinander kombiniert werden.

Die Verbindung gemäß Formel (1) bzw. Formel (2) kann dabei in unterschiedlichen Schichten eingesetzt werden, je nach genauer Struktur.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Verbindung gemäß Formel (1) bzw. Formel (2) bzw. gemäß einer der bevorzugten Ausführungsformen als Matrixmaterial für eine fluoreszierende oder phosphoreszierende Verbindung, insbesondere für eine phosphoreszierende Verbindung, 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 eine Verbindung gemäß Formel (1) bzw. Formel (2) bzw. gemäß einer der bevorzugten Ausführungsformen als Matrixmaterial enthält.

5

Wenn die Verbindung gemäß Formel (1) bzw. Formel (2) bzw. gemäß einer der bevorzugten Ausführungsformen als Matrixmaterial für eine emittierende Verbindung in einer emittierenden Schicht eingesetzt wird, wird sie bevorzugt in Kombination mit einem oder mehreren phosphoreszierenden Materialien (Triplettemitter) eingesetzt. Unter Phosphoreszenz im Sinne dieser Erfindung wird die Lumineszenz aus einem angeregten Zustand mit höherer Spinmultiplizität verstanden, also einem Spinzustand > 1, insbesondere aus einem angeregten Triplettzustand. Im Sinne dieser Anmeldung sollen alle lumineszierenden Übergangsmetallkomplexe und lumineszierenden Lanthanidkomplexe, insbesondere alle Iridium-, Platin- und Kupferkomplexe als phosphoreszierende Verbindungen angesehen werden.

10

15

20

25

30

Die Mischung aus der Verbindung gemäß Formel (1) bzw. Formel (2) bzw. gemäß einer der bevorzugten Ausführungsformen und der emittierenden Verbindung enthält zwischen 99 und 1 Vol.-%, vorzugsweise zwischen 98 und 10 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 97 und 60 Vol.-%, insbesondere zwischen 95 und 80 Vol.-% der Verbindung gemäß Formel (1) bzw. Formel (2) bzw. gemäß einer der bevorzugten Ausführungsformen bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial. Entsprechend enthält die Mischung zwischen 1 und 99 Vol.-%, vorzugsweise zwischen 2 und 90 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 3 und 40 Vol.-%, insbesondere zwischen 5 und 20 Vol.-% des Emitters bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial.

35

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der Einsatz der Verbindung gemäß Formel (1) bzw. Formel (2) bzw. gemäß einer der bevorzugten Ausführungsformen als Matrixmaterial für einen phosphoreszierenden Emitter in Kombination mit einem weiteren Matrixmaterial. Besonders geeignete Matrixmaterialien, welche in Kombi-

- 32 -

nation mit den Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. Formel (2) bzw. gemäß einer der bevorzugten Ausführungsformen eingesetzt werden können, sind aromatische Ketone, aromatische Phosphinoxide oder aromatische Sulfoxide oder Sulfone, z. B. gemäß WO 2004/013080, WO 2004/093207, WO 2006/005627 oder WO 2010/006680, Triarylamine, Carbazolderivate, z. B. CBP (N,N-Biscarbazolylbiphenyl) oder die in WO 2005/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527 oder WO 2008/086851 offenbarten Carbazolderivate, Indolocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Indenocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2010/136109 und WO 2011/000455, Azacarbazolderivate, z. B. gemäß EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160, bipolare Matrixmaterialien, z. B. gemäß WO 2007/137725, Silane, z. B. gemäß WO 2005/111172, Azaborole oder Boronester, z. B. gemäß WO 2006/117052, Triazinderivate, z. B. gemäß WO 2010/015306, WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Zinkkomplexe, z. B. gemäß EP 652273 oder WO 2009/062578, Diazasilol- bzw. Tetraazasilol-Derivate, z. B. gemäß WO 2010/054729, Diazaphosphol-Derivate, z. B. gemäß WO 2010/054730, oder überbrückte Carbazol-Derivate, z. B. gemäß US 2009/0136779, WO 2010/050778, WO 2011/042107 oder WO 2011/088877. Ebenso kann ein weiterer phosphoreszierender Emitter, welcher kürzerwellig als der eigentliche Emitter emittiert, als Co-Host in der Mischung vorhanden sein.

Als phosphoreszierende Verbindungen (= Triplettmitter) eignen sich insbesondere Verbindungen, die bei geeigneter Anregung Licht, vorzugsweise im sichtbaren Bereich, emittieren und außerdem mindestens ein Atom der Ordnungszahl größer 20, bevorzugt größer 38 und kleiner 84, besonders bevorzugt größer 56 und kleiner 80 enthalten, insbesondere ein Metall mit dieser Ordnungszahl. Bevorzugt werden als Phosphoreszenzmitter Verbindungen, die Kupfer, Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Silber, Gold oder Europium enthalten, verwendet, insbesondere Verbindungen, die Iridium oder Platin enthalten. Im Sinne der vorliegenden Erfindung werden alle lumineszierenden Verbindungen, die die oben genannten Metalle enthalten, als phosphoreszierende Verbindungen angesehen.

35

Beispiele der oben beschriebenen Emitter können den Anmeldungen
WO 00/70655, WO 2001/41512, WO 2002/02714, WO 2002/15645, EP
1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 05/033244, WO 05/019373,
US 2005/0258742, WO 2009/146770, WO 2010/015307, WO
2010/031485, WO 2010/054731, WO 2010/054728, WO 2010/086089,
5 WO 2010/099852, WO 2010/102709, WO 2011/032626, WO
2011/066898, WO 2011/157339 und WO 2012/007086 entnommen
werden. Generell eignen sich alle phosphoreszierenden Komplexe, wie sie
gemäß dem Stand der Technik für phosphoreszierende OLEDs verwendet
werden und wie sie dem Fachmann auf dem Gebiet der organischen
10 Elektrolumineszenz bekannt sind, und der Fachmann kann ohne
erfinderisches Zutun weitere phosphoreszierende Komplexe verwenden.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung enthält die erfindungs-
gemäße organische Elektrolumineszenzvorrichtung keine separate Loch-
15 injektionsschicht und/oder Lochtransportschicht und/oder Lochblockier-
schicht und/oder Elektronentransportschicht, d. h. die emittierende Schicht
grenzt direkt an die Lochinjektionsschicht oder die Anode an, und/ oder die
emittierende Schicht grenzt direkt an die Elektronentransportschicht oder
die Elektroneninjectionsschicht oder die Kathode an, wie zum Beispiel in
20 WO 2005/053051 beschrieben. Weiterhin ist es möglich, einen Metall-
komplex, der gleich oder ähnlich dem Metallkomplex in der emittierenden
Schicht ist, direkt angrenzend an die emittierende Schicht als Lochtrans-
port- bzw. Lochinjektionsmaterial zu verwenden, wie z. B. in WO
25 2009/030981 beschrieben.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die
Verbindung gemäß Formel (1) bzw. Formel (2) bzw. gemäß den bevor-
zugten Ausführungsformen als Elektronentransportmaterial in einer
Elektronentransport- oder Elektroneninjectionsschicht eingesetzt. Dabei ist
30 bevorzugt mindestens ein Substituent R oder R¹ ausgewählt aus
Strukturen der oben genannten Formeln (13) bis (24). Dabei kann die
emittierende Schicht fluoreszierend oder phosphoreszierend sein. Wenn
die Verbindung als Elektronentransportmaterial eingesetzt wird, kann es
bevorzugt sein, wenn sie dotiert ist, beispielsweise mit Alkalimetall-
35 komplexen, wie z. B. Liq (Lithiumhydroxychinolinat).

In nochmals einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Verbindung gemäß Formel (1) bzw. Formel (2) bzw. gemäß den bevorzugten Ausführungsformen in einer Lochblockierschicht eingesetzt. Dabei ist bevorzugt mindestens ein Substituent R oder R¹ ausgewählt aus Strukturen der oben genannten Formeln (13) bis (24). Unter einer Lochblockierschicht wird eine Schicht verstanden, die auf Kathodenseite direkt an eine emittierende Schicht angrenzt, insbesondere in einer phosphoreszierenden Elektrolumineszenzvorrichtung.

Es ist weiterhin möglich, die Verbindung gemäß Formel (1) bzw. Formel (2) bzw. gemäß den bevorzugten Ausführungsformen sowohl in einer Lochblockierschicht bzw. Elektronentransportschicht als auch als Matrix in einer emittierenden Schicht zu verwenden. Dabei ist bevorzugt mindestens ein Substituent R oder R¹ ausgewählt aus Strukturen der oben genannten Formeln (13) bis (24).

In nochmals einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird die Verbindung gemäß Formel (1) bzw. Formel (2) bzw. gemäß den bevorzugten Ausführungsformen in einer Lochtransportschicht bzw. in einer Lochinjektionsschicht bzw. in einer Elektronenblockierschicht bzw. Exzitonenblockierschicht eingesetzt. Dabei ist bevorzugt mindestens ein Substituent R oder R¹ ausgewählt aus Strukturen der oben genannten Formeln (25) bis (42).

In den weiteren Schichten der erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtung können alle Materialien verwendet werden, wie sie üblicherweise gemäß dem Stand der Technik eingesetzt werden. Der Fachmann kann daher ohne erfinderisches Zutun alle für organische Elektrolumineszenzvorrichtungen bekannten Materialien in Kombination mit den erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. Formel (2) bzw. gemäß den bevorzugten Ausführungsformen einsetzen.

Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit einem Sublimationsverfahren beschichtet werden. Dabei werden die Materialien

- 35 -

in Vakuum-Sublimationsanlagen bei einem Anfangsdruck kleiner 10^{-5} mbar, bevorzugt kleiner 10^{-6} mbar aufgedampft. Es ist aber auch möglich, dass der Anfangsdruck noch geringer oder höher ist, beispielsweise kleiner 10^{-7} mbar.

5 Bevorzugt ist ebenfalls eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, 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. Ein Spezialfall
10 dieses Verfahrens ist das OVJP (Organic Vapour Jet Printing) Verfahren, bei dem die Materialien direkt durch eine Düse aufgebracht und so strukturiert werden (z. B. M. S. Arnold *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 053301).

15 Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten aus Lösung, wie z. B. durch Spincoating, oder mit einem beliebigen Druckverfahren, wie z. B. Ink-Jet Druck (Tintenstrahldruck), LITI (Light Induced Thermal Imaging, Thermotransferdruck), Siebdruck, Flexodruck, Offsetdruck oder
20 Nozzle-Printing hergestellt werden. Hierfür sind lösliche Verbindungen nötig, welche beispielsweise durch geeignete Substitution erhalten werden. Diese Verfahren eignen sich insbesondere auch für Oligomere, Dendrimere und Polymere.

25 Weiterhin sind Hybridverfahren möglich, bei denen beispielsweise eine oder mehrere Schichten aus Lösung aufgebracht werden und eine oder mehrere weitere Schichten aufgedampft werden. So ist es beispielsweise möglich, die emittierende Schicht aus Lösung aufzubringen und die Elektronentransportschicht aufzudampfen.

30

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher ein Verfahren zur Herstellung einer erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Schicht durch ein Sublimationsverfahren aufgebracht wird oder dass
35 mindestens eine Schicht durch das OVPD-Verfahren aufgebracht wird

- 36 -

oder dass mindestens eine Schicht aus Lösung oder durch ein beliebiges Druckverfahren aufgebracht wird.

5 Die erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen zeichnen sich durch folgende überraschende Vorteile gegenüber dem Stand der Technik aus:

- 10 1. Die erfindungsgemäße organische Elektrolumineszenzvorrichtung enthaltend Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. Formel (2) als Matrixmaterial für fluoreszierende oder phosphoreszierende Emitter führen zu hohen Effizienzen sowie zu langen Lebensdauern. Dies gilt insbesondere, wenn die Verbindungen als Matrixmaterial für einen phosphoreszierenden Emitter eingesetzt werden.
- 15 2. Die Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. Formel (2) weisen eine hohe thermische Stabilität auf, was für die Herstellung der erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtung von Vorteil ist.
- 20 3. Organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. Formel (2) führen zu hohen Effizienzen und zu steilen Strom-Spannungs-Kurven mit niedrigen Einsatzspannungen.
- 25 4. Auch bei Verwendung als Elektronentransportmaterial bzw. als Lochtransportmaterial führen die Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. Formel (2) zu guten Eigenschaften in Bezug auf die Effizienz, die Lebensdauer und die Betriebsspannung von organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen.

30 Diese oben genannten Vorteile gehen nicht mit einer Verschlechterung der weiteren elektronischen Eigenschaften einher.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie dadurch einschränken zu wollen. Der Fachmann kann aus den Schilderungen die Erfindung im gesamten offenbarten Bereich ausführen

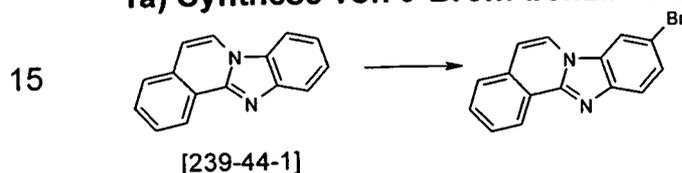
35

- 37 -

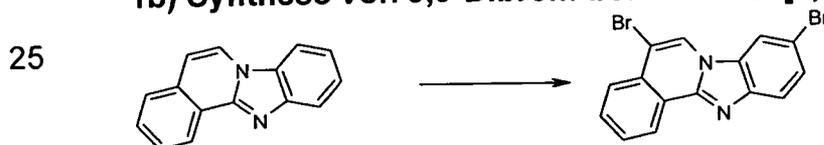
und ohne erfinderisches Zutun weitere erfindungsgemäße organische Elektrolumineszenzvorrichtungen herstellen.

Beispiele:

5 Die nachfolgenden Synthesen werden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Schutzgasatmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Lösungsmittel und Reagenzien können z. B. von Sigma-ALDRICH bzw. ABCR bezogen werden. Die Angaben in eckigen Klammern zu literaturbekannten chemischen Verbindungen beziehen sich auf die CAS-Nummer.

Beispiel 1: Synthese der Bromide**1a) Synthese von 9-Brom-benzimidazo[2,1-a]isochinolin**

Eine Lösung von 40 g (183 mmol) Benzimidazo[2,1-a]isochinolin in 500 ml THF wird mit 32.6 g (183 mmol) NBS versetzt und 4 h bei 60 °C gerührt. Anschließend wird die Lösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, der Feststoff wird abgesaugt, mit Ethanol gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 51.3 g (181 mmol), 98 %.

1b) Synthese von 5,9-Dibrom-benzimidazo[2,1-a]isoquinolin

Eine Lösung von 38 g (174 mmol) Benzimidazo[2,1-a]isochinolin in 500 ml DMF wird mit 62 g (183 mmol) NBS versetzt und 4h bei 80 °C gerührt. Anschließend wird die Lösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, der Feststoff wird abgesaugt, mit Ethanol gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 52.4 g (139 mmol), 80 %.

1c) 5,9,11-Tribrom-benzimidazo[2,1-a]isochinoline

35

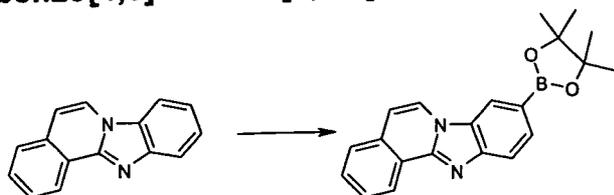
- 38 -



5 Eine Lösung von 40 g (183 mmol) Benzimidazo[2,1-a]isochinolin in 400 ml DMF wird mit 146.7 g (824 mmol) NBS versetzt und 4 h bei 120 °C gerührt. Anschließend wird die Lösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, der Feststoff wird abgesaugt, mit Ethanol gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 54 g (118 mmol), 65 %.

10 Beispiel 2: Synthese der Boronsäurederivate

2a) Synthese von 9-(4,4,5,5-Tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-benzo[4,5]imidazo[2,1-a]isochinolin



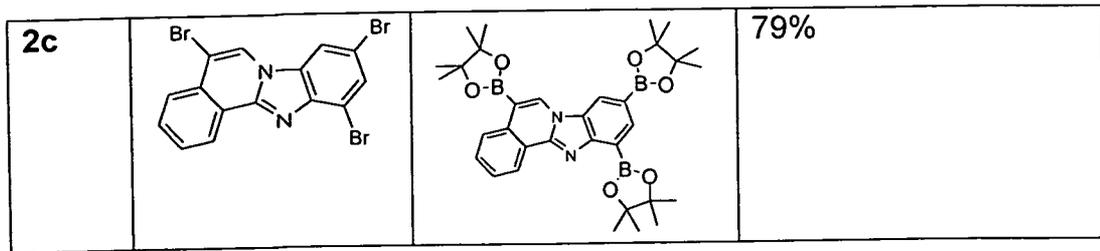
15 35 g (161 mmol) 9-Brom-benzimidazo[2,1-a]isochinolin, 53.3 g (210 mmol) Bis(pinacolato)diboran und 26 g (274 mmol) Kaliumacetat werden in 800 ml Dioxan suspendiert. Zu dieser Suspension werden 11.9 g (16.1 mmol) 20 1,1-Bis(diphenylphosphino)ferrocen-dichloropalladium(II) in Dichlormethan gegeben. Die Reaktionsmischung wird 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, dreimal mit 150 mL Wasser gewaschen und anschließend zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird aus Toluol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 50.2 g 25 (146 mmol, 91 %).

Analog werden die Verbindungen **2b** und **2c** erhalten:

Bsp.	Edukt 1	Produkt	Ausbeute
30 2b			84 %

35

- 39 -

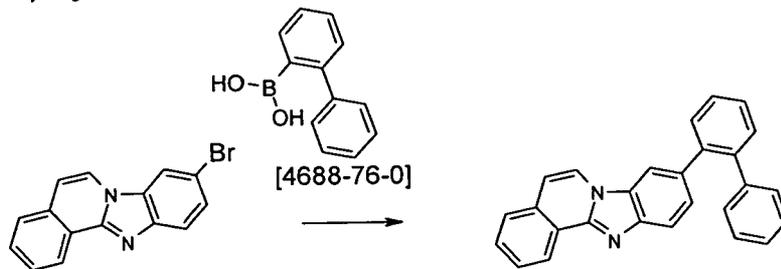


5

Beispiel 3: Suzuki-Kupplung**3a) Synthese von 9-Biphenyl-2-yl-benzo[4,5]imidazo[2,1-a]isochinolin**

10

15



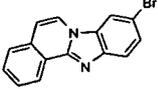
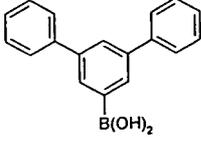
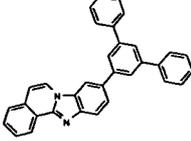
Eine gut gerührte Suspension von 14.8 g (50 mmol) 9-Brom-benzimidazo[2,1-a]isochinolin, 9.9 g (55 mmol) 1,1'-Biphenyl-2-boronsäure und 25.5 g (120 mmol) Trikaliumphosphat in einem Gemisch aus 300 ml Toluol, 100 ml Dioxan und 400 ml Wasser wird mit 913 mg (3 mmol) Tri-*o*-tolylphosphin und dann mit 112 mg (0.5 mmol) Palladium(II)acetat versetzt und anschließend 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird der ausgefallene Feststoff abgesaugt, dreimal mit 50 ml Toluol, dreimal mit 50 ml Ethanol : Wasser (1:1, v:v), dreimal mit 100 ml Ethanol gewaschen und abschließend getrocknet. Der Rückstand wird aus Toluol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 17 g (45 mmol, 92 %).

20

25

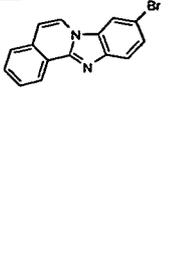
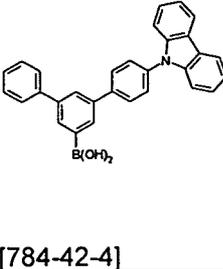
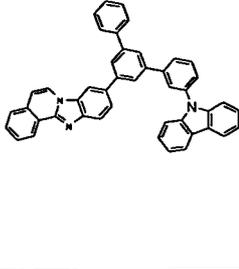
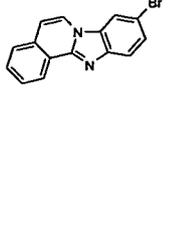
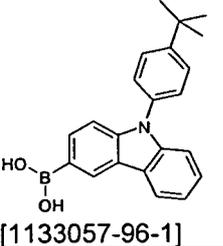
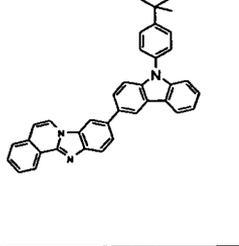
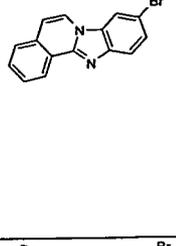
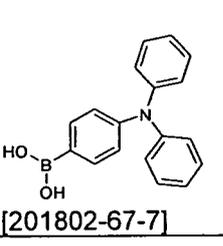
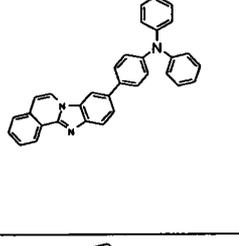
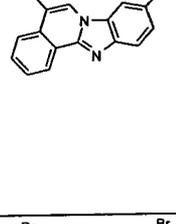
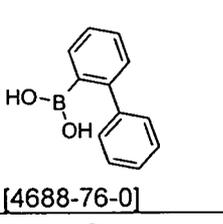
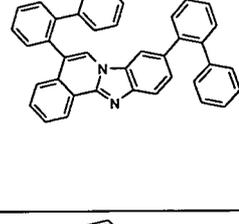
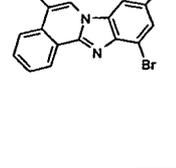
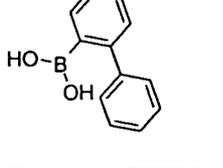
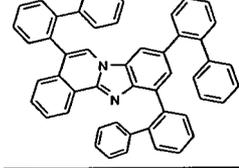
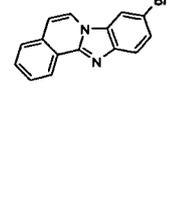
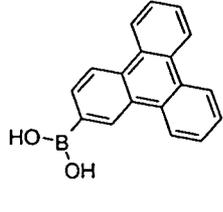
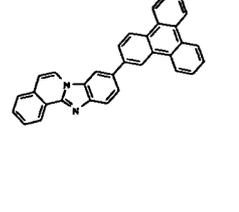
Analog werden die Verbindungen **3b – 3j** erhalten:

30

Bsp.	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
3b		 [128388-54-5]		89 %

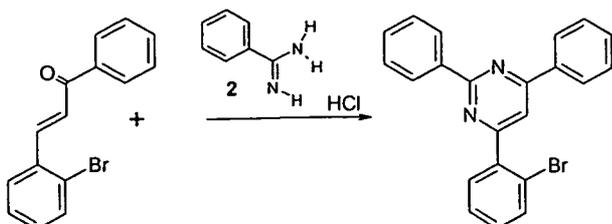
35

- 40 -

5	3c		 [784-42-4]		82 %
10	3e		 [1133057-96-1]		77%
15	3f		 [201802-67-7]		76%
20	3h		 [4688-76-0]		75%
25	3i		 [654664-63-8]		68%
30	3j		 [654664-63-8]		66%

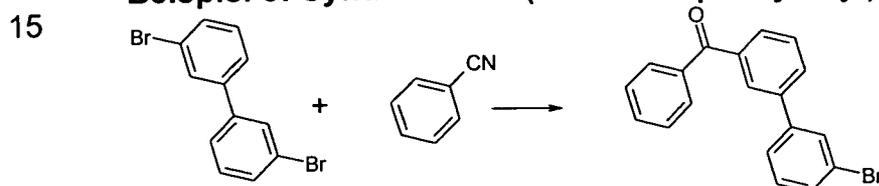
Beispiel 4: Synthese von 4-(2-Brom-phenyl)-2,6-diphenyl-pyrimidin

- 41 -



5 23 g (409 mmol) Kaliumhydroxid werden in 500 mL Ethanol gelöst, bei
 Raumtemperatur mit 40 g (255 mmol) Benzamidin-hydrochlorid **2** und 129
 g (452 mmol) (3-(Bromphenyl)-1-phenyl-2-propen-1-on **1**, gelöst in 500 ml
 Ethanol, versetzt und 3 h unter Rückfluss gerührt. Nach Kühlung auf
 10 Raumtemperatur wird der ausgefallene Feststoff abgesaugt, mit etwas
 Ethanol gewaschen und getrocknet. Es verbleiben 55 g (129 mmol), 50 %
 des Produktes in Form farbloser Kristalle.

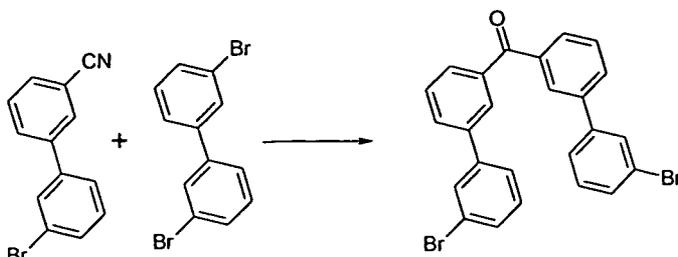
Beispiel 5: Synthese von (3'-Brom-biphenyl-3-yl)-phenyl-methanon



15
 20 Aus einer Lösung von 31.5 g (101 mmol) 3,3'-Dibrom-biphenyl und 1 ml
 1,2-Dichlorethan in 30 ml 1,2-Dimethoxyethan und 300 ml THF und 2.8 g
 (115 mmol) Magnesium wird in der Siedehitze das entsprechende
 Grignard-Reagenz hergestellt. Zu dieser Grignard-Lösung wird bei 0-5 °C
 eine Lösung von 10.4 g (101 mmol) Benzonitril in einer Mischung aus 130
 25 ml THF und 130 ml Toluol während 20 min zugetropft. Anschließend wird
 die Mischung 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wird die
 Reaktionsmischung bis zur Trockne eingeeengt. Der Feststoff wird in 1000
 ml NMP aufgenommen und mit 40 ml Wasser und 2 ml Eisessig 12 h auf
 Rückfluss erhitzt. Es wird eine Mischung aus 600 ml Methanol und 600 ml
 30 1N Salzsäure zugesetzt und der ausfallende Feststoff über Filtration
 abgetrennt und getrocknet. Das Rohprodukt wird aus Toluol/Heptan
 umkristallisiert. Die Ausbeute bei einer Reinheit > 98 % nach HPLC
 beträgt 27.1 g (80.5 mmol) entsprechend 80 % der Theorie.

35 Beispiel 6: Synthese von Bis-(3'-brom-biphenyl-3-yl)-methanon

- 42 -



5

10

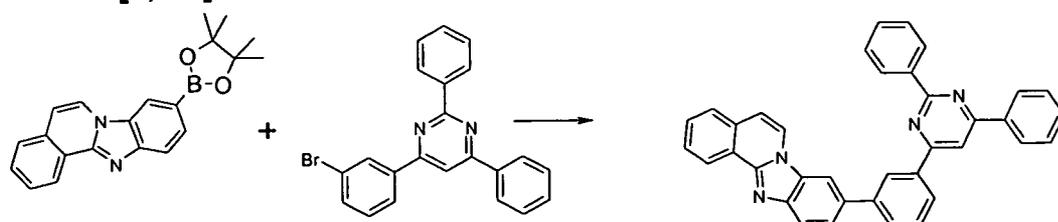
15

20

Aus einer Lösung von 31.5 g (101 mmol) 3,3'-Dibrom-biphenyl, 1 ml 1,2-Dichlorethan und 30 ml 1,2-Dimethoxyethan in 300 ml THF und 2.8 g (115 mmol) Magnesium wird in der Siedehitze das entsprechende Grignard-Reagenz hergestellt. Zu dieser Grignard-Lösung wird bei 0-5 °C eine Lösung von 26.06 g (101 mmol) 3-Brom-3'-cyano-biphenyl in einer Mischung aus 130 ml THF und 130 ml Toluol während 20 min. zugetropft. Anschließend wird die Mischung 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wird die Reaktionsmischung bis zur Trockene eingeeengt. Der Feststoff wird in 1100 ml NMP aufgenommen und mit 40 ml Wasser und 5 ml Eisessig 24 h auf Rückfluss erhitzt. Es wird eine Mischung aus 600 ml Methanol und 600 ml 1N Salzsäure zugesetzt und der ausfallende Feststoff über Filtration abgetrennt und getrocknet. Das Rohprodukt wird dreimal aus Toluol/Heptan umkristallisiert. Die Ausbeute bei einer Reinheit > 97 % nach HPLC beträgt 34.8 g (70.7 mmol) entsprechend 70 % der Theorie.

Beispiel 7: 9-[3-(2,6-Diphenyl-pyrimidin-4-yl)-phenyl]benz[4,5]-imidazo[2,1-a]isochinolin

25



30

35

16 g (43.3 mmol) 2-(3-Bromphenyl)-4,6-diphenyl-pyrimidin und 16.5 g (48 mmol) 9-(4,4,5,5-Tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-benz[4,5]imidazo[2,1-a]isochinolin werden in 80 mL Toluol gelöst und entgast. Es wird mit 281 mL einer entgasten 2M K_2CO_3 und mit 2.5 g (2.2 mmol) $Pd(OAc)_2$ versetzt. Die Reaktionsmischung wird anschließend bei 80 °C für 48 h unter Schutzgasatmosphäre gerührt. Die abgekühlte Lösung wird mit Toluol aufgestockt, mehrmals mit Wasser gewaschen, getrocknet und

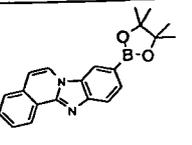
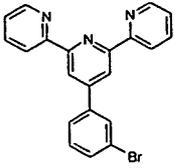
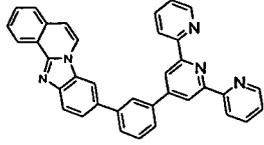
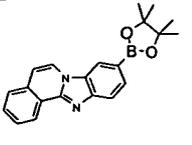
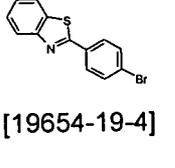
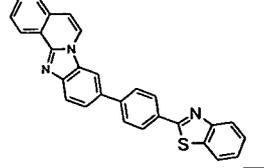
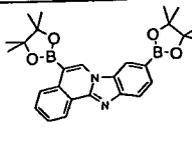
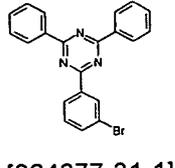
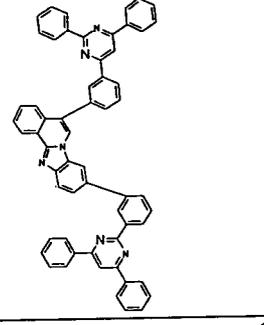
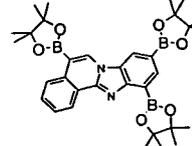
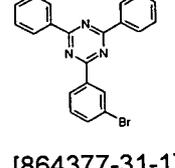
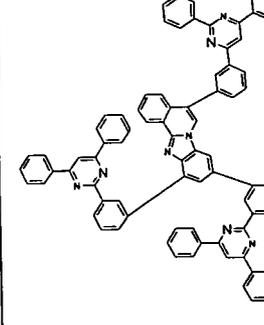
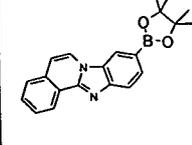
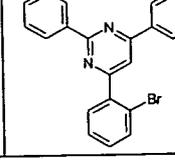
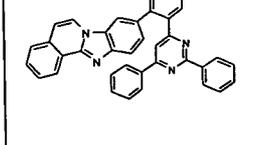
- 43 -

eingeeht. Das Produkt wird via Säulenchromatographie an Kieselgel mit Toluol/Heptan (1:2) gereinigt. Die Reinheit beträgt 99.9 %. Ausbeute: 19.6 g (37 mmol) 77 % der Theorie.

Analog werden die Verbindungen 7a – 7m erhalten:

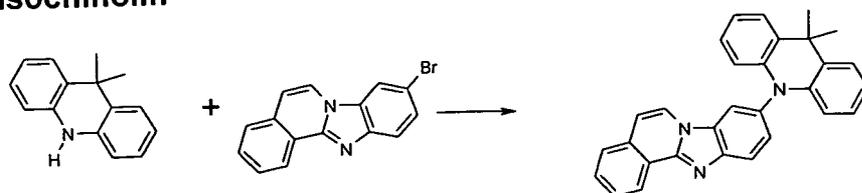
Bsp.	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
7a		 [864377-28-6]		64%
7b		 [864377-31-1]		73%
7c		 [760212-40-6]		72%
7e				59%
7f				63%
7h		 [10212-04-1]		65%

- 44 -

5	7i		 [879879-65-9]		61%
	7j		 [19654-19-4]		79%
10	7k		 [864377-31-1]		64%
15	7l		 [864377-31-1]		53%
20	7m				55%

Beispiel 8: 9-(9,9-Dimethyl-9H-acridin-10-yl)-benz[4,5]imidazo[2,1-a]-isochinolin

30



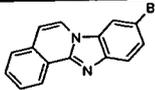
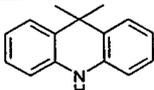
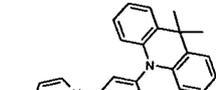
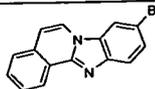
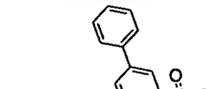
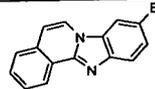
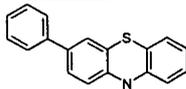
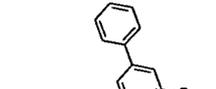
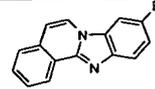
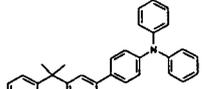
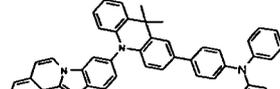
35

Unter Schutzgas werden 16.7 g (79.8 mmol) 9,10-Dihydro-9,9'-dimethyl-acridin, 25 g (87 mmol) 9-Brom-benzimidazo[2,1-a]isochinolin und 15.9 ml

- 45 -

(15.9 mmol) 1 mol/l Tri-tert-butylphosphin, 1.79 g (7.9 mmol) Palladiumacetat in 120 ml p-Xylol suspendiert. Die Reaktionsmischung wird 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, dreimal mit 200 mL Wasser gewaschen und anschließend zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird mit Toluol heiß extrahiert, aus Toluol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert, die Reinheit beträgt 99.9 %. Ausbeute: 28 g (67 mmol, 80 %) der Theorie.

Analog werden die Verbindungen **8a** – **8d** erhalten:

Bsp.	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
8a		 [6267-02-3]		65%
8b		 [888008-94-4]		71%
8c		 [4018-68-2]		73%
8d		 [1236106-99-2]		78%

Beispiel 9: Herstellung der OLEDs

Die Herstellung von erfindungsgemäßen OLEDs sowie OLEDs nach dem Stand der Technik erfolgt nach einem allgemeinen Verfahren gemäß WO 2004/058911, das auf die hier beschriebenen Gegebenheiten (Schichtdickenvariation, Materialien) angepasst wird.

In den folgenden Beispielen E1 bis E13 (siehe Tabellen 1 und 2) werden die Daten verschiedener OLEDs vorgestellt. Glasplättchen, die mit strukturiertem ITO (Indium-Zinn-Oxid) der Dicke 50 oder 150 nm beschichtet

- 46 -

sind, werden zur verbesserten Prozessierung mit 20 nm PEDOT beschichtet (Poly(3,4-ethyldioxy-2,5-thiophen), aus Wasser aufgeschleudert; bezogen von H. C. Starck, Goslar, Deutschland). Diese beschichteten Glasplättchen bilden die Substrate, auf welche die OLEDs aufgebracht werden. Die OLEDs haben prinzipiell folgenden Schichtaufbau: Substrat / optionale Lochinjektionsschicht (HIL) / Lochtransport-
5 schicht (HTL) / optionale Zwischenschicht (IL) / Elektronenblockerschicht (EBL) / Emissionsschicht (EML) / optionale Lochblockierschicht (HBL) / Elektronentransportschicht (ETL) / optionale Elektroneninjectionsschicht (EIL) und abschließend eine Kathode. Die Kathode wird durch eine
10 100 nm dicke Aluminiumschicht gebildet. Der genaue Aufbau der OLEDs ist Tabelle 1 zu entnehmen. Die grün emittierenden OLEDs werden auf 50 nm dickem ITO, die rot emittierenden OLEDs werden auf 150 nm dickem ITO gefertigt. Die zur Herstellung der OLEDs verwendeten
15 Materialien sind in Tabelle 3 gezeigt. Die Verbindungen, die nicht in Tabelle 3 aufgeführt sind, sondern lediglich mit einer Nummer im Fettdruck bezeichnet sind, beziehen sich auf die Verbindungen der vorliegenden Erfindung, deren Synthese in den Beispielen 1 bis 8 beschrieben ist; die Nummer bezeichnet somit die Nummer des entsprechenden Synthese-
20 beispiels.

Alle Materialien werden in einer Vakuumkammer thermisch aufgedampft. Dabei besteht die Emissionsschicht immer aus mindestens einem Matrixmaterial (Hostmaterial, Wirtsmaterial) und einem emittierenden Dotierstoff (Dotand, Emitter), der dem Matrixmaterial bzw. den Matrixmaterialien
25 durch Coverdampfung in einem bestimmten Volumenanteil beigemischt wird. Eine Angabe wie ST1:3i:TEG1 (30%:60%:10%) bedeutet hierbei, dass das Material ST1 in einem Volumenanteil von 30%, 3i in einem Anteil von 60% und TEG1 in einem Anteil von 10% in der Schicht vorliegt. Analog kann auch die Elektronentransportschicht aus einer Mischung von
30 zwei Materialien bestehen.

Die OLEDs werden standardmäßig charakterisiert. Hierfür werden die Elektrolumineszenzspektren, die Stromeffizienz (gemessen in cd/A), die Leistungseffizienz (gemessen in lm/W) und die externe Quanteneffizienz (EQE, gemessen in Prozent) in Abhängigkeit der Leuchtdichte, berechnet
35

aus Strom-Spannungs-Leuchtdichte-Kennlinien (IUL-Kennlinien) unter Annahme einer lambertschen Abstrahlcharakteristik bestimmt. Die Elektrolumineszenzspektren werden bei einer Leuchtdichte von 1000 cd/m^2 bestimmt und daraus die CIE 1931 x und y Farbkoordinaten berechnet. Die Angabe U1000 in Tabelle 2 bezeichnet die Spannung, die für eine Leuchtdichte von 1000 cd/m^2 benötigt wird. SE1000 und LE1000 bezeichnen die Strom- bzw. Leistungseffizienz, die bei 1000 cd/m^2 erreicht werden. EQE1000 schließlich bezeichnet die externe Quanteneffizienz bei einer Betriebsleuchtdichte von 1000 cd/m^2 .

Die Daten der verschiedenen OLEDs sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Im Folgenden werden einige dieser Beispiele näher erläutert, um die Vorteile der erfindungsgemäßen Verbindungen zu verdeutlichen. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass dies nur eine Auswahl der gezeigten Daten darstellt. Wie sich der Tabelle entnehmen lässt, werden auch bei Verwendung der nicht näher ausgeführten erfindungsgemäßen Verbindungen gute bis sehr gute Werte für Spannung und Effizienz erreicht.

Verwendung von erfindungsgemäßen Verbindungen als Matrixmaterialien in phosphoreszierenden OLEDs

Die erfindungsgemäßen Materialien lassen sich entweder als Einzelmatrix (Beispiele E7 bis E10) bzw. in Kombination mit einem weiteren Matrixmaterial einsetzen („Mixed Matrix“, Beispiele E1 bis E4, E11 bis E13). Bei Verwendung von roten wie auch grünen phosphoreszenten Emittern erhält man gute bis sehr gute Leistungsdaten. Beispielsweise erhält man mit Verbindung 7 (also der Verbindung gemäß Beispiel 7) eine sehr gute externe Quanteneffizienz von fast 16% (Beispiel E7). Durch Mischung von ST1 mit der erfindungsgemäßen Verbindung 8a erhält man eine sehr niedrige Spannung von 3.5 V (Beispiel E4).

30

Verwendung von erfindungsgemäßen Verbindungen als Elektronentransportmaterialien

Bei Einsatz der erfindungsgemäßen Verbindung 7b in der Elektronentransportschicht benötigt man für 1000 cd/m^2 eine Spannung von nur 3.6 V. Bei dieser Leuchtdichte erhält man eine externe Quanteneffizienz

35

von etwas über 16% (Beispiel E6). Betreibt man die OLED aus Beispiel E6 mit einer konstanten Stromdichte von 20 mA/cm², so fällt die anfängliche Leuchtdichte von 9700 cd/m² innerhalb von etwa 140 h auf 80%. Man erhält mit erfindungsgemäßen Verbindungen neben guter Spannung und Effizienz somit auch gute Lebensdauern.

5

Tabelle 1: Aufbau der OLEDs

10

15

20

25

Bsp.	HIL Dicke	HTL Dicke	IL Dicke	EBL Dicke	EML Dicke	HBL Dicke	ETL Dicke	EIL Dicke
E1	--	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpA2 90nm	ST1:3c:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	--
E2	--	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpA2 90nm	ST1:3i:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30 nm	--
E3	--	SpA1 20nm	--	NPB 20nm	ST1:3j:TER1 (35%:50%:15%) 30nm	ST1 10nm	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm
E4	--	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpA2 90nm	IC1:8a:TEG1 (65%:25%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	--
E5	SpA1 140nm	HATCN 5nm	NPB 10nm	3f 10nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	--	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	--
E6	--	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpA2 90nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	--	7b 40nm	LiQ 3nm
E7	--	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpA2 90nm	7:TEG1 (90%:10%) 30nm	--	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	--
E8	--	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpA2 90nm	7a:TEG1 (90%:10%) 30nm	--	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	--
E9	--	SpA1 20nm	--	NPB 20nm	7e:TER1 (85%:15%) 30nm	IC1 10nm	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm
E10	--	SpA1 20nm	--	NPB 20nm	7h:TER1 (85%:15%) 30nm	IC2 10nm	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm
E11	--	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpA2 90nm	ST1:7c:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	--
E12	--	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpA2 90nm	7:IC3:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	--
E13	--	8d 70nm	HATCN 5nm	SpA2 90nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	--	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	--

30

Tabelle 2: Daten der OLEDs

35

Bsp.	U1000 (V)	SE1000 (cd/A)	LE1000 (lm/W)	EQE 1000	CIE x/y bei 1000 cd/m ²
E1	3.6	53	46	14.8%	0.34/0.62
E2	3.9	55	45	15.4%	0.34/0.62
E3	5.1	7.7	4.7	10.8%	0.69/0.31
E4	3.5	54	48	15.0%	0.33/0.62

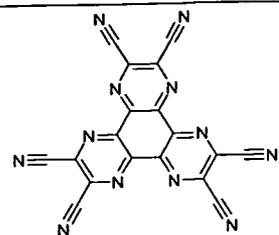
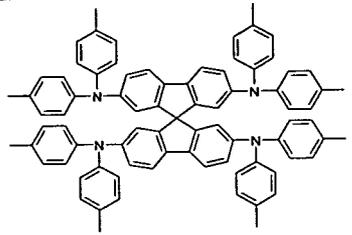
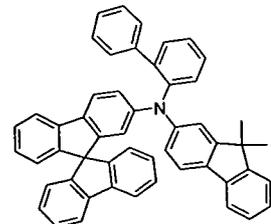
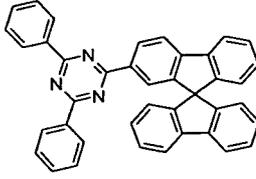
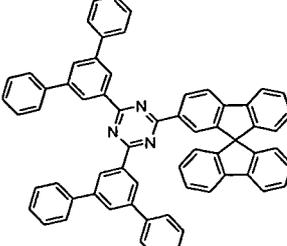
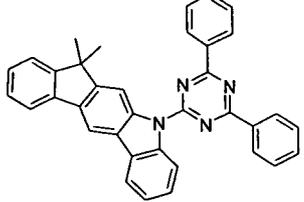
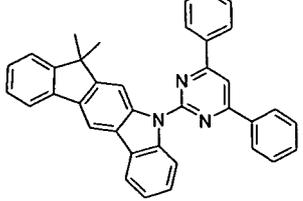
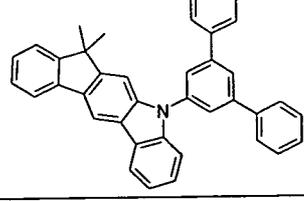
5

E5	3.4	59	55	16.5%	0.34/0.62
E6	3.6	57	50	16.1%	0.34/0.62
E7	3.8	57	48	15.9%	0.34/0.62
E8	3.7	54	46	15.1%	0.34/0.62
E9	4.4	7.1	5.1	11.9%	0.69/0.31
E10	5.4	7.9	4.6	13.3%	0.69/0.31
E11	3.6	49	43	13.8%	0.34/0.62
E12	3.7	53	45	14.7%	0.33/0.62
E13	3.5	60	53	16.8%	0.33/0.62

10

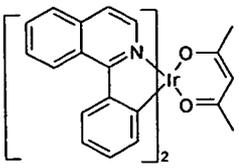
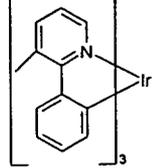
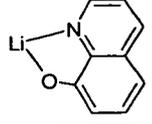
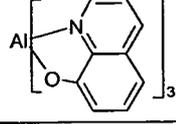
Tabelle 3: Strukturformeln der Materialien für die OLEDs

15

	
<p>HATCN</p>	<p>SpA1</p>
	
<p>SpA2</p>	<p>ST1</p>
	
<p>ST2</p>	<p>IC1</p>
	
<p>IC2</p>	<p>IC3</p>

35

5

	
<p>TER1</p>	<p>TEG1</p>
	
<p>LiQ</p>	<p>Alq₃</p>

10

15

20

25

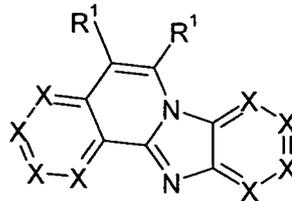
30

35

Patentansprüche

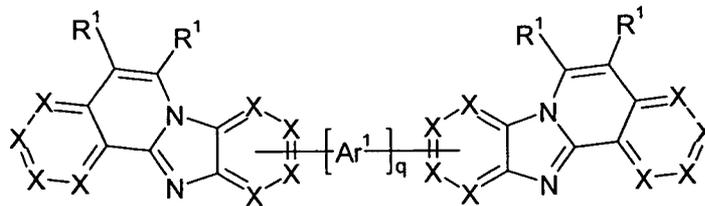
1. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1) oder Formel (2),

5



Formel (1)

10



Formel (2)

15

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

20

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR oder N, mit der Maßgabe, dass maximal zwei Gruppen X, die direkt aneinander gebunden sind, für N stehen;

25

R, R¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, N(Ar)₂, N(R²)₂, C(=O)Ar, C(=O)R², P(=O)(Ar)₂, einer geradkettigen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 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 D, F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, einem

35

5 aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 80, bevorzugt 5 bis 60, aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, einer Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, oder einer Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehr benachbarte Substituenten R miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können, das mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann; weiterhin können die beiden Substituenten R^1 miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches Ringsystem bilden;

15 Ar^1 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine bivalente Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 18 C-Atomen, welche durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann;

20 R^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO_2 , $N(Ar)_2$, $N(R^3)_2$, $C(=O)Ar$, $C(=O)R^3$, $P(=O)(Ar)_2$, einer geradkettigen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^3C=CR^3$, $C\equiv C$, $Si(R^3)_2$, $Ge(R^3)_2$, $Sn(R^3)_2$, $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR^3$, $P(=O)(R^3)$, SO , SO_2 , NR^3 , O, S oder $CONR^3$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein kann, einer Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein kann, oder eine Aralkyl-

35

- 53 -

oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, wobei optional zwei oder mehr benachbarte Substituenten R^2 ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können, das mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein kann;

5

Ar ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5-30 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren nicht-aromatischen Resten R^3 substituiert sein kann; dabei können zwei Reste Ar, welche an dasselbe N-Atom oder P-Atom binden, auch durch eine Einfachbindung oder eine Brücke, ausgewählt aus $N(R^3)$, $C(R^3)_2$, O oder S, miteinander verbrückt sein;

10

R^3 ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, einem aliphatischem Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, einem aromatischem oder heteroaromatischem Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, in dem ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I oder CN ersetzt sein können, wobei zwei oder mehr benachbarte Substituenten R^3 miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können;

15

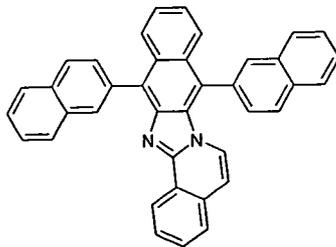
20

q ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2 oder 3;

25

dabei ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung enthaltend die folgende Verbindung von der Erfindung ausgenommen:

30



35

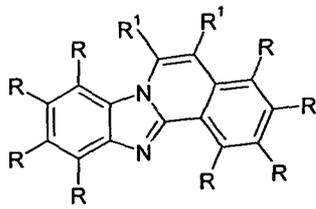
2. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in jedem Cyclus maximal eine Gruppe X für N

steht und die anderen Gruppen X gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für CR stehen.

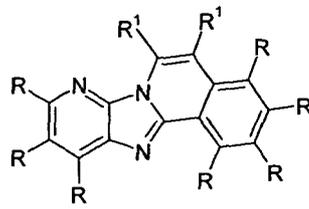
3. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der Formel (1) ausgewählt ist aus den Strukturen der Formeln (3) bis (11) und dass die Verbindung der Formel (2) ausgewählt ist aus den Strukturen der Formel (12),

5

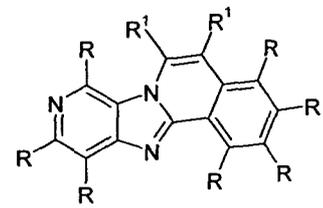
10



Formel (3)

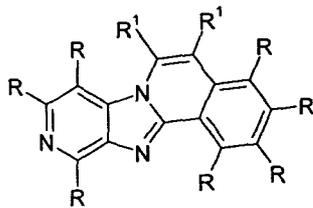


Formel (4)

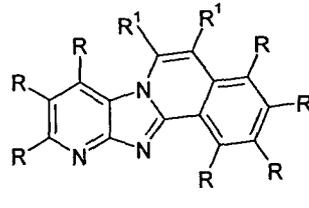


Formel (5)

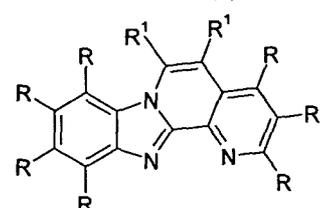
15



Formel (6)

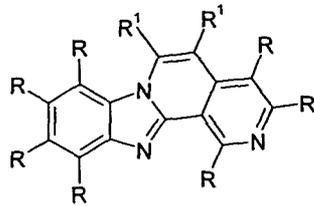


Formel (7)

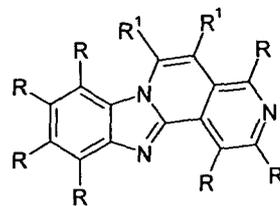


Formel (8)

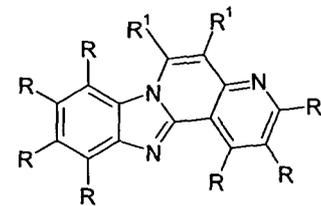
20



Formel (9)

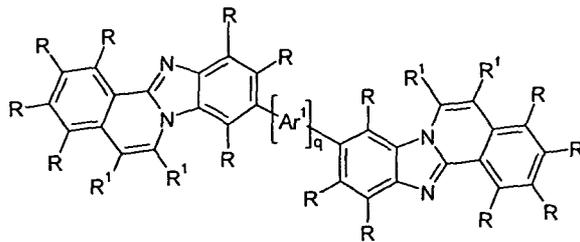


Formel (10)



Formel (11)

25



Formel (12)

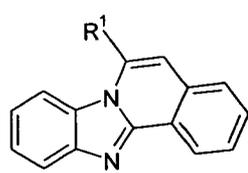
30

wobei die verwendeten Symbole und Indizes die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen.

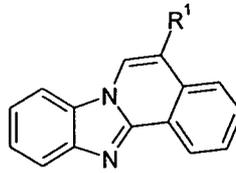
35

4. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in der Verbindung der Formel (1) oder (2) mindestens eine Gruppe R und/oder R¹ ungleich H oder D ist.

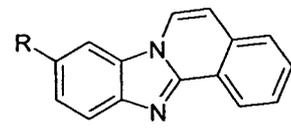
5. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung gemäß Formel (1) ausgewählt ist aus den Verbindungen der Formeln (3a) bis (3i),



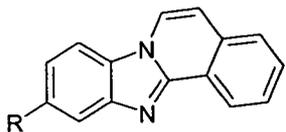
Formel (3a)



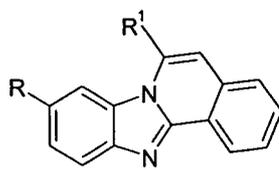
Formel (3b)



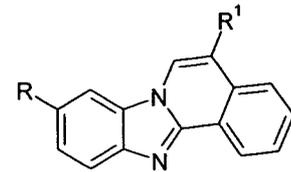
Formel (3c)



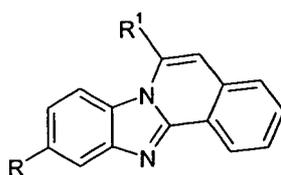
Formel (3d)



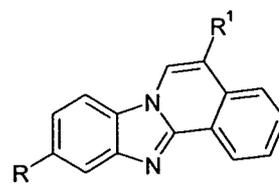
Formel (3e)



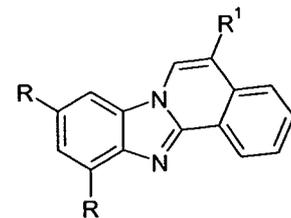
Formel (3f)



Formel (3g)



Formel (3h)



Formel (3i)

wobei die verwendeten Symbole die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen und R und R¹ ungleich H oder D sind.

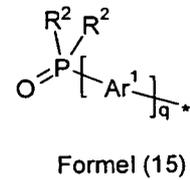
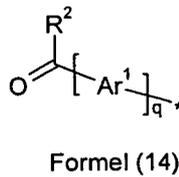
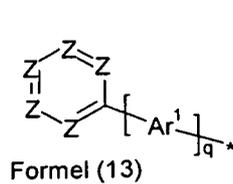
6. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass R bzw. R¹ bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, N(Ar)₂, C(=O)Ar, P(=O)(Ar)₂, einer

geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH₂-Gruppen durch O oder S ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann.

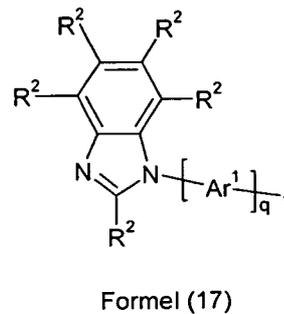
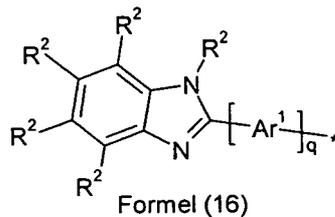
5

7. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Substituent R und/oder R¹ ausgewählt ist aus Strukturen gemäß den Formeln (13) bis (17),

15



20



25

wobei die Symbole und Indizes die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben, * die Position der Bindung an den Grundkörper der Formel (1) bzw. Formel (2) andeutet und weiterhin gilt:

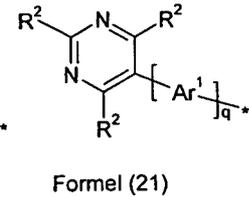
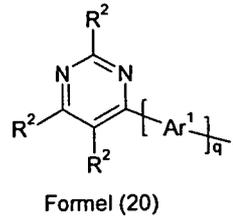
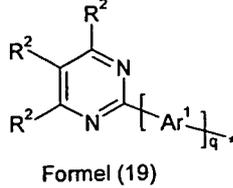
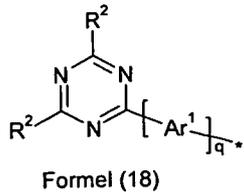
30

Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR² oder N, mit der Maßgabe, dass eine Gruppe Z, zwei Gruppen Z oder drei Gruppen Z für N stehen.

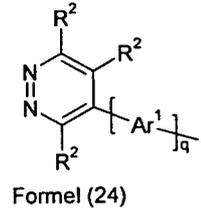
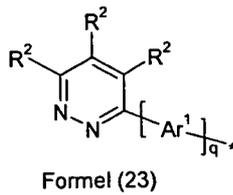
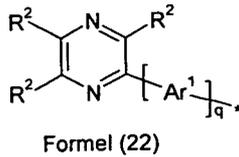
35

8. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Substituent R oder R¹ ausgewählt ist aus den Gruppen der Formeln (18) bis (24),

5



10



15

wobei die verwendeten Symbole und Indizes die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen.

20

9. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Substituent R oder R¹ ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus -NAr₂, Triarylaminderivaten, Carbazolderivaten, Indenocarbazolderivaten, Indolocarbazolderivaten, Azacarbazolderivaten, Indol-derivaten, Furanderivaten, Benzofuranderivaten, Dibenzofuran-derivaten, Thiophenderivaten, Benzothiophenderivaten oder Dibenzothiophenderivaten, welche jeweils durch einen oder mehrere Reste R² substituiert sein können.

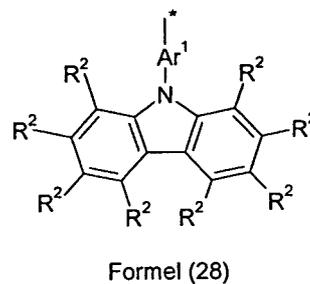
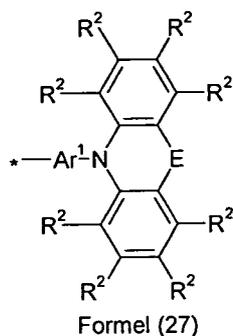
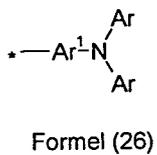
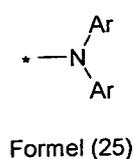
25

30

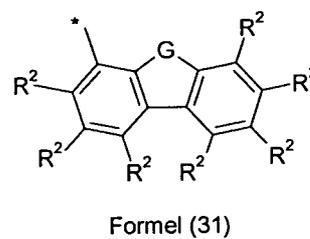
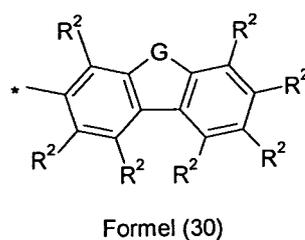
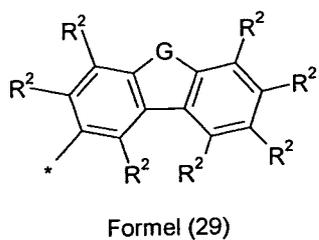
10. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Substituent R oder R¹ ausgewählt ist aus den Gruppen der Formeln (25) bis (42),

35

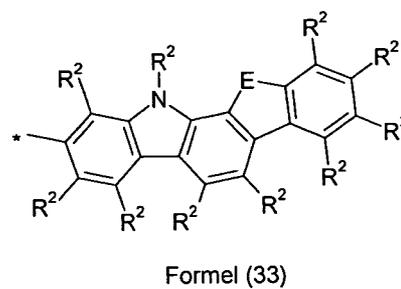
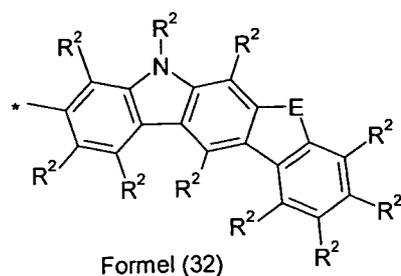
5



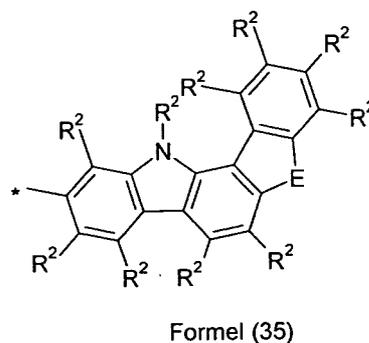
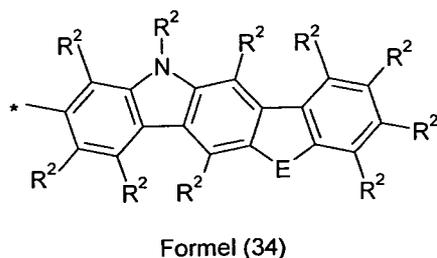
10



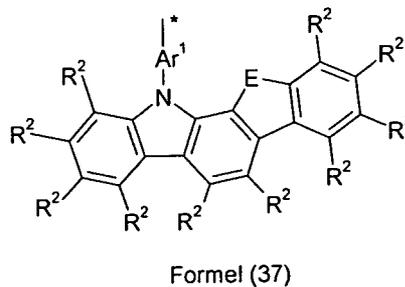
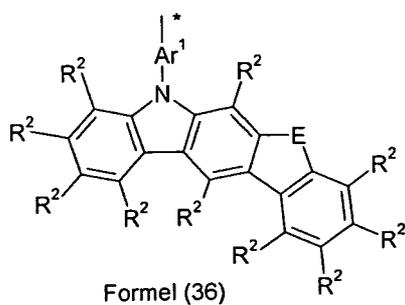
15



20

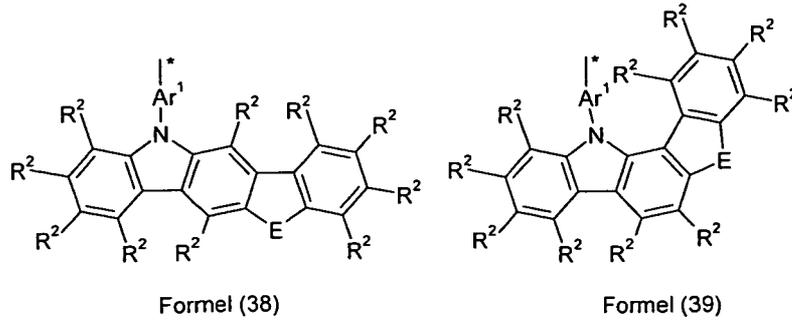


30

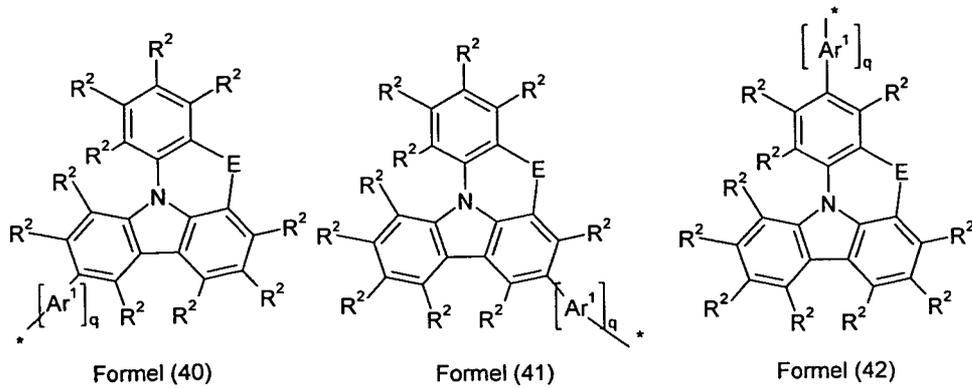


35

5



10



15

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen und weiterhin gilt:

20

E ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $C(R^2)_2$, NR^2 , O oder S;

G ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus NR^2 , O oder S.

25

11. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung gemäß Formel (1) oder Formel (2) als Matrixmaterial für eine fluoreszierende oder phosphoreszierende Verbindung, insbesondere für eine phosphoreszierende Verbindung, in einer emittierenden Schicht eingesetzt wird und/oder dass die Verbindung gemäß Formel (1) oder Formel (2) als Elektronentransportmaterial in einer Elektronentransport- oder Elektroneninjektionsschicht eingesetzt wird und/oder dass die Verbindung gemäß Formel (1) oder Formel (2) in einer Lochblockierschicht eingesetzt wird und/oder dass die Verbindung gemäß Formel (1) oder Formel (2) in einer Lochtransportschicht bzw. in einer

35

- 60 -

Lochinjektionsschicht bzw. in einer Elektronenblockierschicht bzw. Exzitonenblockierschicht eingesetzt wird.

12. Verfahren zur Herstellung einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Schicht durch ein Sublimationsverfahren aufgebracht wird oder dass mindestens eine Schicht durch das OVPD-Verfahren aufgebracht wird oder dass mindestens eine Schicht aus Lösung oder durch ein Druckverfahren aufgebracht wird.

5

10

15

20

25

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/001950

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C09K11/06 H05B33/12 H05B33/20 C07D471/04
 ADD.
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C09K H05B C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2007/011163 A1 (LG CHEMICAL LTD [KR]) 25 January 2007 (2007-01-25) claim 10; compounds 1-17 test examples 1,2,3 paragraph [0044] the whole document	1-12
X	EP 2 311 826 A2 (LG CHEMICAL LTD [KR]) 20 April 2011 (2011-04-20) claims 7, 17,19,20 paragraph [0446]; tables 4-1 examples 1-1-1 the whole document	1-12
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search 23 July 2012	Date of mailing of the international search report 31/07/2012
---	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Ziegler, Jan
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/001950

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/019156 A1 (ROHM & HAAS ELECT MATERIALS [KR]; LEE SOO YONG [KR]; CHO YOUNG JUN [KR]) 17 February 2011 (2011-02-17) page 7 - page 8 claim 5 the whole document	1-12
A	----- HARUHIKO TOMODA ET AL: "Substituent Effects on Fluorescent Properties of Imidazo [1,2-a] pyridine-Based Compounds", BULLETIN OF THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN, CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN, TOKYO, JP, vol. 72, no. 6, 1 January 1999 (1999-01-01), pages 1327-1334, XP008141813, ISSN: 0009-2673 table 1 the whole document -----	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/001950

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2007011163 A1	25-01-2007	CN 101061200 A	24-10-2007
		EP 1824942 A1	29-08-2007
		JP 2008521244 A	19-06-2008
		JP 2011233887 A	17-11-2011
		KR 20070012218 A	25-01-2007
		TW I329666 B	01-09-2010
		US 2007018154 A1	25-01-2007
		WO 2007011163 A1	25-01-2007

EP 2311826 A2	20-04-2011	CN 102119158 A	06-07-2011
		EP 2311826 A2	20-04-2011
		JP 2011528033 A	10-11-2011
		KR 20100062973 A	10-06-2010
		US 2011127513 A1	02-06-2011
		US 2012007069 A1	12-01-2012
		WO 2010062065 A2	03-06-2010

WO 2011019156 A1	17-02-2011	KR 20110015836 A	17-02-2011
		TW 201120186 A	16-06-2011
		WO 2011019156 A1	17-02-2011

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2012/001950

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C09K11/06 H05B33/12 H05B33/20 C07D471/04
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C09K H05B C07D

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2007/011163 A1 (LG CHEMICAL LTD [KR]) 25. Januar 2007 (2007-01-25) Anspruch 10; Verbindungen 1-17 test examples 1,2,3 Absatz [0044] das ganze Dokument	1-12
X	EP 2 311 826 A2 (LG CHEMICAL LTD [KR]) 20. April 2011 (2011-04-20) Ansprüche 7, 17,19,20 Absatz [0446]; Tabellen 4-1 Beispiele 1-1-1 das ganze Dokument	1-12
	----- -/--	

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

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
23. Juli 2012	31/07/2012

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Ziegler, Jan
--	---

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>WO 2011/019156 A1 (ROHM & HAAS ELECT MATERIALS [KR]; LEE SOO YONG [KR]; CHO YOUNG JUN [KR]) 17. Februar 2011 (2011-02-17) Seite 7 - Seite 8 Anspruch 5 das ganze Dokument</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-12
A	<p>HARUHIKO TOMODA ET AL: "Substituent Effects on Fluorescent Properties of Imidazo [1,2-a] pyridine-Based Compounds", BULLETIN OF THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN, CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN, TOKYO, JP, Bd. 72, Nr. 6, 1. Januar 1999 (1999-01-01), Seiten 1327-1334, XP008141813, ISSN: 0009-2673 Tabelle 1 das ganze Dokument</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/001950

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2007011163 A1	25-01-2007	CN 101061200 A	24-10-2007
		EP 1824942 A1	29-08-2007
		JP 2008521244 A	19-06-2008
		JP 2011233887 A	17-11-2011
		KR 20070012218 A	25-01-2007
		TW I329666 B	01-09-2010
		US 2007018154 A1	25-01-2007
		WO 2007011163 A1	25-01-2007
EP 2311826 A2	20-04-2011	CN 102119158 A	06-07-2011
		EP 2311826 A2	20-04-2011
		JP 2011528033 A	10-11-2011
		KR 20100062973 A	10-06-2010
		US 2011127513 A1	02-06-2011
		US 2012007069 A1	12-01-2012
		WO 2010062065 A2	03-06-2010
WO 2011019156 A1	17-02-2011	KR 20110015836 A	17-02-2011
		TW 201120186 A	16-06-2011
		WO 2011019156 A1	17-02-2011