

(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
8. Juni 2006 (08.06.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/058737 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07C 211/54 (2006.01) H05B 33/00 (2006.01)
C09B 57/00 (2006.01) C07F 9/50 (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01)

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):

AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/012807

(22) Internationales Anmeldedatum:

1. Dezember 2005 (01.12.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

04028407.7 1. Dezember 2004 (01.12.2004) EP

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart):

ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(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): VESTWEBER, Horst [DE/DE]; Denkmalstrasse 6, 34630 Gilserberg (DE). HEUN, Susanne [DE/DE]; Am Carlusbaum 23, 65812 Bad Soden (DE). PARHAM, Amir [DE/DE]; Franz-Henle-Strasse 4, 65929 Frankfurt (DE). STÖSSEL, Philipp [DE/DE]; Hortensienring 17, 65929 Frankfurt (DE). HEIL, Holger [DE/DE]; Weinbergstr. 49, 64285 Darmstadt (DE). FORTTE, Rocco [DE/DE]; Lärchenstrasse 5, 65933 Frankfurt (DE).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)

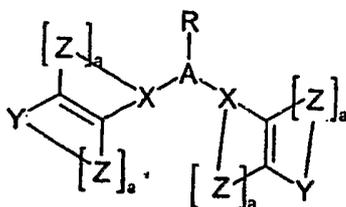
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: COMPOUNDS FOR ORGANIC ELECTRONIC DEVICES

(54) Bezeichnung: VERBINDUNGEN FÜR ORGANISCHE ELEKTRONISCHE VORRICHTUNGEN



(57) Abstract: The invention relates to the improvement of organic electroluminescent devices, especially blue-emitting devices, by using compounds of formula (1) as dopands in the emitting layer or also in other layers and functions.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft die Verbesserung organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen, insbesondere blau emittierender Vorrichtungen indem Verbindungen gemäß Formel (1) als Dotanden in der emittierenden Schicht bzw. Auch in anderen Schichten und Funktionen verwendet werden.

WO 2006/058737 A1

Verbindungen für organische elektronische Vorrichtungen

5 Die vorliegende Erfindung beschreibt neuartige Verbindungen und deren Einsatz in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen.

Der Einsatz halbleitender organischer Verbindungen in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs) steht gerade am Anfang der Markteinführung. Der allgemeine Aufbau solcher Vorrichtungen ist beispielsweise in US 4539507, 10 US 5151629, EP 0676461 und WO 98/27136 beschrieben. Für einfache OLEDs enthaltene Vorrichtungen ist die Markteinführung bereits erfolgt, wie die Autoradios der Firma Pioneer, die Mobiltelefone der Firmen Pioneer und SNMD oder eine Digitalkamera der Firma Kodak mit "organischem Display" belegen. Weitere derartige Produkte stehen kurz vor der 15 Einführung.

Allerdings zeigen diese Vorrichtungen immer noch erhebliche Probleme, die einer dringenden Verbesserung bedürfen:

1. Die operative Lebensdauer ist insbesondere bei blauer Emission immer noch gering, so 20 dass bis dato nur einfache Anwendungen kommerziell realisiert werden konnten.
2. Die Effizienz ist in den letzten Jahren verbessert worden, ist aber gerade bei fluoreszierenden OLEDs immer noch zu niedrig und muss verbessert werden. Eine Ursache dafür könnte eine geringe Photolumineszenzquantenausbeute bei vielen der üblicherweise als blaue Emittier verwendeten Materialien sein.
- 25 3. Viele blau emittierende Verbindungen, die sowohl aromatische Amine, wie auch Doppelbindungssysteme enthalten, sind thermisch nicht stabil und zersetzen sich beim Sublimieren oder beim Aufdampfen. Dadurch ist die Verwendung dieser Systeme nicht bzw. nur unter großen Verlusten und mit hohem technischen Aufwand möglich und eine kontinuierliche Langzeitproduktion ist nicht möglich.
- 30 4. Viele blau emittierende Verbindungen, die Doppelbindungssysteme enthalten, zeigen insbesondere beim Erhitzen oder bei elektronischer Anregung Isomerisierung von der trans- zur cis-Konfiguration. Außerdem ist bekannt, dass cis-Stilben-Derivate photochemisch zu Dihydrophenanthrenen reagieren, die dann oxidativ zu Phenanthrenen weiterreagieren können. Dadurch kann es zu schlechter 35 Reproduzierbarkeit der Vorrichtung kommen, da diese Reaktionsprodukte andere elektronische und photochemische Eigenschaften aufweisen als die Edukte.

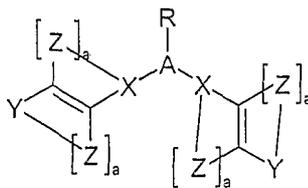
Als nächstliegender Stand der Technik kann die Verwendung bestimmter Arylvinylamine, die an der Doppelbindung des stilbenartigen Systems nicht weiter substituiert sind, von Idemitsu 40 genannt werden (z. B. WO 04/013073, WO 04/016575, WO 04/018587). Damit werden gute Lebensdauern bei tiefblauer Emission angegeben. Allerdings sind diese Ergebnisse stark abhängig vom verwendeten Hostmaterial, so dass die zitierten Lebensdauern nicht als

Absolutwerte verglichen werden können, sondern immer nur bei Einsatz in einem optimierten Hostsystem. Weiterhin sind diese Verbindungen thermisch instabil und lassen sich nicht unzersetzt verdampfen, was daher einen hohen technischen Aufwand für die Aufdampfung erfordert und somit einen deutlichen technischen Nachteil darstellt. Einen weiteren Nachteil stellt die Emissionsfarbe dieser Verbindungen dar. Während Idemitsu tiefblaue Emission (CIE-y-Koordinaten im Bereich von 0.15-0.18) angibt, konnten diese Farbkoordinaten nicht in einfachen Vorrichtungen gemäß dem Stand der Technik reproduziert werden. Im Gegenteil erhält man hier grünblaue Emission mit CIE-y-Koordinaten im Bereich von 0.30-0.35. Es ist nicht offensichtlich, wie mit diesen Verbindungen blaue Emission erzeugt werden kann.

Wir vermuten, dass die Doppelbindung der in der Literatur beschriebenen Verbindungen zumindest für einen Teil der oben genannten Probleme verantwortlich sein könnte. So könnte die Doppelbindung beim Erhitzen (z. B. bei der Sublimation zur Reinigung der Verbindungen oder beim Aufdampfen bei der Herstellung der Vorrichtung) zur Polymerisation neigen oder könnte im angeregten Zustand bei Betrieb der Vorrichtung von der trans- zur cis-Konfiguration isomerisieren. Auch bei gleicher Substitution, bei der die Folge der Isomerisierung nicht so drastisch ist, weil das Produkt dieselbe Struktur aufweist wie das Edukt, wird dadurch die Anregungsenergie des Moleküls nicht-strahlend deaktiviert. Diese Nebenreaktionen könnten daher die Effizienz bzw. die Lebensdauer der organischen elektronischen Vorrichtung mindern. Weiterhin sind diese Nebenreaktionen möglicherweise für die geringe thermische Stabilität dieser Verbindungen verantwortlich.

Es besteht also weiterhin Bedarf an blau emittierenden Verbindungen, die in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen zu guten Effizienzen und gleichzeitig zu hohen Lebensdauern führen und die thermisch stabil und dadurch technisch unproblematisch zu verarbeiten sind. Es wurde nun überraschend gefunden, dass organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, die bestimmte, im Folgenden aufgeführte, Verbindungen, deren Doppelbindungen durch die chemische Struktur keine cis-trans-Isomerisierung zeigen können, als blau emittierende Dotanden in einem Hostmaterial enthalten, deutliche Verbesserungen gegenüber dem Stand der Technik aufweisen. Mit diesen Materialien ist es möglich, gleichzeitig hohe Effizienzen und lange Lebensdauern zu erhalten. Auch in anderen Funktionen zeigen diese Materialien in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen und weiteren organischen elektronischen Vorrichtungen gute Eigenschaften. Außerdem lassen sich diese Verbindungen im Gegensatz zu Materialien gemäß dem Stand der Technik ohne merkliche Zersetzung sublimieren und aufdampfen und sind daher deutlich leichter zu handhaben als Materialien gemäß dem Stand der Technik. Diese Verbindungen und deren Verwendung in organischen elektronischen Vorrichtungen sind daher Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen gemäß Formel (1),



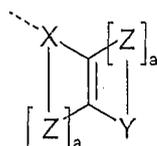
Formel (1)

wobei für die verwendeten Symbole gilt:

A ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden N, P oder P=O;

X, Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches System mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann;

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $-R^2C=CR^2-$, $-C\equiv C-$, $P(=O)(R^2)$, SO , SO_2 , $Si(R^2)_2$, $Ge(R^2)_2$, $Sn(R^2)_2$, $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR^2$, $-O-$, $-S-$ oder $-CONR^2-$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches System mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Kombination aus zwei, drei oder vier dieser Systeme; oder R ist eine Gruppe der Formel (2),



Formel (2)

wobei die Symbole dieselbe Bedeutung haben, wie oben und unten beschrieben, und die gestrichelte Bindung die Anknüpfung an A symbolisiert;

Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine bivalente Gruppe $C(R^1)_2$, $C=O$, $C=C(R^1)_2$, $Si(R^1)_2$, O , $S=O$, SO_2 , NR , BR^1 , PR^1 , PR^1O , $C(R^1)_2-C(R^1)_2$, $C(R^1)_2-NR^1$, $C(R^1)_2-C(R^1)_2-C(R^1)_2$ oder $C(R^1)_2-O-C(R^1)_2$, wobei Z außer an die Doppelbindung noch an die Gruppe Y bzw. an die Gruppe X an derselben Doppelbindung bindet, bevorzugt in ortho-Position oder peri-Position, und dadurch ein weiteres cyclisches Ringsystem aufspannt;

R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F, Cl, Br, I, CN, NO_2 , eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch

$-R^2C=CR^2-$, $-C\equiv C-$, $P(=O)(R^2)$, SO , SO_2 , $Si(R^2)_2$, $Ge(R^2)_2$, $Sn(R^2)_2$, $C=O$, $C=S$,
 $C=Se$, $C=NR^2$, $-O-$, $-S-$ oder $-CONR^2-$ ersetzt sein können und wobei ein oder
 5 mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können, oder ein
 aromatisches oder heteroaromatisches System mit 5 bis 40 aromatischen
 Ringatomen, das durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder
 eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen,
 die durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine
 Kombination aus zwei, drei oder vier dieser Systeme; dabei können zwei oder
 mehrere Substituenten R^1 auch miteinander ein mono- oder polycyclisches
 10 aliphatisches Ringsystem bilden;
 R^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H oder ein aliphatischer oder
 aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;
 a ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1, mit der Maßgabe, dass
 pro Doppelbindung mindestens ein Index $a = 1$ ist, wobei $a = 0$ bedeutet, dass
 15 statt Z an der Doppelbindung und an X bzw. Y eine Gruppe R^1 gebunden ist.

Auch wenn dies aus der Beschreibung hervorgeht, sei hier nochmals explizit darauf
 verwiesen, dass die Reste R^1 auch miteinander ein Ringsystem aufbauen können und
 dadurch insbesondere auch ein Spiro-System aufspannen können.

20 Eine Arylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 40 C-Atome; eine Heteroarylgruppe
 im Sinne dieser Erfindung enthält 2 bis 40 C-Atome und mindestens 1 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
 25 Arylgruppe bzw. Heteroarylgruppe entweder ein einfacher aromatischer Cyclus, also Benzol,
 bzw. ein einfacher heteroaromatischer Cyclus, beispielsweise Pyridin, Pyrimidin, Thiophen,
 etc., oder eine kondensierte Aryl- oder Heteroarylgruppe verstanden.

Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 40 C-Atome im
 30 Ringsystem. Ein heteroaromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 2 bis 40
 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
 heteroaromatischen Ringsystem im Sinne dieser Erfindung soll ein System verstanden
 35 werden, das nicht notwendigerweise nur Aryl- oder Heteroarylgruppen enthält, sondern in
 dem auch mehrere Aryl- oder Heteroarylgruppen durch eine kurze, nicht-aromatische Einheit
 (weniger als 10 % der von H verschiedenen Atome, bevorzugt weniger als 5 % der von H
 verschiedenen Atome), wie z. B. ein sp^3 -hybridisiertes C-, N- oder O-Atom, unterbrochen
 sein können. So sollen beispielsweise auch Systeme wie 9,9'-Spirobifluoren,
 40 9,9-Diarylfuoren, Triarylamin, Diarylether, etc. als aromatische Ringsysteme im Sinne dieser
 Erfindung verstanden werden. Dabei kann ein Teil des aromatischen oder
 heteroaromatischen Ringsystems auch eine kondensierte Gruppe sein.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer C₁- bis C₄₀-Alkylgruppe, in der auch einzelne H-Atome oder CH₂-Gruppen durch die oben genannten Gruppen substituiert sein können, besonders bevorzugt die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, n-Heptyl, Cycloheptyl, n-Octyl, Cyclooctyl, 2-Ethylhexyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclooctenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl oder Octinyl verstanden. Unter einer C₁- bis C₄₀-Alkoxygruppe werden besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy oder 2-Methylbutoxy verstanden. Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 - 40 aromatischen Ringatomen, welches noch jeweils mit den oben genannten Resten R substituiert sein kann und welches über beliebige Positionen am Aromaten bzw. Heteroaromaten verknüpft sein kann, werden insbesondere Gruppen verstanden, die abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Pyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthren, Naphthacen, Pentacen, Benzpyren, Biphenyl, Biphenylen, Terphenyl, Terphenylen, Fluoren, Spirobifluoren, Dihydrophenanthren, Dihdropyren, Tetrahydropyren, cis- oder trans-Indenofluoren, Truxen, Isotruxen, Spirotruxen, Spiroisotruxen, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Pyridazin, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin, 1,5-Diazaanthracen, 2,7-Diazapyren, 2,3-Diazapyren, 1,6-Diazapyren, 1,8-Diazapyren, 4,5-Diazapyren, 4,5,9,10-Tetraazaperylen, Pyrazin, Phenazin, Phenoxazin, Phenothiazin, Fluorubin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzocarbolin, Phenanthrolin, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Benzotriazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-Thiadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin, Tetrazol, 1,2,4,5-Tetrazin, 1,2,3,4-Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin, Purin, Pteridin, Indolizin und Benzothiadiazol.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung stellt R eine Gruppe gemäß Formel (2) dar.

Bevorzugt sind Verbindungen gemäß Formel (1), für die gilt:

A ist bei jedem Auftreten N oder P;

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine bivalente Aryl- oder

Heteroarylgruppe mit 5 bis 25 aromatischen Ringatomen, die mit einem, zwei, drei oder vier Resten R¹ substituiert sein kann;

- Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine monovalente Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 25 aromatischen Ringatomen, die mit einem, zwei, drei oder vier Resten R^1 substituiert sein kann;
- R ist bei jedem Auftreten eine Gruppe der oben genannten Formel (2);
- 5 Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden $C(R^1)_2$, SO_2 , BR^1 , $P(R^1)O$, $C(R^1)_2-C(R^1)_2$, $C(R^1)_2-NR^1$;
- a ist bei jedem Auftreten gleich 0 oder 1, wobei an jeder Doppelbindung ein Index $a = 0$ und der andere Index $a = 1$ ist;
- R^1 und R^2 sind wie oben definiert.

10

Besonders bevorzugt sind Verbindungen gemäß Formel (1), für die gilt:

- A ist bei jedem Auftreten N;
- X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine bivalente Arylgruppe mit 6 bis 16 C-Atomen, die mit einem oder zwei Resten R^1 substituiert sein kann;
- 15 Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine monovalente Arylgruppe mit 6 bis 16 C-Atomen, die mit einem, zwei oder drei Resten R^1 substituiert sein kann;
- Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden $C(R^1)_2$, $P(R^1)O$ oder $C(R^1)_2-C(R^1)_2$, insbesondere $C(R^1)_2$;
- R, R^1 , R^2 und a sind wie oben definiert.

20

Diese Bevorzugung gilt vor allem, wenn die Verbindung gemäß Formel (1) als blau emittierender Dotand eingesetzt wird. In anderen Funktionen in der organischen elektronischen Vorrichtung kann daher auch eine andere Auswahl der Gruppen bevorzugt sein, insbesondere der Gruppen A und Z.

25

Weiterhin bevorzugt sind Verbindungen gemäß Formel (1), in denen alle Symbole X für dasselbe aromatische oder heteroaromatische System stehen, besonders bevorzugt für Benzol oder Naphthalin, ganz besonders bevorzugt für Benzol. Besonders bevorzugt sind alle Symbole X auch gleich substituiert.

30

Ebenso bevorzugt sind Verbindungen gemäß Formel (1), in denen alle Symbole Y für dasselbe aromatische oder heteroaromatische System stehen, besonders bevorzugt für Benzol oder Naphthalin, ganz besonders bevorzugt für Benzol. Besonders bevorzugt sind alle Symbole Y auch gleich substituiert.

35

Weiterhin bevorzugt sind Verbindungen gemäß Formel (1), in denen alle Einheiten Z jeweils gleich gewählt sind und auch an die jeweils gleichen Positionen von X bzw. Y binden.

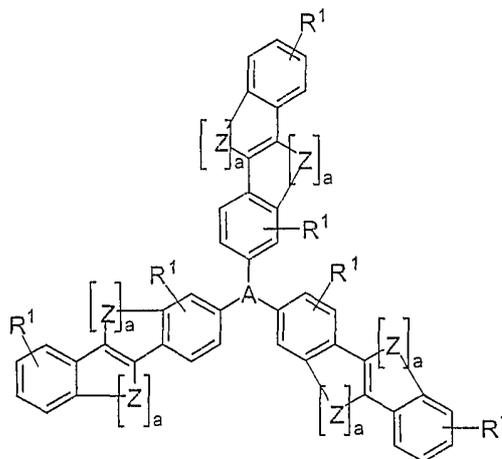
Besonders bevorzugt sind Verbindungen gemäß Formel (1), die symmetrisch aufgebaut sind und die eine dreizählige Drehachse aufweisen, insbesondere solche, in denen alle Einheiten X und alle Einheiten Y und Z und alle Substituenten R^1 und R^2 jeweils gleich gewählt sind.

40

Diese Bevorzugungen ergeben sich vor allem aus der leichteren synthetischen Zugänglichkeit der symmetrisch aufgebauten Verbindungen. Durch aufwändigere Synthesemethoden sind jedoch prinzipiell auch die unsymmetrisch substituierten Verbindungen zugänglich.

Weiterhin bevorzugt sind Verbindungen gemäß Formel (1), die keine benzylicchen Protonen aufweisen. Dies gilt insbesondere für Reste an der Gruppe Z. Wenn die Gruppe Z gleich $C(R^1)_2$ oder $C(R^1)_2-C(R^1)_2$ ist, ist R^1 also bevorzugt ungleich H. Diese Bevorzugung ist mit der vergleichsweise hohen Reaktivität benzylicher Protonen zu begründen, so dass die Anwesenheit benzylicher Protonen möglicherweise zu unerwünschten Nebenreaktionen bei Device-Herstellung und -Betrieb führen könnte.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sind Verbindungen gemäß Formel (3),

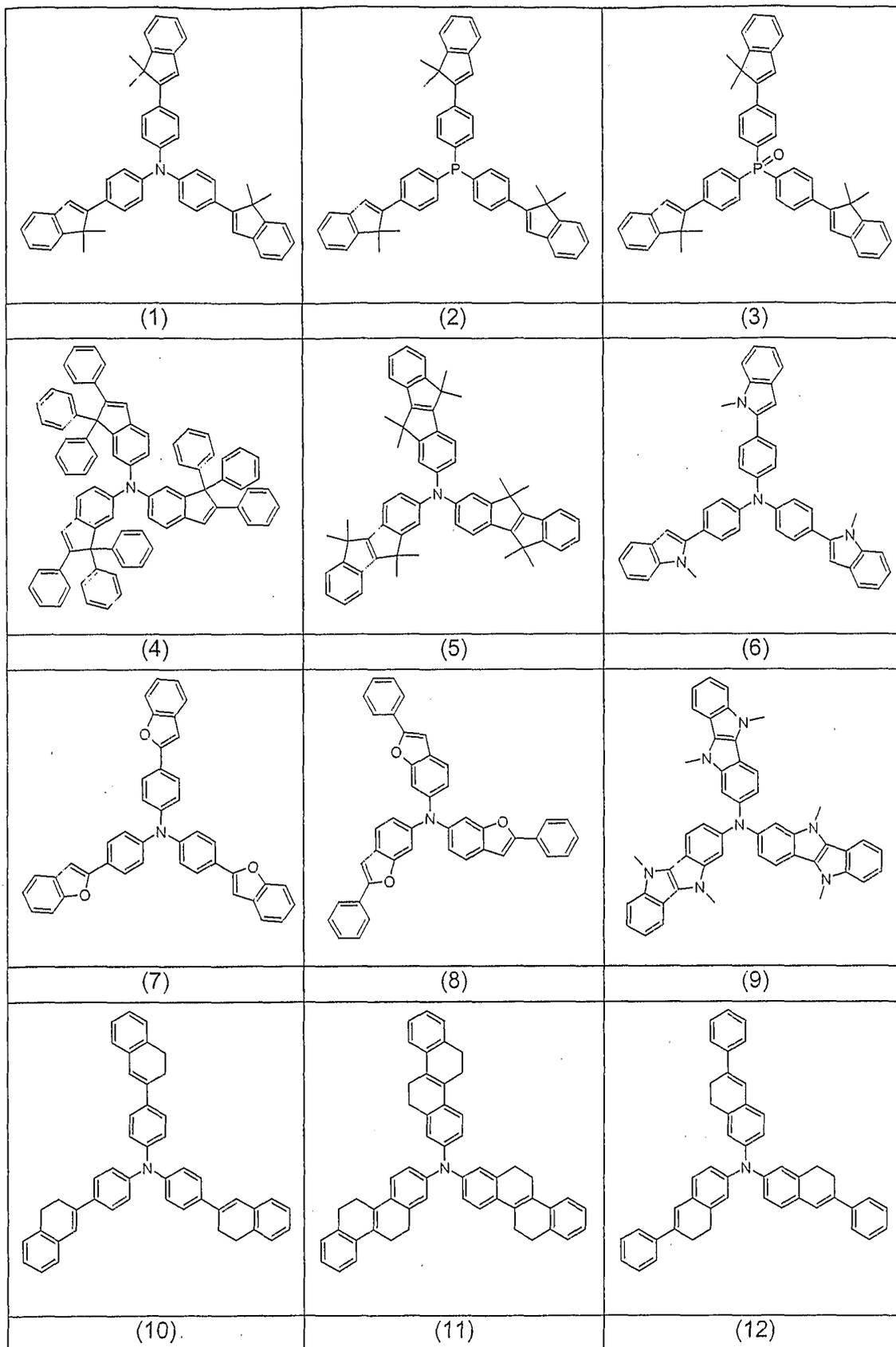


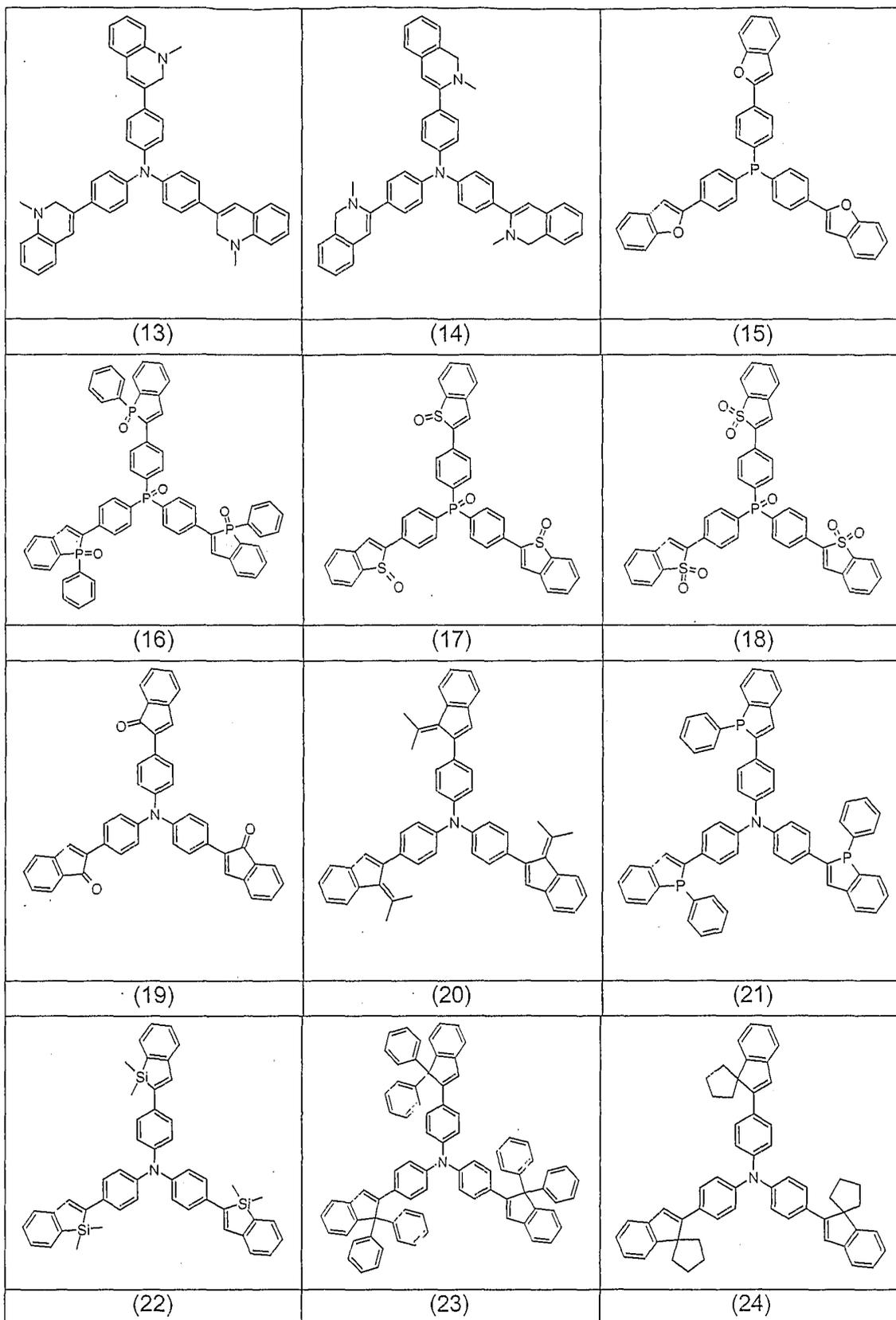
Formel (3)

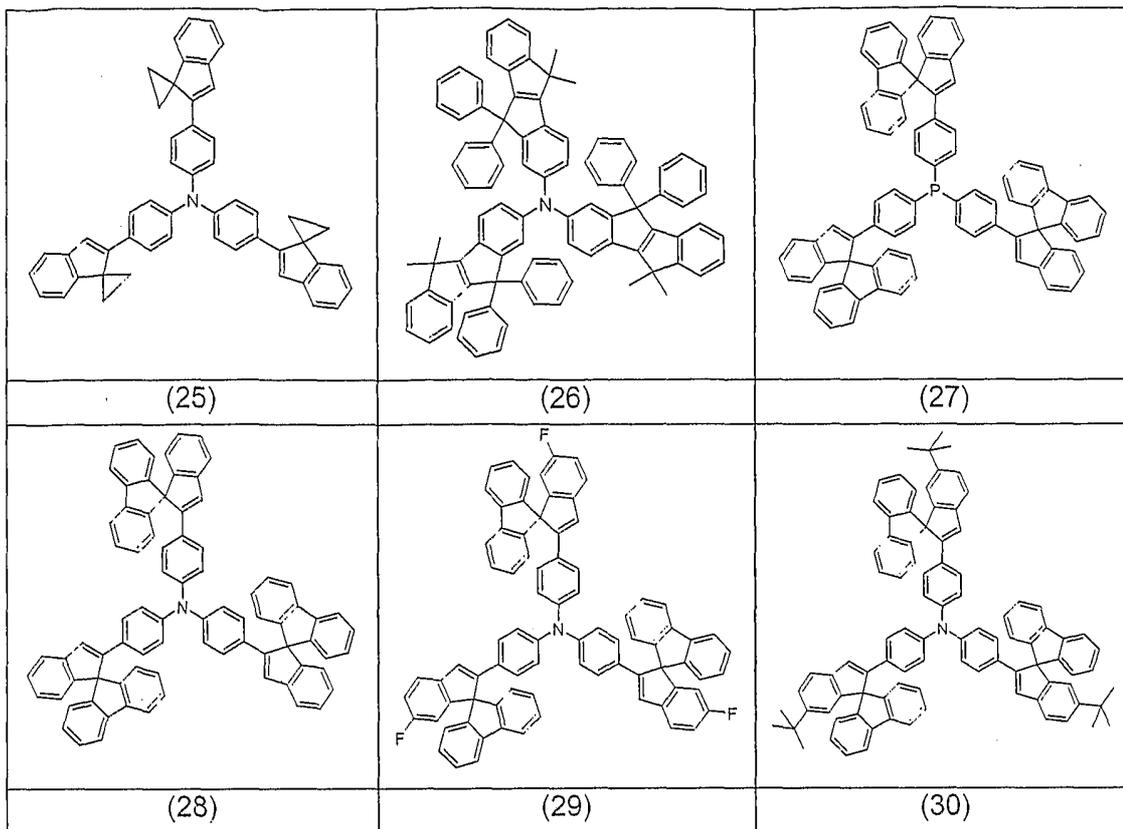
wobei A, Z, R^1 und a dieselbe Bedeutung haben, wie oben beschrieben, wobei die maximale Anzahl der Substituenten R^1 der Anzahl der substituierbaren H-Atome entspricht.

Für besonders bevorzugte Verbindungen gemäß Formel (3) gelten dieselben Bevorzugungen für die Symbole A und Z, wie oben für Verbindungen gemäß Formel (1) ausgeführt.

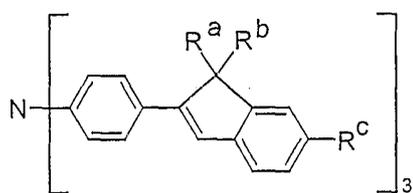
Beispiele für bevorzugte Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. Formel (3) sind die im Folgenden abgebildeten Strukturen (1) bis (30), die mit R^1 substituiert oder unsubstituiert sein können.



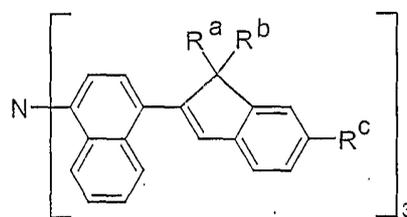




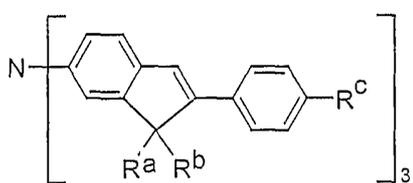
Eine ganz besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sind Verbindungen der Formeln (4), (5), (6), (7), (8), (9), (10), (11) und (12)



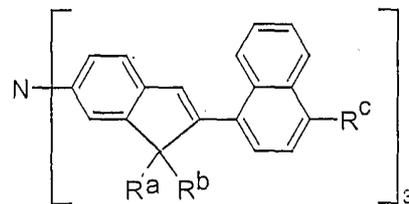
Formel (4)



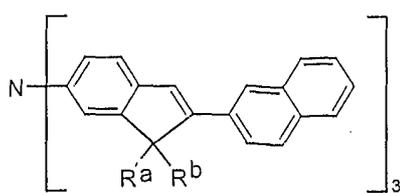
Formel (5)



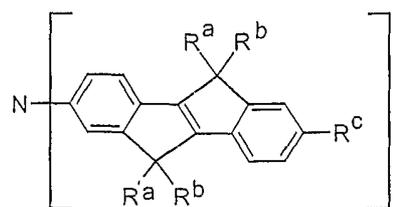
Formel (6)



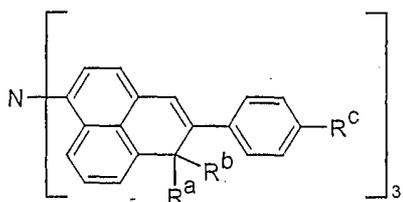
Formel (7)



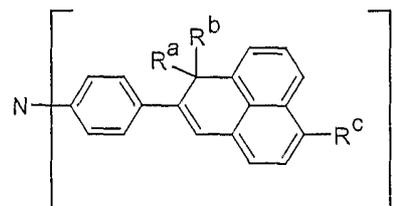
Formel (8)



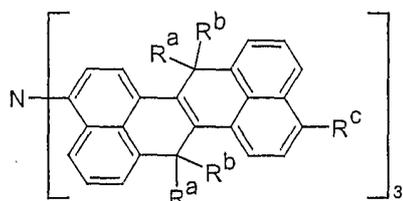
Formel (9)



Formel (10)



Formel (11)



Formel (12)

Dabei sind die Substituenten R^a , R^b und R^c bevorzugt aus den Substituenten gewählt, wie sie in Tabelle 1 aufgeführt sind. Dabei gelten diese bevorzugten

5 Substituentenkombinationen für alle der Verbindungen gemäß Formel (4) bis Formel (12).

Tabelle 1: Besonders bevorzugte Substituenten an den Verbindungen gemäß Formel (4) bis Formel (12)

Nr.	R^a	R^b	R^c
1	H	H	H
2	H	H	F
3	H	H	Methyl
4	H	H	tert-Butyl
5	H	H	Br
6	H	H	Phenyl
7	H	H	para-Tolyl
8	H	H	para-Xylyl
9	H	Methyl	H
10	H	Methyl	F
11	H	Methyl	Methyl
12	H	Methyl	tert-Butyl
13	H	Methyl	Br
14	H	Methyl	Phenyl
15	H	Methyl	para-Tolyl
16	H	Methyl	para-Xylyl
17	H	F	H
18	H	F	F

19	H	F	Methyl
20	H	F	tert-Butyl
21	H	F	Br
22	H	F	Phenyl
23	H	F	para-Tolyl
24	H	F	para-Xylyl
25	H	CF ₃	H
26	H	CF ₃	F
27	H	CF ₃	Methyl
28	H	CF ₃	tert-Butyl
29	H	CF ₃	Br
30	H	CF ₃	Phenyl
31	H	CF ₃	para-Tolyl
32	H	CF ₃	para-Xylyl
33	H	tert-Butyl	H
34	H	tert-Butyl	F
35	H	tert-Butyl	Methyl
36	H	tert-Butyl	tert-Butyl
37	H	tert-Butyl	Br
38	H	tert-Butyl	Phenyl
39	H	tert-Butyl	para-Tolyl
40	H	tert-Butyl	para-Xylyl
41	H	Phenyl	H
42	H	Phenyl	F
43	H	Phenyl	Methyl
44	H	Phenyl	tert-Butyl
45	H	Phenyl	Br
46	H	Phenyl	Phenyl
47	H	Phenyl	para-Tolyl
48	H	Phenyl	para-Xylyl
49	H	para-Tolyl	H
50	H	para-Tolyl	F
51	H	para-Tolyl	Methyl
52	H	para-Tolyl	tert-Butyl
53	H	para-Tolyl	Br
54	H	para-Tolyl	Phenyl
55	H	para-Tolyl	para-Tolyl
56	H	para-Tolyl	para-Xylyl
57	H	para-Fluor-Phenyl	H
58	H	para-Fluor-Phenyl	F
59	H	para-Fluor-Phenyl	Methyl
60	H	para-Fluor-Phenyl	tert-Butyl
61	H	para-Fluor-Phenyl	Br
62	H	para-Fluor-Phenyl	Phenyl
63	H	para-Fluor-Phenyl	para-Tolyl
64	H	para-Fluor-Phenyl	para-Xylyl
65	H	para-Xylyl	H
66	H	para-Xylyl	F
67	H	para-Xylyl	Methyl
68	H	para-Xylyl	tert-Butyl
69	H	para-Xylyl	Br
70	H	para-Xylyl	Phenyl
71	H	para-Xylyl	para-Tolyl
72	H	para-Xylyl	para-Xylyl
73	Methyl	Methyl	H
74	Methyl	Methyl	F
75	Methyl	Methyl	Methyl
76	Methyl	Methyl	tert-Butyl
77	Methyl	Methyl	Br
78	Methyl	Methyl	Phenyl

79	Methyl	Methyl	para-Tolyl
80	Methyl	Methyl	para-Xylyl
81	Methyl	F	H
82	Methyl	F	F
83	Methyl	F	Methyl
84	Methyl	F	tert-Butyl
85	Methyl	F	Br
86	Methyl	F	Phenyl
87	Methyl	F	para-Tolyl
88	Methyl	F	para-Xylyl
89	Methyl	CF ₃	H
90	Methyl	CF ₃	F
91	Methyl	CF ₃	Methyl
92	Methyl	CF ₃	tert-Butyl
93	Methyl	CF ₃	Br
94	Methyl	CF ₃	Phenyl
95	Methyl	CF ₃	para-Tolyl
96	Methyl	CF ₃	para-Xylyl
97	Methyl	tert-Butyl	H
98	Methyl	tert-Butyl	F
99	Methyl	tert-Butyl	Methyl
100	Methyl	tert-Butyl	tert-Butyl
101	Methyl	tert-Butyl	Br
102	Methyl	tert-Butyl	Phenyl
103	Methyl	tert-Butyl	para-Tolyl
104	Methyl	tert-Butyl	para-Xylyl
105	Methyl	Phenyl	H
106	Methyl	Phenyl	F
107	Methyl	Phenyl	Methyl
108	Methyl	Phenyl	tert-Butyl
109	Methyl	Phenyl	Br
110	Methyl	Phenyl	Phenyl
111	Methyl	Phenyl	para-Tolyl
112	Methyl	Phenyl	para-Xylyl
113	Methyl	para-Tolyl	H
114	Methyl	para-Tolyl	F
115	Methyl	para-Tolyl	Methyl
116	Methyl	para-Tolyl	tert-Butyl
117	Methyl	para-Tolyl	Br
118	Methyl	para-Tolyl	Phenyl
119	Methyl	para-Tolyl	para-Tolyl
120	Methyl	para-Tolyl	para-Xylyl
121	Methyl	para-Fluor-Phenyl	H
122	Methyl	para-Fluor-Phenyl	F
123	Methyl	para-Fluor-Phenyl	Methyl
124	Methyl	para-Fluor-Phenyl	tert-Butyl
125	Methyl	para-Fluor-Phenyl	Br
126	Methyl	para-Fluor-Phenyl	Phenyl
127	Methyl	para-Fluor-Phenyl	para-Tolyl
128	Methyl	para-Fluor-Phenyl	para-Xylyl
129	Methyl	para-Xylyl	H
130	Methyl	para-Xylyl	F
131	Methyl	para-Xylyl	Methyl
132	Methyl	para-Xylyl	tert-Butyl
133	Methyl	para-Xylyl	Br
134	Methyl	para-Xylyl	Phenyl
135	Methyl	para-Xylyl	para-Tolyl
136	Methyl	para-Xylyl	para-Xylyl
137	F	F	H
138	F	F	F

139	F	F	Methyl
140	F	F	tert-Butyl
141	F	F	Br
142	F	F	Phenyl
143	F	F	para-Tolyl
144	F	F	para-Xylyl
145	F	CF ₃	H
146	F	CF ₃	F
147	F	CF ₃	Methyl
148	F	CF ₃	tert-Butyl
149	F	CF ₃	Br
150	F	CF ₃	Phenyl
151	F	CF ₃	para-Tolyl
152	F	CF ₃	para-Xylyl
153	F	tert-Butyl	H
154	F	tert-Butyl	F
155	F	tert-Butyl	Methyl
156	F	tert-Butyl	tert-Butyl
157	F	tert-Butyl	Br
158	F	tert-Butyl	Phenyl
159	F	tert-Butyl	para-Tolyl
160	F	tert-Butyl	para-Xylyl
161	F	Phenyl	H
162	F	Phenyl	F
163	F	Phenyl	Methyl
164	F	Phenyl	tert-Butyl
165	F	Phenyl	Br
166	F	Phenyl	Phenyl
167	F	Phenyl	para-Tolyl
168	F	Phenyl	para-Xylyl
169	F	para-Tolyl	H
170	F	para-Tolyl	F
171	F	para-Tolyl	Methyl
172	F	para-Tolyl	tert-Butyl
173	F	para-Tolyl	Br
174	F	para-Tolyl	Phenyl
175	F	para-Tolyl	para-Tolyl
176	F	para-Tolyl	para-Xylyl
177	F	para-Fluor-Phenyl	H
178	F	para-Fluor-Phenyl	F
179	F	para-Fluor-Phenyl	Methyl
180	F	para-Fluor-Phenyl	tert-Butyl
181	F	para-Fluor-Phenyl	Br
182	F	para-Fluor-Phenyl	Phenyl
183	F	para-Fluor-Phenyl	para-Tolyl
184	F	para-Fluor-Phenyl	para-Xylyl
185	F	para-Xylyl	H
186	F	para-Xylyl	F
187	F	para-Xylyl	Methyl
188	F	para-Xylyl	tert-Butyl
189	F	para-Xylyl	Br
190	F	para-Xylyl	Phenyl
191	F	para-Xylyl	para-Tolyl
192	F	para-Xylyl	para-Xylyl
193	CF ₃	CF ₃	H
194	CF ₃	CF ₃	F
195	CF ₃	CF ₃	Methyl
196	CF ₃	CF ₃	tert-Butyl
197	CF ₃	CF ₃	Br
198	CF ₃	CF ₃	Phenyl

199	CF ₃	CF ₃	para-Tolyl
200	CF ₃	CF ₃	para-Xylyl
201	CF ₃	tert-Butyl	H
202	CF ₃	tert-Butyl	F
203	CF ₃	tert-Butyl	Methyl
204	CF ₃	tert-Butyl	tert-Butyl
205	CF ₃	tert-Butyl	Br
206	CF ₃	tert-Butyl	Phenyl
207	CF ₃	tert-Butyl	para-Tolyl
208	CF ₃	tert-Butyl	para-Xylyl
209	CF ₃	Phenyl	H
210	CF ₃	Phenyl	F
211	CF ₃	Phenyl	Methyl
212	CF ₃	Phenyl	tert-Butyl
213	CF ₃	Phenyl	Br
214	CF ₃	Phenyl	Phenyl
215	CF ₃	Phenyl	para-Tolyl
216	CF ₃	Phenyl	para-Xylyl
217	CF ₃	para-Tolyl	H
218	CF ₃	para-Tolyl	F
219	CF ₃	para-Tolyl	Methyl
220	CF ₃	para-Tolyl	tert-Butyl
221	CF ₃	para-Tolyl	Br
222	CF ₃	para-Tolyl	Phenyl
223	CF ₃	para-Tolyl	para-Tolyl
224	CF ₃	para-Tolyl	para-Xylyl
225	CF ₃	para-Fluor-Phenyl	H
226	CF ₃	para-Fluor-Phenyl	F
227	CF ₃	para-Fluor-Phenyl	Methyl
228	CF ₃	para-Fluor-Phenyl	tert-Butyl
229	CF ₃	para-Fluor-Phenyl	Br
230	CF ₃	para-Fluor-Phenyl	Phenyl
231	CF ₃	para-Fluor-Phenyl	para-Tolyl
232	CF ₃	para-Fluor-Phenyl	para-Xylyl
233	CF ₃	para-Xylyl	H
234	CF ₃	para-Xylyl	F
235	CF ₃	para-Xylyl	Methyl
236	CF ₃	para-Xylyl	tert-Butyl
237	CF ₃	para-Xylyl	Br
238	CF ₃	para-Xylyl	Phenyl
239	CF ₃	para-Xylyl	para-Tolyl
240	CF ₃	para-Xylyl	para-Xylyl
241	tert-Butyl	tert-Butyl	H
242	tert-Butyl	tert-Butyl	F
243	tert-Butyl	tert-Butyl	Methyl
244	tert-Butyl	tert-Butyl	tert-Butyl
245	tert-Butyl	tert-Butyl	Br
246	tert-Butyl	tert-Butyl	Phenyl
247	tert-Butyl	tert-Butyl	para-Tolyl
248	tert-Butyl	tert-Butyl	para-Xylyl
249	tert-Butyl	Phenyl	H
250	tert-Butyl	Phenyl	F
251	tert-Butyl	Phenyl	Methyl
252	tert-Butyl	Phenyl	tert-Butyl
253	tert-Butyl	Phenyl	Br
254	tert-Butyl	Phenyl	Phenyl
255	tert-Butyl	Phenyl	para-Tolyl
256	tert-Butyl	Phenyl	para-Xylyl
257	tert-Butyl	para-Tolyl	H
258	tert-Butyl	para-Tolyl	F

259	tert-Butyl	para-Tolyl	Methyl
260	tert-Butyl	para-Tolyl	tert-Butyl
261	tert-Butyl	para-Tolyl	Br
262	tert-Butyl	para-Tolyl	Phenyl
263	tert-Butyl	para-Tolyl	para-Tolyl
264	tert-Butyl	para-Tolyl	para-Xylyl
265	tert-Butyl	para-Fluor-Phenyl	H
266	tert-Butyl	para-Fluor-Phenyl	F
267	tert-Butyl	para-Fluor-Phenyl	Methyl
268	tert-Butyl	para-Fluor-Phenyl	tert-Butyl
269	tert-Butyl	para-Fluor-Phenyl	Br
270	tert-Butyl	para-Fluor-Phenyl	Phenyl
271	tert-Butyl	para-Fluor-Phenyl	para-Tolyl
272	tert-Butyl	para-Fluor-Phenyl	para-Xylyl
273	tert-Butyl	para-Xylyl	H
274	tert-Butyl	para-Xylyl	F
275	tert-Butyl	para-Xylyl	Methyl
276	tert-Butyl	para-Xylyl	tert-Butyl
277	tert-Butyl	para-Xylyl	Br
278	tert-Butyl	para-Xylyl	Phenyl
279	tert-Butyl	para-Xylyl	para-Tolyl
280	tert-Butyl	para-Xylyl	para-Xylyl
281	Phenyl	Phenyl	H
282	Phenyl	Phenyl	F
283	Phenyl	Phenyl	Methyl
284	Phenyl	Phenyl	tert-Butyl
285	Phenyl	Phenyl	Br
286	Phenyl	Phenyl	Phenyl
287	Phenyl	Phenyl	para-Tolyl
288	Phenyl	Phenyl	para-Xylyl
289	Phenyl	para-Tolyl	H
290	Phenyl	para-Tolyl	F
291	Phenyl	para-Tolyl	Methyl
292	Phenyl	para-Tolyl	tert-Butyl
293	Phenyl	para-Tolyl	Br
294	Phenyl	para-Tolyl	Phenyl
295	Phenyl	para-Tolyl	para-Tolyl
296	Phenyl	para-Tolyl	para-Xylyl
297	Phenyl	para-Fluor-Phenyl	H
298	Phenyl	para-Fluor-Phenyl	F
299	Phenyl	para-Fluor-Phenyl	Methyl
300	Phenyl	para-Fluor-Phenyl	tert-Butyl
301	Phenyl	para-Fluor-Phenyl	Br
302	Phenyl	para-Fluor-Phenyl	Phenyl
303	Phenyl	para-Fluor-Phenyl	para-Tolyl
304	Phenyl	para-Fluor-Phenyl	para-Xylyl
305	Phenyl	para-Xylyl	H
306	Phenyl	para-Xylyl	F
307	Phenyl	para-Xylyl	Methyl
308	Phenyl	para-Xylyl	tert-Butyl
309	Phenyl	para-Xylyl	Br
310	Phenyl	para-Xylyl	Phenyl
311	Phenyl	para-Xylyl	para-Tolyl
312	Phenyl	para-Xylyl	para-Xylyl
313	para-Tolyl	para-Tolyl	H
314	para-Tolyl	para-Tolyl	F
315	para-Tolyl	para-Tolyl	Methyl
316	para-Tolyl	para-Tolyl	tert-Butyl
317	para-Tolyl	para-Tolyl	Br
318	para-Tolyl	para-Tolyl	Phenyl

319	para-Tolyl	para-Tolyl	para-Tolyl
320	para-Tolyl	para-Tolyl	para-Xylyl
321	para-Tolyl	para-Fluor-Phenyl	H
322	para-Tolyl	para-Fluor-Phenyl	F
323	para-Tolyl	para-Fluor-Phenyl	Methyl
324	para-Tolyl	para-Fluor-Phenyl	tert-Butyl
325	para-Tolyl	para-Fluor-Phenyl	Br
326	para-Tolyl	para-Fluor-Phenyl	Phenyl
327	para-Tolyl	para-Fluor-Phenyl	para-Tolyl
328	para-Tolyl	para-Fluor-Phenyl	para-Xylyl
329	para-Tolyl	para-Xylyl	H
330	para-Tolyl	para-Xylyl	F
331	para-Tolyl	para-Xylyl	Methyl
332	para-Tolyl	para-Xylyl	tert-Butyl
333	para-Tolyl	para-Xylyl	Br
334	para-Tolyl	para-Xylyl	Phenyl
335	para-Tolyl	para-Xylyl	para-Tolyl
336	para-Tolyl	para-Xylyl	para-Xylyl
337	para-Fluor-Phenyl	para-Fluor-Phenyl	H
338	para-Fluor-Phenyl	para-Fluor-Phenyl	F
339	para-Fluor-Phenyl	para-Fluor-Phenyl	Methyl
340	para-Fluor-Phenyl	para-Fluor-Phenyl	tert-Butyl
341	para-Fluor-Phenyl	para-Fluor-Phenyl	Br
342	para-Fluor-Phenyl	para-Fluor-Phenyl	Phenyl
343	para-Fluor-Phenyl	para-Fluor-Phenyl	para-Tolyl
344	para-Fluor-Phenyl	para-Fluor-Phenyl	para-Xylyl
345	para-Fluor-Phenyl	para-Xylyl	H
346	para-Fluor-Phenyl	para-Xylyl	F
347	para-Fluor-Phenyl	para-Xylyl	Methyl
348	para-Fluor-Phenyl	para-Xylyl	tert-Butyl
349	para-Fluor-Phenyl	para-Xylyl	Br
350	para-Fluor-Phenyl	para-Xylyl	Phenyl
351	para-Fluor-Phenyl	para-Xylyl	para-Tolyl
352	para-Fluor-Phenyl	para-Xylyl	para-Xylyl
353	para-Xylyl	para-Xylyl	H
354	para-Xylyl	para-Xylyl	F
355	para-Xylyl	para-Xylyl	Methyl
356	para-Xylyl	para-Xylyl	tert-Butyl
357	para-Xylyl	para-Xylyl	Br
358	para-Xylyl	para-Xylyl	Phenyl
359	para-Xylyl	para-Xylyl	para-Tolyl
360	para-Xylyl	para-Xylyl	para-Xylyl
361	2,2'-Biphenyl		H
362	2,2'-Biphenyl		F
363	2,2'-Biphenyl		Methyl
364	2,2'-Biphenyl		tert-Butyl
365	2,2'-Biphenyl		Br
366	2,2'-Biphenyl		Phenyl
367	2,2'-Biphenyl		para-Tolyl
368	2,2'-Biphenyl		para-Xylyl

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. Formel (3) in organischen elektronischen Vorrichtungen, insbesondere in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen.

5

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, enthaltend Kathode, Anode und mindestens eine emittierende Schicht, dadurch

gekennzeichnet, dass mindestens eine organische Schicht mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1) bzw. Formel (3) enthält.

Außer der emittierenden Schicht kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung noch weitere Schichten enthalten. Diese können beispielsweise sein: Lochinjektionsschicht, Lochtransportschicht, Lochblockierschicht, Elektronentransportschicht und/oder Elektroneninjectionsschicht. Es sei aber an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss. So werden insbesondere bei Verwendung von Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. Formel (3) als Dotand mit elektronenleitenden Hostmaterialien weiterhin sehr gute Ergebnisse erhalten, wenn die organische Elektrolumineszenzvorrichtung keine separate Elektronentransportschicht enthält und die emittierende Schicht direkt an die Elektroneninjectionsschicht oder an die Kathode grenzt. Ebenfalls kann es bevorzugt sein, wenn die organische Elektrolumineszenzvorrichtung keine separate Lochtransportschicht enthält und die emittierende Schicht direkt an die Lochinjektionsschicht oder an die Anode grenzt. Weiterhin kann es bevorzugt sein, wenn die Verbindung gemäß Formel (1) bzw. Formel (3) nicht nur als Dotand in der emittierenden Schicht, sondern auch zusätzlich als lochleitende Verbindung (als Reinsubstanz oder als Mischung) in der Lochtransportschicht verwendet wird.

Die Verbindung gemäß Formel (1) bzw. Formel (3) kann unterschiedliche Funktionen in der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung wahrnehmen. Diese hängen von der genauen Struktur dieser Verbindung ab. Insbesondere die Wahl der Gruppen A und Z bestimmen die besonders geeignete Funktion dieser Verbindungen. So können diese Verbindungen insbesondere als Emitter, als Lochtransportmaterial, als Elektronentransportmaterial oder in elektrophosphoreszierenden Vorrichtungen auch als Matrixmaterial bzw. als Lochblockiermaterial eingesetzt werden.

Als Emitter eignen sich insbesondere Verbindungen, in denen für die Symbole A und Z gilt:

A ist bei jedem Auftreten N;

Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden $C(R^1)_2$, $C(R^1)_2-C(R^1)_2$ oder $C(R^1)_2-NR^1$.

Als Lochtransportmaterial eignen sich insbesondere Verbindungen, in denen für die Symbole A und Z gilt:

A ist bei jedem Auftreten N oder P;

Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden $C(R^1)_2$, $C(R^1)_2-C(R^1)_2$, $C(R^1)_2-NR^1$, O, NR^1 oder PR^1 , insbesondere O, NR^1 oder PR^1 .

Als Elektronentransportmaterial für fluoreszierende oder phosphoreszierende Vorrichtungen eignen sich insbesondere Verbindungen, in denen für die Symbole A und Z gilt:

A ist bei jedem Auftreten $P=O$;

Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden $C(R^1)_2$, $C(R^1)_2-C(R^1)_2$, $C(R^1)_2-NR^1$, $C=O$, $S=O$, SO_2 , BR^1 oder PR^1O , insbesondere $C=O$, $S=O$, SO_2 , BR^1 oder PR^1O .

Als Matrixmaterial und als Lochblockiermaterial für elektrophosphoreszierende
5 Vorrichtungen eignen sich insbesondere Verbindungen, in denen für die Symbole A und Z gilt:

A ist bei jedem Auftreten $P=O$;

Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden $C(R^1)_2$, $C(R^1)_2-C(R^1)_2$, $C(R^1)_2-NR^1$, $C=O$, $S=O$, SO_2 oder PR^1O , insbesondere $C=O$, $S=O$, SO_2 oder PR^1O .

10

Wird die Verbindung gemäß Formel (1) bzw. Formel (3) als Emitter eingesetzt, so wird sie bevorzugt zusammen mit einem Host-Material verwendet. Der Anteil der Verbindung gemäß Formel (1) bzw. Formel (3) in der Mischung beträgt dann zwischen 0.1 und 99 Gew.%, bevorzugt zwischen 0.5 und 50 Gew.%, besonders bevorzugt zwischen 1 und 20 Gew.%,
15 insbesondere zwischen 1 und 10 Gew.%. Entsprechend beträgt der Anteil des Hostmaterials in der Mischung zwischen 1 und 99.9 Gew.%, bevorzugt zwischen 50 und 99.5 Gew.%, besonders bevorzugt zwischen 80 und 99 Gew.%, insbesondere zwischen 90 und 99 Gew.%.

20

Weiterhin bevorzugt sind organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, dadurch gekennzeichnet, dass mehrere emittierende Verbindungen in derselben Schicht oder in unterschiedlichen Schichten verwendet werden, wovon mindestens eine dieser Verbindungen eine Struktur gemäß Formel (1) aufweist. Besonders bevorzugt weisen diese Verbindungen insgesamt mehrere Emissionsmaxima zwischen 380 nm und 750 nm auf, so
25 dass insgesamt weiße Emission resultiert, d. h. außer der Verbindung gemäß Formel (1) wird noch mindestens eine weitere emittierende Verbindung verwendet, die fluoresziert oder phosphoresziert und die gelbes, orange oder rotes Licht emittiert.

25

30

Bevorzugte Hostmaterialien sind organische Verbindungen, deren Emission kürzerwellig ist als die der Verbindung gemäß Formel (1) oder die überhaupt nicht im sichtbaren Bereich emittieren. Als Hostmaterialien kommen verschiedene Stoffklassen in Frage. Bevorzugte Hostmaterialien sind ausgewählt aus den Klassen der Oligo-arylene (z. B. 2,2',7,7'-tetraphenyl-spirobifluoren gemäß EP 676461 oder Dinaphthylanthracen), der Atropisomere (z. B. gemäß der nicht offen gelegten Anmeldung EP 04026402.0), der Oligo-arylenvinylene (z. B. DPVBi oder Spiro-DPVBi gemäß EP 676461), der polypodalen Metallkomplexe (z. B. gemäß WO 04/081017), der lochleitenden Verbindungen (z. B. gemäß WO 04/058911) oder der elektronenleitenden Verbindungen, insbesondere Ketone, Phosphinoxide und Sulfoxide (z. B. gemäß der nicht offen gelegten Patentanmeldung DE 102004008304.5). Besonders bevorzugte Hostmaterialien sind ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene, enthaltend
35 Naphthalin, Anthracen und/oder Pyren, der Oligo-arylenvinylene, der Ketone, der
40 Phosphinoxide und der Sulfoxide.

40

Wird die Verbindung gemäß Formel (1) bzw. Formel (3) als Lochtransportmaterial, Elektronentransportmaterial oder als Lochblockiermaterial eingesetzt, ist es bevorzugt, wenn diese Verbindung als Reinsubstanz eingesetzt wird. Insbesondere als Lochtransportmaterial und als Elektronentransportmaterial eignen sich diese Verbindungen auch für die
5 Verwendung in weiteren organischen elektronischen Vorrichtungen, wie beispielsweise in organischen Transistoren.

Wird die Verbindung gemäß Formel (1) bzw. Formel (3) als Matrixmaterial für elektrophosphoreszierende Vorrichtungen eingesetzt, so beträgt ihr Anteil in der Mischung
10 zwischen 1 und 99.9 Gew.%, bevorzugt zwischen 30 und 99.5 Gew.%, besonders bevorzugt zwischen 50 und 99 Gew.%, insbesondere zwischen 80 und 99 Gew.%. Entsprechend beträgt der Anteil des Emitters, der aus dem Triplett-Zustand Licht emittiert und daher Elektrophosphoreszenz zeigt, in der Mischung zwischen 0.1 und 99 Gew.%, bevorzugt zwischen 0.5 und 70 Gew.%, besonders bevorzugt zwischen 1 und 50 Gew.%,
15 insbesondere zwischen 1 und 20 Gew.%.

Die Mischungsverhältnisse lassen sich durch Mischen in Lösemitteln (bzw. Lösemittelgemischen) oder durch Co-Verdampfen im Unterdruck, Trägergasstrom oder Vakuum einstellen.

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

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
30 werden die Materialien bei einem Druck zwischen 10^{-5} mbar und 1 bar aufgebracht.

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. Siebdruck, Flexodruck
35 oder Offsetdruck, besonders bevorzugt aber LITI (Light Induced Thermal Imaging, Thermotransferdruck) oder Ink-Jet Druck (Tintenstrahldruck), hergestellt werden.

Die oben beschriebenen Verbindungen weisen in organischen elektronischen Vorrichtungen folgende überraschende Vorteile gegenüber dem Stand der Technik auf:

40 1. Die Effizienz entsprechender Vorrichtungen ist höher im Vergleich zu Systemen gemäß dem Stand der Technik. Wir vermuten, dass dies durch die unterdrückte cis-trans-Isomerisierung um die Doppelbindung zustande kommt.

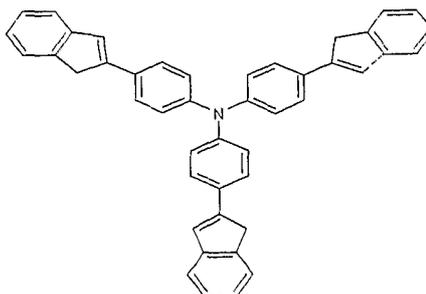
2. Die Stabilität entsprechender Vorrichtungen ist besser im Vergleich zu Systemen gemäß dem Stand der Technik, was sich vor allem in einer höheren Lebensdauer zeigt. Diese höhere Stabilität kommt möglicherweise auch durch die gehinderte cis-trans-Isomerisierung zustande, da bekannt ist, dass cis-Stilbensysteme, die entstehen können, wenn die Isomerisierung möglich ist, sich photochemisch weiter umsetzen zu Dihydrophenanthrensystemen und dann durch oxidative Folgereaktion zu Phenanthrensystemen. Diese Nebenreaktion ist in den erfindungsgemäßen Systemen nicht möglich.
3. Die Verbindungen lassen sich ohne deutliche Zersetzung sublimieren und aufdampfen, sind dadurch leichter zu reinigen und zu verarbeiten und deshalb besser für die Verwendung in OLEDs geeignet als Materialien gemäß dem Stand der Technik, insbesondere als Materialien, die Stilbeneinheiten enthalten, die an der Doppelbindung nicht substituiert sind.
4. Da die erfindungsgemäßen Verbindungen bei der Herstellung bzw. Verarbeitung bzw. im Betrieb der elektronischen Vorrichtung keine Isomerisierung erleiden, erhöht sich die Reproduzierbarkeit der Vorrichtung.

Im vorliegenden Anmeldetext und auch in den im Weiteren folgenden Beispielen wird auf die Verwendung erfindungsgemäßer Verbindungen in Bezug auf OLEDs und die entsprechenden Displays abgezielt. Trotz dieser Beschränkung der Beschreibung ist es für den Fachmann ohne weiteres erfinderisches Zutun möglich, die erfindungsgemäßen Verbindungen auch für weitere Verwendungen in anderen elektronischen Vorrichtungen zu benutzen, z. B. für organische Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organische Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organische integrierte Schaltungen (O-ICs), organische Solarzellen (O-SCs), organische lichtemittierende Transistoren (O-LETs), organische Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierende elektrochemische Zellen (LECs) oder auch organische Laserdioden (O-Laser), um nur einige Anwendungen zu nennen. Die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen in den entsprechenden Vorrichtungen ebenso wie diese Vorrichtungen selbst sind ebenfalls ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie dadurch einschränken zu wollen.

Beispiele:

Die nachfolgenden Synthesen wurden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Die Edukte wurden von ALDRICH bezogen. Die Synthese von Tris(p-bromphenyl)amin erfolgte gemäß *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4960-4968. Die Synthese von 2-Indenylboronsäure erfolgte gemäß *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 169-176, die von 2-Brombenzyl-diethylphosphonat erfolgte gemäß *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620(12)*, 2041-7.

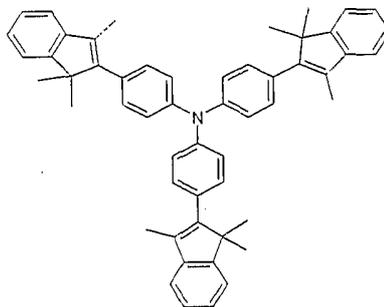
Beispiel 1: Synthese von 4,4',4'' Tris(1H-inden-2-yl)triphenylamin (Amin1)



Zur einer mit Stickstoff gesättigten Mischung aus 15.0 g (31 mmol) Tris(p-bromphenyl)amin, 19.8 g (124 mmol) 2-Indenylboronsäure, 40.0 g (188 mmol) K_3PO_4 , 1 L Dioxan und 1 L Wasser werden 800 mg (0.72 mmol) $Pd(PPh_3)_4$ gegeben. Die Suspension wird 7 h auf 80 °C erhitzt. Danach werden 0.09 g NaCN zugegeben und die wässrige Phase abgetrennt. Die organische Phase wird zweimal mit H_2O gewaschen und anschließend über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösemittels und mehrmaliger Umkristallisation aus Toluol erhält man gelbe Nadeln, die nach HPLC eine Reinheit von ca. 99.9 % aufweisen. Die Ausbeute beträgt 16 g (88 %).

1H -NMR ($CDCl_3$, 500 MHz): δ [ppm] = 3.78 (s, 6H), 7.13-7.19 (m, 12H), 7.23-7.28 (m, 3H), 7.38 (d, J = 7.4 Hz, 3H), 7.46 (d, J = 7.4 Hz, 3H), 7.56 (d, J = 8.7 Hz, 6H).

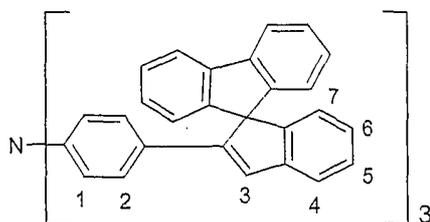
Beispiel 2: Synthese von 4,4',4''-Tris(1,1,3-trimethyl-1H-inden-2-yl)triphenylamin (Amin 2)



Zu einer Mischung aus 33.2 g (55 mmol) 4,4',4''-Tris(1H-inden-2-yl)triphenylamin und 300 ml Dimethylformamid werden 4.8 g (200 mmol) Natriumhydrid portionsweise zugegeben. Anschließend wird die Suspension auf 80 °C erhitzt, bei dieser Temperatur tropfenweise mit 18.7 ml (300 mmol) Methyljodid versetzt und anschließend weitere 50 h bei 80 °C gerührt. Danach wird die Mischung bei Raumtemperatur mit 100 ml Ammoniak-Lösung und 500 ml Ethylacetat versetzt und die wässrige Phase abgetrennt. Die organische Phase wird fünfmal mit 300 ml Wasser gewaschen und anschließend über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösemittels und mehrmaliger Umkristallisation aus Toluol (1.5 ml / g) erhält man gelbe Nadeln, die nach HPLC eine Reinheit von 99.8 % aufweisen. Die Ausbeute beträgt 23.7 g (60.3 %). Die Sublimation erfolgte bei einem Druck von ca. 5×10^{-5} mbar und $T = 300$ °C.

1H -NMR ($CDCl_3$, 500 MHz): δ [ppm] = 1.51 (s, 18H), 2.10 (s, 9H), 7.14-7.20 (m, 9H), 7.24-7.27 (m, 6H), 7.40 (d, 3H), 7.47 (d, 3H), 7.58 (m, 3H).

Beispiel 3: Synthese von 4,4',4''-Tris(spiro(fluoren-9,1'-inden-2-yl)triphenylamin (Amin 3)



a) Tris(4-(2-bromophenylvinyl)phenyl)amin

5 Eine auf 0 °C gekühlte Mischung von 107.5 g (350 mmol) 2-Brombenzyl-diethylphosphonat und 1000 ml DMF wird mit 67.3 g (700 mmol) Natrium-*tert*-butylat versetzt und 30 min. gerührt. Diese Mischung wird mit einer Lösung von 29.6 g (90 mmol) Tris(4-formylphenyl)amin in 1000 ml DMF bei 0 °C während 30 min. versetzt und anschließend weitere 4 h bei 0 °C gerührt. Dann wird unter Rühren mit 250 ml 2.5 N wässriger Salzsäure, 10 anschließend mit 600 ml Wasser und dann mit 200 ml Ethanol versetzt und 30 min. nachgerührt. Der Niederschlag wird abgesaugt, zweimal mit je 200 ml eines Gemischs aus Wasser / Ethanol (1:1, v:v) und dreimal mit je 200 ml Ethanol gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Der so erhaltene Feststoff wird aus 160 ml DMF umkristallisiert, abschließend aus 500 ml Ethanol heiß ausgerührt und im Vakuum getrocknet.

15 Die Ausbeute bei einer Reinheit von 99.0 % n. ¹H-NMR beträgt 51.0 g (65 mmol) entsprechend 71.8% d. Th..

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ [ppm] = 7.66 (d, 3H), 7.58 (d, 3H), 7.47 (d, 6H), 7.39 (d, 3H), 7.30 (dd, 3H), 7.13 (d, 6H), 7.10 (dd, 3H), 7.01 (d, 3H).

b) 4,4',4''-Tris(spiro(fluoren-9,1'-inden-2-yl)triphenylamin

20 Eine gut gerührte Suspension von 7.9 g (10 mmol) Tris(4-(2-bromophenylvinyl)-phenyl)amin in 300 ml Diethylether wird bei -78 °C tropfenweise mit 14.4 ml (36 mmol) *n*-Butyllithium (2.5 molar in *n*-Hexan) versetzt. Nach 15 min. Nachrühren wird das Kältebad entfernt, man lässt die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmen und rührt anschließend weitere 25 3 h bei Raumtemperatur. Dann wird die Suspension bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 7.2 g (40 mmol) Fluorenon in 200 ml Diethylether tropfenweise versetzt und weitere 14 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Die gelbe Suspension wird mit einem Gemisch aus 10 ml Essigsäure und 200 ml Wasser versetzt und 30 min. gut durchgerührt. Die organische Phase wird abgetrennt, zweimal mit 500 ml Wasser gewaschen und zur Trockene 30 eingengt. Der Feststoff wird in 500 ml Toluol aufgenommen, mit 1.0 g *p*-Toluolsulfonsäure versetzt und so lange am Wasserabscheider gekocht, bis sich kein Wasser mehr abscheidet (ca. 3 h). Die gelbe Lösung wird nach Erkalten über Kieselgel filtriert, das Toluol wird im Vakuum entfernt und der Rückstand wird dreimal aus DMF (10 ml / g) und fünfmal aus Dioxan (10 ml / g) umkristallisiert.

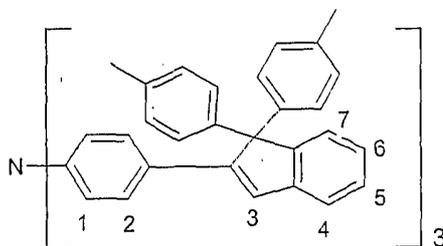
35 Die Ausbeute bei einer Reinheit von 99.9 % n. ¹H-NMR beträgt 5.1 g (4.9 mmol) entsprechend 49.2 % d. Th.. Die Sublimation erfolgte bei einem Druck von ca. 5 x 10⁻⁵ mbar und T = 380 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (TCE- d_2 + 1 μl Hydrazinhydrat, 500 MHz): δ [ppm] = 7.81 (d, 6H, Fluoren), 7.42 (s, 3H, H3), 7.40 (d, 3H, H4), 7.32 (dd, 6H, Fluoren), 7.17 (dd, 3H, H5), 7.07 (dd, 6H, Fluoren), 6.87 (dd, 3H, H6), 6.81 (d, 6H, Fluoren), 6.76 (d, 6H, H2), 6.43 (d, 6H, H1), 6.38 (d, 3H, H7).

5 **c) Untersuchung zur Redox-Stabilität:**

4,4',4''-Tris(spiro(fluoren-9,1'-inden-2-yl)triphenylamin wird in Lösung an Luft zum korrespondierenden Radikal-Kation oxidiert, erkennbar an einer starken Linienverbreiterung der $^1\text{H-NMR}$ -Signale des Phenyl-Indenyl-Teils des Spektrums. Die Reduktion zum Amin kann z. B. mit Hydrazinhydrat erfolgen (s. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum). Diese Redoxreaktion ist reversibel, es ist keine Zersetzung des Moleküls, auch bei wiederholter Durchführung des Redoxzyklus, zu beobachten.

Beispiel 4: Synthese von 4,4',4''-Tris(1,1'-di-para-tolyl-inden-2-yl)triphenylamin (Amin 4)



15 **a) 4,4',4''-Tris(1,1'-di-para-tolyl-inden-2-yl)triphenylamin**

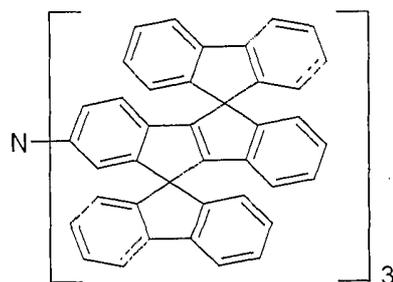
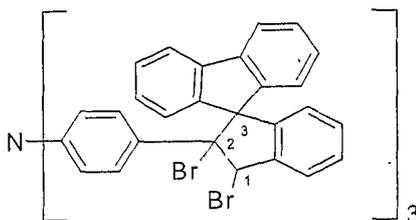
Eine gut gerührte Suspension von 7.9 g (10 mmol) Tris(4-(2-bromphenylvinyl)-phenyl)amin in 300 ml Diethylether wird bei -78°C tropfenweise mit 14.4 ml (36 mmol) *n*-Butyllithium (2.5 molar in *n*-Hexan) versetzt. Nach 15 min. Nachrühren wird das Kältebad entfernt, man lässt die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmen und rührt anschließend weitere 3 h bei Raumtemperatur. Dann wird die Suspension bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 8.4 g (40 mmol) 4,4'-Dimethylbenzo-phenon in 200 ml Diethylether tropfenweise versetzt und weitere 14 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Die gelbe Suspension wird mit einem Gemisch aus 10 ml Essigsäure und 200 ml Wasser versetzt und 30 min. gut durchgerührt. Die organische Phase wird abgetrennt, zweimal mit 500 ml Wasser gewaschen und zur Trockene eingeeengt. Der Feststoff wird in 500 ml Toluol aufgenommen, mit 1.0 g *p*-Toluolsulfonsäure versetzt und so lange am Wasserabscheider gekocht, bis sich kein Wasser mehr abscheidet (ca. 3 h). Die gelbe Lösung wird nach Erkalten über Kieselgel filtriert, das Toluol wird im Vakuum entfernt und der Rückstand wird dreimal aus DMF (10 ml / g) und fünfmal aus Dioxan (8 ml / g) umkristallisiert.

Die Ausbeute bei einer Reinheit von 99.9 % n. $^1\text{H-NMR}$ beträgt 5.9 g (5.2 mmol) entsprechend 52.4 % d. Th. Die Sublimation erfolgte bei einem Druck von ca. 5×10^{-5} mbar und $T = 370^\circ\text{C}$.

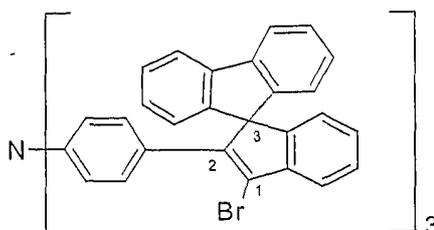
35 $^1\text{H-NMR}$ (TCE- d_2 + 1 μl Hydrazinhydrat, 500 MHz): δ [ppm] = 7.40 (s, 3H, H3), 7.38 (d, 3H, H4), 7.20 (m, 12H, AB-*p*-Tolyl), 7.19 (dd, 3H, H5), 6.89 (dd, 3H, H6), 6.76 (d, 6H, H2), 6.62 (m, 12H, AB-*p*-Tolyl), 6.37 (d, 6H, H1), 6.36 (d, 3H, H7), 2.41 (s, 18H, CH_3).

b) Untersuchung zur Redox-Stabilität:

4,4',4''-Tris(1,1'-di-*para*-tolyl-inden-2-yl) wird in Lösung an Luft zum korrespondierenden Radikal-Kation oxidiert, erkennbar an einer starken Linienverbreiterung der ¹H-NMR-Signale des Phenyl-Indenyl-Teils des Spektrums. Die Reduktion zum Amin kann z. B. mit Hydrazinhydrat erfolgen (s. ¹H-NMR-Spektrum). Diese Redoxreaktion ist reversibel, es ist keine Zersetzung des Moleküls, auch bei wiederholter Durchführung des Redoxzyklus, zu beobachten.

Beispiel 5: Synthese von 4,4',4''-Tris[5,5,10,10-di-spiro-fluorenyl-5,10-dihydroindeno[2,1-a]inden-2-yl]amin (Amin 5)

a) 4,4',4''-Tris[2,3-dibrom-spiro(fluoren-9,1'-inden-2-yl)]triphenylamin


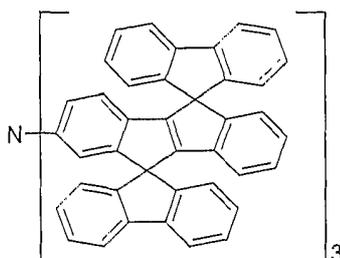
Eine auf 0 °C gekühlte Mischung von 51.9 g (50 mmol) 4,4',4''-Tris(spiro(fluoren-9,1'-inden-2-yl))triphenylamin (synthetisiert gemäß Beispiel 3) gelöst in 1000 ml Dichlormethan wird unter Lichtausschluss bei 0 °C mit einem Gemisch aus 2.6 ml (50 mmol) Brom und 100 ml Dichlormethan versetzt und 4 h bei 0 °C gerührt. Nach Entfernen des Dichlormethans im Vakuum wird der Rückstand mit etwas Ethanol gewaschen, einmal aus Toluol umkristallisiert und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute – bei einer Reinheit von etwa 97.0 % nach HPLC – beträgt 69.4 g (46 mmol), entsprechend 91.5 % d. Th.

b) 4,4',4''-Tris[3-brom-spiro(fluoren-1',9-1H-inden-2-yl)]triphenylamin


Eine gut gerührte Suspension von 40.0 g (26 mmol) 4,4',4''-Tris[2,3-dibrom-spiro(fluoren-9,1'-inden-2-yl)]triphenylamin in 300 ml THF wird bei 0 °C portionsweise mit 5.1 g (45 mmol) Kalium-*tert*-butanolat versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend gießt man

die Mischung in 100 ml Eiswasser, extrahiert dreimal mit je 200 ml Dichlormethan, wäscht die Dichlormethan-Phase dreimal mit 300 ml Wasser, einmal mit 300 ml gesättigter NaCl-Lösung und trocknet dann über Natriumsulfat. Nach Entfernen des Lösungsmittel in Vakuum wird der Rückstand aus DMF umkristallisiert. Die Ausbeute – bei einer Reinheit von etwa 98.0 % nach HPLC – beträgt 28.7 g (22.5 mmol) entsprechend 85.4 % d. Th.

c) 4,4',4''-Tris[5,5,10,10-di-spiro-fluorenyl-5,10-dihydroindeno[2,1-a]inden-2-yl]amin



Eine gut gerührte Suspension von 12.8 g (10 mmol) 4,4',4''-Tris[3-brom-spiro(fluoren-1',9-1H-inden-2-yl)]triphenylamin in 300 ml Diethylether wird bei -78 °C tropfenweise mit 14.4 ml (36 mmol) *n*-Butyllithium (2.5 molar in *n*-Hexan) versetzt. Nach 15 min. Nachrühren wird das Kältebad entfernt, man lässt die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmen und rührt anschließend weitere 3 h bei Raumtemperatur. Dann wird die Suspension bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 7.9 g (44 mmol) Fluorenon in 200 ml Diethylether tropfenweise versetzt und weitere 14 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Die gelbe Suspension wird mit einem Gemisch aus 10 ml Essigsäure und 200 ml Wasser versetzt und 30 min. gut durchgerührt. Die organische Phase wird abgetrennt, zweimal mit 500 ml Wasser gewaschen und zur Trockene eingeeengt. Der Feststoff wird in 500 ml Toluol aufgenommen, mit 500 mg *p*-Toluolsulfonsäure versetzt und so lange am Wasserabscheider gekocht, bis sich kein Wasser mehr abscheidet (ca. 3 h). Die gelbe Lösung wird nach Erkalten über Kieselgel filtriert, das Toluol wird im Vakuum entfernt und der Rückstand wird dreimal aus DMF (15 ml / g) und fünfmal Dioxan (12 ml / g) umkristallisiert. Die Ausbeute bei einer Reinheit von 99.9 % n. ¹H-NMR beträgt 7.5 g (4.9 mmol) entsprechend 49.2 % d. Th. Die Sublimation erfolgte bei einem Druck von ca. 5 x 10⁻⁵ mbar und T = 395 °C.

¹H-NMR (TCE-d₂ + 1 μl Hydrazinhydrat, 500 MHz): δ [ppm] = 7.81 (d, 6H, Fluoren), 7.77 (d, 6H, Fluoren), 7.40 (d, 3H), 7.32 (dd, 6H, Fluoren), 7.30 (dd, 6H, Fluoren), 7.17 (dd, 3H), 7.09 (d, 3H), 7.07 (dd, 6H, Fluoren), 7.01 (dd, 6H, Fluoren), 6.87 (dd, 3H), 6.85 (d, 6H, Fluoren), 6.80 (d, 6H, Fluoren), 6.66 (dd, 3H), 6.46 (dd, 3H), 6.38 (d, 3H), 6.28 (d, 3H).

c) Untersuchung zur Redox-Stabilität:

4,4',4''-Tris[5,5,10,10-di-spiro-fluorenyl-5,10-dihydroindeno[2,1-a]inden-2-yl]amin wird in Lösung an Luft zum korrespondierenden Radikal-Kation oxidiert, erkennbar an einer starken Linienverbreiterung der ¹H-NMR-Signale des Phenyl-Indenyl-Teils des Spektrums. Die Reduktion zum Amin kann z. B. mit Hydrazinhydrat erfolgen (s. ¹H-NMR-Spektrum). Diese Redoxreaktion ist reversibel, es ist keine Zersetzung des Moleküls, auch bei wiederholter Durchführung des Redoxzyklus, zu beobachten.

Beispiel 6: Herstellung der OLEDs

Die Herstellung von OLEDs erfolgt nach einem allgemeinen Verfahren gemäß WO 04/058911, das im Einzelfall auf die jeweiligen Gegebenheiten (z. B. Schichtdickenvariation, um optimale Effizienz bzw. Farbe zu erreichen) angepasst wird.

In den folgenden Beispielen 7 bis 11 werden die Ergebnisse verschiedener OLEDs vorgestellt. Der grundlegende Aufbau, die verwendeten Materialien und Schichtdicken, außer der emittierenden Schicht und der Elektronentransportschicht, sind in den Beispielen 7 bis 10 zur besseren Vergleichbarkeit identisch. Analog dem o. g. allgemeinen Verfahren werden OLEDs mit folgendem Aufbau erzeugt (wobei die unten aufgeführte Lochtransportschicht nicht für Beispiel 7 zutrifft):

Lochinjektionsschicht (HIL)	20 nm PEDOT (aus Wasser aufgeschleudert; bezogen von H. C. Starck, Goslar, Deutschland; Poly(3,4-ethylenedioxy-2,5-thiophen))
Lochtransportschicht (HTM)	20 nm NaphDATA (aufgedampft; bezogen von SynTec, Wolfen, Deutschland; 4,4',4''-Tris(N-1-naphthyl-N-phenyl-amino)-triphenylamin)
Lochtransportschicht (HTM)	20 nm S-TAD (aufgedampft; hergestellt nach WO 99/12888; 2,2',7,7'-Tetrakis(diphenylamino)-spiro-9,9'-bifluoren)
Emissionsschicht (EML)	siehe Tabelle 1 für Materialien, Konzentration und Schichtdicken
Elektronenleiter (ETL)	siehe Tabelle 1 für Materialien und Schichtdicken
Ba-Al (Kathode)	3 nm Ba, darauf 150 nm Al

In Beispiel 7 werden als Lochtransportmaterialien, außer den beiden oben genannten, NPB (N-Naphthyl-N-phenyl-4,4'-diaminobiphenyl) und **HTM1** (2,2',7,7'-Tetrakis(di-paratolylamino)spiro-9,9'-bifluoren) verwendet.

Diese noch nicht optimierten OLEDs werden standardmäßig charakterisiert; hierfür werden die Elektrolumineszenzspektren, die Effizienz (gemessen in cd/A), die Leistungseffizienz (gemessen in lm/W) in Abhängigkeit der Helligkeit, berechnet aus Strom-Spannung-Helligkeit-Kennlinien (IUL-Kennlinien), und die Lebensdauer bestimmt. Als Lebensdauer wird die Zeit definiert, nach der die Anfangshelligkeit der OLED bei einer konstanten Stromdichte von 10 mA/cm² auf die Hälfte gesunken ist.

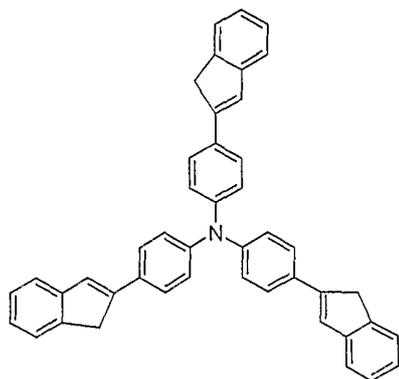
In Tabelle 1 sind die Ergebnisse einiger OLEDs (Beispiele 7 bis 10) zusammengefasst, wobei jeweils die Zusammensetzung der EML und der ETL inklusive der Schichtdicken mit aufgeführt ist. Die emittierenden Schichten enthalten als emittierende Materialien gemäß Formel (1) den Dotanden **D1** (gemäß Strukturbeispiel 1). Als Vergleichsbeispiele dienen OLEDs, die als emittierende Verbindungen den Dotanden **D2** gemäß dem oben genannten Stand der Technik bzw. nur das Hostmaterial enthalten. Als Hostmaterialien dienen die im Folgenden abgebildeten Verbindungen **H1** bis **H4**. Als Elektronentransportmaterialien dienen

ETM1 (AlQ_3 , bezogen von SynTec, Tris(chinolinato)aluminium(III)) oder **ETM2** (Bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)phenyl-phosphinoxid gemäß WO 05/003253).

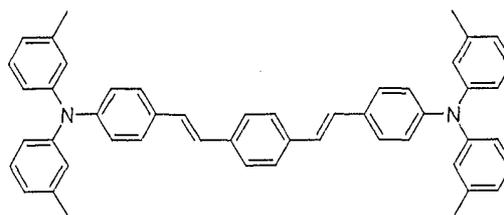
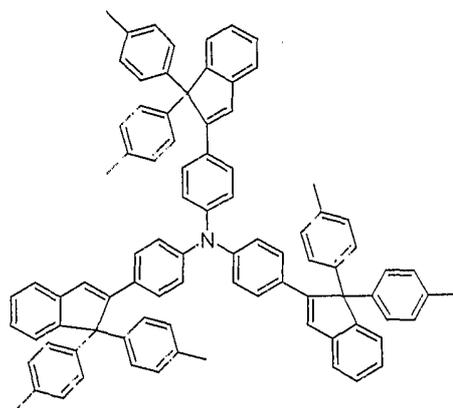
In Tabelle 2 sind die Ergebnisse weiterer OLEDs (Beispiel 11) zusammengefasst, die als emittierende Materialien gemäß Formel (1) den Dotanden **D1** bzw. den Dotanden **D3** enthalten und die durch Variation der Lochtransportschichten auf bessere Effizienz und Lebensdauer optimiert wurden.

5

Zur besseren Übersichtlichkeit sind die entsprechenden Strukturformeln der verwendeten Dotanden und Hostmaterialien im Folgenden dargestellt:

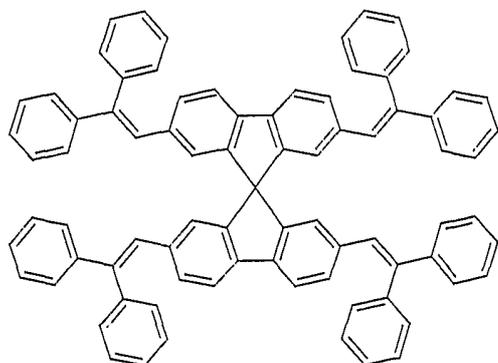


Dotand D1

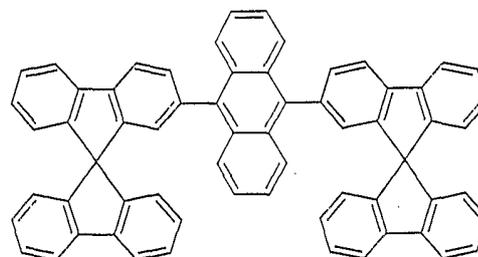
Dotand D2
(Vergleich)

Dotand D3

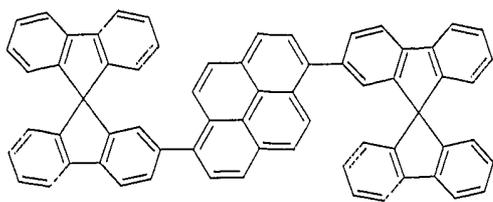
10



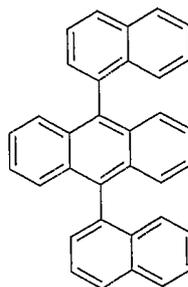
Host H1



Host H2



Host H3



Host H4

30

Tabelle 1

Beispiel	EML	ETL	Max Effizienz (cd/A)	Spannung (V) bei 100cd/m ²	CIE	Lebensdauer (h)
Beispiel 7a (Vergleich)	H1 (30 nm)	ETM1 (20 nm)	4.2	5.8	x=0.17; y=0.26	1200
Beispiel 7b (Vergleich)	H1 : D2 (5 %) (30 nm)	ETM1 (20 nm)	4.9	6.3	x=0.17; y=0.31	1000
Beispiel 7c	H1: D1 (2 %) (30 nm)	ETM1 (20 nm)	4.0	4,8	x=0.18; y=0.26	3100
Beispiel 7d	H1 : D1 (5 %) (30 nm)	ETM1 (20 nm)	4.2	4.7	x=0.19; y=0.28	2500
Beispiel 7e	H1 : D1 (5 %) (30 nm)	ETM2 (20 nm)	4.0	4.6	x=0.18; y=0.26	3600
Beispiel 7f	H1 : D1 (5 %) (30 nm)	ETM2 (30 nm)	4,2	4.7	x=0.16; y=0.25	3900
Beispiel 8a (Vergleich)	H2 (30 nm)	ETM1 (20 nm)	3.3	6.5	x=0.15; y=0.15	700
Beispiel 8b	H2 : D1 (2 %) (30 nm)	ETM1 (20 nm)	3.9	5.2	x=0.16; y=0.21	2500
Beispiel 9a (Vergleich)	H3 (30 nm)	ETM1 (20 nm)	3.7	5.8	x=0.17; y=0.28	1400
Beispiel 9b (Vergleich)	H3 : D2 (5 %) (30 nm)	ETM1 (20 nm)	5.4	6.5	x=0.19; y=0.37	1000
Beispiel 9c	H3 : D1 (2 %) (30 nm)	ETM1 (20 nm)	3.2	5.5	x=0.17; y=0.18	2500
Beispiel 9d	H3 : D1 (5 %) (30 nm)	ETM1 (20 nm)	3.5	5.3	x=0.19; y=0.22	4100
Beispiel 10a (Vergleich)	H4 (30 nm)	ETM1 (20 nm)	1.1	5.8	x=0.17; y=0.19	3100
Beispiel 10b	H4 : D1 (1 %) (30 nm)	ETM1 (20 nm)	3.8	5.1	x=0.15; y=0.14	3000

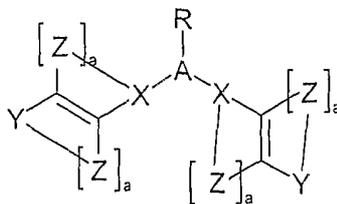
Beispiel 10c	H4 : D1 (2 %) (30 nm)	ETM1 (20 nm)	4.5	5.3	x=0.15; y=0.16	3500
Beispiel 10d	H4 : D1 (5 %) (30 nm)	ETM1 (20 nm)	4.0	4.8	x=0.16; y=0.18	4000
Beispiel 10e	H4 : D1 (2 %) (30 nm)	ETM2 (20 nm)	4,7	5.2	x=0.15; y=0.15	5300
Beispiel 10f	H4 : D1 (5 %) (30 nm)	ETM2 (20 nm)	4.3	4,6	x=0.15; y=0.17	4800

Tabelle 2

Beispiel	HTL1	HTL2	EML	ETL	Max Effizienz (cd/A)	Spannung (V) bei 100cd/m ²	CIE	Lebensdauer (h)
Beispiel 11a	HTM1 (20 nm)	S-TAD (20 nm)	H4 : D1 (2%) (30 nm)	ETM1 (20 nm)	4.7	4.8	x=0.15; y=0.15	5500
Beispiel 11b	NaphDATA (20 nm)	NPB (20 nm)	H4 : D1 (2%) (30 nm)	ETM1 (20 nm)	4.9	5.0	x=0.15; y=0.15	4500
Beispiel 11c	HTM1 (20 nm)	NPB (20 nm)	H4 : D1 (2%) (30 nm)	ETM1 (20 nm)	4.3	4.9	x=0.15; y=0.15	6200
Beispiel 12a	HTM1 (20 nm)	S-TAD (20 nm)	H4 : D1 (2%) (30 nm)	ETM1 (20 nm)	3.8	4.9	x=0.15; y=0.11	4000
Beispiel 12b	NaphDATA (20 nm)	NPB (20 nm)	H4 : D1 (2%) (30 nm)	ETM1 (20 nm)	4.0	5.1	x=0.15; y=0.11	3800
Beispiel 12c	HTM1 (20 nm)	NPB (20 nm)	H4 : D1 (2%) (30 nm)	ETM1 (20 nm)	3.5	5.2	x=0.15; y=0.11	4300

Patentansprüche:

1. Verbindungen gemäß Formel (1),



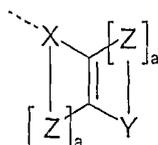
Formel (1)

5 wobei für die verwendeten Symbole gilt:

A ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden N, P oder P=O;

X, Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches System mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann;

10 R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $-R^2C=CR^2-$, $-C\equiv C-$, $P(=O)(R^2)$, SO , SO_2 , $Si(R^2)_2$, $Ge(R^2)_2$, $Sn(R^2)_2$, $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR^2$, $-O-$, $-S-$ oder $-CONR^2-$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches System mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Kombination aus zwei, drei oder vier dieser Systeme; oder R ist eine Gruppe der Formel (2),



Formel (2)

25 wobei die Symbole dieselbe Bedeutung haben, wie oben und unten beschrieben, und die gestrichelte Bindung die Anknüpfung an A symbolisiert;

Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine bivalente Gruppe $C(R^1)_2$, $C=O$, $C[=C(R^1)_2]$, $Si(R^1)_2$, O , $S=O$, SO_2 , NR , BR^1 , PR^1 , PR^1O , $C(R^1)_2-C(R^1)_2$, $C(R^1)_2-NR^1$, $C(R^1)_2-C(R^1)_2-C(R^1)_2$ oder $C(R^1)_2-O-C(R^1)_2$, wobei Z außer an die Doppelbindung noch an die Gruppe Y bzw. an die Gruppe X an derselben Doppelbindung bindet und dadurch ein weiteres cyclisches Ringsystem aufspannt;

30 R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F, Cl, Br, I, CN, NO_2 , eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder

eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $-R^2C=CR^2-$, $-C\equiv C-$, $P(=O)(R^2)$, SO , SO_2 , $Si(R^2)_2$, $Ge(R^2)_2$, $Sn(R^2)_2$, $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR^2$, $-O-$, $-S-$ oder $-CONR^2$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches System mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Kombination aus zwei, drei oder vier dieser Systeme; dabei können zwei oder mehrere Substituenten R^1 auch miteinander ein mono- oder polycyclisches aliphatisches Ringsystem bilden;

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

a ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1, mit der Maßgabe, dass pro Doppelbindung mindestens ein Index $a = 1$ ist, wobei $a = 0$ bedeutet, dass statt Z an der Doppelbindung und an X bzw. Y eine Gruppe R^1 gebunden ist.

2. Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass für die Symbole und Indizes gilt:

A ist bei jedem Auftreten N oder P;

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine bivalente Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 25 aromatischen Ringatomen, die mit einem, zwei, drei oder vier Resten R^1 substituiert sein kann;

Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine monovalente Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 25 aromatischen Ringatomen, die mit einem, zwei, drei oder vier Resten R^1 substituiert sein kann;

R ist bei jedem Auftreten eine Gruppe der oben genannten Formel (2);

Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden $C(R^1)_2$, SO_2 , BR^1 , $P(R^1)O$, $C(R^1)_2-C(R^1)_2$, $C(R^1)_2-NR^1$;

a ist bei jedem Auftreten gleich 0 oder 1, wobei an jeder Doppelbindung ein Index $a = 0$ und der andere Index $a = 1$ ist;

R^1 und R^2 sind wie unter Anspruch 1 definiert.

3. Verbindungen gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass für die Symbole und Indizes gilt:

A ist bei jedem Auftreten N;

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine bivalente Arylgruppe mit 6 bis 16 C-Atomen, die mit einem oder zwei Resten R^1 substituiert sein kann;

Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine monovalente Arylgruppe mit 6 bis 16 C-Atomen, die mit einem, zwei oder drei Resten R^1 substituiert sein kann;

Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden $C(R^1)_2$, $P(R^1)O$ oder $C(R^1)_2-C(R^1)_2$;

R, R^1 , R^2 und a sind wie unter Anspruch 2 definiert.

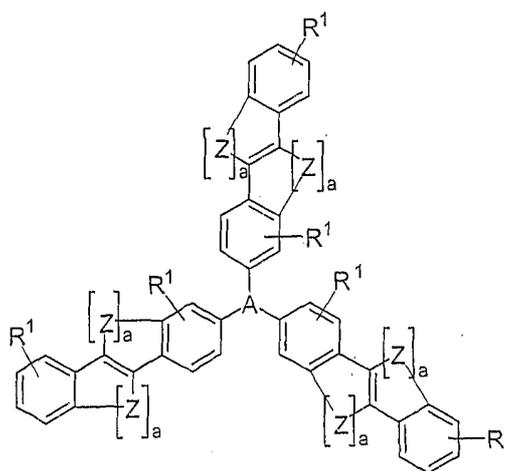
4. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass alle Symbole X für dasselbe aromatische oder heteroaromatische System stehen, insbesondere für Benzol oder Naphthalin, und bevorzugt auch gleich substituiert sind.

5. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass alle Symbole Y für dasselbe aromatische oder heteroaromatische System stehen, insbesondere für Benzol oder Naphthalin, und bevorzugt auch gleich substituiert sind.

6. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass alle Einheiten Z jeweils gleich gewählt sind.

7. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie symmetrisch aufgebaut sind und eine dreizählige Drehachse aufweisen.

8. Verbindungen gemäß Formel (3) gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7,



Formel (3)

wobei A, Z, R^1 und a dieselbe Bedeutung haben, wie in Anspruch 1 beschrieben, wobei die maximale Anzahl der Substituenten R^1 der Anzahl der substituierbaren H-Atome entspricht.

9. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass diese aus den Strukturen (1) bis (30) ausgewählt sind, die mit R^1 substituiert oder unsubstituiert sein können.
- 5 10. Verwendung von Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 in organischen elektronischen Vorrichtungen.
- 10 11. Organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, enthaltend Kathode, Anode und mindestens eine emittierende Schicht, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine organische Schicht mindestens eine Verbindung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 enthält.
- 15 12. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass sie außer der emittierenden Schicht Lochinjektionsschicht, Lochtransportschicht, Lochblockierschicht, Elektronentransportschicht und/oder Elektroneninjectionsschicht enthält.
- 20 13. Organische Elektrolumineszenzvorrichtungen gemäß Anspruch 11 und/oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 als Emitter verwendet wird und für die Symbole A und Z gilt:
A ist bei jedem Auftreten Stickstoff;
Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden $C(R^1)_2$, $C(R^1)_2-C(R^1)_2$ oder $C(R^1)_2-NR^1$.
- 25 14. Organische Elektrolumineszenzvorrichtungen gemäß Anspruch 11 und/oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 als Lochtransportmaterial verwendet wird und für die Symbole A und Z gilt:
A ist bei jedem Auftreten Stickstoff oder Phosphor;
30 Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden $C(R^1)_2$, $C(R^1)_2-C(R^1)_2$, $C(R^1)_2-NR^1$, O, NR^1 oder PR^1 .
- 35 15. Organische Elektrolumineszenzvorrichtungen gemäß Anspruch 11 und/oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 als Elektronentransportmaterial verwendet wird und für die Symbole A und Z gilt:
A ist bei jedem Auftreten $P=O$;
Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden $C(R^1)_2$, $C(R^1)_2-C(R^1)_2$, $C(R^1)_2-NR^1$, $C=O$, $S=O$, SO_2 , BR^1 oder PR^1O .
- 40 16. Organische Elektrolumineszenzvorrichtungen gemäß Anspruch 11 und/oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung gemäß einem oder mehreren der

Ansprüche 1 bis 9 als Matrixmaterial oder als Lochblockiermaterial in elektrophosphoreszierenden Vorrichtungen verwendet wird und für die Symbole A und Z gilt:

A ist bei jedem Auftreten $P=O$;

5 Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden $C(R^1)_2$, $C(R^1)_2-C(R^1)_2$, $C(R^1)_2-NR^1$, $C=O$, $S=O$, SO_2 oder PR^1O .

10 17. Organische Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organische Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organische integrierte Schaltungen (O-ICs), organische Solarzellen (O-SCs) und organische Laserdioden (O-Laser), enthaltend eine oder mehrere Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2005/012807

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C07C211/54 C09B57/00 H01L51/00 H05B33/00 C07F9/50

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)
C07C C09B H01L H05B C07F

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2001/015614 A1 (TAGUCHI TOSHIKI) 23 August 2001 (2001-08-23) p. 8, cpds. A-HT-30, A-HT-31 p. 17, cpds. C-HT-18, C-HT-19 -----	1-17
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2002, no. 04, 4 August 2002 (2002-08-04) & JP 2001 354668 A (CHISSO CORP), 25 December 2001 (2001-12-25) abstract -----	1-17
A	WO 2004/056937 A (AVECIA LIMITED; COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH; BECKER, HEINRICH;) 8 July 2004 (2004-07-08) the whole document -----	1-17

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"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)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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

"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

"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.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 30 January 2006	Date of mailing of the international search report 02/03/2006
--	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Fritz, M
---	------------------------------------

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2005/012807
--

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2001015614 A1	23-08-2001	NONE	
JP 2001354668 A	25-12-2001	NONE	
WO 2004056937 A	08-07-2004	AU 2003288571 A1 EP 1576071 A1	14-07-2004 21-09-2005

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/012807

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C07C211/54 C09B57/00 H01L51/00 H05B33/00 C07F9/50		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C07C C09B H01L H05B C07F		
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, PAJ, CHEM ABS Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2001/015614 A1 (TAGUCHI TOSHIKI) 23. August 2001 (2001-08-23) p. 8, cpds. A-HT-30, A-HT-31 p. 17, cpds. C-HT-18, C-HT-19 -----	1-17
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 2002, Nr. 04, 4. August 2002 (2002-08-04) & JP 2001 354668 A (CHISSO CORP), 25. Dezember 2001 (2001-12-25) Zusammenfassung -----	1-17
A	WO 2004/056937 A (AVECIA LIMITED; COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH; BECKER, HEINRICH;) 8. Juli 2004 (2004-07-08) das ganze Dokument -----	1-17
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf 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 anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des Internationalen Recherchenberichts
30. Januar 2006		02/03/2006
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tlx. 31 651 epo.nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Fritz, M

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/012807

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2001015614 A1	23-08-2001	KEINE	
JP 2001354668 A	25-12-2001	KEINE	
WO 2004056937 A	08-07-2004	AU 2003288571 A1 EP 1576071 A1	14-07-2004 21-09-2005