(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
20. Januar 2011 (20.01.2011)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/006568 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
H01L 51/54 (2006.01) *C07C 13/62* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/003660

(22) Internationales Anmeldedatum:
17. Juni 2010 (17.06.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2009 033 371.1 16. Juli 2009 (16.07.2009) DE

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **FORTTE, Rocco** [DE/DE]; Laerchenstrasse 5, 65933 Frankfurt am Main (DE). **PARHAM, Amir-Hossain** [DE/DE]; Franz-Henle-Strasse 4, 65929 Frankfurt am Main (DE). **MUJICA-FERNAUD, Teresa** [ES/DE]; Gutenbergstrasse 41, 64285 Darmstadt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

WO 2011/006568 A1

(54) Title: MATERIALS FOR ELECTRONIC DEVICES

(54) Bezeichnung : MATERIALIEN FÜR ELEKTRONISCHE VORRICHTUNGEN

(57) Abstract: The present invention relates to compounds according to the formulas (I) to (XII), the use of the compounds in electronic devices, and also to electronic devices containing the compounds according to the invention

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Verbindungen gemäß den Formeln (I) bis (XII), die Verwendung der Verbindungen in elektronischen Vorrichtungen, sowie elektronische Vorrichtungen enthaltend die erfindungsgemäßen Verbindungen.

Materialien für elektronische Vorrichtungen

Die vorliegende Erfindung betrifft Verbindungen enthaltend Arylalkinylgruppen mit mehrfacher Ringverbrückung. Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen in elektronischen Vorrichtungen, bevorzugt organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, sowie Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen. Die Erfindung betrifft ferner elektronische Vorrichtungen enthaltend die erfindungsgemäßen Verbindungen.

Organische Halbleiter wie die im Folgenden offenbarten erfindungsgemäßen Verbindungen werden für eine Reihe verschiedenartiger Anwendungen in der Elektronikindustrie entwickelt. Die Verbindungen finden Anwendung in elektronischen Vorrichtungen, bevorzugt organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs). Der Aufbau dieser Vorrichtungen, in denen organischen Halbleiter als funktionelle Materialien eingesetzt werden, ist beispielsweise in US 4539507, US 5151629, EP 0676461 und WO 98/27136 beschrieben.

Es besteht kontinuierlicher Bedarf an neuen Materialien zur Verwendung in elektronischen Vorrichtungen, insbesondere in Hinblick auf eine Verbesserung der Vorrichtungen in den folgenden Punkten:

1. Es werden für eine Verringerung der Betriebsspannung der elektronischen Vorrichtungen Verbindungen mit geeigneten HOMO- bzw. LUMO-Lagen und damit leichterer Elektroneninjektion benötigt.

2. Bei der Lebensdauer der elektronischen Vorrichtungen besteht noch Verbesserungsbedarf, um diese für langlebige hochwertige Anwendungen einzusetzen, insbesondere für blau emittierende Vorrichtungen.

3. In Bezug auf die thermische Stabilität der Verbindungen, die in den elektronischen Vorrichtungen Verwendung finden, besteht ebenfalls Verbesserungsbedarf. Eine hohe thermische Stabilität ist sowohl bei

der Reinigung des Materials durch Massensublimation als auch beim Aufbringen des Materials durch thermische Verdampfung erforderlich. Auch eine hohe Glasübergangstemperatur ist für die Verwendung der Verbindungen in langlebigen, temperaturstabilen elektronischen Vorrichtungen wünschenswert.

4. Die Effizienz organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen sollte weiter gesteigert werden, insbesondere in Hinblick auf hochwertige Anwendungen.

In JP 2005174735 werden eine Vielzahl an Verbindungen, die unter der allgemeinen Strukturformel Ar-C≡C-Ar zusammengefasst werden können, als funktionelle Materialien in organischen Elektrolumineszenz-vorrichtungen beschrieben. Es besteht jedoch weiterhin Bedarf an alternativen Materialien, insbesondere Materialien mit verbesserten Eigenschaften in Bezug auf einen oder mehrere der oben genannten Punkte.

Für fluoreszierende OLEDs werden gemäß dem Stand der Technik vor allem kondensierte Aromaten, insbesondere Anthracen- oder Pyren-derivate, als Matrixmaterialien vor allem für blau emittierende Elektro-lumineszenzvorrichtungen verwendet, z. B. 9,10-Bis-(2-naphthyl)-anthracen (US 5935721). Weitere Anthracenderivate sind in WO 01/076323, in WO 01/021729, in WO 04/013073, in WO 04/018588, in WO 03/087023 oder in WO 04/018587 offenbart. Matrixmaterialien basierend auf Aryl-substituierten Pyrenen und Chrysenen werden in WO 04/016575 offenbart. Es ist für hochwertige Anwendungen wünschenswert, weitere Matrixmaterialien, bevorzugt solche, die Verbesserungen in einem oder mehreren der oben genannten Punkte bewirken, zur Verfügung zu haben.

Als Stand der Technik bei blau emittierenden Verbindungen kann die Verwendung von Arylvinylaminen genannt werden (z. B. WO 04/013073, WO 04/016575, WO 04/018587). Bei diesen Verbindungen besteht Verbesserungsbedarf insbesondere in Bezug auf die thermische Stabilität und das Erreichen der gewünschten tiefblauen Farbkoordinaten.

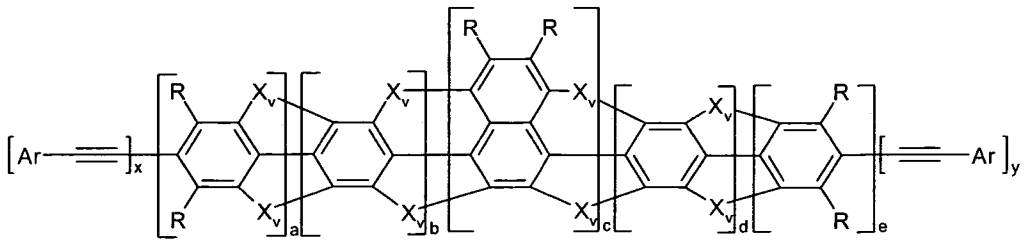
Als Elektronentransportverbindung in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen wird in elektronischen Vorrichtungen gemäß dem Stand der Technik AlQ_3 (Aluminium-tris-hydroxychinolinat) verwendet (US 4539507). Auch hier besteht kontinuierlicher Bedarf an alternativen Materialien mit Elektronentransporteigenschaften, welche vorzugsweise eine hohe thermische Stabilität, eine gute synthetische Zugänglichkeit und eine geringe Hygroskopie aufweisen und weiterhin vorzugsweise eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit bewirken.

Es besteht zusammenfassend Bedarf an alternativen Verbindungen zur Verwendung in elektronischen Vorrichtungen, insbesondere Matrixmaterialien für fluoreszierende Dotanden und phosphoreszierende Dotanden, aber auch an Dotanden, insbesondere blau emittierenden Dotanden, sowie Lochtransportmaterialien und Elektronentransportmaterialien, welche vorzugsweise eine oder mehrere der folgenden vorteilhaften Eigenschaften aufweisen: hohe thermische Stabilität, Effizienzverbesserung und Verbesserung der Lebensdauer der Vorrichtungen enthaltend die alternativen Verbindungen, hohe Reproduzierbarkeit des Leistungsprofils der Vorrichtungen sowie gute synthetische Zugänglichkeit.

Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabe besteht somit in der Bereitstellung von solchen verbesserten Verbindungen zur Verwendung in elektronischen Vorrichtungen, bevorzugt organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen.

Es wurde nun gefunden, dass sich mehrfach verbrückte Arylalkinderivate gemäß der allgemeinen Formel (I) sehr gut für die Verwendung als funktionelle Materialien in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen eignen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit Verbindungen der Formel (I),



Formel (I)

wobei für die verwendeten Symbole und Indices gilt:

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden $C(R)_2$, $Si(R)_2$, NR, C=O, C=S, C=NR, COO, CONR, O, S, SO, SO_2, P(=O)R oder $C(=CR_2)$;

Ar ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein kann;

v ist unabhängig voneinander 0 oder 1, mit der Maßgabe, dass die Summe der Werte der Indices v mindestens gleich zwei ist, das heißt, dass mindestens zwei Einheiten X vorhanden sind, und der zusätzlichen Maßgabe, dass mindestens ein aromatischer Ring vorhanden ist, welcher mit mindestens zwei Einheiten X substituiert ist; dabei bedeutet v = 0, dass die entsprechende Gruppe X nicht vorhanden ist und stattdessen an den betreffenden Positionen ein Substituent R gebunden ist, wobei grundsätzlich v = 0 gilt, wenn kein benachbarter aromatischer Ring für eine Verbrückung in der jeweiligen Position vorhanden ist;

a,e ist unabhängig voneinander gleich oder verschieden 0 oder 1,

b,c,d ist unabhängig voneinander gleich oder verschieden 0, 1 oder 2,

x, y ist unabhängig voneinander gleich oder verschieden 0 oder 1, mit der Maßgabe, dass x + y ≥ 1;

und für die Summe aus a, b, c, d und e gilt: a + b + c + d + e ≥ 2;

und alle freien Bindungsstellen können wahlweise mit R substituiert sein, wobei R wie folgt definiert ist:

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, $N(R^1)_2$, CN, NO_2, $Si(R^1)_3$, $B(OR^1)_2$, $C(=O)R^1$, $P(=O)(R^1)_2$, $S(=O)R^1$, $S(=O)_2R^1$, OSO_2R^1, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, wobei die genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein können und wobei eine oder mehrere benachbarte oder nicht benachbarte CH_2-Gruppen durch $R^1C=CR^1$, $Si(R^1)_2$, $Ge(R^1)_2$, $Sn(R^1)_2$, C=O, C=S, C=Se, $C=NR^1$, $P(=O)(R^1)$, SO, SO_2, NR^1, O, S, COO oder $CONR^1$ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann, oder eine Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehrere Substituenten R an den Phenylengruppen und/oder an den Naphthylengruppen und/oder an den Substituenten Ar miteinander verknüpft sein und wahlweise ein mono- oder polycyclisches aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;

R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, CN oder ein aliphatischer, aromatischer oder heteroaromatischer organischer Rest mit 1 bis 40 C-Atomen, in dem auch ein oder

mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN, OR^2, SR^2 oder $N(R^2)_2$ ersetzt sein können, wobei eine oder mehrere benachbarte oder nicht benachbarte CH_2-Gruppen durch $R^2C=CR^2$, COO oder $CONR^2$ ersetzt sein können, dabei können zwei oder mehrere benachbarte oder nicht benachbarte Reste R^1 miteinander verknüpft sein und wahlweise ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;

R^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D oder ein aliphatischer, aromatischer oder heteroaromatischer organischer Rest mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können; dabei können zwei oder mehrere benachbarte oder nicht benachbarte Reste R^2 miteinander verknüpft sein und wahlweise ein mono- oder polycyclisches aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden.

Bevorzugt bilden die Reste R durch Verknüpfung miteinander keine an die Phenylen- oder Naphthyleneinheiten ankondensierten polycyclischen aromatischen Systeme, insbesondere keine polycylischen kondensierten aromatischen Systeme, welche mehr als zwei aromatische Kerne aufweisen, wie zum Beispiel Anthracen oder Pyren.

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 Arylgruppe bzw. Heteroarylgruppe entweder ein einfacher aromatischer Cyclus, also Benzol, bzw. ein einfacher heteroaromatischer Cyclus, beispielsweise Pyridin, Pyrimidin, Thiophen, etc., oder eine kondensierte Aryl- oder Heteroarylgruppe, beispielsweise Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Chinolin, Isochinolin, Benzothiophen, Benzofuran und Indol, verstanden.

Besonders bevorzugt im Sinne dieser Erfindung ist der Rest Ar gemäß der oben genannten Definition ausgewählt aus Benzol, Biphenyl, Terphenyl, Naphthalin, Pyridin, Pyrimidin, Pyrazin, Pyridazin, Triazin, Chinolin, Isochinolin, Thiophen, Benzothiophen und Indol, welche jeweils mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein können.

Eine Aralkylgruppe im Sinne dieser Erfindung ist eine mit einer Arylgruppe substituierte Alkylgruppe, wobei der Begriff Arylgruppe wie oben definiert zu verstehen ist und Alkylgruppe als ein nichtaromatischer organischer Rest mit 1-40 C-Atomen definiert ist, in dem auch einzelne H-Atome oder CH_2-Gruppen durch die oben bei der Definition von R und R^1 genannten Gruppen substituiert sein können.

Eine Heteroaralkylgruppe im Sinne dieser Erfindung ist eine mit einer Heteroarylgruppe substituierte Alkylgruppe, wobei der Begriff Heteroarylgruppe wie oben definiert zu verstehen ist und Alkylgruppe als ein nichtaromatischer organischer Rest mit 1-40 C-Atomen definiert ist, in dem auch einzelne H-Atome oder CH_2-Gruppen durch die oben bei der Definition von R und R^1 genannten Gruppen substituiert sein können.

Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 60 C-Atome im Ringsystem. Ein heteroaromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 5 bis 60 aromatische Ringatome, von denen mindestens eines ein Heteroatom darstellt. 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 werden, das nicht notwendigerweise nur Aryl- oder Heteroarylgruppen enthält, sondern in dem auch mehrere Aryl- oder Heteroarylgruppen durch eine nicht-aromatische Einheit (bevorzugt weniger als 10 % der von H verschiedenen Atome), wie z. B. ein sp^3-hybridisiertes C-, Si-, N- oder O-Atom, ein sp^2-hybridisiertes C- oder N-Atom oder ein sp-hybridisiertes C-Atom, verbunden sein können. So sollen beispielsweise auch Systeme wie 9,9'-Spirobifluoren, 9,9'-Diarylfluoren, Triarylamin, Diarylether, Stilben, etc. als aromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden werden, und ebenso Systeme, in denen zwei oder mehrere Arylgruppen beispielsweise durch eine lineare

oder cyclische Alkyl-, Alkenyl- oder Alkinylgruppe oder durch eine Silylgruppe verbunden sind. Weiterhin werden auch Systeme, in denen zwei oder mehr Aryl- oder Heteroarylgruppen über eine oder mehrere Einfachbindungen miteinander verknüpft sind, als aromatische oder heteroaromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer C_1- bis C_{40}-Alkylgruppe, in der auch einzelne H-Atome oder CH_2-Gruppen durch die oben bei der Definition der Reste R und R^1 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, 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 C_1- bis C_{40}-Alkoxygruppe werden bevorzugt Methoxy, Trifluormethoxy, 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 - 60 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, Fluoranthen, Naphthacen, Pentacen, Benzpyren, Biphenyl, Biphenylen, Terphenyl, Terphenylen, Fluoren, Spirobifluoren, Dihydrophenanthren, Dihydropyren, Tetrahydropyren, cis- oder trans-Indenofluoren, Truxen, Isotruxen, Spirotruxen, Spiroisotruxen, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol,

Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Pyridazin, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin, 1,5-Diazaanthracen, 2,7-Diazapyren, 2,3-Diazapyren, 1,6-Diazapyren, 1,8-Diazapyren, 4,5-Diazapyren, 4,5,9,10-Tetraazaperylen, Pyrazin, Phenazin, 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 ist die Gruppe X gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus $C(R)_2$, NR, O, S oder C=O. Besonders bevorzugt ist die Gruppe X gleich oder verschieden bei jedem Auftreten $C(R)_2$.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist die Summe der Werte der Indices v 2, 3 oder 4, das heißt, es liegen zwei, drei oder vier verbrückende Gruppen X in der zentralen Struktureinheit des Moleküls vor, besonders bevorzugt ist die Summe der Werte der Indices v gleich zwei oder drei, ganz besonders bevorzugt gleich zwei.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist a+b+c+d+e gleich 2, 3 oder 4, besonders bevorzugt 2 oder 3.

Es ist des Weiteren bevorzugt, dass die einzelnen Indices b, c, und d gleich oder verschieden 0 oder 1 betragen.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung liegt vor, wenn c gleich 1 ist, das heißt eine Naphthylgruppe in der zentralen Struktureinheit des Moleküls vorliegt.

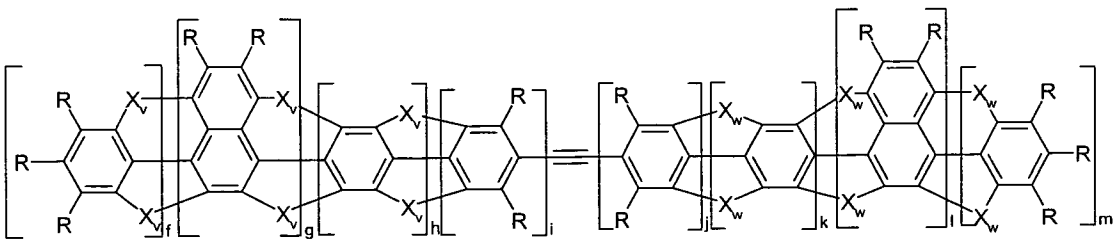
Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung liegt vor, wenn die Summe aus den Werten der Indices x und y gleich 1 ist.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform steht R für H, D, CN oder eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, wobei die genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren gleichen oder verschiedenen Resten R^1 substituiert sein können.

Besonders bevorzugt steht R für H, D, CN oder eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, wobei die genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren gleichen oder verschiedenen Resten R^1 substituiert sein können.

Ganz besonders bevorzugt steht R für H, D, CN, oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, welche wahlweise mit einem oder mehreren gleichen oder verschiedenen Resten R^1 substituiert sein kann.

Bevorzugte Ausführungsformen von Verbindungen gemäß der allgemeinen Formel (I) sind Verbindungen der Formel (II),



Formel (II)

wobei die bereits in Formel (I) vorkommenden Indices und Symbole wie oben genannt definiert sind und des Weiteren festgelegt ist, dass die Indices g, h, k und l unabhängig voneinander 0, 1 oder 2 sind, und die Indices f, i, j und m unabhängig voneinander 0 oder 1 sind, wobei die Summe aus den Werten der Indices f, g, h und i größer oder gleich 2 ist,

und dass w bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1 ist; dabei bedeutet v = 0 oder w = 0, dass die entsprechende Gruppe X nicht vorhanden ist und stattdessen an den betreffenden Positionen ein Substituent R gebunden ist, wobei grundsätzlich v = 0 beziehungsweise w = 0 gilt, wenn kein benachbarter aromatischer Ring für eine Verbrückung in der jeweiligen Position vorhanden ist.

Es gilt des Weiteren, dass in den erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Formel (II) die Summe der Werte der Indices v mindestens gleich 2 sein muss, wobei mindestens ein aromatischer Ring vorhanden ist, welcher mit mindestens zwei Einheiten X substituiert ist.

Bevorzugt gilt für erfindungsgemäße Verbindungen nach Formel (II), dass die einzelnen Indices f, g, h, i, j, k, l und m unabhängig voneinander 0 oder 1 sind und dass j+ k + l + m ≥ 1 ist, und dass die Summe der Werte der Indices w mindestens gleich 1 ist, das heißt, dass mindestens eine Einheit X in der rechten Hälfte des Moleküls vorhanden ist.

Besonders bevorzugt gilt für die Indices f, g, h, i, j, k, l und m:

$2 \leq f + g + h + i \geq 4$ und/oder

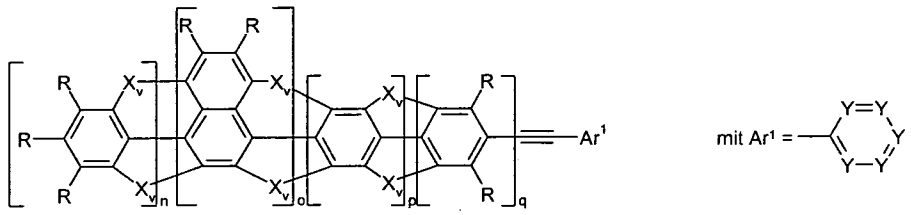
$2 \leq j + k + l + m \geq 4$.

Für die Gruppe X sind des Weiteren die oben explizit genannten Ausführungsformen bevorzugt.

Es ist bevorzugt, dass die Summe der Werte für die Indices g und l gleich 1 oder 2 ist, ganz besonders bevorzugt gleich 2.

Des Weiteren gelten für die erfindungsgemäßen Verbindungen nach Formel (II) dieselben Ausführungsformen als bevorzugt, die auch für Verbindungen gemäß Formel (I) weiter oben als bevorzugt genannt wurden.

Bevorzugte Ausführungsformen von Verbindungen gemäß der allgemeinen Formel (I) sind weiterhin Verbindungen der Formel (III),



Formel (III)

wobei die bereits in Formel (I) vorkommenden Indices und Symbole wie oben definiert sind und des Weiteren festgelegt ist, dass die Indices n und q unabhängig voneinander 0 oder 1 sind, dass die Indices o und p unabhängig voneinander 0, 1 oder 2 sind und dass Y bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR, N oder P ist. Es gilt zusätzlich, dass die Summe der Werte der Indices v größer oder gleich 2 ist, und dass mindestens ein aromatischer Ring vorhanden ist, welcher mit mindestens zwei Einheiten X substituiert ist, dabei bedeutet v = 0, dass die entsprechende Gruppe X nicht vorhanden ist und stattdessen an den betreffenden Positionen ein Substituent R gebunden ist, wobei grundsätzlich v = 0 gilt, wenn kein benachbarter aromatischer Ring für eine Verbrückung in der jeweiligen Position vorhanden ist. Als zusätzliche Maßgabe gilt für Formel (III), dass die Summe der Indices n, o, p und q mindestens gleich 2 beträgt.

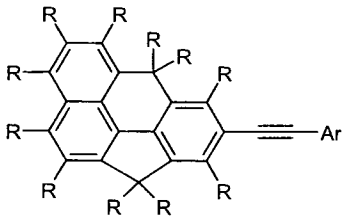
Bevorzugt steht Y für CR oder N. Weiterhin bevorzugt steht Y für CR oder N, wobei nicht mehr als zwei Gruppen Y nebeneinander N darstellen.

Es ist ebenfalls bevorzugt, dass der Index o den Wert 1 oder 2 besitzt, besonders bevorzugt den Wert 1.

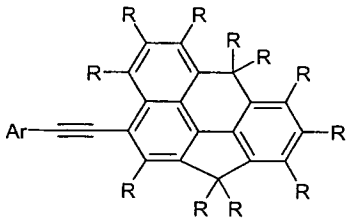
Bevorzugt stellt Ar^1 eine Phenyl-, Biphenyl-, Terphenyl-, Pyrazinyl-, Pyridazyl-, Pyrimidyl- oder Triazinylgruppe dar, die mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein kann.

Für die erfindungsgemäßen Verbindungen nach Formel (III) gelten dieselben Ausführungsformen als bevorzugt, die auch für Verbindungen gemäß Formel (I) oder (II) weiter oben als bevorzugt genannt wurden.

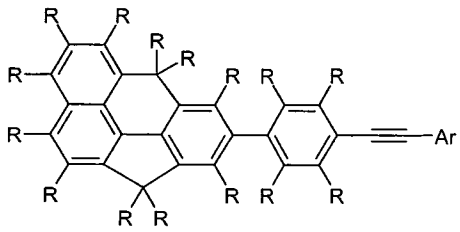
Bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Verbindungen sind zudem solche Verbindungen, die unter die Strukturformeln (IV) bis (XII) fallen,



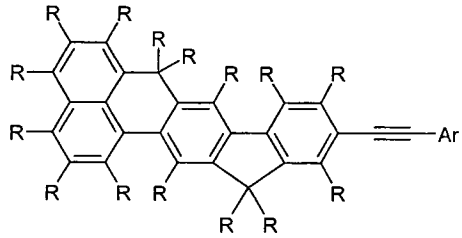
Formel (IV)



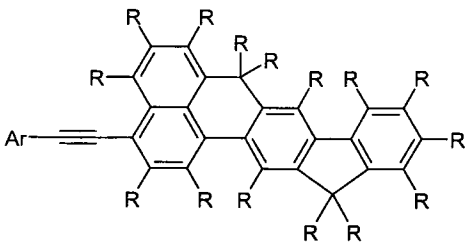
Formel (V)



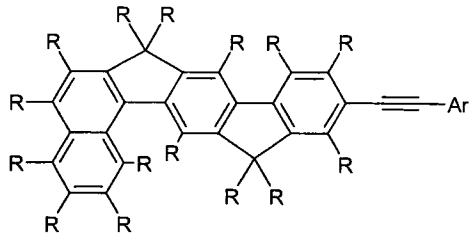
Formel (VI)



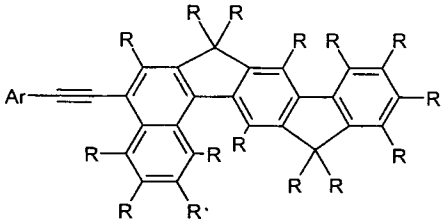
Formel (VII)



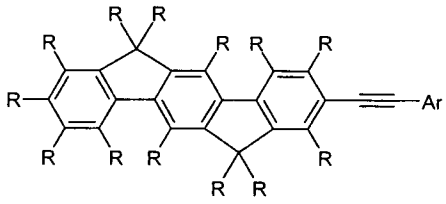
Formel (VIII)



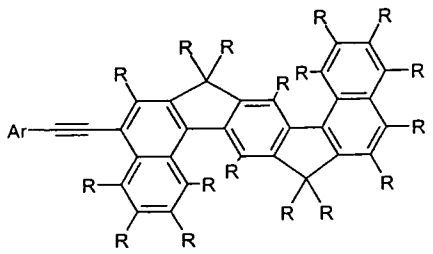
Formel (IX)



Formel (X)



Formel (XI)



Formel (XII)

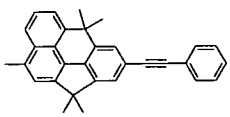
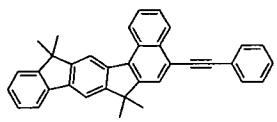
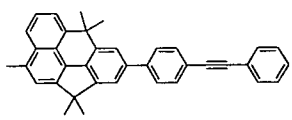
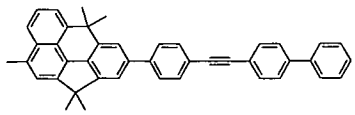
wobei Ar und R wie oben definiert sind.

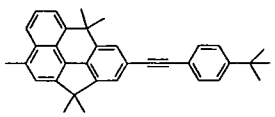
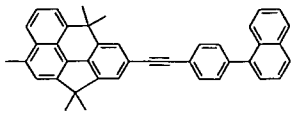
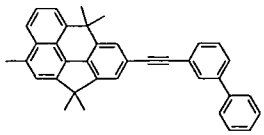
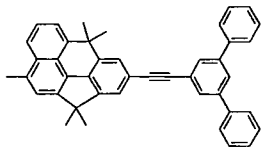
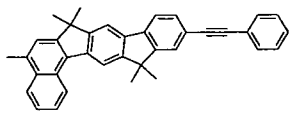
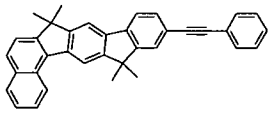
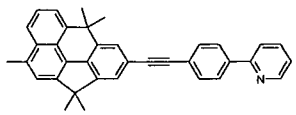
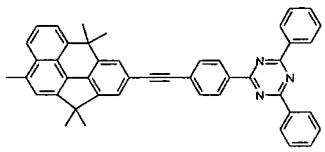
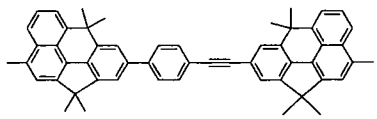
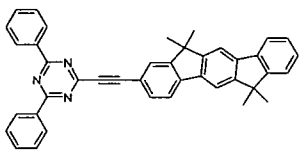
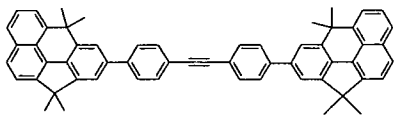
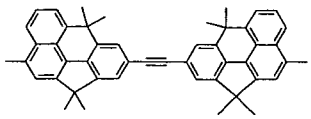
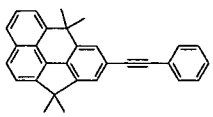
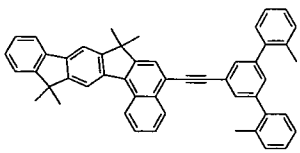
Es gelten auch für Verbindungen gemäß einer der Formeln (IV) bis (XII) die oben genannten bevorzugten Ausführungsformen für R.

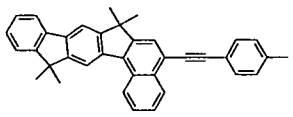
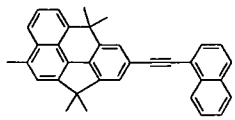
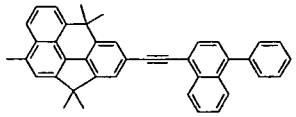
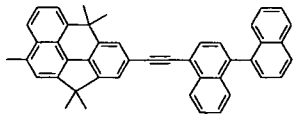
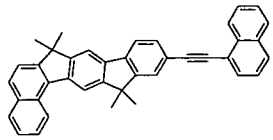
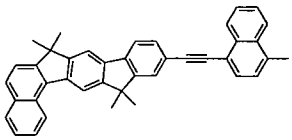
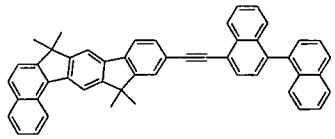
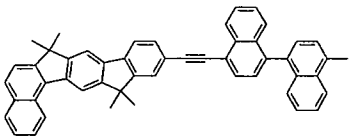
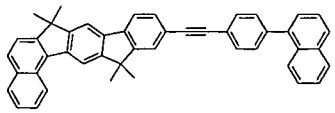
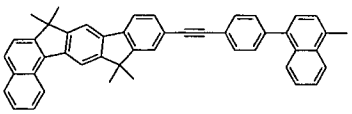
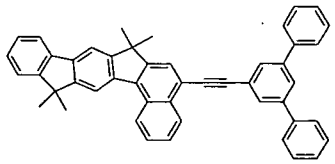
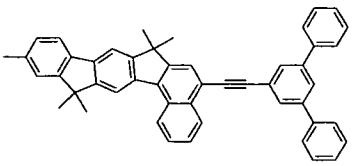
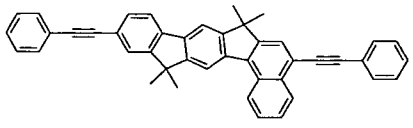
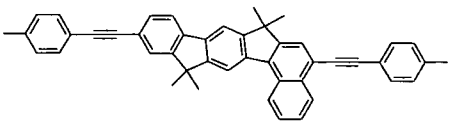
Besonders bevorzugt im Sinne dieser Erfindung ist der Rest Ar in Verbindungen der Formel (IV) bis (XII) gemäß der oben genannten Definition ausgewählt aus Benzol, Biphenyl, Terphenyl, Naphthalin, Pyridin, Pyrimidin, Pyrazin, Pyridazin, Triazin, Chinolin, Isochinolin, Thiophen, Benzothiophen und Indol, welche jeweils mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein können.

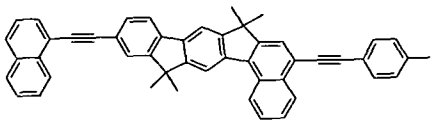
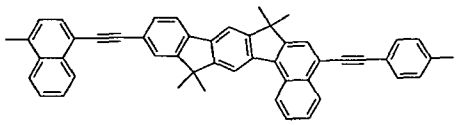
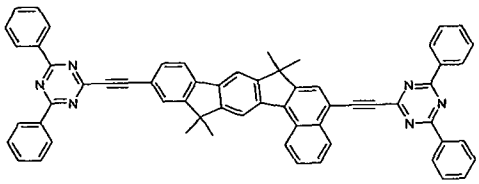
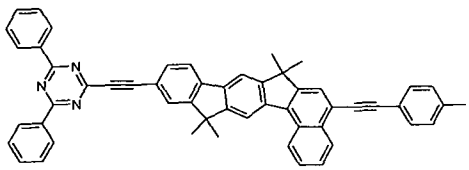
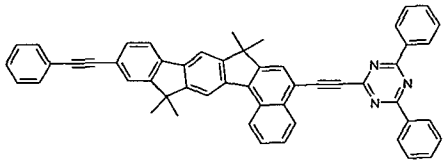
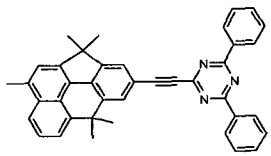
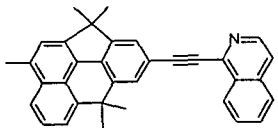
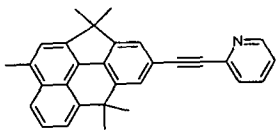
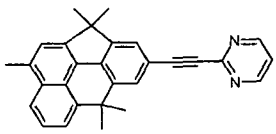
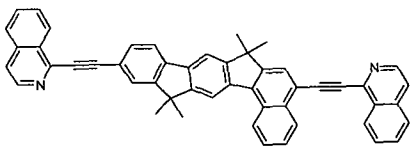
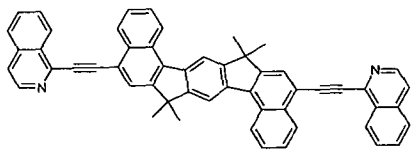
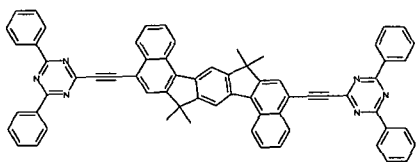
In den erfindungsgemäßen Verbindungen ist es allgemein bevorzugt, dass eine oder mehrere polymerisierbare funktionelle Gruppen oder eine oder mehrere elektronenziehende oder elektronenliefernde Gruppen vorhanden sind.

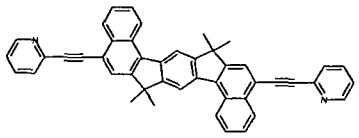
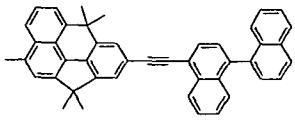
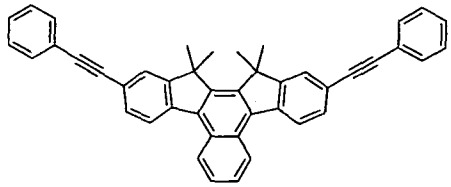
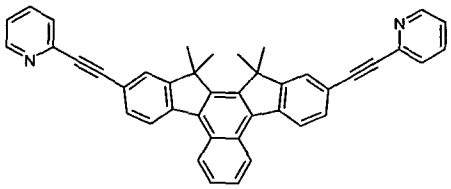
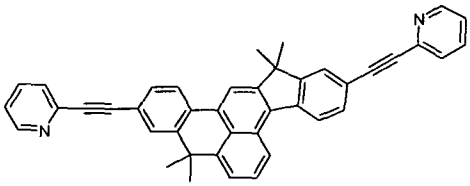
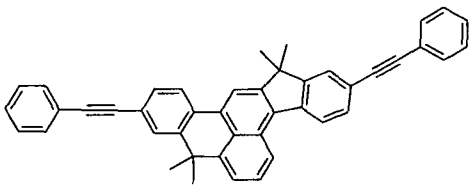
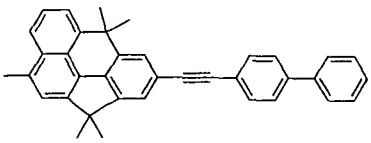
Im Folgenden sind Beispiele für erfindungsgemäße Verbindungen gezeigt:

 (1)	 (2)
 (3)	 (4)

 (5)	 (6)
 (7)	 (8)
 (9)	 (10)
 (11)	 (12)
 (13)	 (14)
 (15)	 (16)
 (17)	 (18)

 (19)	 (20)
 (21)	 (22)
 (23)	 (24)
 (25)	 (26)
 (27)	 (28)
 (29)	 (30)
 (31)	 (32)

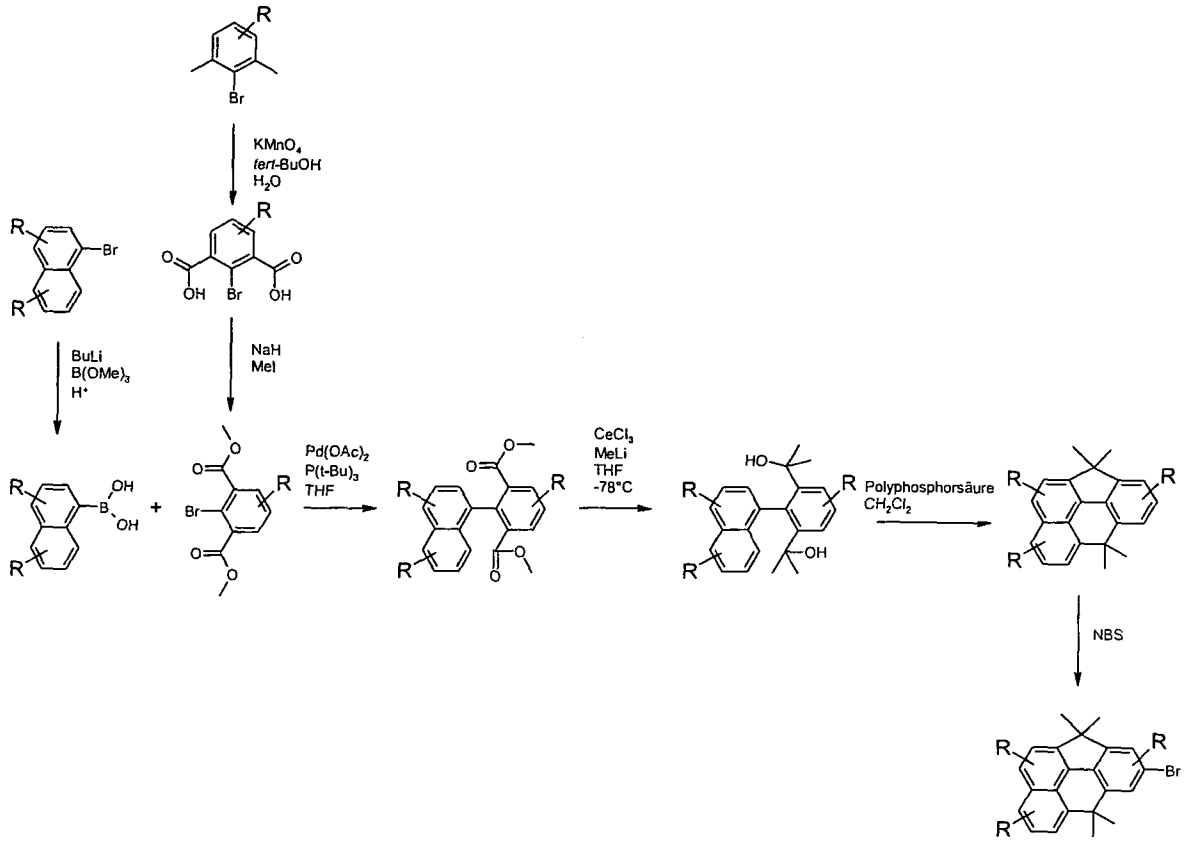
 (33)	 (34)
 (35)	 (36)
 (37)	 (38)
 (39)	 (40)
 (41)	 (42)
 (43)	 (44)

 (45)	 (46)
 (47)	 (48)
 (49)	 (50)
 (51)	

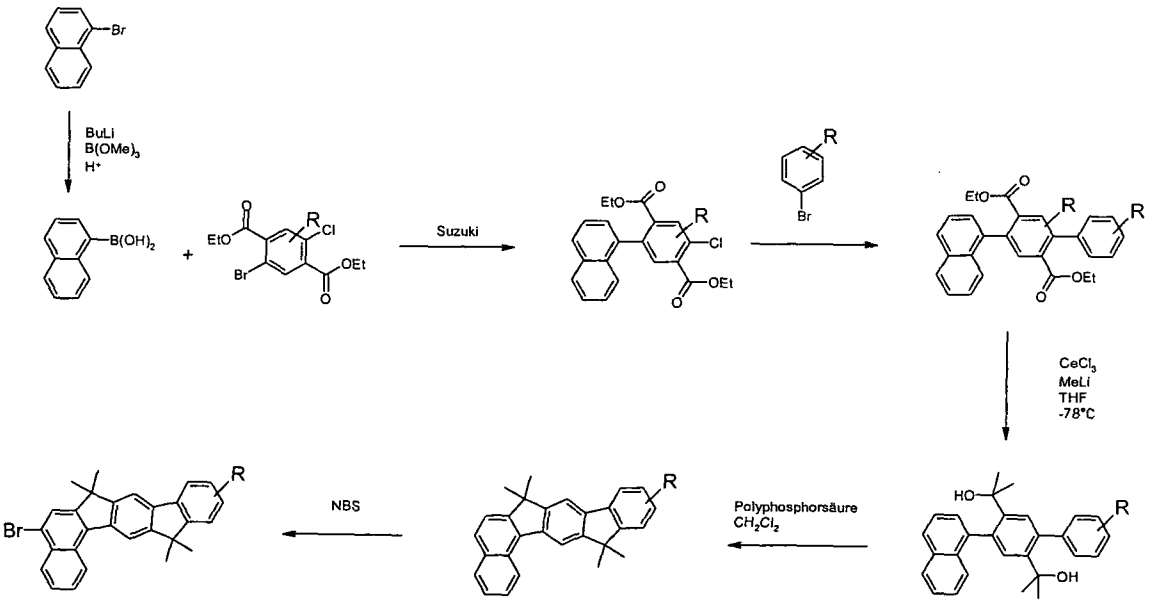
Die erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß den Formeln (I) bis (XII) können nach dem Fachmann bekannten Syntheseschritten dargestellt werden. So lassen sich die verschiedenen Grundgerüste beispielsweise durch eine Folge von übergangsmetallkatalysierter Kreuzkupplung und anschließender säurekatalysierter Cyclisierung von entsprechenden tertiären Alkoholen darstellen. Als Beispiele sollen die in den folgenden Schemata 1 und 2 gezeigten Synthesewege dienen.

Als Ausgangsverbindungen können in der Synthese z.B. Dimethyl-2-bromisophthalat (Organic Letters **2006**, 8(25), 5841-5844) oder 4-Methylnaphthalinboronsäure (WO 1999/10339) verwendet werden.

Schema 1:

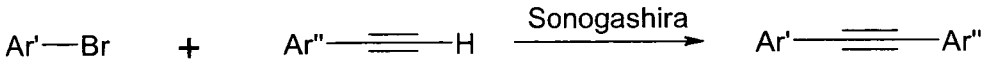


Schema 2:



Die erfindungsgemäßen Alkinylderivate werden vorzugsweise durch Sonogashira-Kupplung der Arylhalogenide mit den entsprechenden Alkinderivaten gemäß Schema 3 hergestellt. Dabei entsprechen die Verbindungen Ar'-Br den in Schema 1 und 2 gezeigten Zwischenprodukten.

Schema 3:



Gegenstand der Erfindung ist entsprechend auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) bis (XII), gekennzeichnet durch die Schritte

a) Funktionalisierung eines beispielsweise durch übergangsmetall-katalysierte Kreuzkupplung und anschließende Friedel-Crafts-Reaktion zur Einführung der Verbrückungen erhaltenen, aus mehreren aromatischen Ringen bestehenden Grundkörpers durch Halogenierung und

b) Kupplungsreaktion, bevorzugt Sonogashira-Reaktion mit einem Alkinderivat und

c) wahlweise weitere Schritte zum Aufbau des Grundgerüsts oder zur weiteren Funktionalisierung.

An die genannten Schritte kann sich auch eine Polymerisations- bzw. Oligomerisationsreaktion anschließen.

Ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen ist insbesondere dadurch gekennzeichnet, dass eine Synthesesequenz beinhaltend mindestens eine Kupplungsreaktion zwischen einer Arylgruppe und einer Alkinylgruppe, bevorzugt beinhaltend eine Sonogashira-Reaktion, eingesetzt wird.

Falls polymerisierbare funktionelle Gruppen in den oben definierten Verbindungen vorhanden sind, können diese für eine Polymerisation der Verbindungen genutzt werden. Auf diese Weise können Dimere, Oligomere, Polymere oder Dendrimere hergestellt werden. Hierzu sind insbesondere solche Verbindungen bevorzugt, welche mit reaktiven Abgangsgruppen, wie Brom, Iod, Boronsäure oder Boronsäureester substituiert sind. Diese können auch als Comonomere zur Erzeugung entsprechender konjugierter, teilkonjugierter oder nicht-konjugierter Polymere, Oligomere oder auch als Kern von Dendrimeren Verwendung finden. Die Polymerisation erfolgt dabei bevorzugt über die Halogenfunktionalität bzw. die Boronsäurefunktionalität.

Als Oligomer wird im Sinne dieser Erfindung eine Verbindung bezeichnet, welche drei bis neun Wiederholungseinheiten aufweist. Als Polymer im Sinne der Erfindung wird eine Verbindung verstanden, welche zehn oder mehr Wiederholungseinheiten aufweist.

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind entsprechend Dimere, Oligomere, Polymere oder Dendrimere, enthaltend eine oder mehrere Verbindungen gemäß Formel (I) bis (XII), wie oben definiert, wobei in den Verbindungen gemäß Formel (I) bis (XII) an die Stelle einer Bindung zu einem Rest R die Bindung zur benachbarten Wiederholeinheit tritt. Je nach Verknüpfung der Verbindungen sind die Verbindungen Bestandteil einer Hauptkette eines Oligomers oder Polymers oder einer Seitenkette eines Oligomers oder Polymers oder eines Dendrimers oder stellen eine Endgruppe eines Polymers, Oligomers oder Dendrimers dar. Die Oligomere, Polymere oder Dendrimere können konjugiert, teilkonjugiert oder nicht-konjugiert sein. Die Oligomere oder Polymere können linear, verzweigt oder dendritisch sein. In den linear verknüpften Strukturen können die Einheiten gemäß Formeln (I) bis (XII) sowohl direkt miteinander verknüpft sein oder sie können über eine bivalente Gruppe, beispielsweise über eine substituierte oder unsubstituierte Alkylengruppe, über ein Heteroatom oder über eine bivalente aromatische oder heteroaromatische Gruppe, miteinander verknüpft sein. In verzweigten Strukturen können beispielsweise drei oder mehrere Einheiten gemäss Formel (I) bis (XII) über eine trivalente oder höhervalente Gruppe,

beispielsweise über eine trivalente oder höhervalente aromatische oder heteroaromatische Gruppe, zu einem verzweigten Oligomer oder Polymer verknüpft sein.

Für die Wiederholeinheiten gemäß Formel (I) bis (XII) in Oligomeren und Polymeren gelten dieselben bevorzugten Ausführungsformen, wie oben beschrieben.

Zur Herstellung der Oligomere, Polymere oder Dendrimere werden die funktionalisierten Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) bis (XII) homopolymerisiert oder mit weiteren Monomeren copolymerisiert. Im Falle, dass Copolymere hergestellt werden, ist es bevorzugt, wenn die Verbindungen gemäß den Formeln (I) bis (XII) im Bereich von 0.1 bis 50 mol% vorhanden sind. Geeignete und bevorzugte Comonomere sind ausgewählt aus Fluorenen (z. B. gemäß EP 842208 oder WO 00/22026), Spirobifluorenen (z. B. gemäß EP 707020, EP 894107 oder WO 06/061181), Para-phenylenen (z. B. gemäß WO 92/18552), Carbazolen (z. B. gemäß WO 04/070772 oder WO 04/113468), Thiophenen (z. B. gemäß EP 1028136), Dihydrophenanthrenen (z. B. gemäß WO 05/014689), cis- und trans-Indenofluorenen (z. B. gemäß WO 04/041901 oder WO 04/113412), Ketonen (z. B. gemäß WO 05/040302), Phenanthrenen (z. B. gemäß WO 05/104264 oder DE 102005037734) oder auch mehreren dieser Einheiten. Diese Polymere enthalten üblicherweise noch weitere Einheiten, beispielsweise emittierende (fluoreszierende oder phosphoreszierende) Einheiten, wie z. B. Vinyltriarylamine (z. B. gemäß DE 102005060473) oder phosphoreszierende Metallkomplexe (z. B. gemäß WO 06/003000), und/oder Ladungstransporteinheiten, insbesondere solche basierend auf Triarylaminen.

Da in die erfindungsgemäßen Verbindungen selektiv entweder eine oder zwei Halogenfunktionalitäten, bevorzugt Brom, eingeführt werden können, ist es möglich, gezielt Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere, etc. aufzubauen. So können beispielsweise zwei monofunktionalisierte Verbindungen in einer Suzuki-Kupplung oder einer Yamamoto-Kupplung zu den entsprechenden Dimeren gekuppelt werden. Durch Halogenierung

und weitere Kupplung mit monofunktionalisierten Verbindungen sind die entsprechenden Tetramere selektiv zugänglich. Weiterhin können zwei monofunktionalisierte Verbindungen mit einer difunktionalisierten Verbindung zu dem entsprechenden Trimer gekuppelt werden. Die Kupplungsreaktion ist hier bevorzugt eine Suzuki-Kupplung. Durch Halogenierung, bevorzugt Bromierung, und weitere Kupplung mit monofunktionalisierten Verbindungen sind die entsprechenden Pentamere selektiv zugänglich. Ebenso ist es möglich, die Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere, etc. weiter zu funktionalisieren, indem diese beispielsweise halogeniert und in einer Hartwig-Buchwald-Kupplung mit einem Diarylamin zu den entsprechenden aromatischen Aminen umgesetzt werden.

Gegenstand der Erfindung sind des Weiteren Formulierungen enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß einer der Formeln (I) bis (XII) und/oder mindestens ein Oligomer, Polymer oder Dendrimer enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß einer der Formeln (I) bis (XII) sowie mindestens ein Lösungsmittel, bevorzugt ein organisches Lösungsmittel.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. die Verwendung von Dimeren, Oligomeren, Polymeren oder Dendrimeren enthaltend die erfindungsgemäßen Verbindungen in einer elektronischen Vorrichtung. Bei der elektronischen Vorrichtung handelt es sich vorzugsweise um eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung (OLED), eine organische integrierte Schaltung (O-IC), einen organischen Feld-Effekt-Transistor (O-FT), einen organischen Dünnfilmtransistor (O-TFT), einen organischen lichtemittierenden Transistor (O-LET), eine organische Solarzelle (O-SC), einen organischen optischen Detektor, einen organischen Photorezeptor, ein organisches Feld-Quench-Device (O-FQD), eine lichtemittierende elektrochemische Zelle (LEC) oder eine organische Laserdiode (O-Laser). Besonders bevorzugt ist die Verwendung in einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung (OLED).

Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Verbindungen innerhalb der elektronischen Vorrichtung als Dotand, als Matrixmaterial, als

Lochtransportverbindung und/oder als Elektronentransportverbindung verwendet.

Bei Verwendung als Lochinjektions- bzw. Lochtransportmaterial weisen die erfindungsgemäßen Verbindungen bevorzugt eine oder mehrere elektronenlieferende Gruppen, beispielweise Diarylaminogruppen, auf. Bei Verwendung als Elektronentransportmaterialien weisen die erfindungsgemäßen Verbindungen vorzugsweise eine oder mehrere elektronenziehende Gruppen, beispielsweise Imidazol-, Benzimidazol oder Triazinderivate, auf. Zur Verwendung als Matrixmaterial für fluoreszierende oder phosphoreszierende Dotanden eignen sich bevorzugt die erfindungsgemäßen Verbindungen in ihrer unsubstituierten Form oder einfach aromatisch oder aliphatisch substituierten Form. Für die Verwendung als Dotand ist es bevorzugt, wenn mindestens ein Substituent R eine Diarylaminogruppe $N(Ar)_2$ oder eine Gruppe $CR^1=CR^1Ar$ darstellt.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen als Ladungstransportmaterial und/oder Ladungsinjektionsmaterial, vorzugsweise in einer entsprechenden Schicht. Eine Schicht der elektronischen Vorrichtung, in denen eine oder mehrere der erfindungsgemäßen Verbindungen enthalten ist, kann sowohl eine Lochtransportschicht, eine Lochinjektionsschicht, eine Elektronentransportschicht oder eine Elektroneninjektionsschicht darstellen. Auch der Einsatz als Ladungsblockiermaterial, beispielsweise Lochblockiermaterial oder Elektronenblockiermaterial, sowie als Exzitonenblockiermaterial ist möglich.

Weiterhin Gegenstand der Erfindung sind elektronische Vorrichtungen bzw. organische Elektrolumineszenzvorrichtungen (organische Leuchtdioden oder polymere Leuchtdioden, OLED), organische integrierte Schaltungen (O-ICs), organische Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organische Dünnfilmtransistoren (O-TFTs), organische lichtemittierende Transistoren (O-LETs), organische Solarzellen (O-SCs), organische optische Detektoren, organische Photorezeptoren, organische Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierende elektrochemische Zellen (LECs) oder organische Laserdioden (O-Laser), insbesondere aber

organische Elektrolumineszenzvorrichtungen (= organische Leuchtdioden, OLEDs), enthaltend eine oder mehrere Verbindungen gemäß Formel (I) bis (XII), wie oben definiert.

Die erfindungsgemäße organische Elektrolumineszenzvorrichtung enthält eine Kathode, eine Anode sowie mindestens eine emittierende Schicht. Außer diesen Schichten kann sie noch weitere Schichten enthalten, beispielsweise jeweils eine oder mehrere Lochinjektionsschichten, Lochtransportschichten, Lochblockierschichten, Elektronentransportschichten, Elektroneninjektionsschichten, Excitonenblockierschichten, Ladungserzeugungsschichten (Charge-Generation Layers, IDMC 2003, Taiwan; Session 21 OLED (5), T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi, J. Kido, *Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer*) und/oder organische oder anorganische p-n-Übergänge. Ebenso können zwischen zwei emittierende Schichten eine oder mehrere Interlayers eingebracht sein, welche beispielsweise eine Excitonen-blockierende Funktion aufweisen. Es sei aber darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss. Diese Schichten können Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) bis (XII), wie oben definiert, enthalten.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Verbindungen gemäß Formeln (I) bis (XII) als emittierende Verbindungen in einer emittierenden Schicht eingesetzt. Dabei kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung eine emittierende Schicht enthalten, oder sie kann mehrere emittierende Schichten enthalten, wobei bevorzugt mindestens eine emittierende Schicht mindestens eine Verbindung gemäß Formeln (I) bis (XII), wie oben definiert, enthält. Die erfindungsgemäßen Verbindungen können jedoch auch ausschließlich in anderen Schichten als der emittierenden Schicht enthalten sein, beispielsweise in einer Elektronentransportschicht oder einer Lochtransportschicht.

Wenn mehrere Emissionsschichten vorhanden sind, weisen diese bevorzugt insgesamt mehrere Emissionsmaxima zwischen 380 nm und 750 nm auf, so dass insgesamt weiße Emission resultiert. In den

emittierenden Schichten können verschiedene emittierende Verbindungen verwendet werden, die fluoreszieren oder phosphoreszieren können. Insbesondere bevorzugt sind Dreischichtsysteme, wobei die drei Schichten blaue, grüne und orange oder rote Emission zeigen (für den prinzipiellen Aufbau siehe z. B. WO 05/011013).

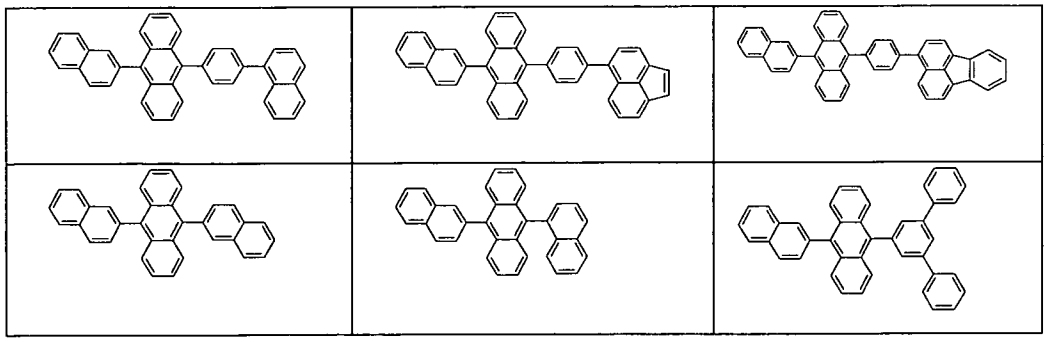
Wenn die Verbindungen gemäß Formeln (I) bis (XII) als emittierende Verbindungen in einer emittierenden Schicht eingesetzt werden, werden die Verbindungen bevorzugt in Kombination mit einem oder mehreren Matrixmaterialien (= Hostmaterialien) eingesetzt. Unter einem Matrixmaterial wird in einem System aus Matrix (Host) und Dotand (=Emitter) diejenige Komponente verstanden, die in dem System im höheren Anteil vorliegt. Bei einem System aus einem Matrixmaterial und mehreren Dotanden wird als Matrixmaterial diejenige Komponente verstanden, deren Anteil der höchste in der Mischung ist.

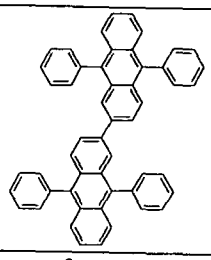
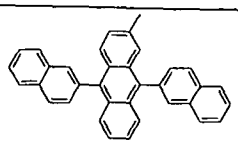
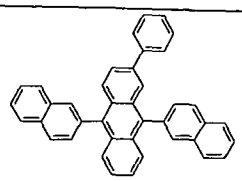
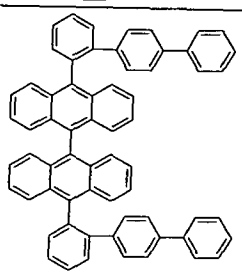
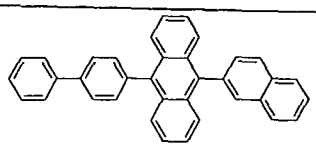
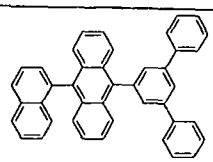
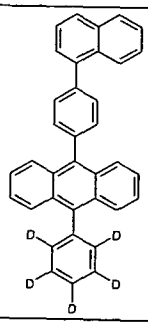
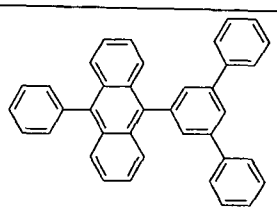
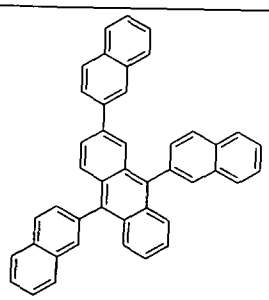
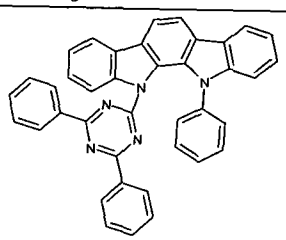
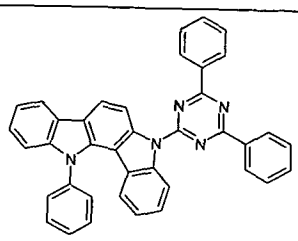
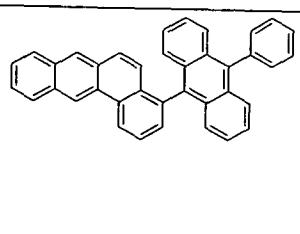
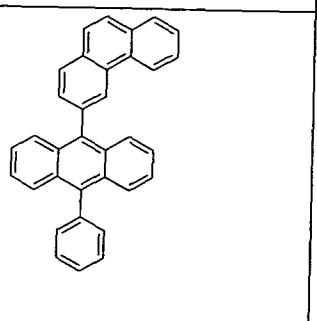
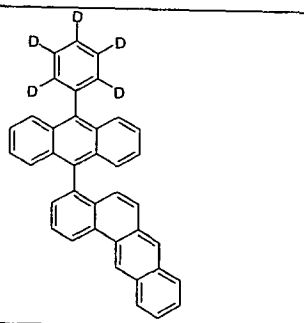
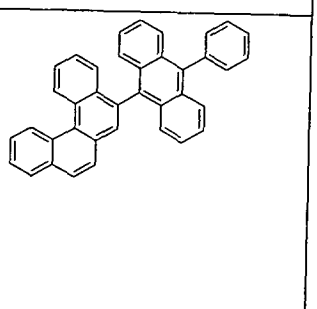
Die Mischung aus Verbindungen gemäß Formeln (I) bis (XII) und dem Matrixmaterial enthält in diesen Fällen zwischen 1 und 50 Vol.-%, vorzugsweise zwischen 2 und 50 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 3 und 40 Vol.-%, insbesondere zwischen 5 und 15 Vol.-% der Verbindungen gemäß Formeln (I) bis (XII) bezogen auf die Gesamtmischung aus Dotand und Matrixmaterial. Entsprechend enthält die Mischung zwischen 99 und 50 Vol.-%, vorzugsweise zwischen 98 und 50 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 97 und 60 Vol.-%, insbesondere zwischen 95 und 85 Vol.-% des Matrixmaterials bezogen auf die Gesamtmischung aus Dotand und Matrixmaterial.

Als Matrixmaterialien (Hostmaterialien) kommen Materialien verschiedener Stoffklassen in Frage. Bevorzugte Matrixmaterialien sind ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene (z. B. 2,2',7,7'-Tetraphenylspirobifluoren gemäß EP 676461 oder Dinaphthylanthracen), insbesondere der Oligoarylene enthaltend kondensierte aromatische Gruppen, der Oligoarylenvinylene (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), der elektronenleitenden Verbindungen, insbesondere Ketone, Phosphinoxide,

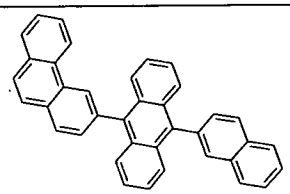
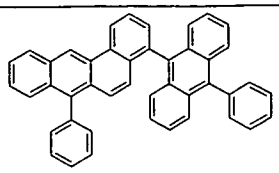
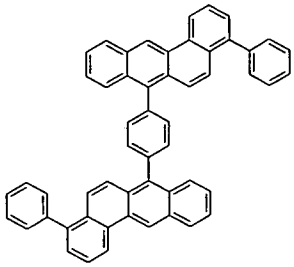
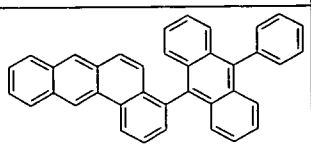
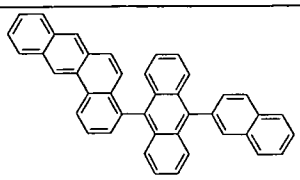
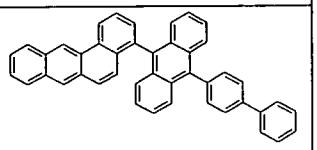
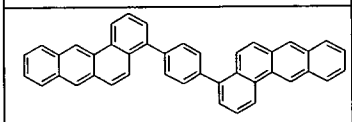
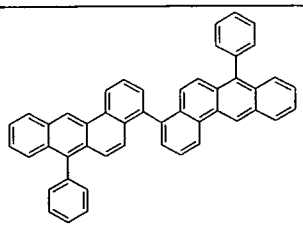
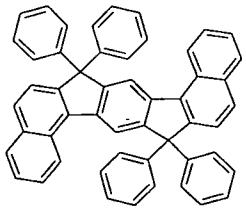
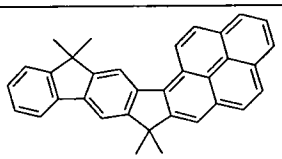
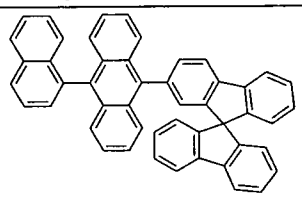
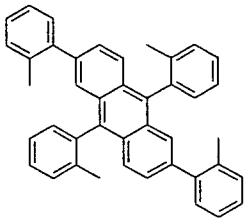
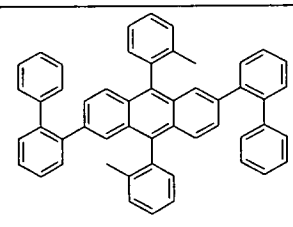
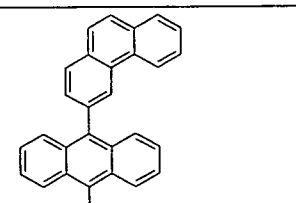
Sulfoxide, etc. (z. B. gemäß WO 05/084081 und WO 05/084082), der Atropisomere (z. B. gemäß WO 06/048268), der Boronsäurederivate (z. B. gemäß WO 06/117052), der Benzanthracene (z. B. gemäß DE 102007024850) oder der Benzphenanthrene (z. B. gemäß der nicht offen gelegten Anmeldung DE 102009005746.3). Besonders bevorzugte Matrixmaterialien sind ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene, enthaltend Naphthalin, Anthracen, Benzanthracen, Benzphenanthren und/oder Pyren oder Atropisomere dieser Verbindungen, der Ketone, der Phosphinoxide und der Sulfoxide. Ganz besonders bevorzugte Matrixmaterialien sind ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene, enthaltend Anthracen, Benzanthracen, Benzphenanthren und/oder Pyren oder Atropisomere dieser Verbindungen. Unter einem Oligoarylen im Sinne dieser Erfindung soll eine Verbindung verstanden werden, in der mindestens drei Aryl- bzw. Arylengruppen aneinander gebunden sind. Ganz besonders bevorzugt sind 9,10-Diarylanthracenderivate, wobei mindestens eine Arylgruppe eine kondensierte Arylgruppe ist, oder 2,9,10-Triarylanthracenderivate, wobei mindestens eine Arylgruppe eine kondensierte Arylgruppe ist.

Geeignete Matrixmaterialien, bevorzugt für fluoreszierende Dotanden, sind beispielsweise die in der folgenden Tabelle abgebildeten Materialien, sowie Derivate dieser Materialien, wie sie in WO 04/018587, WO 08/006449, US 5935721, US 2005/0181232, JP 2000/273056, EP 681019, US 2004/0247937 und US 2005/0211958 offenbart werden.



35

Eine weitere bevorzugte Anwendung ist die Verwendung der Verbindung als Matrixmaterial für fluoreszierende oder phosphoreszierende Dotanden, insbesondere für fluoreszierende Dotanden.

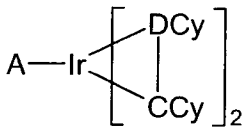
Der Anteil des Matrixmaterials gemäß Formel (I) bis (XII) in der emittierenden Schicht beträgt dann zwischen 50.0 und 99.9 Vol.-%, bevorzugt zwischen 80.0 und 99.5 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 90.0 und 99.0 Vol.-%. Entsprechend beträgt der Anteil des Dotanden zwischen 0.1 und 50.0 Vol.-%, bevorzugt zwischen 0.5 und 20.0 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 1.0 und 10.0 Vol.-%.

Bevorzugte fluoreszierende Dotanden sind, neben den erfindungsgemäßen Verbindungen, ausgewählt aus der Klasse der Monostyrylamine, der Distyrylamine, der Tristyrylamine, der Tetrastyrylamine und der Arylamine. Unter einem Monostyrylamin wird eine Verbindung verstanden, die eine Styrylgruppe und mindestens ein Amin enthält, welches bevorzugt aromatisch ist. Unter einem Distyrylamin wird eine Verbindung verstanden, die zwei Styrylgruppen und mindestens ein Amin enthält, welches bevorzugt aromatisch ist. Unter einem Tristyrylamin wird eine Verbindung verstanden, die drei Styrylgruppen und mindestens ein Amin enthält, welches bevorzugt aromatisch ist. Unter einem Tetrastyrylamin wird eine Verbindung verstanden, die vier Styrylgruppen und mindestens ein Amin enthält, welches bevorzugt aromatisch ist. Unter einem Arylamin bzw. einem aromatischen Amin im Sinne dieser Erfindung wird eine Verbindung verstanden, die drei aromatische oder heteroaromatische Ringsysteme direkt an den Stickstoff gebunden enthält, davon bevorzugt mindestens ein kondensiertes Ringsystem mit mindestens 14 aromatischen Ringatomen. Die Styrylgruppen sind besonders bevorzugt Stilbene, die auch an der Doppelbindung oder an den Aromaten weiter substituiert sein können. Beispiele für derartige Dotanden sind substituierte oder unsubstituierte Tristilbenamine oder weitere Dotanden, die beispielsweise in WO 06/000388, WO 06/058737, WO 06/000389, WO 07/065549 und WO 07/115610 beschrieben sind. Weiterhin sind Verbindungen gemäß WO 06/122630 als Dotanden bevorzugt. Bevorzugte Dotanden sind weiterhin Diarylaminderivate oder Bis(diarylamin)derivate von Monobenzoindenofluoren oder Dibenzoindenofluoren, beispielsweise gemäß WO 08/006449 oder WO 07/140847. Nochmals weiterhin bevorzugte Dotanden sind die in DE 102008035413 offenbarten Verbindungen.

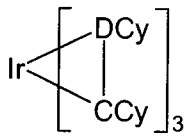
In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden die Verbindungen gemäß Formel (I) bis (XII) als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Dotanden eingesetzt. In diesem Fall enthalten bevorzugt ein oder mehrere Substituenten R und/oder Brücken X mindestens eine Gruppe C=O, P(=O), SO_2 und/oder Ar^1, darunter bevorzugt Triazin. Besonders bevorzugt sind diese Gruppen direkt an die erfindungsgemäße zentrale Einheit gebunden und enthalten weiterhin besonders bevorzugt noch einen bzw. im Fall des Phosphinoxids zwei weitere aromatische Substituenten.

In phosphoreszierenden Vorrichtungen ist der Dotand bevorzugt ausgewählt aus der Klasse der Metallkomplexe, enthaltend mindestens ein Element der Ordnungszahl größer 20, bevorzugt größer 38 und kleiner 84, besonders bevorzugt größer 56 und kleiner 80. Bevorzugt werden Metallkomplexe verwendet, die Kupfer, Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Silber, Gold oder Europium enthalten, insbesondere Iridium, Platin und Kupfer. Generell eignen sich hierfür phosphoreszierende Materialien, wie sie gemäß dem Stand der Technik verwendet werden.

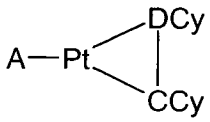
Besonders bevorzugt ist der phosphoreszierende Dotand ausgewählt aus Verbindungen der Formeln (P1) bis (P4)



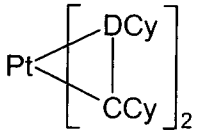
Formel (P1)



Formel (P2)



Formel (P3)



Formel (P4)

wobei gilt:

DCy ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine cyclische Gruppe, die mindestens ein Donoratom, bevorzugt Stickstoff, Kohlenstoff in Form eines Carbens oder Phosphor, enthält, über welches die cyclische Gruppe an das Metall gebunden ist, und die wiederum einen oder mehrere Substituenten R tragen kann; die Gruppen DCy und CCy sind über eine kovalente Bindung miteinander verbunden;

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

A ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein monoanionischer, zweizähnig chelatisierender Ligand, bevorzugt ein Diketonatligand;

R ist wie weiter oben definiert.

Weitere Beispiele für phosphoreszierende Dotanden können den Anmeldungen WO 00/70655, WO 01/41512, WO 02/02714, WO 02/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 05/033244, WO 05/019373 und US 2005/0258742 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 Elektrolumineszenzvorrichtungen bekannt sind. Auch kann der Fachmann ohne erfinderisches Zutun weitere phosphoreszierende Komplexe in Kombination mit den erfindungsgemäßen Verbindungen in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen einsetzen.

Eine mögliche weitere Verwendung von Verbindungen gemäß Formel (I) bis (XII) ist die Verwendung als Lochtransport- oder Lochinjektionsmaterial in einer Lochtransport- oder einer Lochinjektionsschicht. Diese Verwendung ist insbesondere dann bevorzugt, wenn eine oder mehrere Brücken X für S oder NR stehen und/oder wenn ein oder mehrere Reste R

für $N(Ar)_2$ stehen. Derartige Verbindungen können weiterhin auch in einer Elektronenblockierschicht eingesetzt werden.

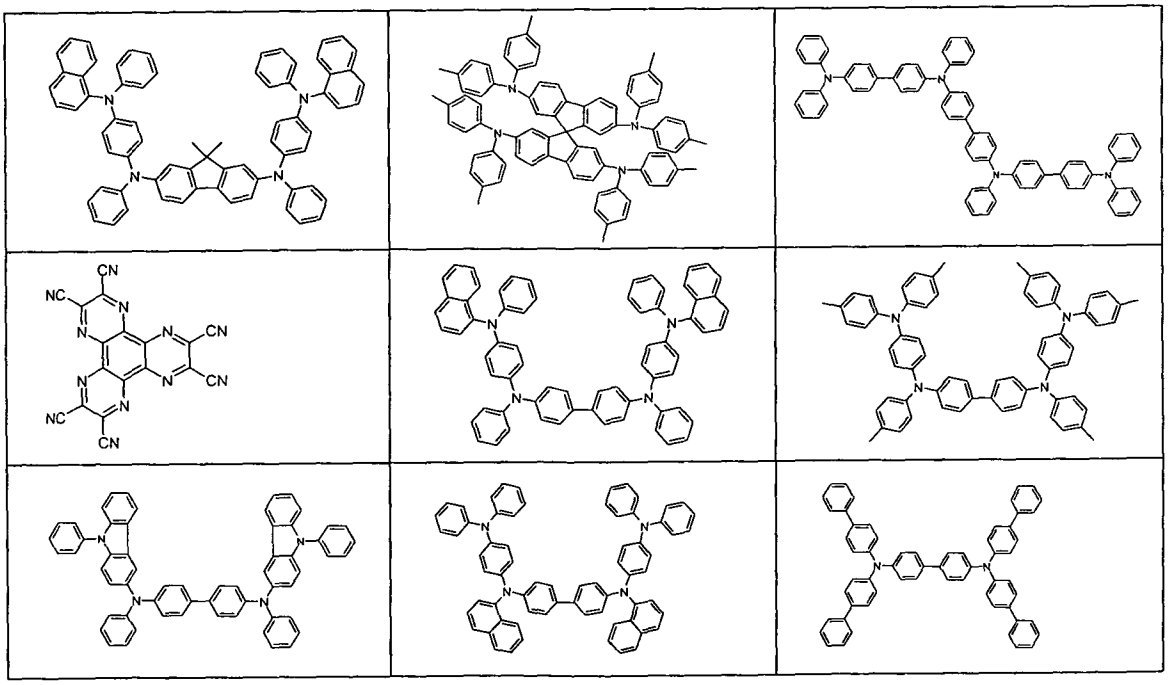
Eine weitere mögliche Verwendung von Verbindungen gemäß Formel (I) bis (XII) ist die Verwendung als Elektronentransportmaterial in einer Elektronentransportschicht. Hierfür eignen sich insbesondere Verbindungen gemäß Formel (I) bis (XII), welche mit mindestens einem elektronenarmen Heteroaromaten substituiert sind. Elektronenarme Heteroaromaten sind bevorzugt 6-Ring-Heteroaromaten mit mindestens einem Stickstoffatom und entsprechende kondensierte Systeme, beispielsweise Pyridin, Pyrazin, Pyrimidin, Pyridazin, Triazin, Chinolin, Chinoxalin oder Phenanthrolin, oder 5-Ring-Heteroaromaten mit mindestens einem Stickstoffatom und einem weiteren Heteroatom, ausgewählt aus N, O oder S, und entsprechende kondensierte Systeme, beispielsweise Pyrazol, Imidazol, Oxazol, Oxadiazol oder Benzimidazol. Wenn die Verbindungen gemäß Formel (I) bis (XII) als Elektronentransportmaterial verwendet werden, steht die Brücke X bevorzugt für $C(R)_2$. Weiterhin eignen sich die Verbindungen bevorzugt als Elektronentransportmaterialien, wenn mindestens eine Brücke X, bevorzugt beide Brücken X für C=O, P(=O)R, SO oder SO_2 stehen. Solche erfindungsgemäßen Verbindungen können auch bevorzugt in einer Lochblockierschicht eingesetzt werden.

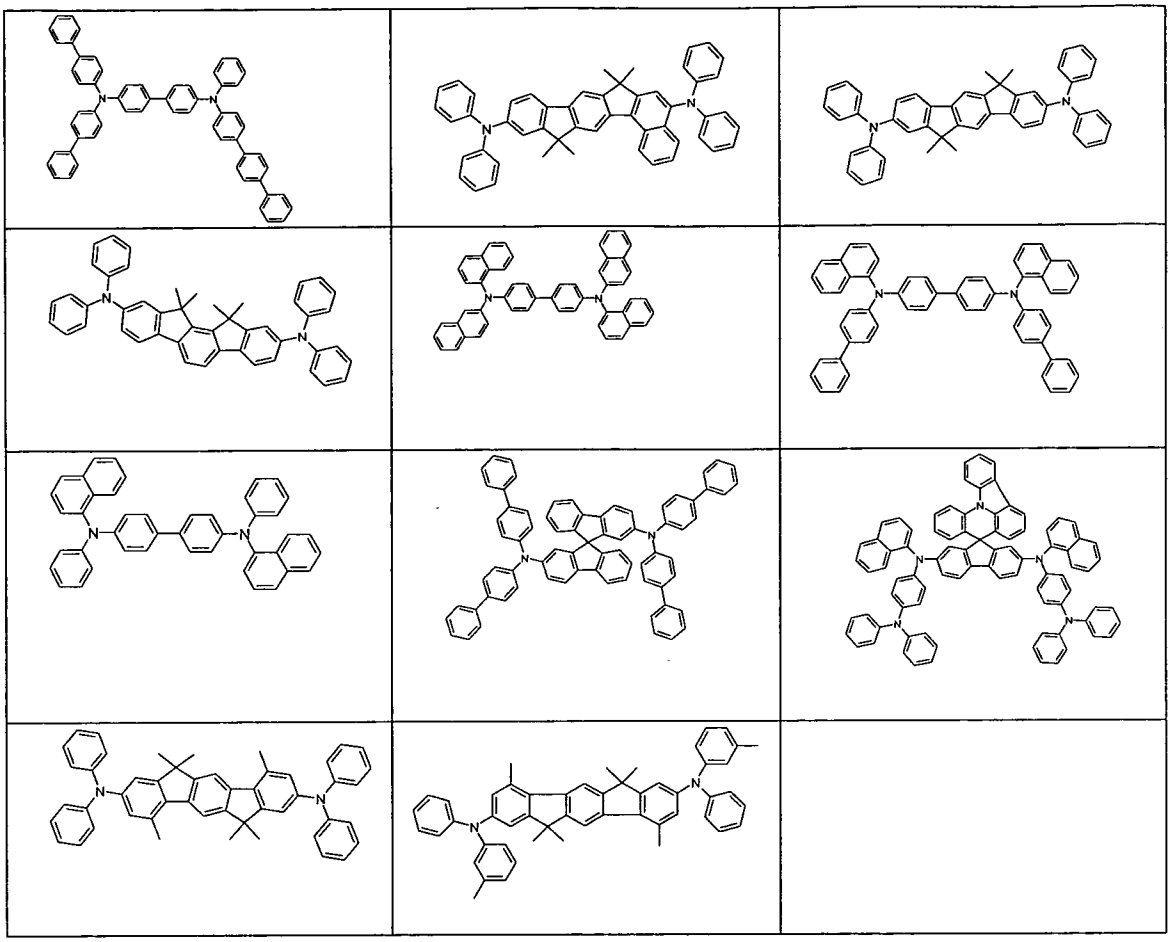
Im Folgenden werden die in den erfindungsgemäßen elektronischen Vorrichtungen für die jeweiligen Funktionen bzw. in den jeweiligen Funktionsschichten bevorzugt eingesetzten Materialien aufgeführt. Dabei gelten weiterhin die oben aufgeführten bevorzugten Verwendungen der erfindungsgemäßen Verbindungen.

Geeignete Ladungstransportmaterialien, wie sie in der Lochinjektions- bzw. Lochtransportschicht oder in der Elektronentransportschicht der erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtung verwendet werden können, sind neben den erfindungsgemäßen Verbindungen beispielsweise die in Y. Shirota et al., *Chem. Rev.* **2007**, *107(4)*, 953-1010 offenbarten Verbindungen oder andere Materialien, wie sie gemäß dem Stand der Technik in diesen Schichten eingesetzt werden.

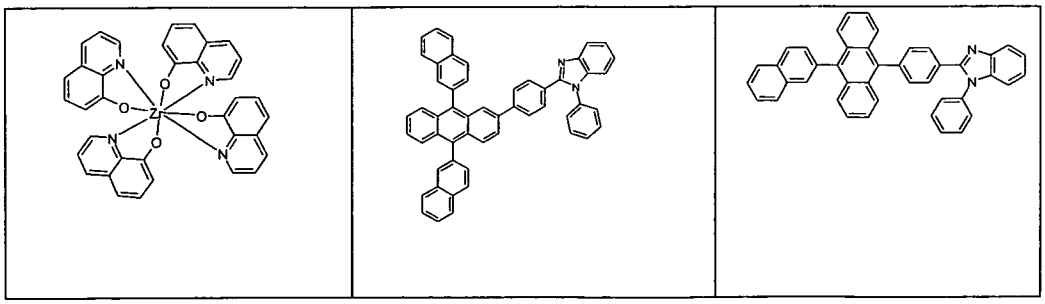
Beispiele für bevorzugte Lochtransportmaterialien, die in einer Lochtransport- oder Lochinjektionsschicht in der erfindungsgemäßen Elektrolumineszenzvorrichtung verwendet werden können, sind Indenofluorenamine und Derivate (z. B. gemäß WO 06/122630 oder WO 06/100896), die in EP 1661888 offenbarten Aminderivate, Hexaazatriphenylenderivate (z. B. gemäß WO 01/049806), Aminderivate mit kondensierten Aromaten (z. B. gemäß US 5,061,569), die in WO 95/09147 offenbarten Aminderivate, Monobenzoindenofluorenamine (z. B. gemäß WO 08/006449) oder Dibenzoindenofluorenamine (z. B. gemäß WO 07/140847). Weiterhin geeignete Lochtransport- und Lochinjektionsmaterialien sind Derivate der oben abgebildeten Verbindungen, wie sie in JP 2001/226331, EP 676461, EP 650955, WO 01/049806, US 4780536, WO 98/30071, EP 891121, EP 1661888, JP 2006/253445, EP 650955, WO 06/073054 und US 5061569 offenbart werden.

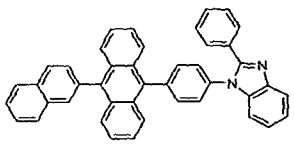
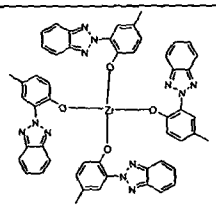
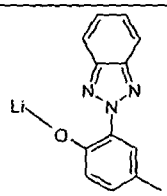
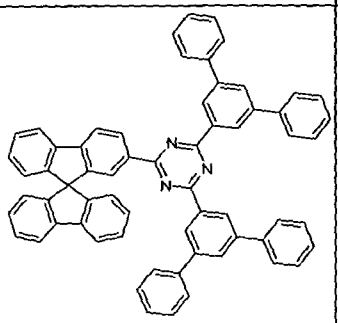
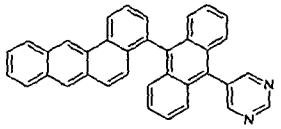
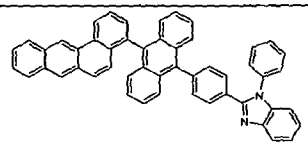
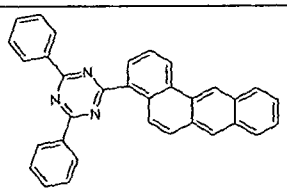
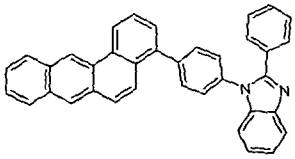
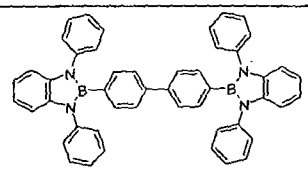
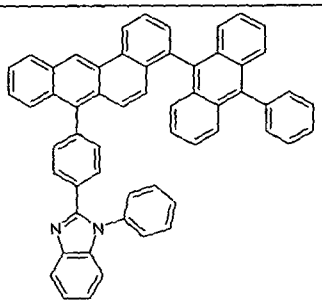
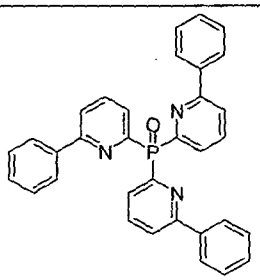
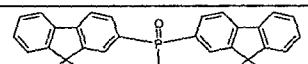
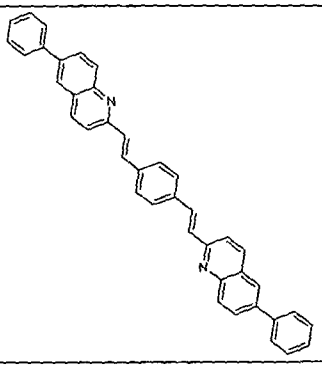
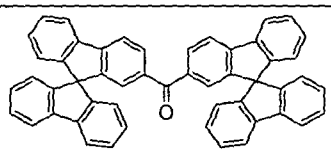
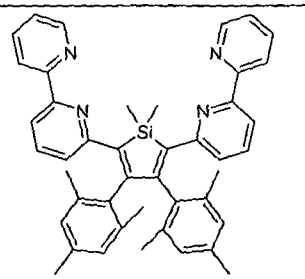
Geeignete Lochtransport- oder Lochinjektionsmaterialien sind weiterhin beispielsweise die in der folgenden Tabelle aufgeführten Materialien.



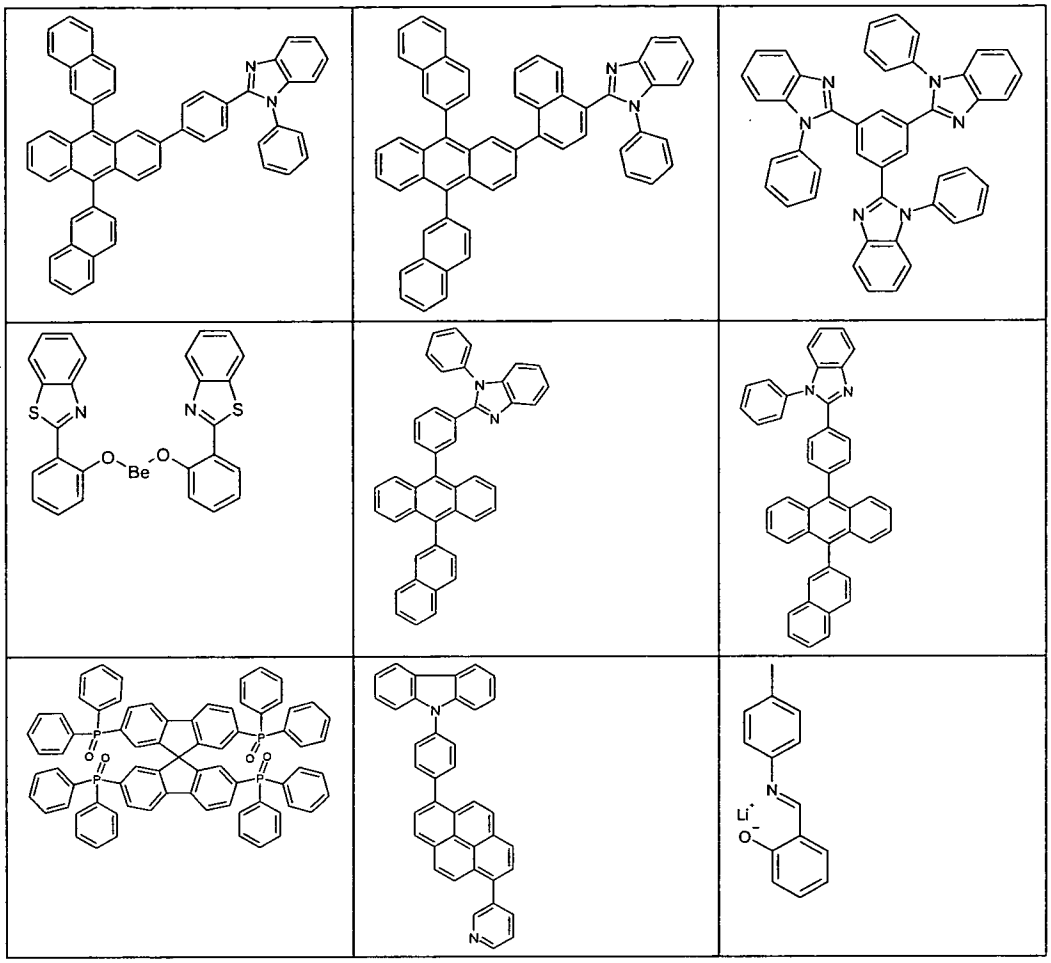


Geeignete Elektronentransport- oder Elektroneninjektionsmaterialien, die in der erfindungsgemäßen Elektrolumineszenzvorrichtung verwendet werden können, sind beispielsweise die in der folgenden Tabelle aufgeführten Materialien. Weiterhin geeignete Elektronentransport- und Elektroneninjektionsmaterialien sind beispielsweise AlQ_3, BAlQ, LiQ sowie LiF.



35



Als Kathode der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung sind Metalle mit geringer Austrittsarbeit, Metalllegierungen oder mehrlagige Strukturen aus verschiedenen Metallen bevorzugt, wie beispielsweise Erdalkalimetalle, Alkalimetalle, Hauptgruppenmetalle oder Lanthanoide (z. B. Ca, Ba, Mg, Al, In, Mg, Yb, Sm, etc.). Weiterhin eignen sich Legierungen aus einem Alkali- oder Erdalkalimetall und Silber, beispielsweise eine Legierung aus Magnesium und Silber. Bei mehrlagigen Strukturen können auch zusätzlich zu den genannten Metallen weitere Metalle verwendet werden, die eine relativ hohe Austrittsarbeit aufweisen, wie z. B. Ag oder Al, wobei dann in der Regel Kombinationen der Metalle, wie beispielsweise Ca/Ag, Mg/Ag oder Ba/Ag verwendet werden. Es kann auch bevorzugt sein, zwischen einer metallischen Kathode und dem organischen Halbleiter eine dünne Zwischenschicht eines Materials mit einer hohen Dielektrizitätskonstante einzubringen. Hierfür kommen beispielsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallfluoride,

aber auch die entsprechenden Oxide oder Carbonate in Frage (z. B. LiF, Li_2O, BaF_2, MgO, NaF, CsF, Cs_2CO_3, etc.). Weiterhin kann dafür Lithiumchinolinat (LiQ) verwendet werden. Die Schichtdicke dieser Schicht beträgt bevorzugt zwischen 0.5 und 5 nm.

Als Anode sind Materialien mit hoher Austrittsarbeit bevorzugt. Bevorzugt weist die Anode eine Austrittsarbeit größer 4.5 eV vs. Vakuum auf. Hierfür sind einerseits Metalle mit hohem Redoxpotential geeignet, wie beispielsweise Ag, Pt oder Au. Es können andererseits auch Metall/Metalloxid-Elektroden (z. B. Al/Ni/NiO_x, Al/PtO_x) bevorzugt sein. Für einige Anwendungen muss mindestens eine der Elektroden transparent oder teiltransparent sein, um entweder die Bestrahlung des organischen Materials (organische Solarzelle) oder die Auskopplung von Licht (OLED, O-LASER) zu ermöglichen. Bevorzugte Anodenmaterialien sind hier leitfähige gemischte Metalloxide. Besonders bevorzugt sind Indium-Zinn-Oxid (ITO) oder Indium-Zink Oxid (IZO). Bevorzugt sind weiterhin leitfähige, dotierte organische Materialien, insbesondere leitfähige dotierte Polymere.

Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, wobei eine oder mehrere Schichten mit einem Sublimationsverfahren beschichtet werden. Dabei werden die Materialien in Vakuum-Sublimationsanlagen bei einem Anfangsdruck kleiner als 10^{-5} mbar, bevorzugt kleiner als 10^{-6} mbar, aufgedampft. Es ist auch möglich, dass der Anfangsdruck noch kleiner ist, beispielsweise kleiner als 10^{-7} mbar.

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.

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 oder Offsetdruck, besonders bevorzugt

aber LITI (Light Induced Thermal Imaging, Thermotransferdruck) oder Ink-Jet Druck (Tintenstrahldruck), hergestellt werden. Hierfür sind lösliche Verbindungen nötig, welche durch geeignete Substitution erhalten werden. Diese Methoden eignen sich insbesondere auch für die Verwendung von Oligomeren und Polymeren, enthaltend die erfindungsgemäßen Verbindungen, in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen.

Weiterhin bevorzugt sind organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, dadurch gekennzeichnet, dass sie durch ein Hybridverfahren hergestellt sind, bei welchem eine oder mehrere Schichten aus Lösung und eine oder mehrere andere Schichten mittels Aufdampfen durch OVPD oder Trägergassublimation aufgebracht wurden.

Die oben genannten Verfahren sind dem Fachmann generell bekannt und können von ihm ohne Probleme auf organische Elektrolumineszenz-vorrichtungen enthaltend Verbindungen gemäß Formeln (I) bis (XII), wie oben definiert, angewandt werden.

Ein vorteilhafter Aspekt der erfindungsgemäßen Verbindungen ist, dass aufgrund der Konjugation der π-Elektronen zwischen den Aromaten und der Alkingruppe im Allgemeinen eine gleichmäßige Verteilung der Grenzorbitalelektronendichte über das gesamte Molekül vorliegt. Dies bewirkt sehr gute Loch- und Elektronenbeweglichkeiten. Aus diesem Zusammenhang soll jedoch keine Limitierung abgeleitet werden.

Weiterhin können mit den erfindungsgemäßen Verbindungen vorzugsweise gute Lumineszenzquantenausbeuten und damit gute Energieausbeuten erreicht werden.

Ein weiterer vorteilhafter Aspekt der erfindungsgemäßen Verbindungen ist, dass die in den Verbindungen vorhandenen Ringverbrückungen die Anzahl der Rotationsfreiheitsgrade des Moleküls verringern. Dies führt vorzugsweise zu einem geringen Wert für den Stokes-Shift, was eine hoch erwünschte Eigenschaft darstellt.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen weiterhin bevorzugt eine hohe thermische Stabilität und eine hohe Glasübergangstemperatur auf. Dies wirkt sich vorteilhaft auf den erreichbaren Reinheitsgrad der Verbindungen bei Aufreinigung mittels Sublimationsverfahren aus. Insbesondere für Anwendungen bei erhöhter Temperatur bewirkt eine hohe Glasübergangstemperatur eine verlängerte Lebensdauer der elektronischen Vorrichtungen.

Abschließend soll angemerkt werden, dass alle bevorzugten und alle nicht als explizit bevorzugt genannten Merkmale der oben genannten erfindungsgemäßen Verbindungen, ihrer Verwendung in elektronischen Vorrichtungen und der elektronischen Vorrichtungen selbst beliebig miteinander kombiniert werden können. Alle resultierenden Kombinationen sind ebenfalls Bestandteil dieser Erfindung.

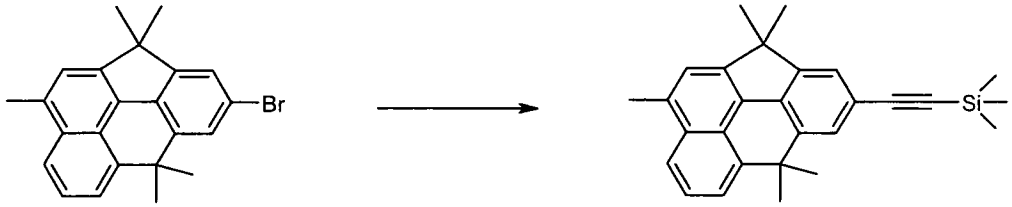
Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie einzuschränken. Insbesondere sind die darin beschriebenen Merkmale, Eigenschaften und Vorteile der dem betreffenden Beispiel zu Grunde liegenden definierten Verbindungen auch auf andere, nicht im Detail aufgeführte, aber unter den Schutzbereich der Ansprüche fallende Verbindungen anwendbar, sofern an anderer Stelle nichts Gegenteiliges erwähnt wird.

Anwendungsbeispiele

Beispiel 1: Synthese von Verbindung (1)

Die detaillierte Vorschrift zur Synthese des zweifach verbrückten Bromids **A** kann der noch nicht offengelegten Anmeldung DE 102008054141.9 entnommen werden.

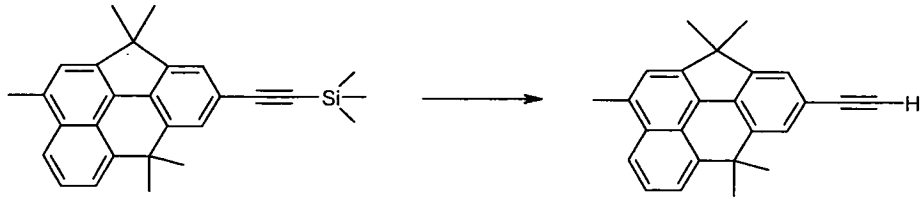
Trimethylsilylalkin **B**



A **B**

10.0 g (26.5 mmol) des Bromids **A** werden in 1000 mL Triethylamin gelöst und mit 11.3 mL (79.5 mmol) Ethinyltrimethylsilan versetzt. Die Mischung wird durch Einleiten von Schutzgas entgast, mit 1.5 g (2.12 mmol) Dichlorobis(triphenylphosphin)-Palladium(II) und mit 0.5 g (2.65 mmol) CuI versetzt und für 16 h refluxiert. Die abgekühlte Reaktionsmischung wird anschließend vorsichtig in Eiswasser gegeben, mit Dichlormethan extrahiert, getrocknet, eingeengt und an Kieselgel säulenchomatographisch gereinigt. Man erhält 7.9 g (71%) des Produktes als gelbes Öl.

Alkin **C**

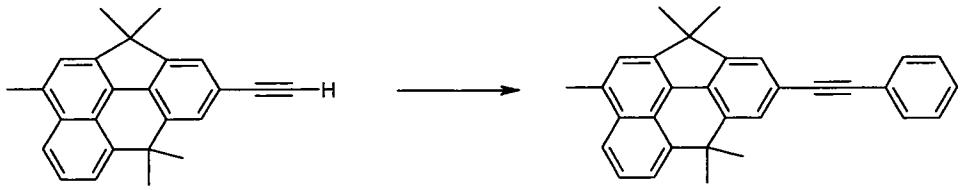


B **C**

7.9 g (18.9 mmol) **B** werden in einem entgasten Gemisch aus 200 mL Wasser und 200 mL MeOH gelöst und bei Raumtemperatur (RT) in 5 Portionen mit 6.4 g (68.4 mmol) $KF*2H_2O$ versetzt. Die Reaktionsmischung wird für 2 h bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wird

mit Wasser verdünnt, mit Dichlormethan extrahiert, die organische Phase über $MgSO_4$ getrocknet, eingeengt und über Kieselgel mit Heptan/EE 10:1 gereinigt. Man erhält 3.4 g (10.04 mmol) des Produktes als braunes Öl.

Verbindung (1)



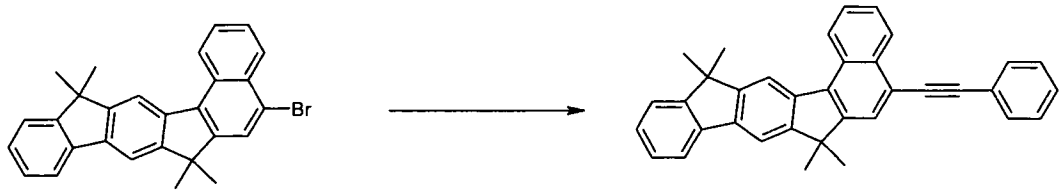
C (1)

12.0 g (37.23 mmol) **C** werden in 81 ml entgastem Triethylamin gelöst, mit 4.7 mL (44.7 mmol) Brombenzol versetzt und nachentgast. Zur Reaktionslösung wird 1.02 g Dichlorobis(triphenylphosphin)-Palladium(II) (1.45 mmol) und 0.55 g CuI gegeben und wiederum kurz nachentgast. Die Mischung wird anschließend für 2 h refluxiert. Nach vollständigem Umsatz wird die Reaktionslösung in Wasser gegeben, mit Dichlormethan extrahiert und die organische Phase über $MgSO_4$ getrocknet. Das Rohprodukt wird aus DMSO kristallisiert und anschließend sublimiert. Man erhält 4.2 g (11.1 mmol) des Produktes als weißen Feststoff.

Beispiel 2: Synthese von Verbindung (2)

Die detaillierte Vorschrift zur Synthese des zweifach verbrückten Bromids **D** kann der offengelegten Anmeldung WO 2008/006449 entnommen werden.

Verbindung (2)



D (2)

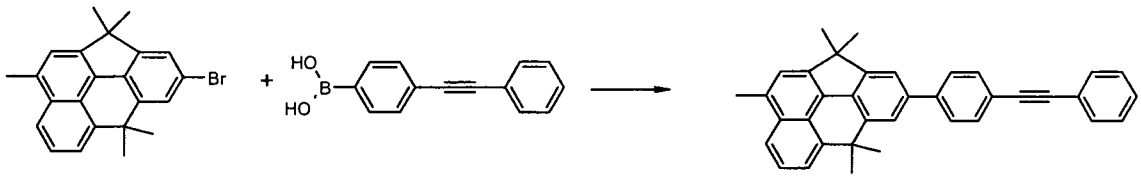
15.3 g (34.8 mmol) des Bromids **D** werden in 76 mL Triethylamin gelöst und entgast. Es werden anschließend 4.97 mL (45.2 mmol)

Phenylacetylen, 0.95 g (1.36 mmol) Dichlorobis(triphenylphosphin)-Palladium(II) und 0.90 g (4.73 mmol) CuI zugegeben und die Reaktionsmischung erneut entgast. Es wird für 5h refluxiert und nach vollständigem Umsatz wird die abgekühlte Reaktionslösung in Wasser gegeben, mit Dichlormethan extrahiert, über $MgSO_4$ getrocknet und eingeengt. Es wird aus DMSO kristallisiert und anschließend sublimiert. Man erhält 9.8 g (21.2 mmol) des Produktes als gelblichen Feststoff.

Beispiel 3: Synthese von Verbindung (3)

Die detaillierte Vorschrift zur Synthese des zweifach verbrückten Bromids **A** kann der noch nicht offengelegten Anmeldung DE 102008054141.9 entnommen werden.

Verbindung (3)



A **E** **(3)**

10.0 g (26.5 mmol) des Bromids **A** werden in 300 mL Toluol und 150 mL entgastem Dioxan gelöst und mit 132 mL (2M, 265 mmol) Na_2CO_3-Lösung versetzt. Es wird mit 3.25 g (31.8 mmol) der Boronsäure **E** und 1.53 g (1.32 mmol) Tetrakis-triphenylphosphinpalladium versetzt und die Reaktionsmischung anschließend für 16h refluxiert. Die abgekühlte Reaktionsmischung wird anschließend mit Wasser gewaschen, die organische Phase getrocknet, eingeengt und an Kieselgel säulenchomatographisch gereinigt. Man erhält 6.8 g (55%) des Produktes als gelblichen Feststoff.

Beispiel 4: Herstellung der OLEDs

Die Herstellung von erfindungsgemäßen OLEDs sowie OLEDs nach dem Stand der Technik erfolgt nach einem allgemeinen Verfahren gemäß WO 04/058911, das auf die hier beschriebenen Gegebenheiten (Schichtdickenvariation, verwendete Materialien) angepasst wird.

In den folgenden Devicebeispielen a bis e (siehe Tabelle 1) werden die Ergebnisse verschiedener OLEDs vorgestellt. Glasplättchen, die mit strukturiertem ITO (indium tin oxide) der Dicke 150 nm beschichtet sind, werden zur verbesserten Prozessierung mit 20 nm PEDOT beschichtet (Poly(3,4-ethylendioxy-2,5-thiophen, bezogen von H. C. Starck, Goslar, Deutschland, aus Wasser aufgeschleudert). Diese beschichteten Glasplättchen bilden die Substrate, auf welche die OLEDs aufgebracht werden. Die OLEDs haben prinzipiell folgenden Schichtaufbau: Substrat / Optionale Lochinjektionsschicht (HIL1) 5 nm / Lochtransportschicht (HTL) 140 nm / Elektronenblockierschicht (EBL) 20 nm / Emissionsschicht (EML) 30 nm / optionale Lochblockierschicht (HBL) 10 nm / Elektronentransportschicht (ETL) 20 nm und abschließend eine Kathode. Die Kathode wird durch eine 100 nm dicke Aluminiumschicht gebildet, wobei je nach verwendetem Elektronentransportmaterial eine 1 nm dicke Elektroneninjektionsschicht (EIL) aus LiF oder LiQ zwischen Kathode und Elektronentransportschicht eingebracht wird. Die zur Herstellung der OLEDs verwendeten Materialien sind in Tabelle 2 gezeigt.

Alle Materialien werden in einer Vakuumkammer thermisch aufgedampft. Dabei besteht die Emissionsschicht immer aus mindestens einem Matrixmaterial (Hostmaterial, Wirtsmaterial) und einem Emitter (Dotand, Dotierstoff), der dem Matrixmaterial bzw. den Matrixmaterialien durch Coverdampfung in einem bestimmten Volumenanteil beigemischt wird. Eine Angabe wie H1 : (1) (95%:5%) bedeutet hierbei, dass das Material H1 in einem Volumenanteil von 95%, und Verbindung (1) in einem Anteil von 5% in der Schicht vorliegt.

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 Helligkeit, berechnet aus Strom-Spannungs-Helligkeits-Kennlinien (IUL-Kennlinien), sowie die Lebensdauer bestimmt. Als Lebensdauer wird die Zeit definiert, nach der die Helligkeit von einer bestimmten Starthelligkeit aus auf die Hälfte gesunken ist. Dieser Wert kann mit Hilfe dem Fachmann bekannten Umrechnungsformeln auf eine Angabe für andere Starthelligkeiten umgerechnet werden. Hierbei ist die Lebensdauer für eine Starthelligkeit von 1000 cd/m² eine übliche Angabe.

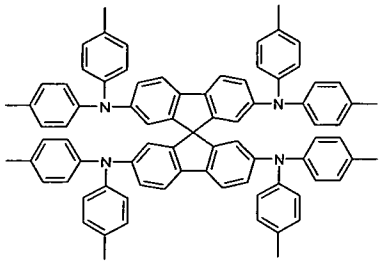
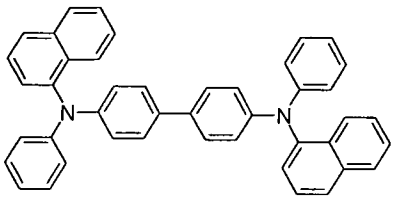
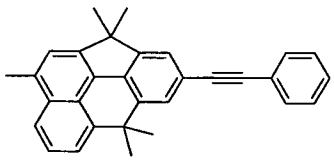
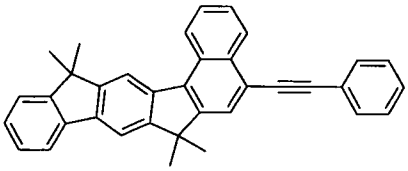
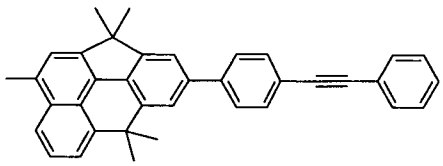
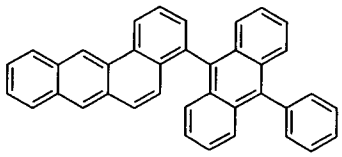
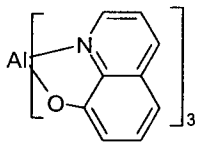
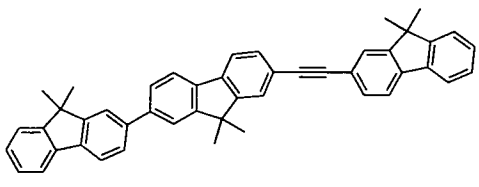
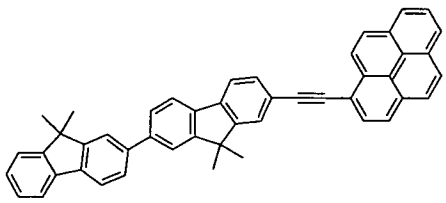
Die Beispiele a bis c in Tabelle 1 stellen erfindungsgemäße Elektrolumineszenzvorrichtungen dar, welche eine Verbindung gemäß Formel (I) als Dotand in einer emittierenden Schicht enthalten. Die Beispiele e und f stellen Vergleichsbeispiele dar, bei denen die Verbindungen des Stands der Technik VD1 und VD2 verwendet werden.

Die Beispiele zeigen (vgl. Tabelle 1), dass mit den erfindungsgemäßen Verbindungen deutlich bessere Leistungsdaten für die Elektrolumineszenzvorrichtung erhalten werden, wie eine verbesserte Lebensdauer sowie eine verbesserte Energieeffizienz.

Tabelle 1:

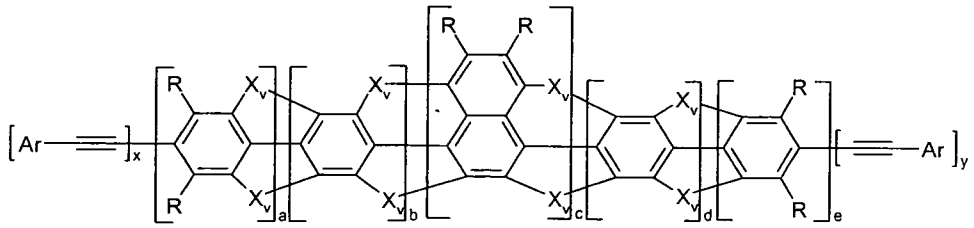
Bsp.	HTL Dicke	EBL	EML	ETI/EIL	Spannung für 1000 cd/m^2	Effizienz bei 1000 cd/m^2	Effizienz bei 1000 cd/m^2	EQE bei 1000 cd/m^2	CIE x/y bei 1000 cd/m^2	LT_{50} [h] @ 1000 cd/A
a	HTM1 140nm	NPB	H1 : (1) (95%:5%)	Alq_3/LiF 1nm	5.6 V	5.1 cd/A	3.8 lm/W	5.0	0.148/0.114	2110
b	HTM1 140nm	NPB	H1 : (2) (95%:5%)	Alq_3/LiF 1nm	5.7 V	5.0 cd/A	3.8 lm/W	4.9	0.147/0.151	2150
c	HTM1 140nm	NPB	H1 : (3) (95%:5%)	Alq_3/LiF 1nm	5.5 V	5.2 cd/A	3.9 lm/W	5.1	0.146/0.113	2250
Vergl.	HTL Dicke	EBL	EML	ETI/EIL	Spannung für 1000 cd/m^2	Effizienz bei 1000 cd/m^2	Effizienz bei 1000 cd/m^2	EQE bei 1000 cd/m^2	CIE x/y bei 1000 cd/m^2	LT_{50} [h] @ 1000 cd/A
d	HTM1 140nm	NPB	H1:VD1 (95%:5%)	Alq_3/LiF 1nm	8.1 V	3.5 cd/A	2.7 lm/W	3.4	0.151/0.123	1070
e	HTM1 140nm	NPB	H1:VD2 (95%:5%)	Alq_3/LiF 1nm	8.3 V	3.4 cd/A	2.6 lm/W	3.3	0.151/0.152	980

Tabelle 2: Strukturformeln der verwendeten Materialien

	
HTM1	NPB
	
(1)	(2)
	
(3)	H1
	
Alq_3	
	
VD1	VD2

Patentansprüche

1. Verbindung der Formel (I),



Formel (I)

wobei für die verwendeten Symbole und Indices gilt:

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden $C(R)_2$, $Si(R)_2$, NR, C=O, C=S, C=NR, COO, CONR, O, S, SO, SO_2, P(=O)R oder $C(=CR_2)$;

Ar ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein kann;

v ist unabhängig voneinander 0 oder 1, mit der Maßgabe, dass die Summe der Werte der Indices v mindestens gleich zwei ist, das heißt, dass mindestens zwei Einheiten X vorhanden sind, und der zusätzlichen Maßgabe, dass mindestens ein aromatischer Ring vorhanden ist, welcher mit mindestens zwei Einheiten X substituiert ist, dabei bedeutet v = 0, dass die entsprechende Gruppe X nicht vorhanden ist und stattdessen an den betreffenden Positionen ein Substituent R gebunden ist, wobei grundsätzlich v = 0 gilt, wenn kein benachbarter aromatischer Ring für eine Verbrückung in der jeweiligen Position vorhanden ist;

a,e ist unabhängig voneinander gleich oder verschieden 0 oder 1,

b,c,d ist unabhängig voneinander gleich oder verschieden 0, 1 oder 2,

x, y ist unabhängig voneinander gleich oder verschieden 0 oder 1, mit der Maßgabe, dass $x + y \geq 1$,

für die Summe aus a, b, c, d und e gilt: $a + b + c + d + e \geq 2$,

und alle freien Bindungsstellen können wahlweise mit R substituiert sein, wobei R wie folgt definiert ist:

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, $N(R^1)_2$, CN, NO_2, $Si(R^1)_3$, $B(OR^1)_2$, $C(=O)R^1$, $P(=O)(R^1)_2$, $S(=O)R^1$, $S(=O)_2R^1$, OSO_2R^1, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, wobei die genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein können und wobei eine oder mehrere benachbarte oder nicht benachbarte CH_2-Gruppen durch $R^1C=CR^1$, $Si(R^1)_2$, $Ge(R^1)_2$, $Sn(R^1)_2$, C=O, C=S, C=Se, $C=NR^1$, $P(=O)(R^1)$, SO, SO_2, NR^1, O, S, COO oder $CONR^1$ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann, oder eine Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehrere Substituenten R an den Phenylengruppen und/oder an den Naphthylengruppen und/oder an den Substituenten Ar miteinander verknüpft sein und wahlweise ein mono- oder poly-

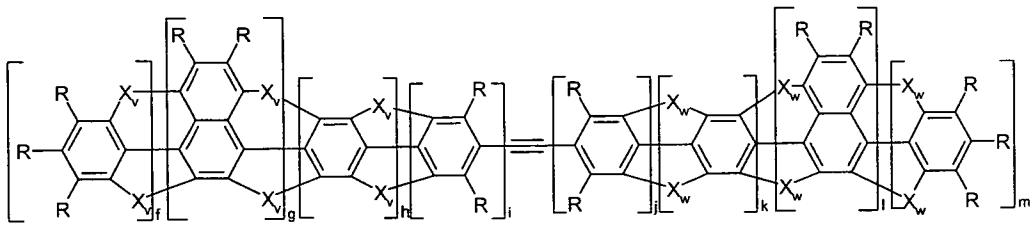
cyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;

R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, CN oder ein aliphatischer, aromatischer oder heteroaromatischer organischer Rest mit 1 bis 40 C-Atomen, in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN, OR^2, SR^2 oder $N(R^2)_2$ ersetzt sein können, wobei eine oder mehrere benachbarte oder nicht benachbarte CH_2-Gruppen durch $R^2C=CR^2$, COO oder $CONR^2$ ersetzt sein können, dabei können zwei oder mehrere benachbarte oder nicht benachbarte Reste R^1 miteinander verknüpft sein und wahlweise ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;

R^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D oder ein aliphatischer, aromatischer oder heteroaromatischer organischer Rest mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können; dabei können zwei oder mehrere benachbarte oder nicht benachbarte Reste R^2 miteinander verknüpft sein und wahlweise ein mono- oder polycyclisches aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden.

2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Summe der Werte für die Indices a, b, c, d, e gleich 2, 3 oder 4 ist.

3. Verbindung nach Anspruch 1 gemäß Formel (II),



Formel (II)

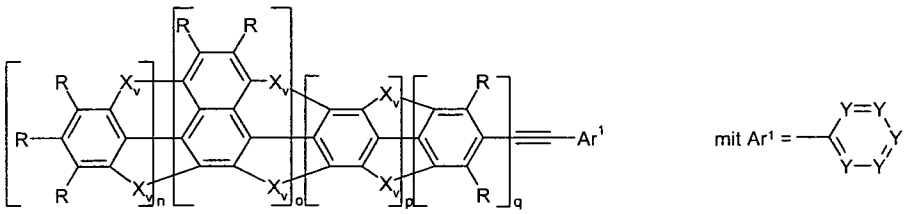
wobei die bereits in Formel (I) vorkommenden Indices und Symbole wie in Anspruch 1 definiert sind und des Weiteren festgelegt ist, dass die Indices g, h, k und l unabhängig voneinander 0, 1 oder 2 sind, und die Indices f, i, j und m unabhängig voneinander 0 oder 1 sind, wobei die Summe aus den Werten der Indices f, g, h und i größer oder gleich 2 ist, und dass w bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1 ist und die Summe der Werte der Indices v mindestens gleich 2 ist, wobei mindestens ein aromatischer Ring vorhanden ist, welcher mit mindestens zwei Einheiten X substituiert ist; und des weiteren v = 0 oder w = 0 bedeutet, dass die entsprechende Gruppe X nicht vorhanden ist und stattdessen an den betreffenden Positionen ein Substituent R gebunden ist; ferner gilt v = 0 beziehungsweise w = 0, wenn kein benachbarter aromatischer Ring für eine Verbrückung in der jeweiligen Position vorhanden ist.

4. Verbindung nach Anspruch 3, wobei für die Indices und Symbole die in Anspruch 1 und 3 aufgeführten Definitionen gelten und zusätzlich die folgenden Bedingungen vorliegen:

f, g, h, i, j, k, l und m sind unabhängig voneinander 0 oder 1, und $j + k + l + m \geq 1$,

und die Summe der Werte der Indices w ist mindestens gleich 1.

5. Verbindung nach Anspruch 1 gemäß der Formel (III),



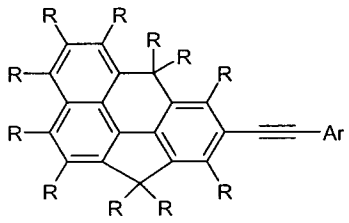
Formel (III)

wobei die bereits in Formel (I) vorkommenden Indices und Symbole wie in Anspruch 1 genannt definiert sind und des Weiteren festgelegt ist, dass die Indices n und q unabhängig voneinander 0 oder 1 sind, dass die Indices o und p unabhängig voneinander 0, 1 oder 2 sind, dass die Summe der Indices n, o, p und q mindestens gleich 2 beträgt und dass Y bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR, N oder P ist und zusätzlich gilt, dass die Summe der Werte der Indices v größer oder gleich 2 ist, und dass mindestens ein aromatischer Ring vorhanden ist, welcher mit mindestens zwei Einheiten X substituiert ist, dabei bedeutet v = 0, dass die entsprechende Gruppe X nicht vorhanden ist und stattdessen an den betreffenden Positionen ein Substituent R gebunden ist, wobei grundsätzlich v = 0 gilt, wenn kein benachbarter aromatischer Ring für eine Verbrückung in der jeweiligen Position vorhanden ist.

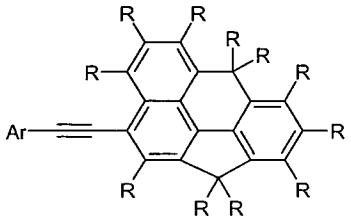
6. Verbindung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Index o den Wert 1 oder 2 besitzt.

7. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass Ar^1 eine Phenyl-, Biphenyl-, Terphenyl-, Pyrazinyl-, Pyridazyl-, Pyrimidyl- oder Triazinylgruppe darstellt, die mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein kann.

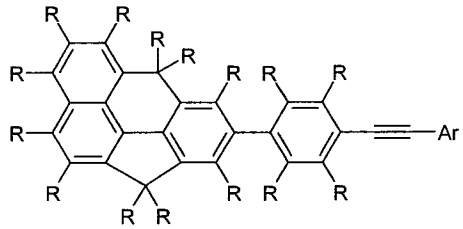
8. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 gemäß den Formeln (IV) bis (XII),



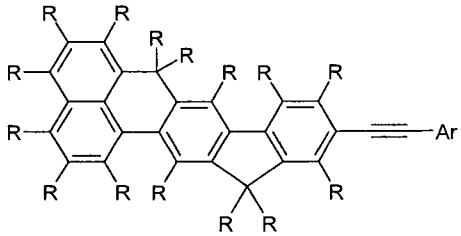
Formel (IV)



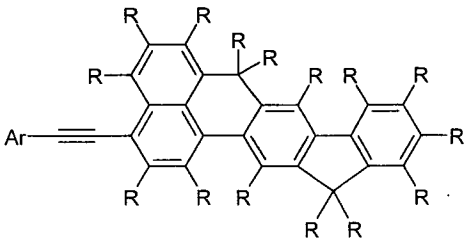
Formel (V)



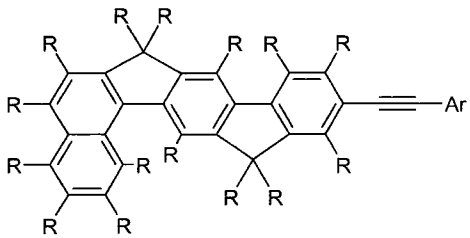
Formel (VI)



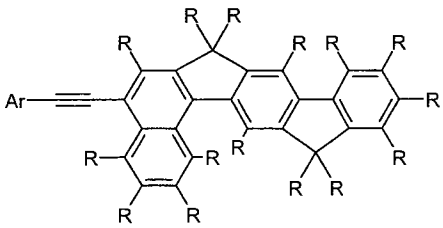
Formel (VII)



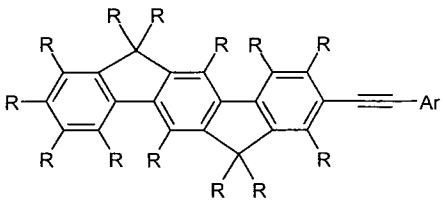
Formel (VIII)



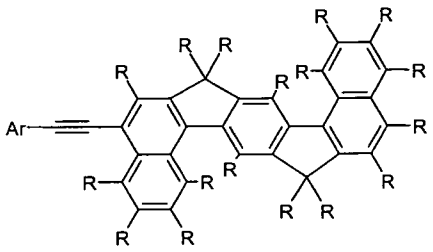
Formel (IX)



Formel (X)



Formel (XI)



Formel (XII)

wobei Ar und R wie in Anspruch 1 definiert sind.

9. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass R für H, D, CN oder eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen steht, wobei die genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren gleichen oder verschiedenen Resten R^1 substituiert sein können.

10. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die verbrückende Gruppe X für $C(R)_2$ steht.

11. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass eine Synthesesequenz beinhaltend mindestens eine Kupplungsreaktion zwischen einer Arylgruppe und einer Alkinylgruppe, bevorzugt beinhaltend eine Sonogashira-Reaktion, eingesetzt wird.

12. Oligomere, Polymere oder Dendrimere, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine oder mehrere gleiche oder verschiedene

Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 enthalten, wobei in den Verbindungen an die Stelle einer Bindung zu einem Rest R die Bindung zur benachbarten Wiederholeinheit tritt.

13. Formulierung enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 und/oder ein Oligomer, Polymer oder Dendrimer nach Anspruch 12 sowie mindestens ein Lösungsmittel.

14. Verwendung von Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 oder von Oligomeren, Dendrimeren oder Polymeren nach Anspruch 12 in elektronischen Vorrichtungen, insbesondere in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen.

15. Elektronische Vorrichtung, bevorzugt ausgewählt aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLED), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnfilmtransistoren (O-TFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs), organischen Laserdioden (O-Laser) oder organischen Photo-rezeptoren, enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 oder mindestens ein Oligomer, Dendrimer oder Polymer nach Anspruch 12.

16. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 als Matrixmaterial für fluoreszierende Dotanden oder phosphoreszierende Verbindungen oder als emittierendes Material (Dotand), als Lochtransport-

material, als Lochinjektionsmaterial oder als Elektronentransport-material eingesetzt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/003660

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H01L51/54 C07C13/62
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01L C07C

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, INSPEC, 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	R. GRISORIO, ET AL.: "Synthesis of bifluorene-based molecular materials: effect of C-9 spirocyclohexane functionalization and end-group tailoring" TETRAHEDRON, vol. 64, 28 June 2008 (2008-06-28), pages 8738-8745, XP002601790	1,2, 9-11, 13-16
A	the whole document	5-8
X	R. GRISORIO ET AL.: "Influencing the spectral stability and the lectroluminescence behavior of new blue-emitting bifluorene-based materials by the 7,7'-functionalization of the core" J. PHYS. CHEM., vol. 112, 2008, pages 7005-7014, XP002601791 figure 1	1,2, 9-11, 13-16

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C. [X] 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	Date of mailing of the international search report
24 September 2010	28/10/2010

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/003660

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 10 340785 A (TOYO INK MFG CO) 22 December 1998 (1998-12-22) * abstract; compound 19	1,14-16
X	EP 2 075 309 A2 (GRACEL DISPLAY INC [KR]) 1 July 2009 (2009-07-01) page 19	1,3,4, 14-16
X	JP 2008 231052 A (UNIV SHINSHU; HIOKI ELECTRIC WORKS; INST NAT COLLEGES TECH JAPAN) 2 October 2008 (2008-10-02) * abstract; figure 11	11
A	S.-C. YUAN ET AL.: "Star-shaped oligo(fluorene ethynylene)-functionalized truxene derivatives: synthesis, characterization, and their size effects" TETRAHEDRON, vol. 65, 26 March 2009 (2009-03-26), pages 4165-4172, XP002601792 the whole document	1,12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2010/003660

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 10340785 A	22-12-1998	JP 3855372 B2	06-12-2006
EP 2075309 A2	01-07-2009	CN 101508649 A	19-08-2009
		JP 2009215281 A	24-09-2009
		KR 20090073925 A	03-07-2009
		US 2010019657 A1	28-01-2010
JP 2008231052 A	02-10-2008	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2010/003660

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. H01L51/54 C07C13/62
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
H01L C07C

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, INSPEC, 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	R. GRISORIO, ET AL.: "Synthesis of bifluorene-based molecular materials: effect of C-9 spirocyclohexane functionalization and end-group tailoring" TETRAHEDRON, Bd. 64, 28. Juni 2008 (2008-06-28), Seiten 8738-8745, XP002601790	1,2, 9-11, 13-16
A	das ganze Dokument	5-8
X	R. GRISORIO ET AL.: "Influencing the spectral stability and the lectroluminescence behavior of new blue-emitting bifluorene-based materials by the 7,7'-functionalization of the core" J. PHYS. CHEM., Bd. 112, 2008, Seiten 7005-7014, XP002601791 Abbildung 1	1,2, 9-11, 13-16

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen [X] 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	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
24. September 2010	28/10/2010
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	**Bevollmächtigter Bediensteter** Königstein, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2010/003660

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	JP 10 340785 A (TOYO INK MFG CO) 22. Dezember 1998 (1998-12-22) * Zusammenfassung; Verbindung 19	1,14-16
X	EP 2 075 309 A2 (GRACEL DISPLAY INC [KR]) 1. Juli 2009 (2009-07-01) Seite 19	1,3,4, 14-16
X	JP 2008 231052 A (UNIV SHINSHU; HIOKI ELECTRIC WORKS; INST NAT COLLEGES TECH JAPAN) 2. Oktober 2008 (2008-10-02) * Zusammenfassung; Abbildung 11	11
A	S.-C. YUAN ET AL.: "Star-shaped oligo(fluorene ethynylene)-functionalized truxene derivatives: synthesis, characterization, and their size effects" TETRAHEDRON, Bd. 65, 26. März 2009 (2009-03-26), Seiten 4165-4172, XP002601792 das ganze Dokument	1,12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2010/003660

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 10340785 A	22-12-1998	JP 3855372 B2	06-12-2006
EP 2075309 A2	01-07-2009	CN 101508649 A	19-08-2009
		JP 2009215281 A	24-09-2009
		KR 20090073925 A	03-07-2009
		US 2010019657 A1	28-01-2010
JP 2008231052 A	02-10-2008	KEINE	