

(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
22. März 2012 (22.03.2012)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/034627 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07C 209/10 (2006.01) C07C 211/61 (2006.01)
C07C 211/54 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2011/004106

(22) Internationales Anmeldedatum:
16. August 2011 (16.08.2011)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2010 045 405.2
15. September 2010 (15.09.2010) 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): **PFLUMM, Christof** [DE/DE]; Merianstrasse 23/05, 60316 Frankfurt am Main (DE). **PARHAM, Amir, Hossain** [DE/DE]; Franz-Henle-Strasse 4, 65929 Frankfurt am Main (DE). **BROCKE, Constanze** [DE/DE]; Frankfurter Strasse 15, 64521 Gross-Gerau (DE). **MONTENEGRO, Elvira** [ES/DE]; Horazweg 5, 69469 Weinheim (DE). **VOGES, Frank** [DE/DE]; Weidplatz 2, 67098 Bad Duerkheim (DE). **HEIL, Holger** [DE/DE]; Hallgartenstrasse 61, 60389 Frankfurt am Main (DE). **BUESING, Arne** [DE/DE]; Grasmueckenweg 26, 65929 Frankfurt am Main (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, 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.

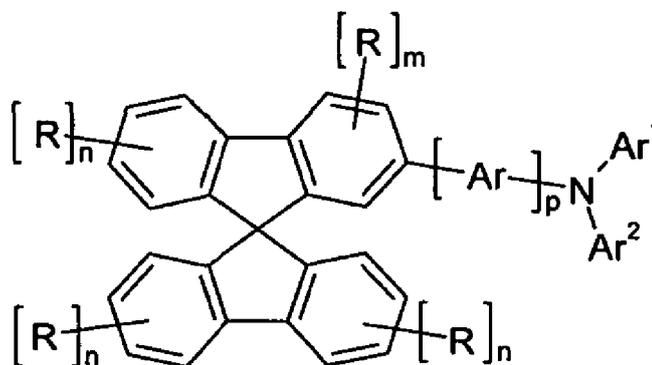
(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR,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

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(54) Title: MATERIALS FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICES

(54) Bezeichnung : MATERIALIEN FÜR ORGANISCHE ELEKTROLUMINESZENZVORRICHTUNGEN



(1)

(57) Abstract: The invention relates to compounds according to formula (1), which are suitable for use in electronic devices, in particular organic electroluminescent devices, and to electronic devices that contain said compounds.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Verbindungen gemäß Formel (1), welche sich für die Verwendung in elektronischen Vorrichtungen, insbesondere organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, eignen, sowie elektronische Vorrichtungen, welche diese Verbindungen enthalten.

WO 2012/034627 A1

Materialien für organische Elektrolumineszenzvorrichtungen

Die vorliegende Erfindung betrifft Materialien für die Verwendung in elektronischen Vorrichtungen, insbesondere in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, sowie elektronische Vorrichtungen enthaltend diese Materialien.

Der Aufbau organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), in denen organische Halbleiter als funktionelle Materialien eingesetzt werden, ist beispielsweise in US 4,539,507, US 5,151,629, EP 0676461 und WO 98/27136 beschrieben. Als emittierende Materialien werden hierbei zunehmend metallorganische Komplexe eingesetzt, die Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen (M. A. Baldo *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 4-6).

Gemäß dem Stand der Technik werden als Lochtransportmaterialien in der Lochtransportschicht bzw. in der Lochinjektionsschicht insbesondere Triarylaminderivate verwendet, welche entweder mindestens zwei Triarylaminogruppen oder mindestens eine Triarylaminogruppe und mindestens eine Carbazolgruppe aufweisen. Diese Verbindungen leiten sich häufig von Diarylamino-substituierten Triphenylaminen (TPA-Typ), von Diarylamino-substituierten Biphenyl-Derivaten (TAD-Typ) oder Kombinationen dieser Grundverbindungen ab. Weiterhin werden beispielsweise Spirobifluorenderivate eingesetzt, welche mit zwei oder vier Diarylaminogruppen substituiert sind (z. B. gemäß EP 676461 oder US 7,714,145). Bei diesen Verbindungen gibt es sowohl bei fluoreszierenden wie auch bei phosphoreszierenden OLEDs weiterhin Verbesserungsbedarf, insbesondere hinsichtlich Effizienz, Lebensdauer und Betriebsspannung bei Verwendung in einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung sowie hinsichtlich der thermischen Stabilität bei der Sublimation.

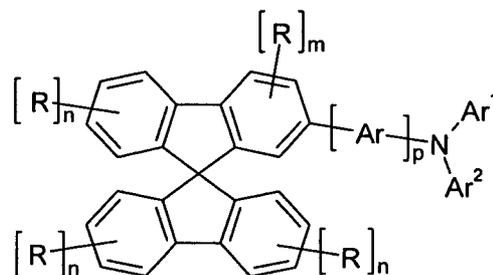
Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Verbindungen, welche sich für den Einsatz in einer fluoreszierenden oder phosphoreszierenden OLED, insbesondere einer phosphoreszierenden OLED, eignen, beispielsweise als Lochtransportmaterial in einer Lochtransport-

- 2 -

bzw. Exzitonblockierschicht oder als Matrixmaterial in einer emittierenden Schicht.

Überraschend wurde gefunden, dass bestimmte, unten näher beschriebene Verbindungen diese Aufgabe lösen und zu deutlichen Verbesserungen der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung führen, insbesondere hinsichtlich der Lebensdauer, der Effizienz und der Betriebsspannung. Dies gilt für phosphoreszierende und fluoreszierende Elektrolumineszenzvorrichtungen, vor allem bei Einsatz der erfindungsgemäßen Verbindungen als Lochtransportmaterial oder als Matrixmaterial. Die Materialien weisen im Allgemeinen eine hohe thermische Stabilität auf und lassen sich daher unzersetzt und rückstandsfrei sublimieren. Diese Materialien sowie elektronische Vorrichtungen, welche derartige Verbindungen enthalten, sind daher der Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Insbesondere ist es ein überraschendes Ergebnis, dass mit einem aromatischen Monoamin sehr gute Ergebnisse erhalten werden, da in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen im Allgemeinen Lochtransportmaterialien mit mindestens zwei Stickstoffatomen eingesetzt werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Verbindung gemäß der folgenden Formel (1),



Formel (1)

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

Ar ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein aromatisches Ringsystem, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Benzol, Naphthalin, Phenanthren, Fluoren, Spirobifluoren, Dibenzofuran und Dibenzothiophen, welches jeweils mit einem oder mehreren

- 3 -

Resten R^1 substituiert sein kann; dabei kann auch Ar mit Ar^1 und/oder mit Ar^2 durch eine Gruppe E verbunden sein;

- 5 Ar^1, Ar^2 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 60 C-Atomen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Benzol, Naphthalin, Phenanthren, Fluoren, Dibenzofuran, Dibenzothiophen, das jeweils auch durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann, oder unsubstituiertem Spirobifluoren oder einer Kombination aus zwei, drei, vier oder fünf dieser Gruppen, die jeweils
10 gleich oder verschieden sein können; dabei können Ar^1 und Ar^2 miteinander und/oder Ar^1 mit Ar und/oder Ar^2 mit Ar durch eine Gruppe E verbunden sein;
- 15 E ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $C(R^1)_2$, O, S und NR^1 ;
- 20 R, R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, I, CN, $Si(R^2)_3$, einer geradkettigen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei jeweils eine oder mehrere nicht-benachbarte CH_2 -Gruppen durch
25 $Si(R^2)_2$, $C=NR^2$, $P(=O)(R^2)$, SO, SO_2 , NR^2 , O, S oder $CONR^2$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br oder I ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 60 C-Atomen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Benzol, Naphthalin, Phenanthren, Fluoren, Spirobifluoren, Dibenzofuran und
30 Dibenzothiophen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, oder einer Kombination aus zwei, drei, vier oder fünf dieser Gruppen, die jeweils gleich oder verschieden sein können, einer Aryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, oder einer Aalkylgruppe mit 5 bis 60 aromatischen
35

- 4 -

5 Ringatomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei optional zwei oder mehr benachbarte Substituenten R bzw. zwei oder mehr benachbarte Substituenten R^1 ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches Ringsystem bilden können, das mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann;

10 R^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, I, $Si(R^3)_3$, einer geradkettigen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH_2 -Gruppen durch $Si(R^3)_2$, $C=NR^3$, $P(=O)(R^3)$, SO, SO_2 , NR^3 , O, S oder $CONR^3$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br oder I ersetzt sein können, einem aromatischen Ringsystem mit 6 bis 60 C-Atomen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Benzol, Naphthalin, Phenanthren, Fluoren, Spirobifluoren oder einer Kombination aus zwei, drei, vier oder fünf dieser Gruppen, die jeweils gleich oder verschieden sein können, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein kann, einer Aryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein kann, oder einer Aralkylgruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein kann, wobei optional zwei oder mehr benachbarte Substituenten R^2 ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches Ringsystem bilden können, das mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein kann;

30 R^3 ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, einem aliphatischem Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, einem aromatischem Ringsystem mit 6 bis 30 C-Atomen, in dem ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, wobei zwei oder mehr benachbarte Substituenten R^3 miteinander

35

- 5 -

ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, Ringsystem bilden können;

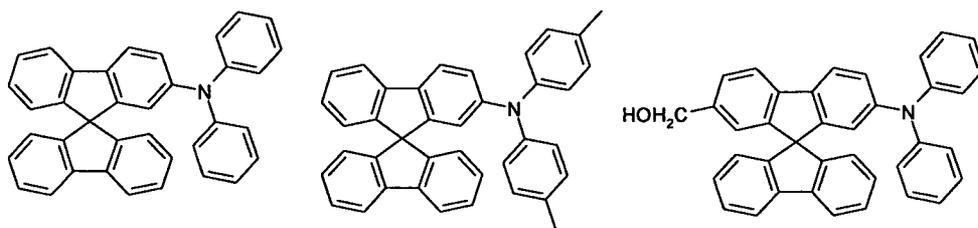
m ist 0, 1, 2 oder 3;

5 n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3 oder 4;

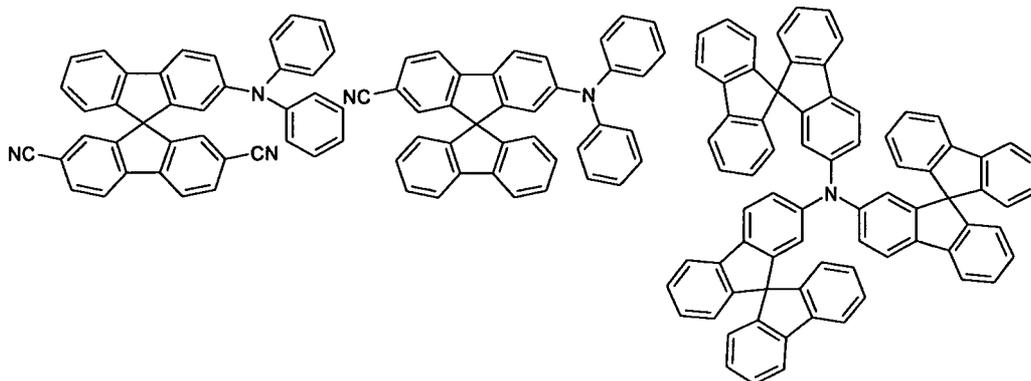
p ist 0, 1 oder 2;

dabei sind die folgenden Verbindungen von der Erfindung ausgenommen:

10



15



20

25

Wie aus den oben aufgeführten Definitionen hervorgeht, enthält die Verbindung gemäß Formel (1) keine heteroaromatischen Substituenten R am Spirobifluoren. Weiterhin enthält sie außer der in der Formel (1) aufgeführten Arylaminogruppe und gegebenenfalls der Gruppe E keine weiteren Aminogruppen bzw. keine Carbazolgruppen.

30

Unter einer Arylgruppe im Sinne dieser Erfindung wird entweder ein einfacher aromatischer Cyclus, also Benzol, oder eine kondensierte (anellierte) Arylgruppe, beispielsweise Naphthalin oder Phenanthren, verstanden. Miteinander durch Einfachbindung verknüpfte Aromaten, wie zum

35

- 6 -

Beispiel Biphenyl oder Fluoren, werden dagegen nicht als Arylgruppe, sondern als aromatisches Ringsystem bezeichnet.

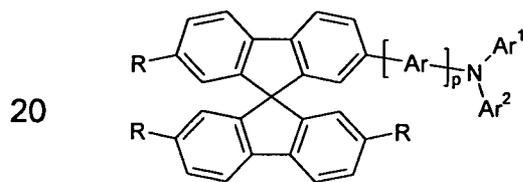
5 Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 60 C-Atome im Ringsystem, wobei das aromatische Ringsystem aufgebaut ist aus Benzol, Naphthalin, Phenanthren, Fluoren und Spirobifluoren oder
10 Kombinationen dieser Gruppen. Unter einem aromatischen Ringsystem im Sinne dieser Erfindung soll insbesondere auch ein System verstanden werden, in dem auch mehrere Arylgruppen direkt oder über ein Kohlenstoffatom miteinander verknüpft sind. So sollen beispielsweise insbesondere auch Systeme wie Biphenyl, Terphenyl, Quaterphenyl, Fluoren, 9,9'-Spirobifluoren, 9,9-Diarylfluoren, etc. als aromatische Ringsysteme im
15 Sinne dieser Erfindung verstanden werden. Dabei enthält das aromatische Ringsystem definitionsgemäß keine Aminogruppen. Triarylaminogruppen sind somit von der Definition eines aromatischen Ringsystems nicht umfasst.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einem aliphatischen Kohlenwasserstoffrest bzw. einer Alkylgruppe bzw. einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe, die typischerweise 1 bis 40 oder auch 1 bis 20 C-Atome
20 enthalten kann, und in der auch einzelne H-Atome oder CH₂-Gruppen durch die oben genannten Gruppen substituiert sein können, bevorzugt die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, neo-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, neo-Hexyl, Cyclohexyl, n-Heptyl, Cycloheptyl, n-Octyl, Cyclooctyl, 2-Ethylhexyl,
25 Trifluormethyl, Pentafluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclooctenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl, Heptinyl oder Octinyl verstanden. Unter einer Alkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen werden bevorzugt Methoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy, n-Pentoxy, s-Pentoxy, 2-Methylbutoxy, n-Hexoxy, Cyclohexyloxy, n-Heptoxy, Cycloheptyloxy, n-Octyloxy, Cyclooctyloxy, 2-Ethylhexyloxy, Pentafluorethoxy und 2,2,2-Trifluorethoxy verstanden. Unter einer Thioalkylgruppe mit 1 bis
30 40 C-Atomen werden insbesondere Methylthio, Ethylthio, n-Propylthio, i-Propylthio, n-Butylthio, i-Butylthio, s-Butylthio, t-Butylthio, n-Pentylthio,
35

- 7 -

5 s-Pentylthio, n-Hexylthio, Cyclohexylthio, n-Heptylthio, Cycloheptylthio, n-Octylthio, Cyclooctylthio, 2-Ethylhexylthio, Trifluormethylthio, Pentafluorethylthio, 2,2,2-Trifluorethylthio, Ethenylthio, Propenylthio, Butenylthio, Pentenylthio, Cyclopentenylthio, Hexenylthio, Cyclohexenylthio, Heptenylthio, Cycloheptenylthio, Octenylthio, Cyclooctenylthio, Ethinylthio, Propinylthio, Butinylthio, Pentinylthio, Hexinylthio, Heptinylthio oder Octinylthio
 10 verstanden. Allgemein können Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppen gemäß der vorliegenden Erfindung geradkettig, verzweigt oder cyclisch sein, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH₂-Gruppen durch die oben genannten Gruppen ersetzt sein können; weiterhin können auch ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO₂, bevorzugt F, Cl oder CN, weiter bevorzugt F oder CN, besonders bevorzugt CN ersetzt sein.

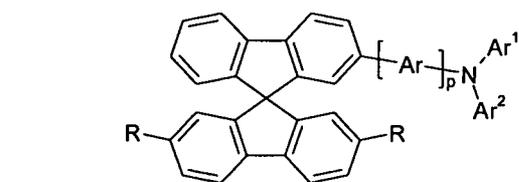
15 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die Verbindung der Formel (1) ausgewählt aus den Verbindungen der folgenden Formel (2),



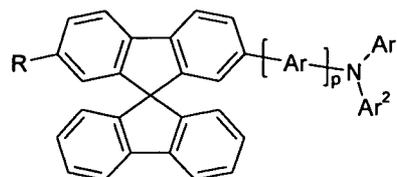
Formel (2)

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

30 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die Verbindung der Formel (1) ausgewählt aus den Verbindungen der folgenden Formeln (3a) bzw. (3b),



Formel (3a)

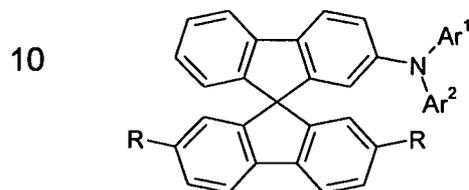


Formel (3b)

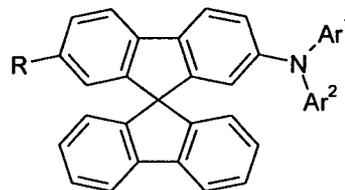
- 8 -

wobei die verwendeten Symbole und Indizes die oben genannten Bedeutungen aufweisen und die Reste R am Spirobifluoren bevorzugt für H stehen.

5 In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der Index $p = 0$, und die Verbindung der Formel (1) ist ausgewählt aus den Verbindungen der folgenden Formeln (4a) bzw. (4b),



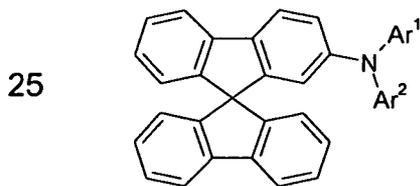
Formel (4a)



Formel (4b)

15 wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

20 Insbesondere bevorzugt stehen die beiden Reste R in Verbindungen der Formel (4a) bzw. (4b) für H. Insbesondere bevorzugt ist die Verbindung der Formel (1) daher ausgewählt aus den Verbindungen der folgenden Formel (4c),

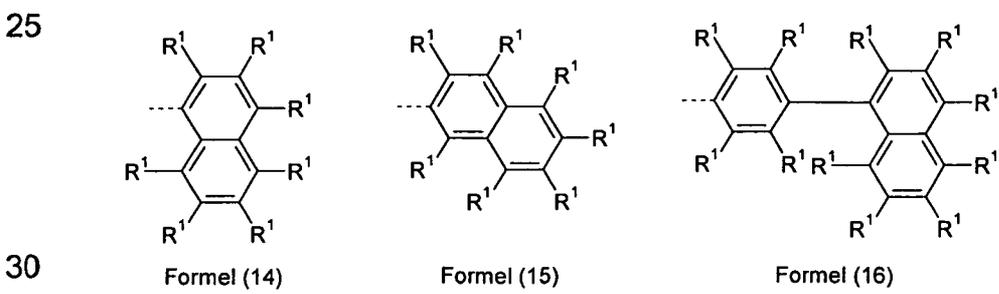
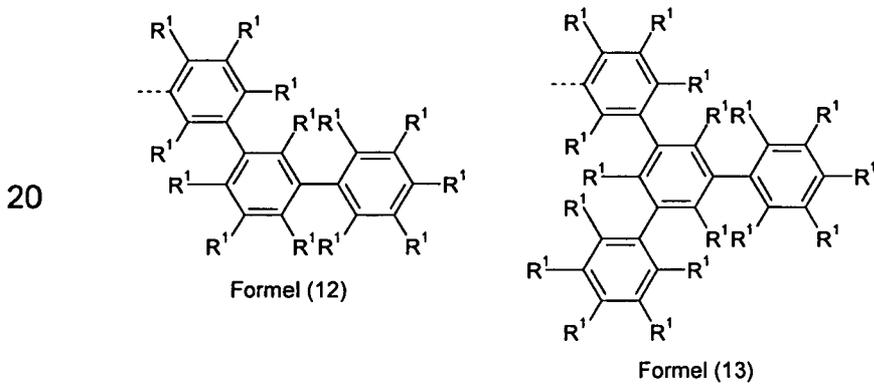
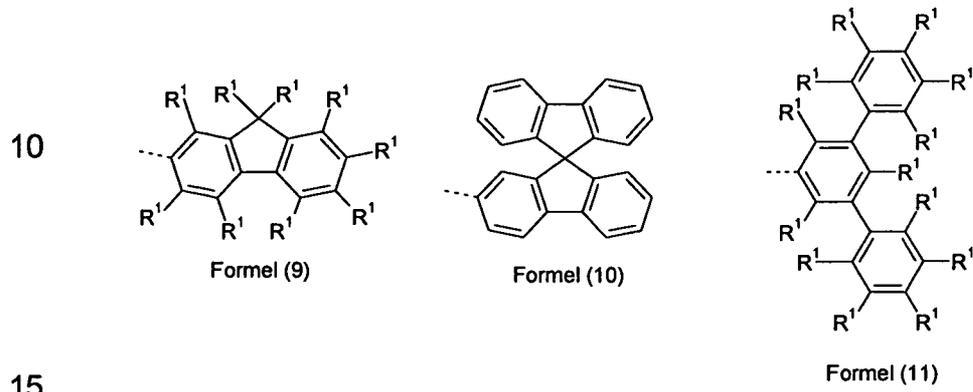
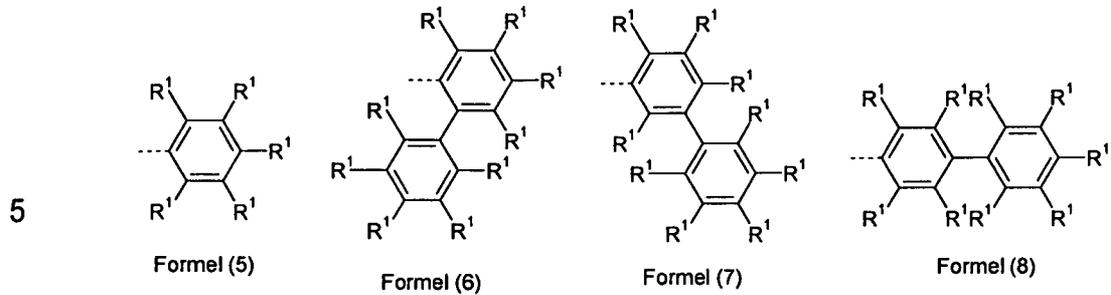


Formel (4c)

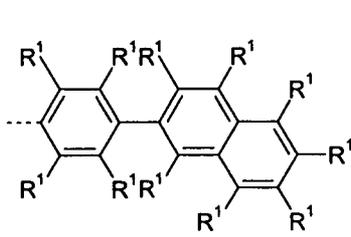
30 wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die Gruppen Ar^1 und Ar^2 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus den Gruppen der folgenden Formeln (5) bis (28),

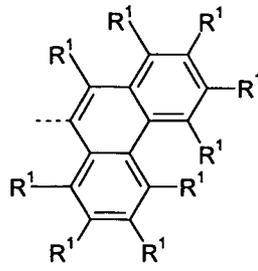
35



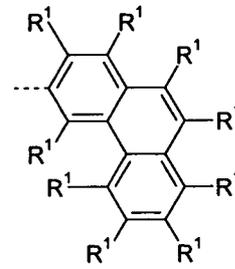
5



Formel (17)

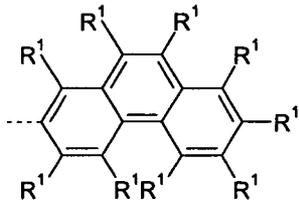


Formel (18)

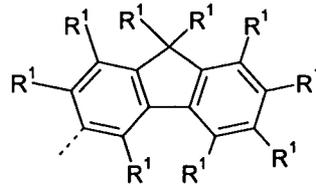


Formel (19)

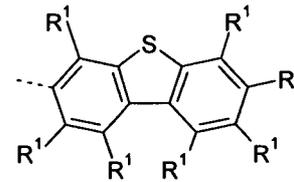
10



Formel (20)

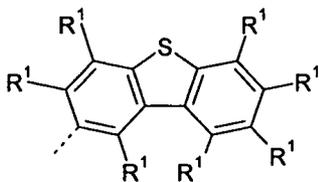


Formel (21)

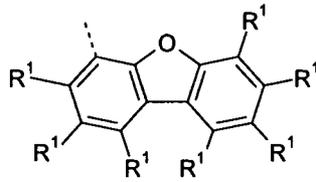


Formel (22)

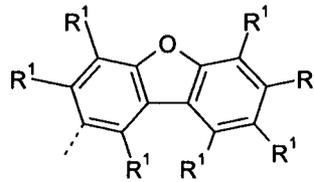
15



Formel (23)

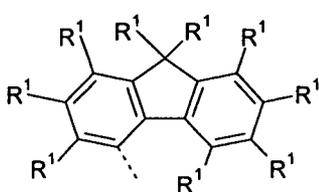


Formel (24)

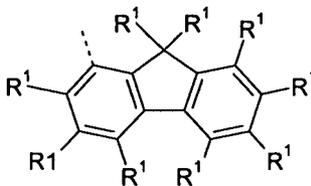


Formel (25)

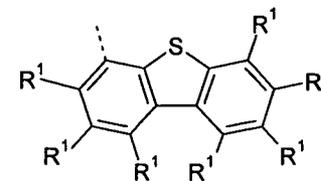
20



Formel (26)



Formel (27)



Formel (28)

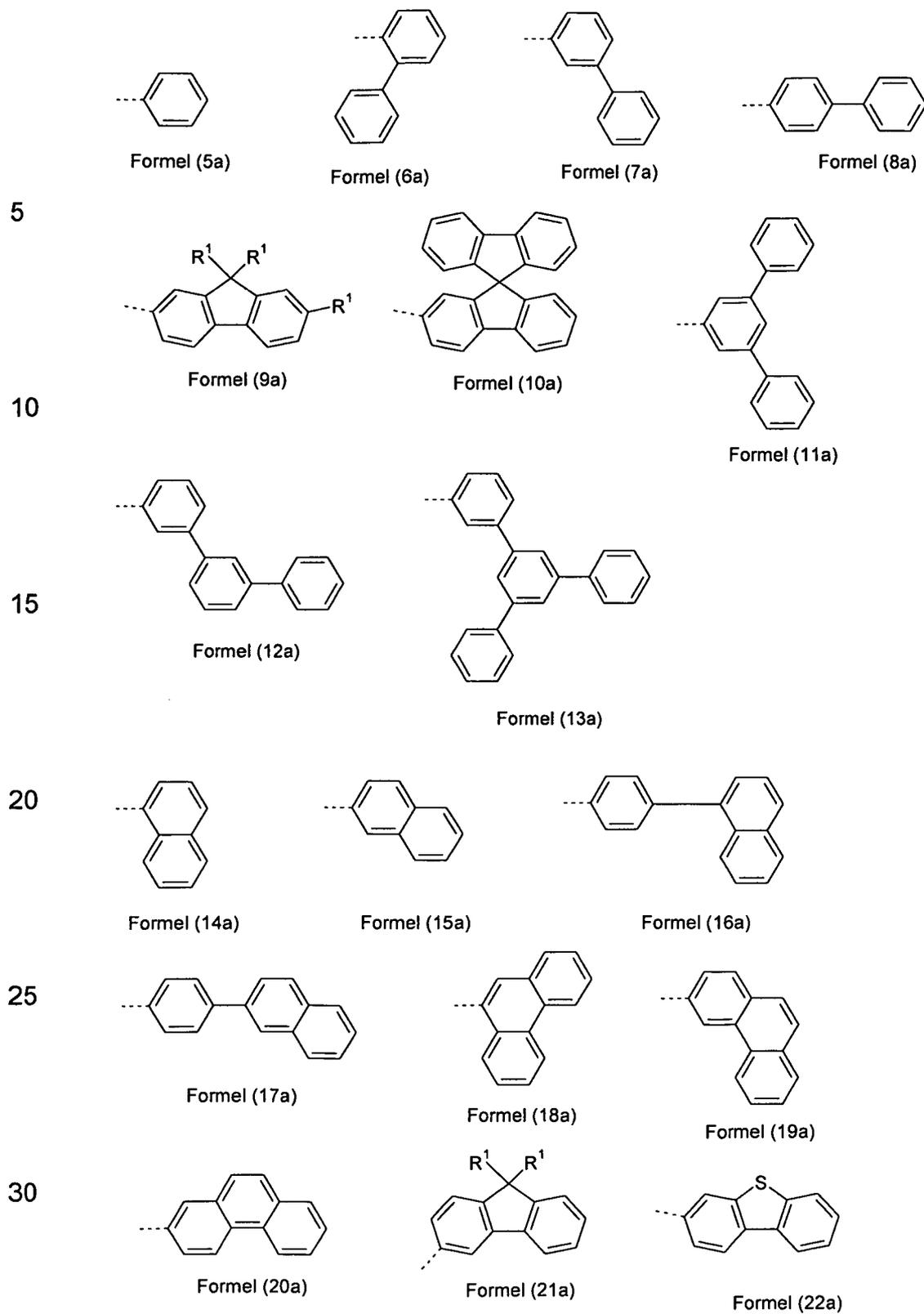
25

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen haben und die gestrichelte Bindung die Position der Bindung der Gruppe an den Stickstoff andeutet.

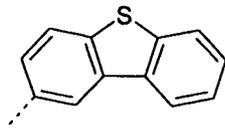
30

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die Gruppen Ar^1 und Ar^2 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus den Gruppen der folgenden Formeln (5a) bis (28a),

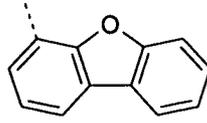
35



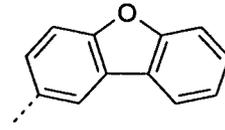
- 12 -



Formel (23a)

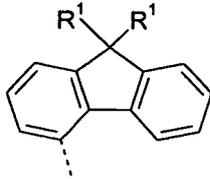


Formel (24a)

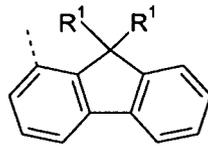


Formel (25a)

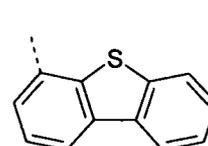
5



Formel (26a)



Formel (27a)



Formel (28a)

10

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen haben und die gestrichelte Bindung die Position der Bindung der Gruppe an den Stickstoff andeutet.

15

Dabei können die beiden Gruppen Ar^1 und Ar^2 der oben genannten Formeln (5) bis (28) bzw. (5a) bis (28a), die an den Stickstoff binden, beliebig miteinander kombiniert werden. Die Gruppen der Formeln (5), (6), (7), (8), (9), (10), (11), (12), (13), (21), (22), (23), (24) und (25) bzw. (5a), (6a), (7a), (8a), (9a), (10a), (11a), (12a), (13a), (21a), (22a), (23a), (24a) und (25a) sind dabei besonders bevorzugt.

20

Besonders bevorzugte Gruppen $-NAr^1Ar^2$ sind daher Gruppen, die die folgenden Kombinationen für Ar^1 und Ar^2 aufweisen:

25

Ar^1	Ar^2
Formel (5)	Formel (5)
Formel (5)	Formel (6)
Formel (5)	Formel (7)
Formel (5)	Formel (8)
Formel (5)	Formel (9)
Formel (5)	Formel (10)
Formel (5)	Formel (11)
Formel (5)	Formel (12)
Formel (5)	Formel (13)
Formel (5)	Formel (21)

30

35

Formel (5)	Formel (22)
Formel (5)	Formel (23)
Formel (5)	Formel (24)
Formel (5)	Formel (25)
Formel (6)	Formel (6)
Formel (6)	Formel (7)
Formel (6)	Formel (8)
Formel (6)	Formel (9)
Formel (6)	Formel (10)
Formel (6)	Formel (11)
Formel (6)	Formel (12)

	Formel (6)	Formel (13)
	Formel (6)	Formel (21)
	Formel (6)	Formel (22)
	Formel (6)	Formel (23)
5	Formel (6)	Formel (24)
	Formel (6)	Formel (25)
	Formel (7)	Formel (7)
	Formel (7)	Formel (8)
	Formel (7)	Formel (9)
10	Formel (7)	Formel (10)
	Formel (7)	Formel (11)
	Formel (7)	Formel (12)
	Formel (7)	Formel (13)
	Formel (7)	Formel (21)
15	Formel (7)	Formel (22)
	Formel (7)	Formel (23)
	Formel (7)	Formel (24)
	Formel (7)	Formel (25)
	Formel (8)	Formel (8)
20	Formel (8)	Formel (9)
	Formel (8)	Formel (10)
	Formel (8)	Formel (11)
	Formel (8)	Formel (12)
	Formel (8)	Formel (13)
25	Formel (8)	Formel (21)
	Formel (8)	Formel (22)
	Formel (8)	Formel (23)
	Formel (8)	Formel (24)
	Formel (8)	Formel (25)
30	Formel (9)	Formel (9)
	Formel (9)	Formel (10)
	Formel (9)	Formel (11)
	Formel (9)	Formel (12)
	Formel (9)	Formel (13)
35	Formel (9)	Formel (21)

	Formel (9)	Formel (22)
	Formel (9)	Formel (23)
	Formel (9)	Formel (24)
	Formel (9)	Formel (25)
	Formel (10)	Formel (10)
	Formel (10)	Formel (11)
	Formel (10)	Formel (12)
	Formel (10)	Formel (13)
	Formel (10)	Formel (21)
	Formel (10)	Formel (22)
	Formel (10)	Formel (23)
	Formel (10)	Formel (24)
	Formel (10)	Formel (25)
	Formel (11)	Formel (11)
	Formel (11)	Formel (12)
	Formel (11)	Formel (13)
	Formel (11)	Formel (21)
	Formel (11)	Formel (22)
	Formel (11)	Formel (23)
	Formel (11)	Formel (24)
	Formel (11)	Formel (25)
	Formel (12)	Formel (12)
	Formel (12)	Formel (13)
	Formel (12)	Formel (21)
	Formel (12)	Formel (22)
	Formel (12)	Formel (23)
	Formel (12)	Formel (24)
	Formel (12)	Formel (25)
	Formel (13)	Formel (13)
	Formel (13)	Formel (21)
	Formel (13)	Formel (22)
	Formel (13)	Formel (23)
	Formel (13)	Formel (24)
	Formel (13)	Formel (25)

Ganz besonders bevorzugte Gruppen $-NAr^1Ar^2$ sind Gruppen, die die Kombinationen Ar^1 und Ar^2 aus der oben genannten Tabelle aufweisen, wobei statt Formel (5) bis (28) jeweils Formel (5a) bis (28a) eingesetzt wird.

5

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die Gruppe Ar^1 eine Gruppe der Formel (6), (7), (8), (9) oder (21) und insbesondere eine Gruppe der Formel (6a), (7a), (8a), (9a) oder (21a), insbesondere (6a) oder (9a). Insbesondere mit diesen Gruppen Ar^1 werden sehr gute Ergebnisse der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung erzielt. Außer den in der obigen Tabelle aufgeführten Kombinationen sind daher noch die folgenden Kombinationen von Ar^1 und Ar^2 besonders bevorzugt:

10

15

20

25

Ar^1	Ar^2
Formel (6)	Formel (14)
Formel (6)	Formel (15)
Formel (6)	Formel (16)
Formel (6)	Formel (17)
Formel (6)	Formel (18)
Formel (6)	Formel (19)
Formel (6)	Formel (20)
Formel (6)	Formel (26)
Formel (6)	Formel (27)
Formel (6)	Formel (28)

Ar^1	Ar^2
Formel (9)	Formel (14)
Formel (9)	Formel (15)
Formel (9)	Formel (16)
Formel (9)	Formel (17)
Formel (9)	Formel (18)
Formel (9)	Formel (19)
Formel (9)	Formel (20)
Formel (9)	Formel (26)
Formel (9)	Formel (27)
Formel (9)	Formel (28)

30

Ganz besonders bevorzugte Gruppen $-NAr^1Ar^2$ sind daher weiterhin Gruppen, die die Kombinationen Ar^1 und Ar^2 aus der oben genannten Tabelle aufweisen, wobei statt Formel (6) Formel (6a) bzw. statt Formel (9) Formel (9a) und statt den Formeln (14) bis (20) bzw. (26) bis (28) entsprechend die Formeln (14a) bis (20a) bzw. (26a) bis (28a) eingesetzt werden.

35

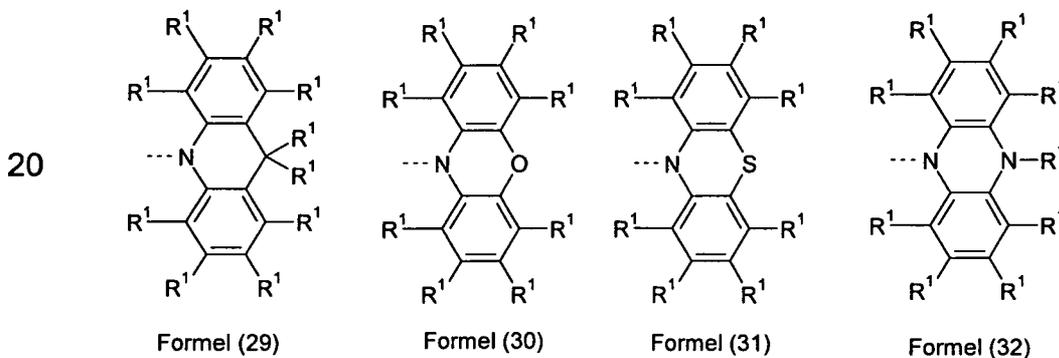
In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die Gruppen Ar^1 und Ar^2 unterschiedlich voneinander.

- 15 -

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist mindestens eine der Gruppen Ar^1 und Ar^2 unverbrückt, enthält also weder ein Fluoren noch ein Spirobifluoren, also keine Gruppe der Formel (8), (9) oder (21) bzw. (8a), (9a) oder (21a). Wenn die Verbindung der Formel (1) bis (4) als Matrixmaterial für grün phosphoreszierende Emitter eingesetzt wird, sind bevorzugt beide Gruppen Ar^1 und Ar^2 unverbrückt, enthalten also weder ein Fluoren noch ein Spirobifluoren.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Verbindung der Formel (1), (2), (3a), (3b), (4a), (4b) oder (4c) als Gruppe Ar^1 und Ar^2 kein Spirobifluoren.

Wenn in den Verbindungen der Formel (1), (2), (3a), (3b), (4a), (4b) oder (4c) die Gruppen Ar^1 und Ar^2 durch eine Gruppe E miteinander verknüpft sind, dann hat die Gruppe $-NAr^1Ar^2$ bevorzugt die Struktur gemäß einer der folgenden Formeln (29), (30), (31) oder (32),

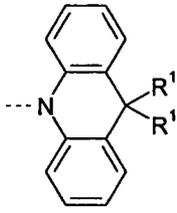


25 wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen und die gestrichelte Bindung die Bindung an das Spirobifluoren bzw. an Ar andeutet.

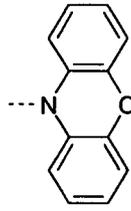
30 Bevorzugte Ausführungsformen der Formeln (29) bis (32) sind die folgenden Formeln (29a) bis (32a),

35

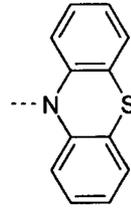
- 16 -



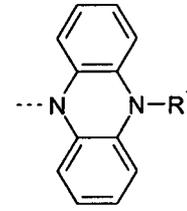
Formel (29a)



Formel (30a)



Formel (31a)



Formel (32a)

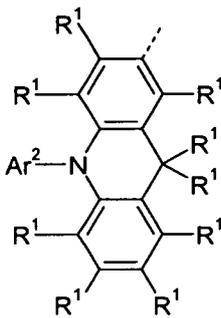
5

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen und die gestrichelte Bindung die Bindung an das Spirobifluoren bzw. an Ar andeutet.

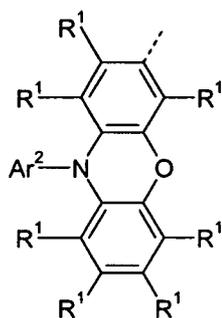
10

Wenn die Gruppe Ar mit Ar^1 durch eine Gruppe E miteinander verknüpft ist, dann hat die Gruppe $-Ar-NAr^1Ar^2$ bevorzugt die Struktur einer der folgenden Formeln (33) bis (36) und die gestrichelte Bindung deutet die Bindung an das Spirobifluoren an. Analoges gilt für eine Verknüpfung der Gruppe Ar mit Ar^2 .

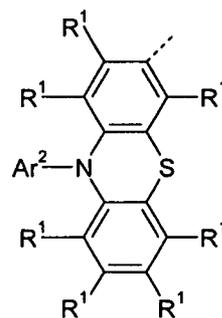
15



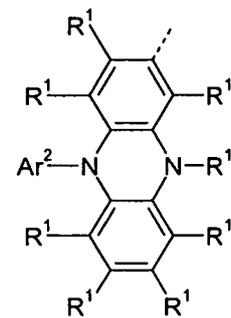
Formel (33)



Formel (34)



Formel (35)



Formel (36)

20

25

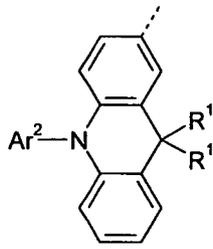
wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen und die gestrichelte Bindung die Bindung an das Spirobifluoren andeutet.

30

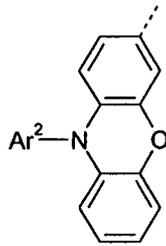
Bevorzugte Ausführungsformen der Formeln (33) bis (36) sind die folgenden Formeln (33a) bis (36a),

35

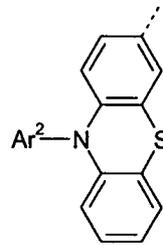
5



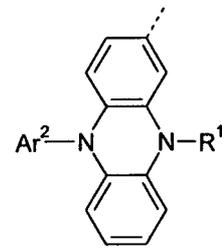
Formel (33a)



Formel (34a)



Formel (35a)



Formel (36a)

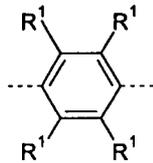
10

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen und die gestrichelte Bindung die Bindung an das Spirobifluoren andeutet.

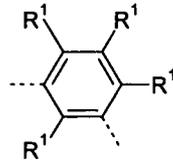
15

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der Index $p = 1$ oder 2 , und die Gruppe $-(Ar)_p-$ steht für eine Gruppe gemäß einer der folgenden Formeln (37) bis (50),

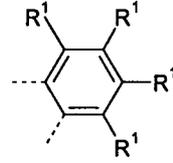
20



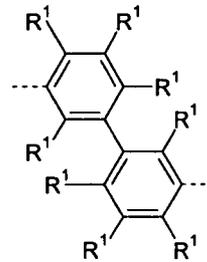
Formel (37)



Formel (38)

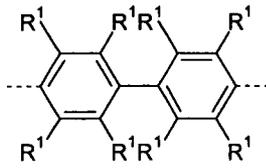


Formel (39)

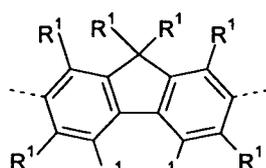


Formel (40)

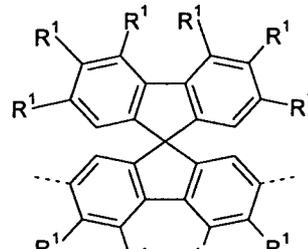
25



Formel (41)

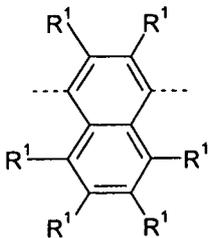


Formel (42)

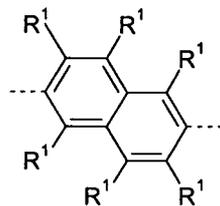


Formel (43)

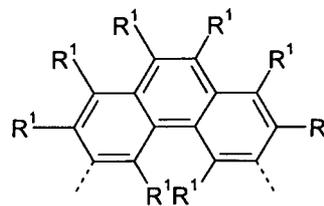
30



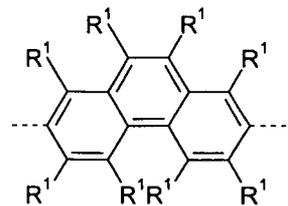
Formel (44)



Formel (45)

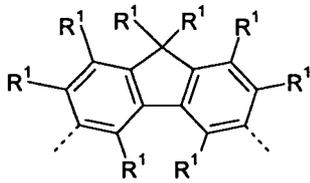


Formel (46)

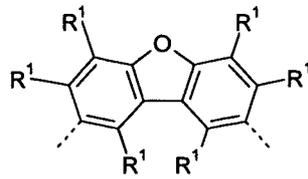


Formel (47)

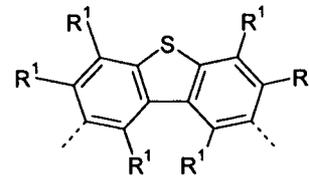
35



Formel (48)



Formel (49)



Formel (50)

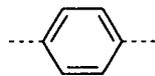
5

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen und eine gestrichelte Bindung die Bindung an das Spirobifluoren andeutet und die andere gestrichelte Bindung die Bindung an das Stickstoffatom andeutet.

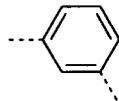
10

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der Index $p = 1$ oder 2 , und die Gruppe $-(Ar)_p-$ steht für eine Gruppe gemäß einer der folgenden Formeln (37a) bis (50a),

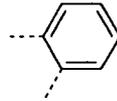
15



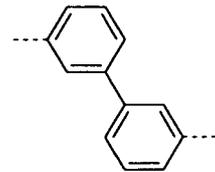
Formel (37a)



Formel (38a)

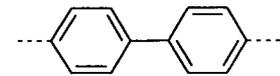


Formel (39a)

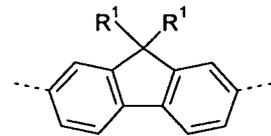


Formel (40a)

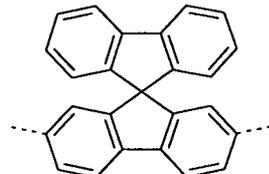
20



Formel (41a)

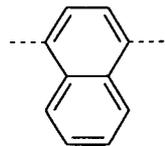


Formel (42a)

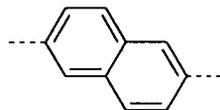


Formel (43a)

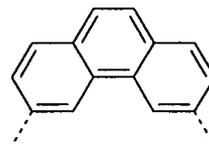
25



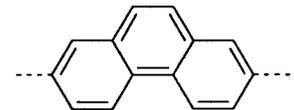
Formel (44a)



Formel (45a)

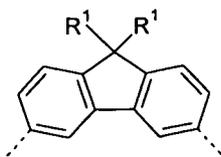


Formel (46a)

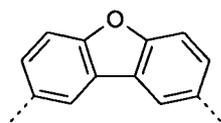


Formel (47a)

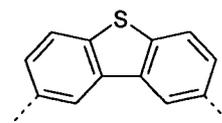
30



Formel (48)



Formel (49)



Formel (50)

35

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen und die eine gestrichelte Bindung die Bindung an das Spirofluoren andeutet und die andere gestrichelte Bindung die Bindung an das Stickstoffatom andeutet.

5

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist R in den Verbindungen der Formel (1) bis (4) gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Si(R²)₃, CN, einer geradkettigen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH₂-Gruppen durch O ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, einem aromatischen Ringsystem mit 6 bis 60 C-Atomen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Benzol, Naphthalin, Phenanthren, Fluoren, Spirobifluoren oder einer Kombination aus zwei, drei oder vier dieser Gruppen, die jeweils gleich oder verschieden sein können, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann, wobei optional zwei oder mehr benachbarte Substituenten R ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches Ringsystem bilden können, das mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann.

10

15

20

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist R in den Verbindungen der Formel (1) bis (4) gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann, einem aromatischen Ringsystem mit 6 bis 60 C-Atomen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Benzol, Naphthalin, Phenanthren, Fluoren, Spirobifluoren oder einer Kombination aus zwei oder drei dieser Gruppen, die jeweils gleich oder verschieden sein können, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann, wobei optional zwei oder mehr benachbarte Substituenten R ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches Ringsystem bilden können, das mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann.

25

30

35

In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist R in den Verbindungen der Formel (1) bis (4) gleich H.

5 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der Rest R^1 , welcher an Ar^1 bzw. Ar^2 bzw. Ar bindet, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen.

10 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist mindestens ein Rest R^1 , welche in ortho-Position der Arylgruppe von Ar^1 bzw. Ar^2 bindet, welche direkt an den Stickstoff gebunden ist, ungleich Wasserstoff oder Deuterium. Dies gilt insbesondere dann, wenn an der Arylgruppe nicht bereits eine weitere Arylgruppe in ortho-Position
15 gebunden ist, wie dies beispielsweise in Formel (6) der Fall ist.

Weiterhin kann es bevorzugt sein, wenn die beiden Substituenten R^1 in 9-Position eines Fluorens zusammen einen Cycloalkylring bilden, bevorzugt mit 3 bis 8 C-Atomen, besonders bevorzugt mit 5 oder 6 C-Atomen.
20

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist R^1 , welcher in Formel (29) bzw. (33) an die Kohlenstoffbrücke bindet, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, einer verzweigten oder
25 cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen oder einem aromatischen Ringsystem mit 6 bis 30 C-Atomen, das wie oben definiert ist und das mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann. Dabei können die beiden Gruppen R^1 auch miteinander ein Ringsystem bilden, welches aliphatisch oder zusätzlich zur oben gegebenen Definition von R^1 auch
30 aromatisch sein kann. Durch Ringbildung wird ein Spiro-System aufgespannt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist R^1 , welcher in Formel (32) bzw. (36) an die Stickstoffbrücke bindet, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen,
35

einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen oder einem aromatischen Ringsystem mit 6 bis 30 C-Atomen, insbesondere ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 24 C-Atomen, das wie oben definiert ist und das mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann.

5 Dabei haben für Verbindungen, die durch Vakuumverdampfung verarbeitet werden, die Alkylgruppen bevorzugt nicht mehr als vier C-Atome, besonders bevorzugt nicht mehr als 1 C-Atom. Für Verbindungen, die aus Lösung verarbeitet werden, eignen sich auch Verbindungen, die mit
10 linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylgruppen mit bis zu 10 C-Atomen substituiert sind oder die mit Oligoarylengruppen, beispielsweise ortho-, meta-, para- oder verzweigten Terphenyl- oder Quaterphenylgruppen, substituiert sind.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist R^2 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen oder
20 einem aromatischen Ringsystem mit 6 bis 30 C-Atomen, das wie oben definiert ist und das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein kann.

25 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist R^2 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 5 C-Atomen, oder einem aromatischen Ringsystem mit 6 bis 18 C-Atomen, das wie oben definiert ist.

30 Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (1), (2), (3a), (3b), (4a), (4b) bzw. (4c), in denen die oben genannten bevorzugten Ausführungsformen gleichzeitig auftreten. Besonders bevorzugt sind daher Verbindungen, für die gilt:

35 Ar ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein aromatisches Ringsystem, wobei für $p = 1$ oder 2 $-(Ar)_p-$ ausgewählt ist aus den

- 22 -

Gruppen der Formel (37) bis (50); dabei kann Ar auch mit Ar¹ und/oder Ar² durch eine Gruppe E verbunden sein;

- 5 Ar¹, Ar² ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein aromatisches Ringsystem, ausgewählt aus den Gruppen der Formel (5) bis (28);
oder -NAr¹Ar² steht für eine Gruppe gemäß einer der Formeln (29) bis (32);
oder -Ar-NAr¹Ar² steht für eine Gruppe gemäß einer der Formeln (33) bis (36);
- 10 E ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden C(R¹)₂, N(R¹), O oder S;
- 15 R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Si(R²)₃, einer geradkettigen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH₂-Gruppen durch O ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können,
20 einem aromatischen Ringsystem mit 6 bis 60 C-Atomen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Benzol, Naphthalin, Phenanthren, Fluoren, Spirobifluoren oder einer Kombination aus
25 zwei oder drei dieser Gruppen, die jeweils gleich oder verschieden sein können, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann, wobei optional zwei oder mehr benachbarte Substituenten R ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches Ringsystem bilden können, das mit einem oder
30 mehreren Resten R² substituiert sein kann;
- 35 R¹ ist, wenn der Rest R¹ and Ar¹ oder Ar² bindet, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe

- 23 -

- mit 3 bis 10 C-Atome;
oder R¹, welcher in Formel (29) bzw. (33) an die Kohlenstoffbrücke bindet, ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen oder einem aromatischen Ringsystem mit 6 bis 30 C-Atomen, das mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann; dabei können die beiden Reste R¹ auch miteinander ein aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;
- oder R¹, welcher in Formel (32) bzw. (36) an die Stickstoffbrücke bindet, ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen oder einem aromatischen Ringsystem mit 6 bis 30 C-Atomen, das mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann;
- R² ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 5 C-Atomen, oder einem aromatischen Ringsystem mit 6 bis 18 C-Atomen;
- R³ ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, einem aliphatischem Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 C-Atomen, einem aromatischem Ringsystem mit 6 bis 24 C-Atomen, in dem ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, wobei zwei oder mehr benachbarte Substituenten R³ miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können;
- m ist 0, 1 oder 2;
- n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1 oder 2;
- p ist 0, 1 oder 2.

- 24 -

Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (1), (2), (3a), (3b), (4a), (4b) bzw. (4c), für die gilt:

- 5 Ar ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein aromatisches Ringsystem, wobei für $p = 1$ oder 2 $-(Ar)_p-$ ausgewählt ist aus den Gruppen der Formel (37a) bis (50a); dabei kann Ar auch mit Ar^1 oder Ar^2 durch eine Gruppe E verbunden sein;
- 10 Ar^1, Ar^2 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein aromatisches Ringsystem, ausgewählt aus den Gruppen der Formel (5a) bis (28a), wobei mindestens eine Gruppe Ar^1 und/oder Ar^2 unverbrückte Gruppe darstellt;
oder $-NAr^1Ar^2$ steht für eine Gruppe gemäß einer der Formeln (29a) bis (32a);
15 oder $-Ar-NAr^1Ar^2$ steht für eine Gruppe gemäß einer der Formeln (33a) bis (36a);
- 20 E ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden $C(R^1)_2, NR^1, O$ oder S;
- R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, einem aromatischen Ringsystem mit 6 bis 60 C-Atomen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Benzol, Naphthalin, Phenanthren, Fluoren, Spirobifluoren oder einer Kombination aus zwei dieser Gruppen, die jeweils gleich oder verschieden sein können, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei optional zwei oder mehr benachbarte Substituenten R ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches Ringsystem bilden können, das mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann;
30 bevorzugt ist R gleich H;
- 35

- 25 -

- R¹ ist, wenn der Rest R¹ and Ar¹ oder Ar² bindet, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 5 C-Atome;
- 5 oder R¹, welcher in Formel (29) bzw. (33) an die Kohlenstoffbrücke bindet, ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen oder einem
- 10 aromatischen Ringsystem mit 6 bis 30 C-Atomen, das mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann; dabei können die beiden Reste R¹ auch miteinander ein aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;
- 15 oder R¹, welcher in Formel (32) bzw. (36) an die Stickstoffbrücke bindet, ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen oder einem aromatischen Ringsystem mit 6 bis 24 C-Atomen, das mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann;
- 20
- R² ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 5 C-Atomen, oder einem aromatischen
- 25 Ringsystem mit 6 bis 18 C-Atomen;
- R³ ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, einem aliphatischem Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 C-Atomen, einem aromatischem Ringsystem mit 6 bis 12 C-Atomen, in dem
- 30 ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, wobei zwei oder mehr benachbarte Substituenten R³ miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können;
- 35 m ist 0;

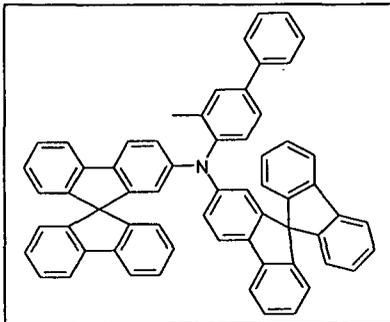
n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1;

p ist 0, 1 oder 2.

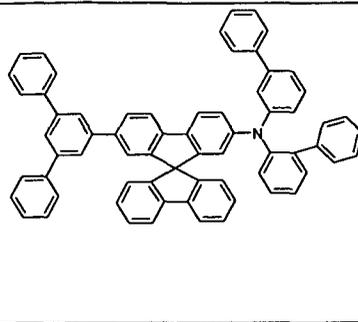
5 Beispiele für geeignete erfindungsgemäße Verbindungen sind die in der folgenden Tabelle aufgeführten Verbindungen:

10			
15	(1)	(2)	(3)
20			
25	(4)	(5)	(6)
30			
35	(7)	(8)	(9)
	(10)	(11)	(12)

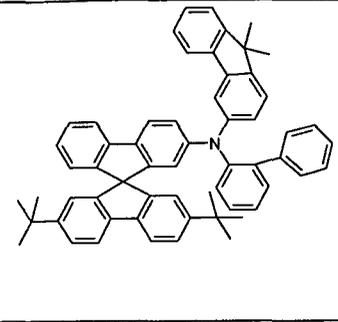
5



(13)

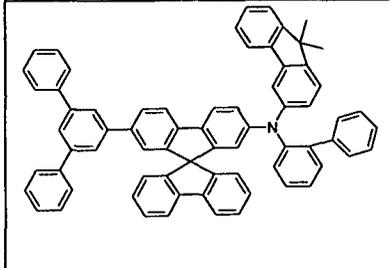


(14)

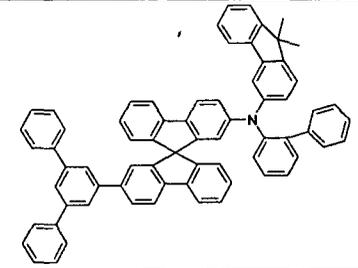


(15)

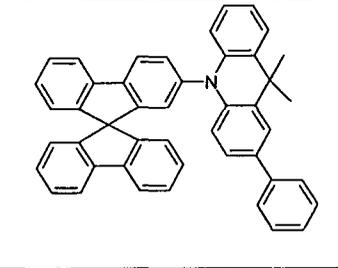
10



(16)

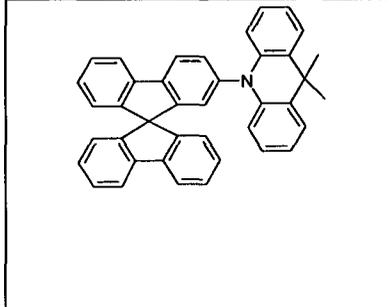


(17)

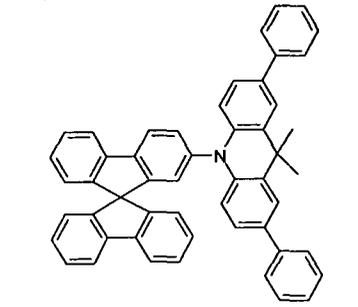


(18)

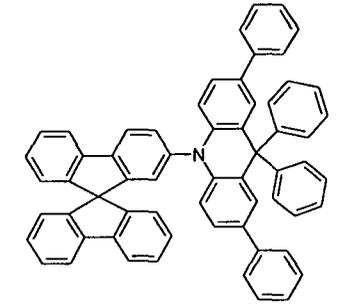
15



(19)

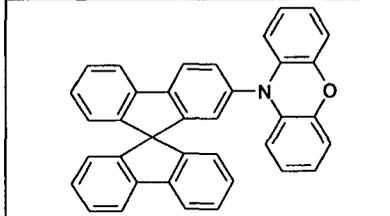


(20)

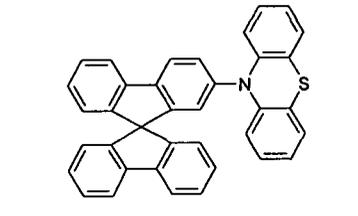


(21)

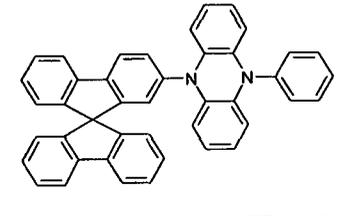
20



(22)

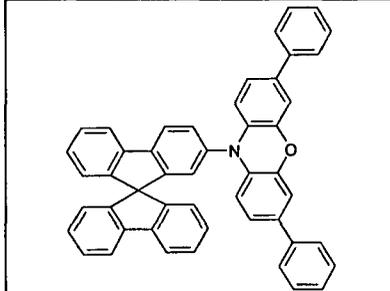


(23)

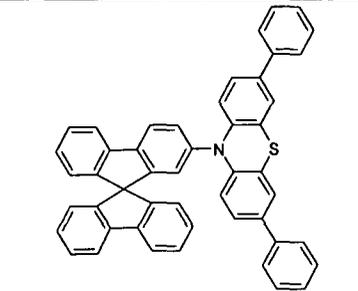


(24)

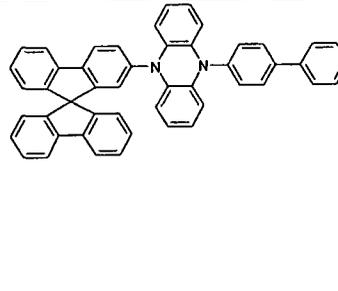
25



(25)

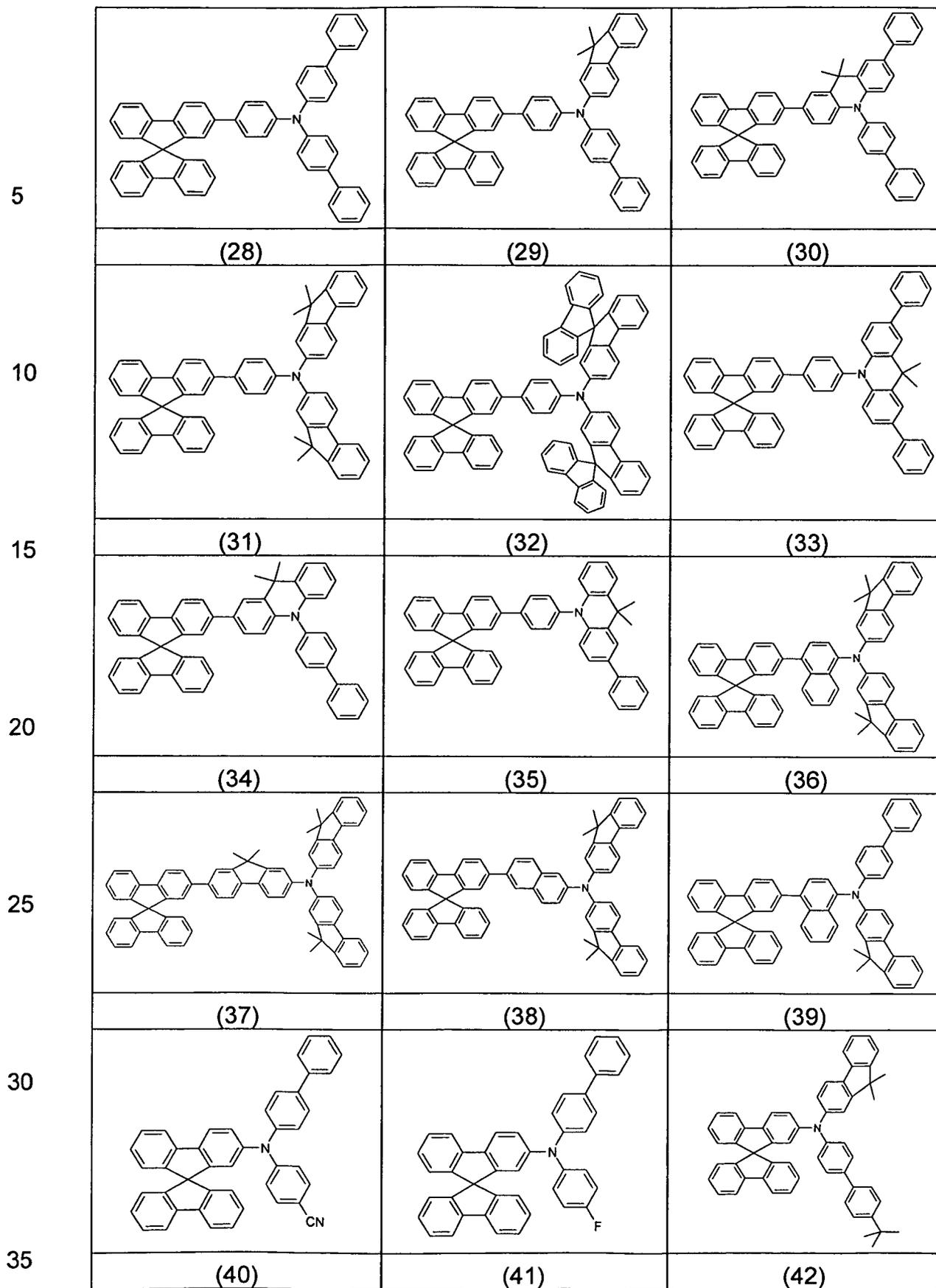


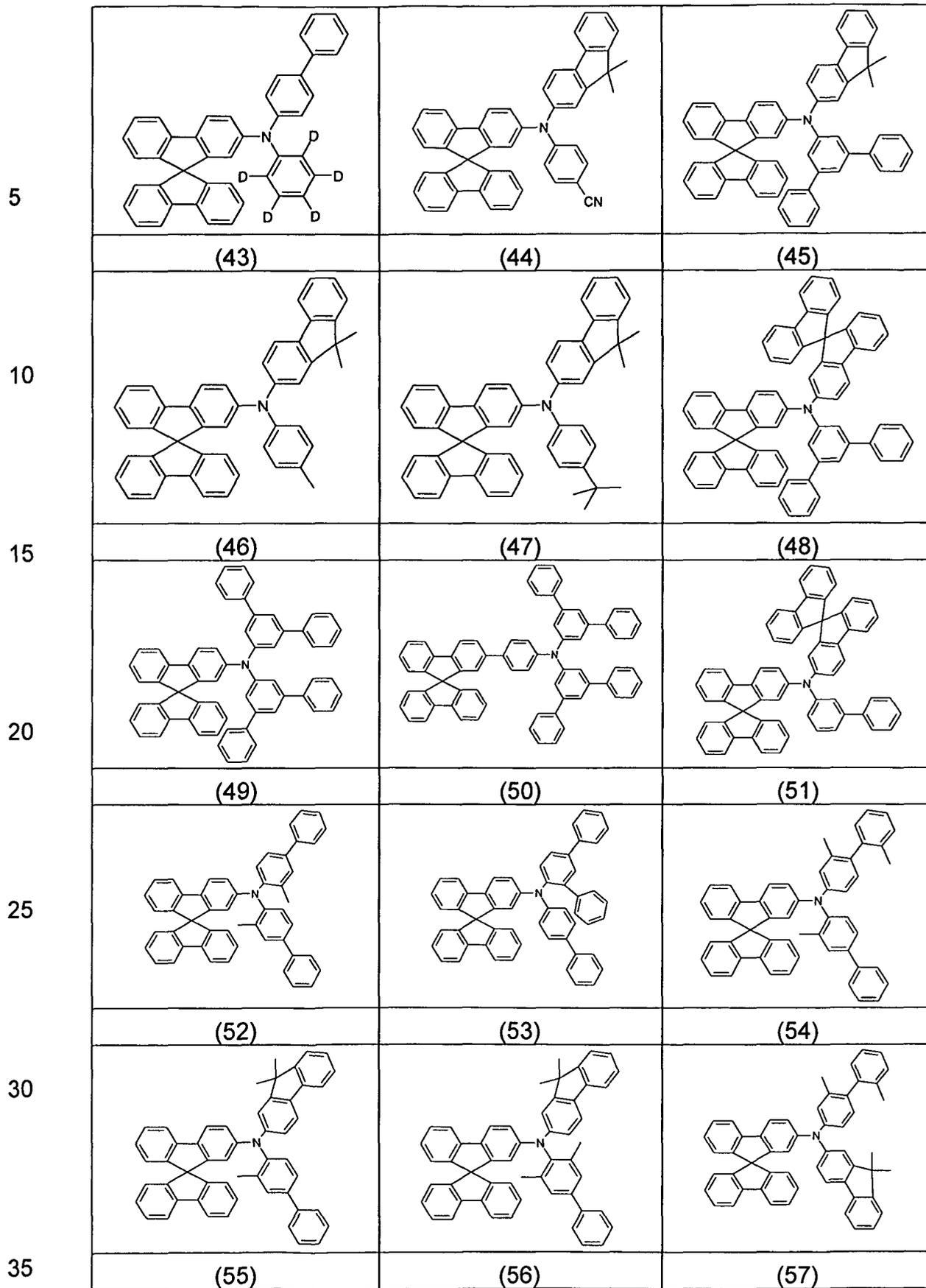
(26)

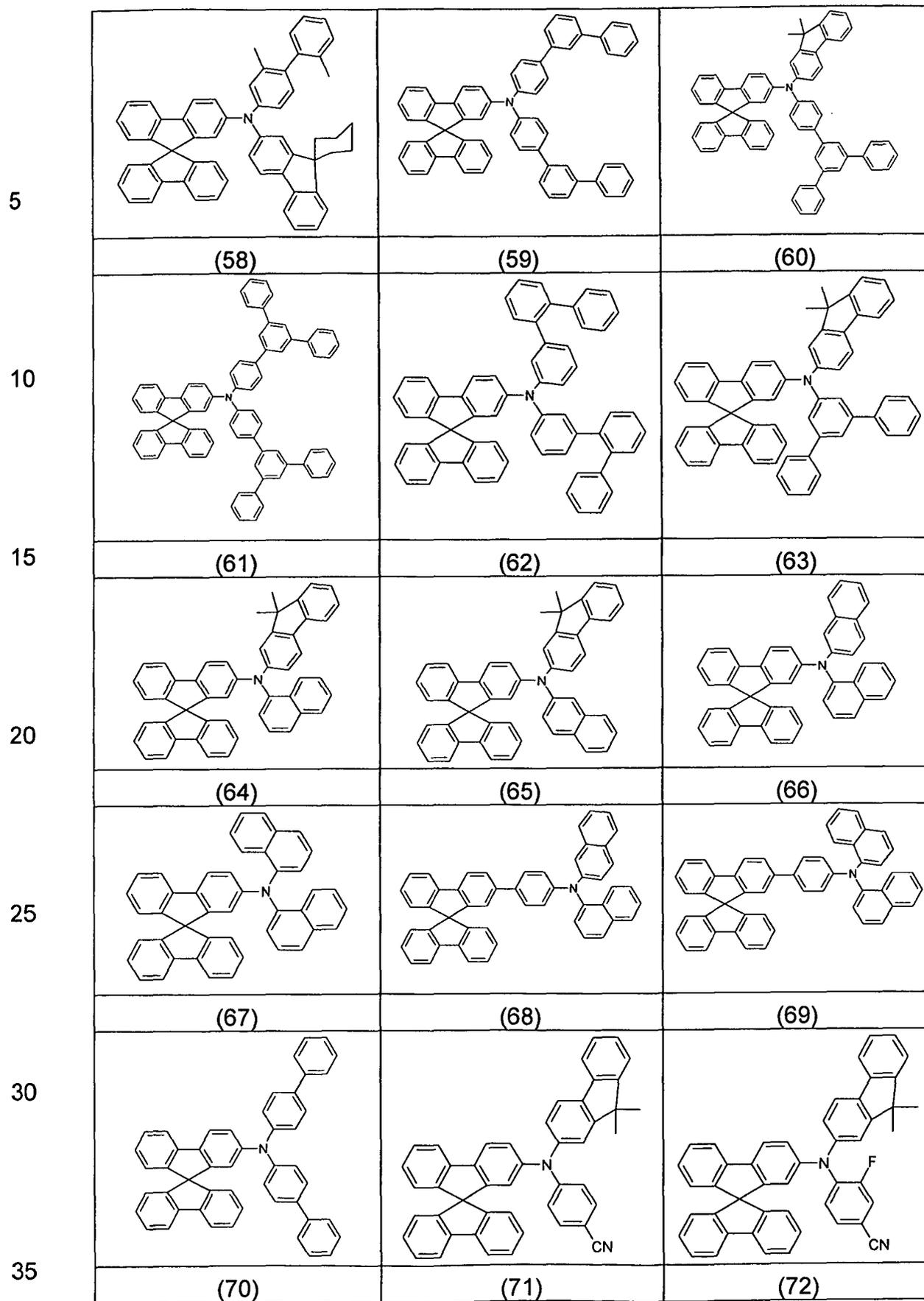


(27)

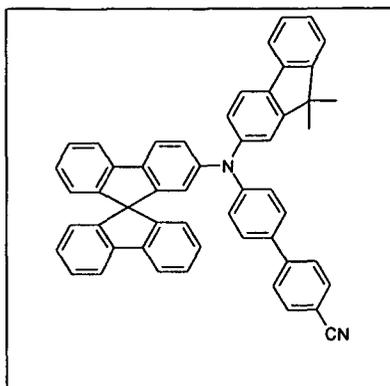
35



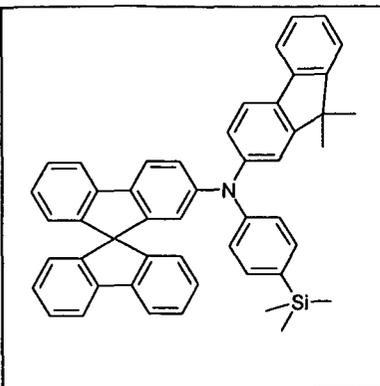




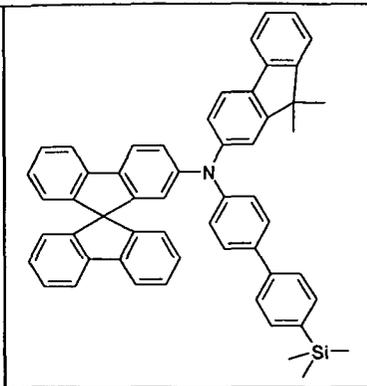
5



(73)

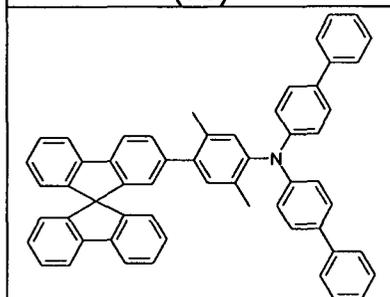


(74)

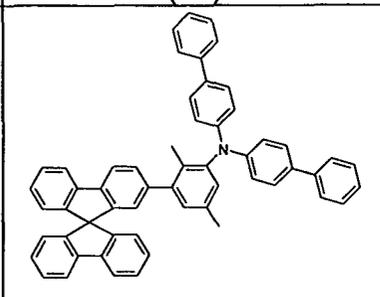


(75)

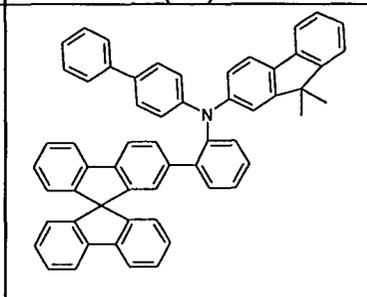
10



(76)

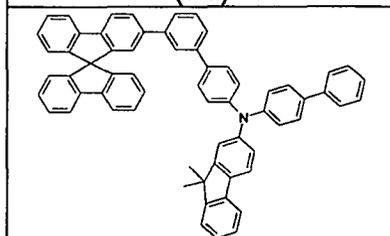


(77)

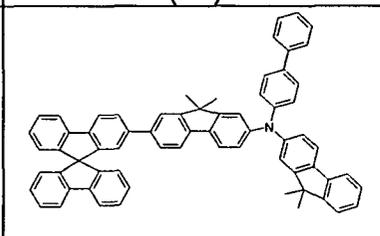


(78)

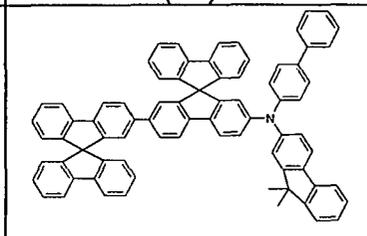
15



(79)

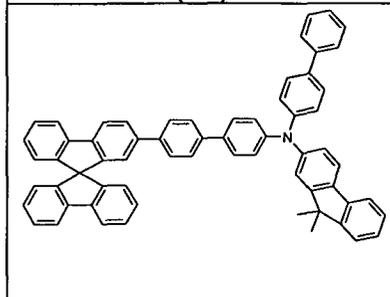


(80)

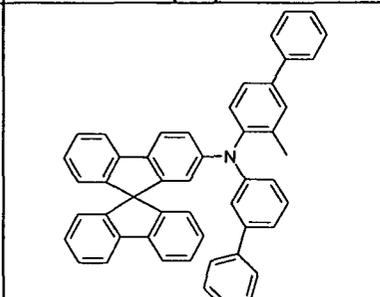


(81)

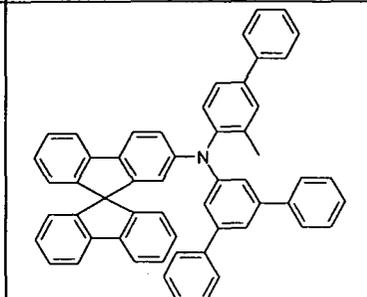
20



(82)

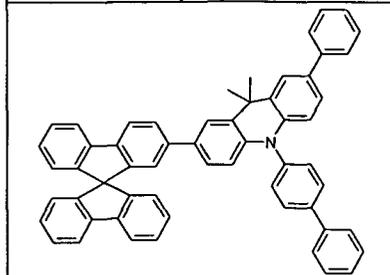


(83)

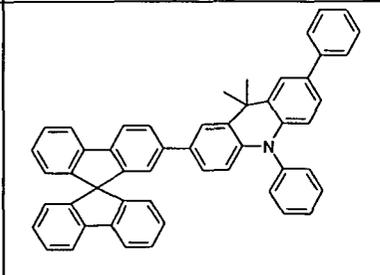


(84)

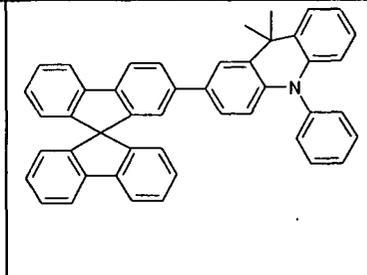
25



(85)

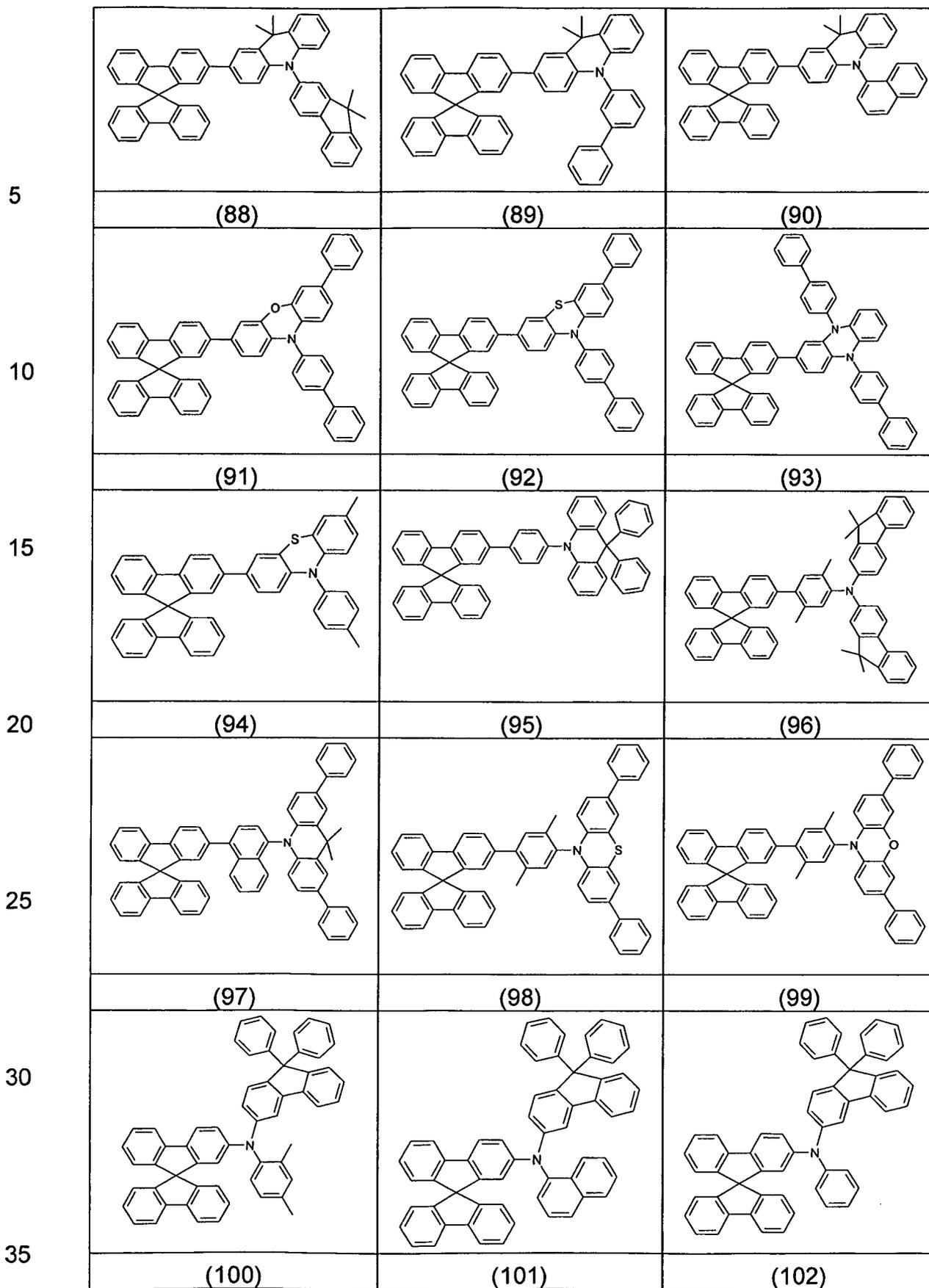


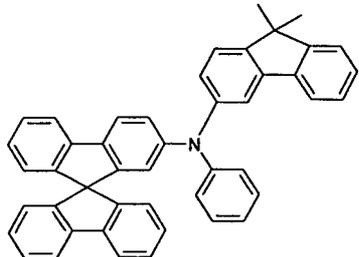
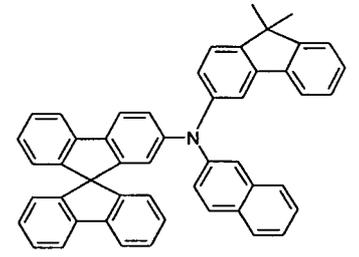
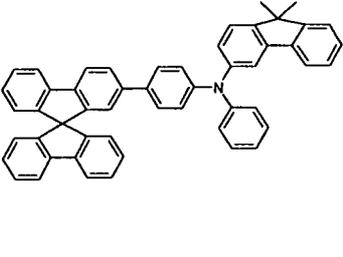
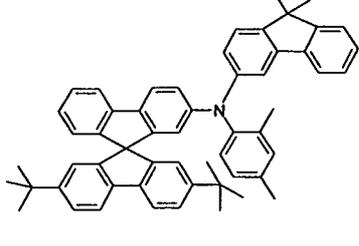
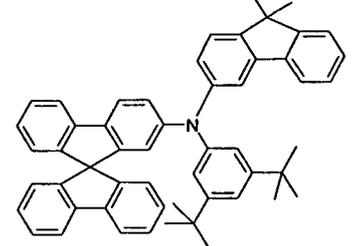
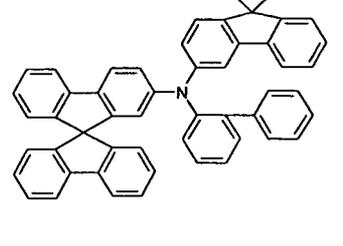
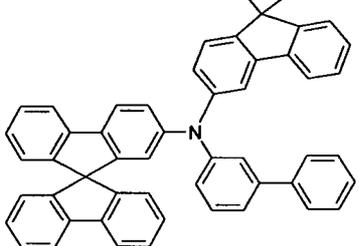
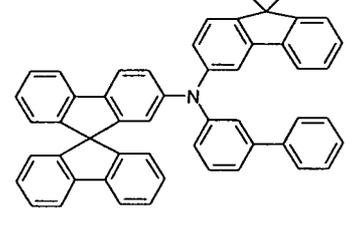
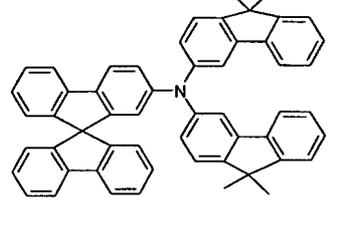
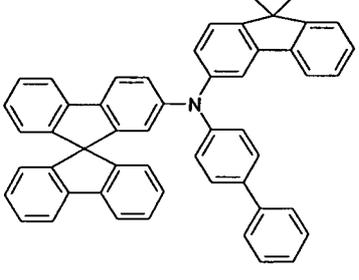
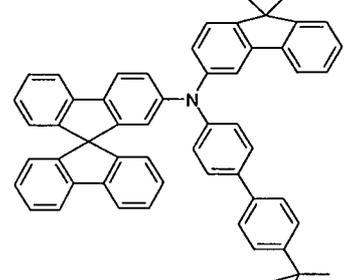
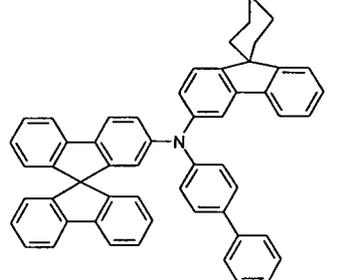
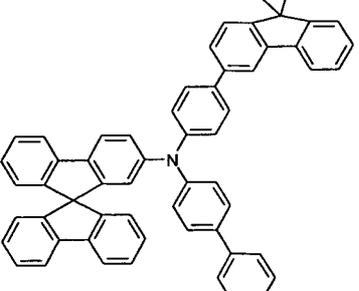
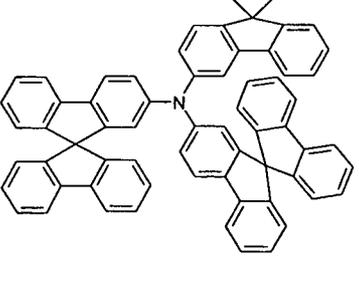
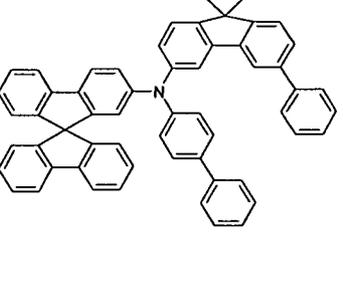
(86)



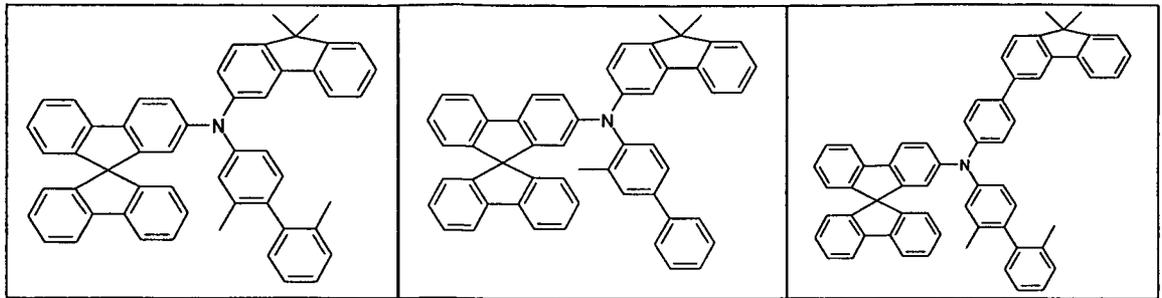
(87)

35



5			
	(103)	(104)	(105)
10			
	(106)	(107)	(108)
15			
	(109)	(110)	(111)
20			
	(112)	(113)	(114)
30			
	(115)	(116)	(117)
35			

5

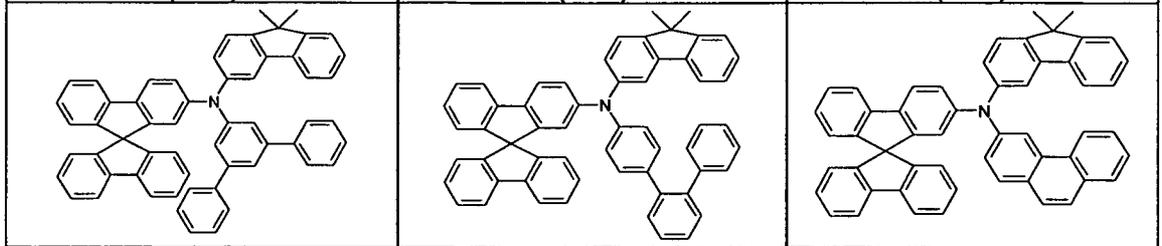


(118)

(119)

(120)

10

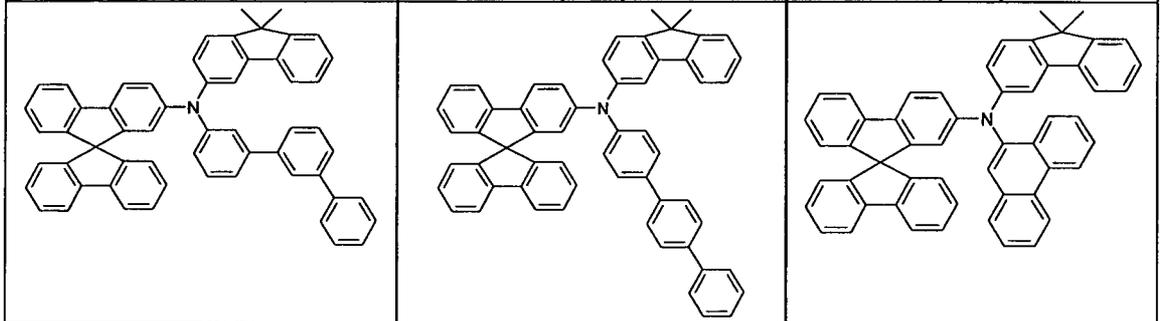


(121)

(122)

(123)

15

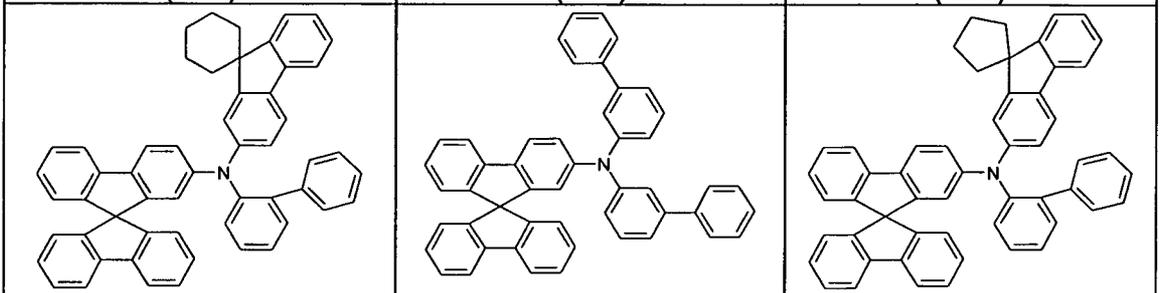


(124)

(125)

(126)

20

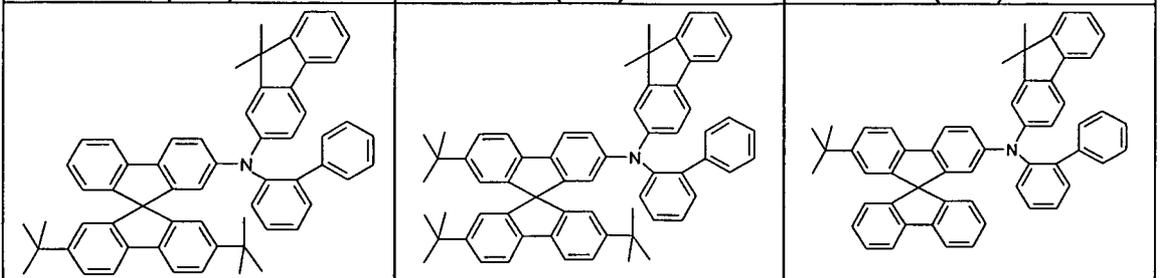


(127)

(128)

(129)

30

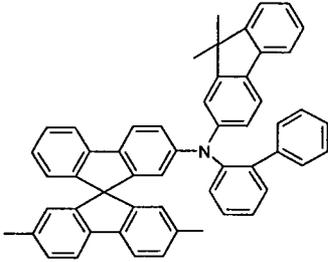
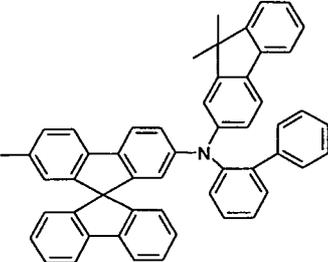
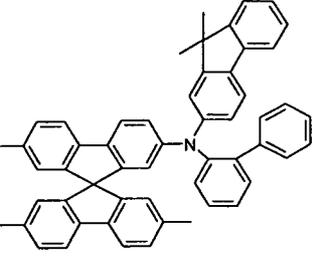
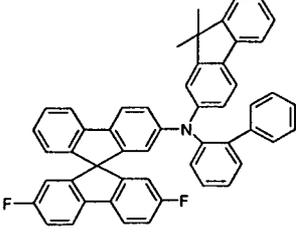
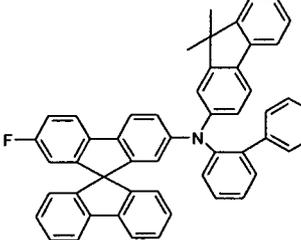
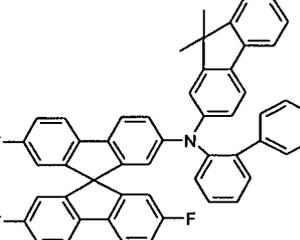
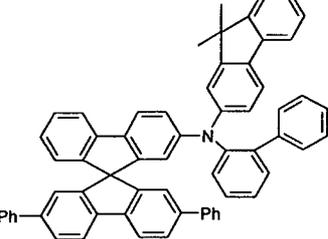
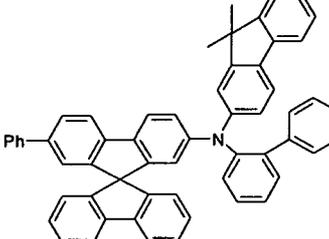
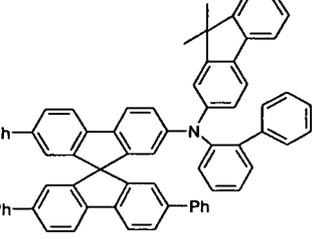
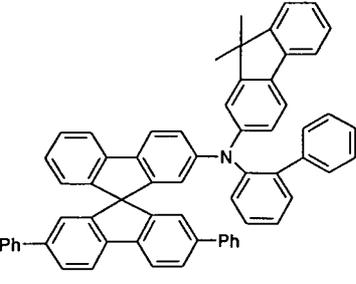
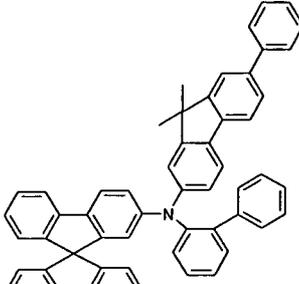
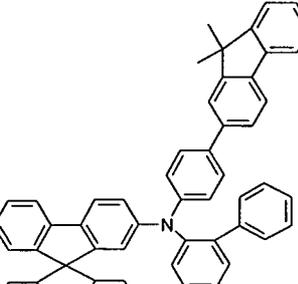
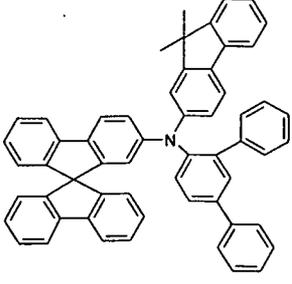
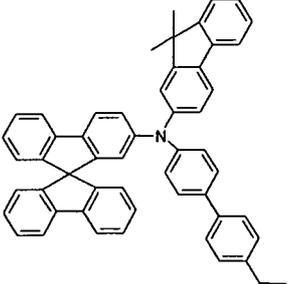
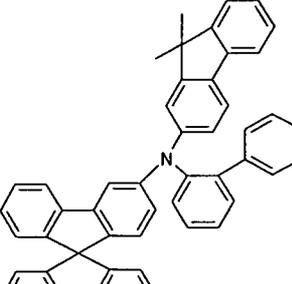


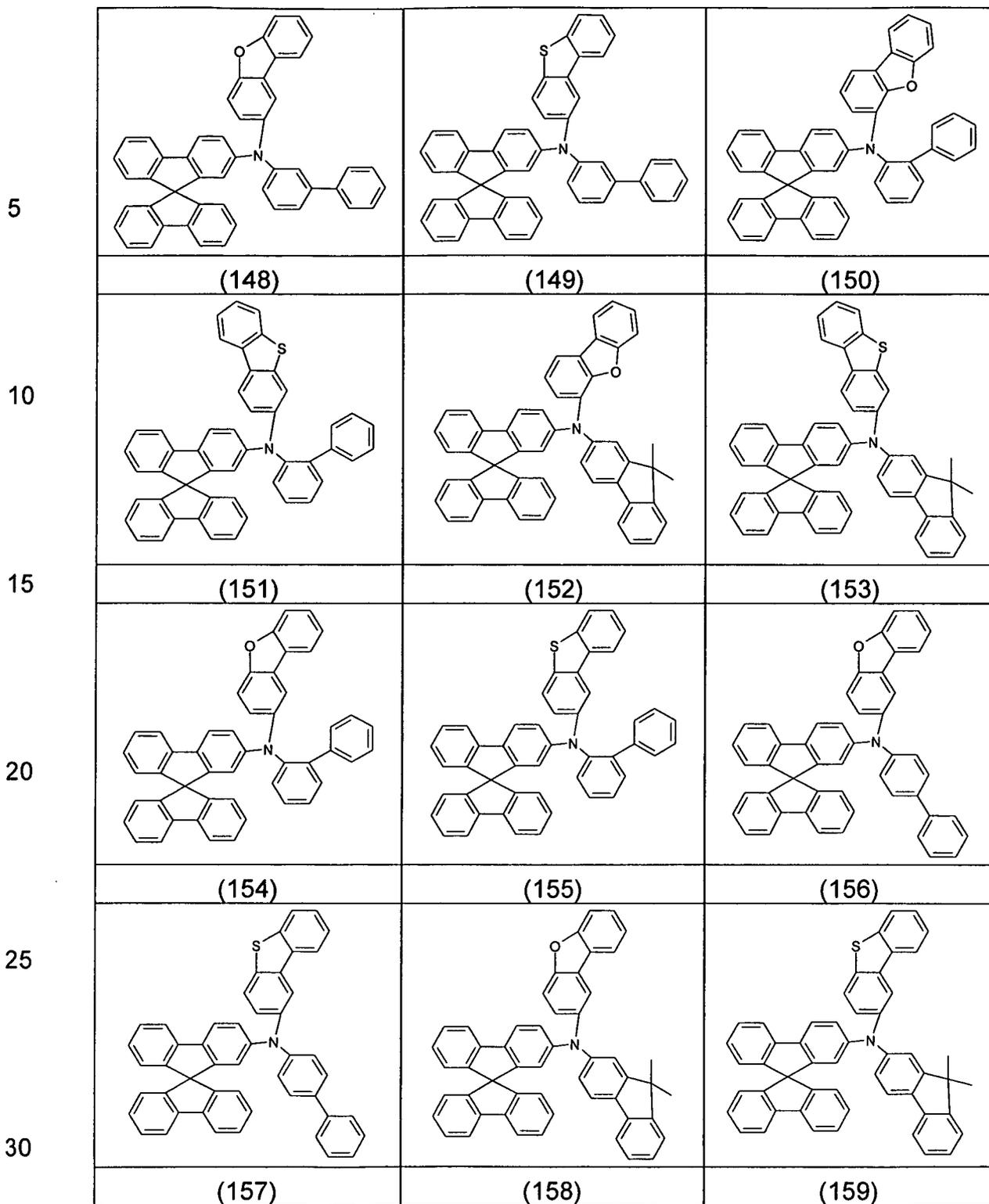
(130)

(131)

(132)

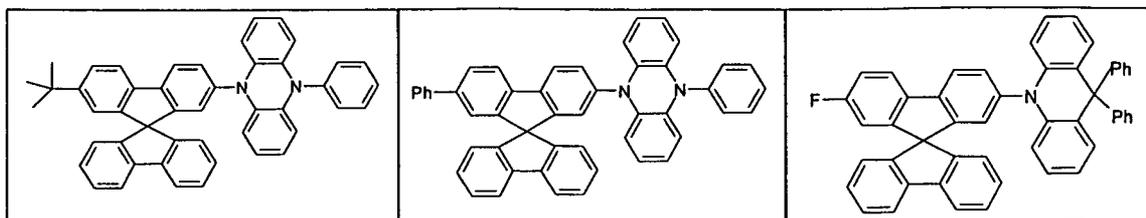
35

5			
	(133)	(134)	(135)
10			
	(136)	(137)	(138)
15			
	(139)	(140)	(141)
20			
25	(142)	(143)	(144)
30			
35	(145)	(146)	(147)



5			
	(160)	(161)	(162)
10			
	(163)	(164)	(165)
15			
	(166)	(167)	(168)
20			
	(169)	(170)	(171)
25			
	(172)	(173)	(174)
30			
	(175)	(176)	(177)
35			

5

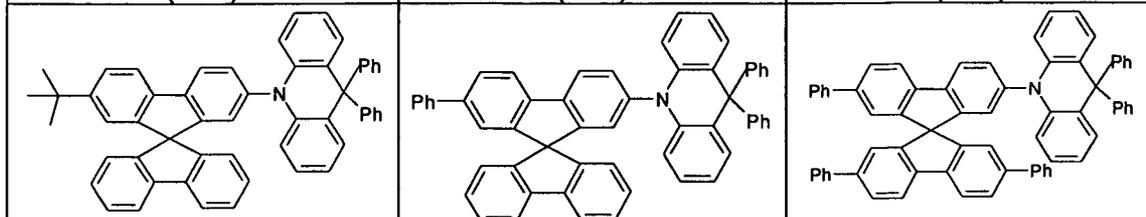


(178)

(179)

(180)

10

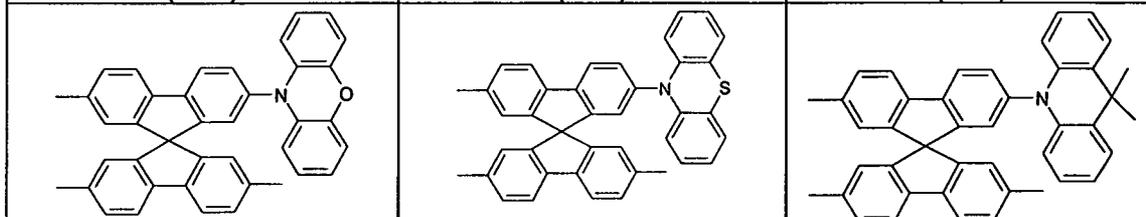


(181)

(182)

(183)

15

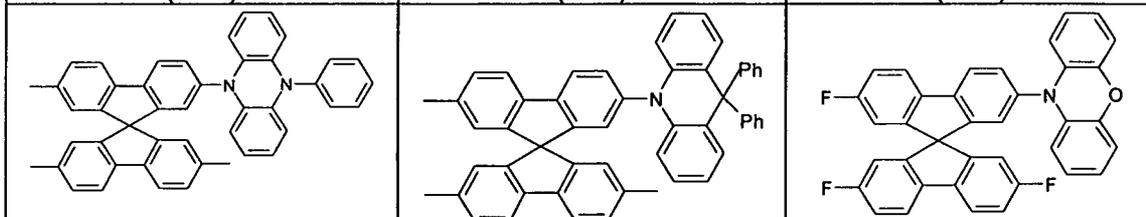


(184)

(185)

(186)

20

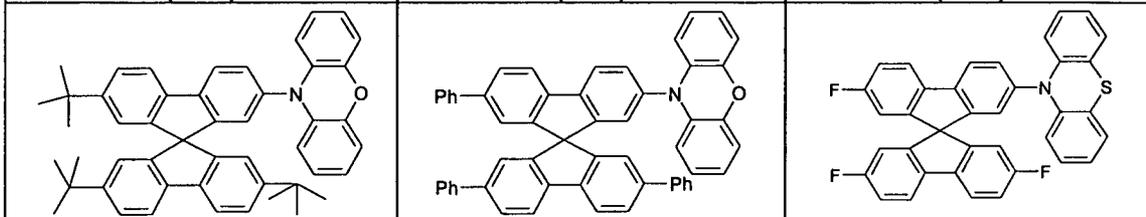


(187)

(188)

(189)

25

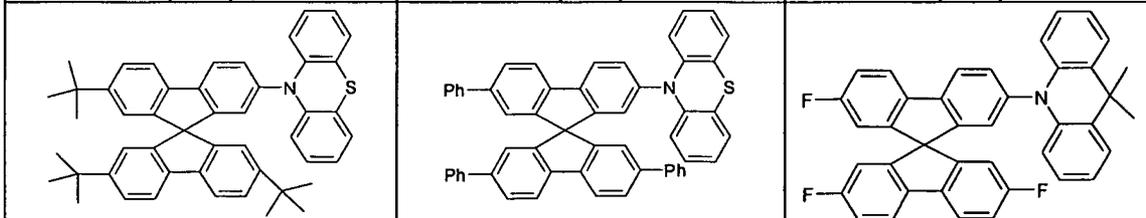


(190)

(191)

(192)

30



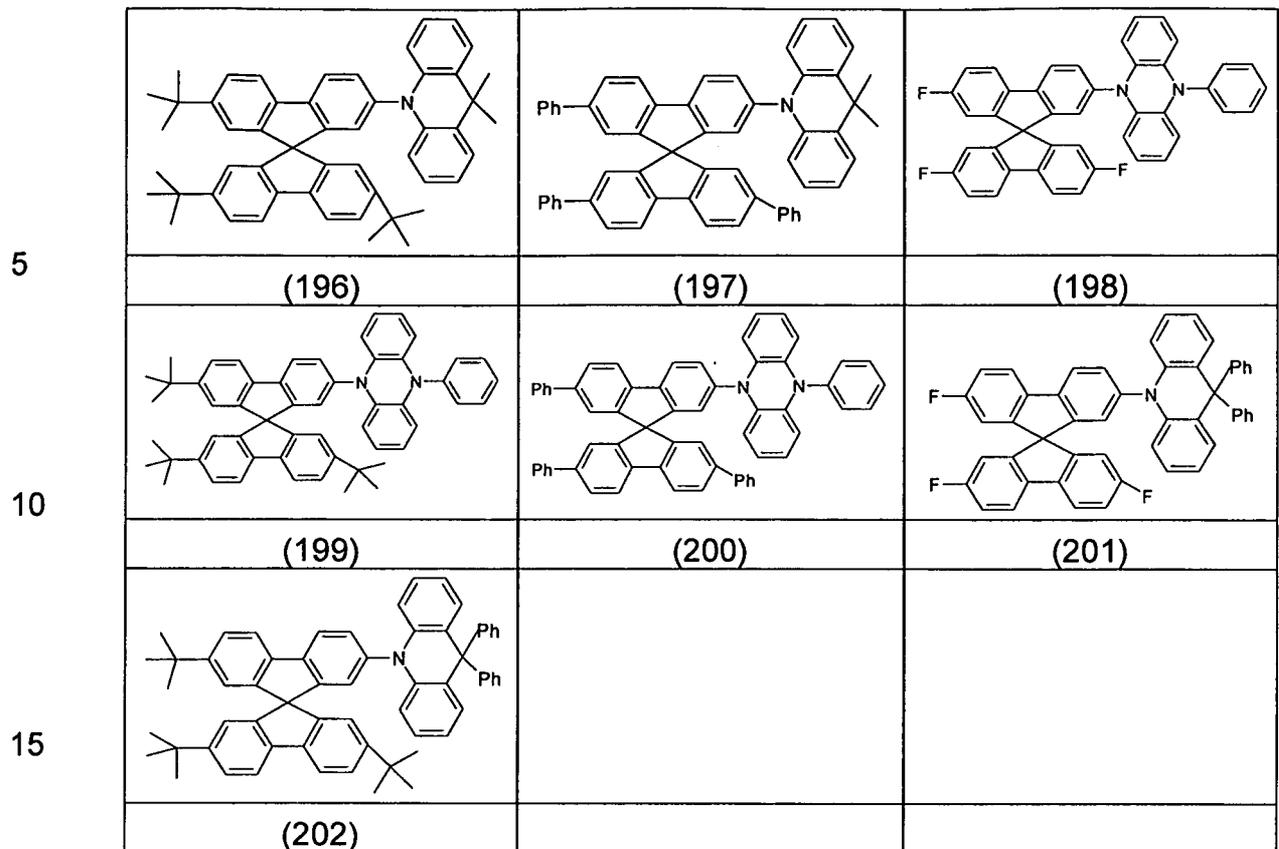
(193)

(194)

(195)

35

- 39 -

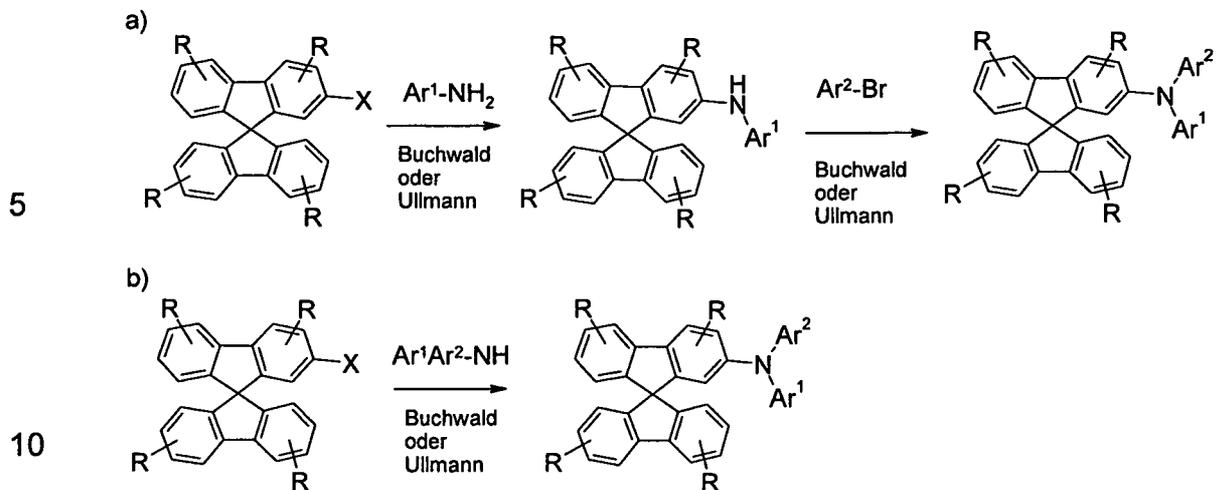


Die erfindungsgemäßen Verbindungen können nach dem Fachmann
 20 bekannten Syntheseschritten, wie z. B. Bromierung, Ullmann-Arylierung,
 Hartwig-Buchwald-Kupplung, etc., dargestellt werden. Insbesondere
 lassen sich die Verbindungen aus einem entsprechenden Halogen-substi-
 tuierten Spirobifluoren durch Einführung der Aminogruppe synthetisieren,
 wie in Schema 1 dargestellt. Dabei ist es entweder möglich, zunächst ein
 25 primäres Amin mit einem Substituenten Ar^1 einzuführen und die Gruppe
 Ar^2 in einer weiteren Kupplungsreaktion einzuführen, wie in Schema 1 a)
 gezeigt. Ebenso ist es möglich, direkt in einem Schritt das sekundäre Amin
 Ar^1Ar^2NH einzuführen, wie in Schema 1 b) gezeigt. Als Gruppe X am
 Spirobifluoren eignen sich reaktive Abgangsgruppen, wie beispielsweise
 30 Cl, Br, I, Triflat oder Tosylat. Als Kupplungsreaktionen eignen sich
 beispielsweise Kupplungsreaktionen nach Hartwig-Buchwald oder nach
 Ullmann. Die Reaktionsbedingungen, die für diese Kupplungsreaktionen
 verwendet werden können, sind dem Fachmann der organischen
 Synthese bekannt.

35

- 40 -

Schema1



15 Für Verbindungen mit $p = 1$ oder 2 lässt sich die Gruppe $\text{Ar-NAr}^1\text{Ar}^2$ ebenfalls über eine metallkatalysierte Kupplungsreaktion einführen, beispielsweise über eine Suzuki-Kupplung oder eine Stille-Kupplung.

20 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung gemäß Formel (1) durch Kupplung eines Spirobifluorenderivats, welches in 2-Position mit einer reaktiven Abgangsgruppe substituiert ist, mit

- 25 a) einem primären Amin, gefolgt von der Kupplung mit einer weiteren aromatischen Gruppe, die mit einer reaktiven Abgangsgruppe substituiert ist, oder
 b) mit sekundären Amin, oder
 c) mit einem Triarylaminderivat.

30 Dabei ist die reaktive Abgangsgruppe bevorzugt ausgewählt aus Cl, Br, I, Triflat oder Tosylat oder für eine Suzuki-Kupplung auch eine Boronsäure bzw. ein Boronsäurederivat, insbesondere ein Boronsäureester.

Die Kupplungsreaktion ist bevorzugt ausgewählt aus Hartwig-Buchwald-Kupplungen, aus Ullmann-Kupplungen oder aus Suzuki-Kupplungen.

35 Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich für die Verwendung in einer elektronischen Vorrichtung. Dabei wird unter einer elektronischen

Vorrichtung eine Vorrichtung verstanden, welche mindestens eine Schicht enthält, die mindestens eine organische Verbindung enthält. Das Bauteil kann dabei aber auch anorganische Materialien enthalten oder auch Schichten, welche vollständig aus anorganischen Materialien aufgebaut sind.

5

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen in einer elektronischen Vorrichtung, insbesondere in einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung.

10

Nochmals ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine elektronische Vorrichtung enthaltend mindestens eine erfindungsgemäße Verbindung. Dabei gelten die oben ausgeführten Bevorzugungen ebenso für die elektronischen Vorrichtungen.

15

Die elektronische Vorrichtung ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (organischen Leuchtdioden, OLEDs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organischen Solarzellen (O-SCs), farbstoffsensibilisierten organischen Solarzellen (ODSSCs), organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs), organischen Laserdioden (O-Laser) und „organic plasmon emitting devices“ (D. M. Koller *et al.*, *Nature Photonics* **2008**, 1-4), bevorzugt aber organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), besonders bevorzugt phosphoreszierenden OLEDs.

20

25

30

Die organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen und die lichtemittierenden elektrochemischen Zellen können für verschiedene Anwendungen eingesetzt werden, beispielsweise für einfarbige oder mehrfarbige Displays, für Beleuchtungsanwendungen oder für medizinische und/oder kosmetische Anwendungen, beispielsweise in der Phototherapie.

35

- 42 -

Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung enthält Kathode, Anode und mindestens eine emittierende Schicht. Außer diesen Schichten kann sie noch weitere Schichten enthalten, beispielsweise jeweils eine oder mehrere Lochinjektionsschichten, Lochtransportschichten, Lochblockierschichten, Elektronentransportschichten, Elektroneninjectionsschichten, Exzitonenblockierschichten, Elektronenblockierschichten und/oder Ladungserzeugungsschichten (Charge-Generation Layers). Ebenso können zwischen zwei emittierende Schichten Zwischenschichten (Inter-layer) eingebracht sein, welche beispielsweise eine exzitonenblockierende Funktion aufweisen. Es sei aber darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss.

Dabei kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung eine emittierende Schicht enthalten, oder sie kann mehrere emittierende Schichten enthalten. Wenn mehrere Emissionsschichten vorhanden sind, weisen diese bevorzugt insgesamt mehrere Emissionsmaxima zwischen 380 nm und 750 nm auf, so dass insgesamt weiße Emission resultiert, d. h. in den emittierenden Schichten werden verschiedene emittierende Verbindungen verwendet, die fluoreszieren oder phosphoreszieren können. Insbesondere bevorzugt sind Systeme mit drei emittierenden Schichten, wobei die drei Schichten blaue, grüne und orange oder rote Emission zeigen (für den prinzipiellen Aufbau siehe z. B. WO 2005/011013). Dabei ist es möglich, dass alle emittierenden Schichten fluoreszierend sind oder dass alle emittierenden Schichten phosphoreszierend sind oder dass eine oder mehrere emittierende Schichten fluoreszierend und eine oder mehrere andere Schichten phosphoreszierend sind.

Die erfindungsgemäße Verbindung gemäß den oben aufgeführten Ausführungsformen kann dabei in unterschiedlichen Schichten eingesetzt werden, je nach genauer Struktur. Bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, enthaltend eine Verbindung gemäß Formel (1) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen als Lochtransportmaterial in einer Lochtransport- oder Lochinjektions- oder Exzitonenblockierschicht oder als Matrixmaterial für fluoreszierende oder phosphoreszierende Emitter, insbesondere für phosphoreszierende Emitter. Dabei gelten die

oben aufgeführten bevorzugten Ausführungsformen auch für die Verwendung der Materialien in organischen elektronischen Vorrichtungen.

5 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Verbindung gemäß Formel (1) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen als Lochtransport- oder Lochinjektionsmaterial in einer Lochtransport- oder Lochinjektionsschicht eingesetzt. Dabei kann die emittierende Schicht fluoreszierend oder phosphoreszierend sein. Eine Lochinjektionsschicht im Sinne der vorliegenden Erfindung ist eine Schicht, die direkt an die Anode angrenzt. Eine Lochtransportschicht im Sinne der vorliegenden Erfindung ist eine Schicht, welche zwischen einer Lochinjektionsschicht und einer emittierenden Schicht vorliegt.

15 In nochmals einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Verbindung gemäß Formel (1) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen in einer Exzitonenblockierschicht eingesetzt. Unter einer Exzitonenblockierschicht wird eine Schicht verstanden, die auf Anodenseite direkt an eine emittierende Schicht angrenzt.

20 Besonders bevorzugt ist der Einsatz der Verbindung gemäß Formel (1) bzw. der bevorzugten Ausführungsformen in einer Lochtransport- bzw. Exzitonenblockierschicht.

25 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Verbindung gemäß Formel (1) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen als Matrixmaterial für eine fluoreszierende oder phosphoreszierende Verbindung, insbesondere für eine phosphoreszierende Verbindung, in einer emittierenden Schicht eingesetzt. Dabei kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung eine emittierende Schicht enthalten, oder sie kann mehrere emittierende Schichten enthalten, wobei mindestens eine emittierende Schicht mindestens eine erfindungsgemäße Verbindung als Matrixmaterial enthält.

35 Wenn die Verbindung gemäß Formel (1) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen als Matrixmaterial für eine emittierende Verbindung in einer emittierenden Schicht eingesetzt wird, wird sie bevorzugt in Kombi-

- 44 -

5 nation mit einem oder mehreren phosphoreszierenden Materialien (Triplettemitter) eingesetzt. Unter Phosphoreszenz im Sinne dieser Erfindung wird die Lumineszenz aus einem angeregten Zustand mit Spinmultiplizität > 1 , insbesondere aus einem angeregten Tripletzustand. Im Sinne dieser Anmeldung sollen alle lumineszierenden Komplexe mit Übergangsmetallen oder Lanthanoiden, insbesondere alle lumineszierenden Iridium-, Platin- und Kupferkomplexe als phosphoreszierende Verbindungen angesehen werden.

10 Die Mischung aus der Verbindung gemäß Formel (1) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen und der emittierenden Verbindung enthält zwischen 99.9 und 1 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 99 und 10 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 97 und 60 Gew.-%, insbesondere zwischen 15 95 und 80 Gew.-% der Verbindung gemäß Formel (1) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial. Entsprechend enthält die Mischung zwischen 0.1 und 99 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 1 und 90 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 3 und 40 Gew.-%, insbesondere zwischen 5 und 20 Gew.-% des Emitters bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial. Die oben angegebenen Grenzen gelten insbesondere, wenn die 20 Schicht aus Lösung aufgebracht wird. Wird die Schicht durch Vakuumverdampfung aufgebracht, gelten dieselben Zahlenwerte, wobei in diesem Fall der Prozentsanteil jeweils in Vol.-% angegeben ist.

25 Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der Einsatz der Verbindung gemäß Formel (1) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen als Matrixmaterial für einen phosphoreszierenden Emitter in Kombination mit einem weiteren Matrixmaterial. Besonders geeignete Matrixmaterialien, welche in Kombination mit den Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen eingesetzt 30 werden können, sind aromatische Ketone, aromatische Phosphinoxide oder aromatische Sulfoxide oder Sulfone, z. B. gemäß WO 2004/013080, WO 2004/093207, WO 2006/005627 oder WO 2010/006680, Triarylamine, Carbazolderivate, z. B. CBP (N,N-Biscarbazolylbiphenyl), m-CBP oder die in WO 2005/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527 35 oder WO 2008/086851 offenbarten Carbazolderivate, Indolocarbazol-

- 45 -

5
10
15
derivate, z. B. gemäß WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Indeno-
carbazolderivate, z. B. gemäß WO 2010/136109 oder WO 2011/000455,
Azacarbazolderivate, z. B. gemäß EP 1617710, EP 1617711, EP
1731584, JP 2005/347160, bipolare Matrixmaterialien, z. B. gemäß
7/137725, Silane, z. B. gemäß WO 2005/111172, Azaborole oder Boron-
ester, z. B. gemäß WO 2006/117052, Triazinderivate, z. B. gemäß WO
2010/015306, WO 2007/063754 oder WO 08/056746, Zinkkomplexe, z. B.
gemäß EP 652273 oder WO 2009/062578, Fluorenderivate, z. B. gemäß
WO 2009/124627, Diazasilol- bzw. Tetraazasilol-Derivate, z. B. gemäß
10 WO 2010/054729, Diazaphosphol-Derivate, z. B. gemäß WO
2010/054730, oder verbrückte Carbazolderivate, z. B. gemäß US
2009/0136779, WO 2010/050778, WO 2011/042107 oder gemäß der nicht
offen gelegten Anmeldung DE 102010005697.9. Weiterhin ist es möglich,
einen elektronisch neutralen Co-Host zu verwenden, der weder lochtrans-
portierende noch elektronentransportierende Eigenschaften aufweist, wie
15 beispielsweise in WO 2010/108579 beschrieben.

20
Ebenso ist es möglich, zwei oder mehrere phosphoreszierende Emitter in
der Mischung zu verwenden. Dabei wirkt der Emitter, welcher kürzerwellig
emittiert, als Co-Host in der Mischung.

25
30
Als phosphoreszierende Verbindungen (= Triplettmitter) eignen sich
insbesondere Verbindungen, die bei geeigneter Anregung Licht, vorzugs-
weise im sichtbaren Bereich, emittieren und außerdem mindestens ein
Atom der Ordnungszahl größer 20, bevorzugt größer 38 und kleiner 84,
besonders bevorzugt größer 56 und kleiner 80 enthalten, insbesondere ein
Metall mit dieser Ordnungszahl. Bevorzugt werden als Phosphoreszenz-
emitter Verbindungen, die Kupfer, Molybdän, Wolfram, Rhenium,
Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Silber, Gold
oder Europium enthalten, verwendet, insbesondere Verbindungen, die
Iridium, Platin oder Kupfer enthalten.

35
Beispiele der oben beschriebenen Emitter können den Anmeldungen
WO 2000/70655, WO 2001/41512, WO 2002/02714, WO 2002/15645, EP
1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 2005/033244, WO
2005/019373, US 2005/0258742, WO 2009/146770, WO 2010/015307,

- 46 -

5 WO 2010/031485, WO 2010/054731, WO 2010/054728, WO
2010/086089, WO 2010/099852 oder WO 2010/102709 entnommen
werden. Weiterhin eignen sich beispielsweise die Komplexe gemäß den
nicht offen gelegten Anmeldungen EP 10006208.2 und DE
102010027317.1. 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 Elektrolumineszenz bekannt sind, und der Fachmann kann
ohne erfinderisches Zutun weitere phosphoreszierende Komplexe
verwenden.

10

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

25 Es ist weiterhin möglich, die Verbindung gemäß Formel (1) bzw. die
bevorzugten Ausführungsformen sowohl in einer Lochtransportschicht
bzw. Exzitonenblockierschicht als auch als Matrix in einer emittierenden
Schicht zu verwenden.

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

- 47 -

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

10 Bevorzugt ist ebenfalls eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit dem OVPD (Organic Vapour Phase Deposition) Verfahren oder mit Hilfe einer Trägergassublimation beschichtet werden. Dabei werden die Materialien bei einem Druck zwischen 10^{-5} mbar und 1 bar aufgebracht. Ein Spezialfall dieses Verfahrens ist das OVJP (Organic Vapour Jet Printing) Verfahren, bei dem die Materialien direkt durch eine Düse aufgebracht und so
15 strukturiert werden (z. B. M. S. Arnold *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 053301).

20 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. LITI (Light Induced Thermal Imaging, Thermotransferdruck), Ink-Jet Druck (Tintenstrahldruck), Siebdruck, Flexodruck, Offsetdruck oder
25 Nozzle Printing, hergestellt werden. Hierfür sind lösliche Verbindungen nötig, welche beispielsweise durch geeignete Substitution erhalten werden. Diese Verfahren eignen sich insbesondere auch für die erfindungsgemäßen Verbindungen, da diese allgemein eine sehr gute Löslichkeit in organischen Lösemitteln aufweisen.

30 Weiterhin sind Hybridverfahren möglich, bei denen beispielsweise eine oder mehrere Schichten aus Lösung aufgebracht werden und eine oder mehrere weitere Schichten aufgedampft werden. So kann beispielsweise die emittierende Schicht aus Lösung aufgebracht werden und die
35 Elektronentransportschicht aufgedampft werden.

Diese Verfahren sind dem Fachmann generell bekannt und können von ihm ohne erfinderisches Zutun auf organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend die erfindungsgemäßen Verbindungen angewandt werden.

5 Für die Verarbeitung der erfindungsgemäßen Verbindungen aus flüssiger Phase, beispielsweise durch Spin-Coating oder durch Druckverfahren, sind Formulierungen der erfindungsgemäßen Verbindungen erforderlich. Diese Formulierungen können beispielsweise Lösungen, Dispersionen
10 oder Miniemulsionen sein. Es kann bevorzugt sein, hierfür Mischungen aus zwei oder mehr Lösemitteln zu verwenden. Geeignete und bevorzugte Lösemittel sind beispielsweise Toluol, Anisol, o-, m- oder p-Xylol, Methylbenzoat, Dimethylanisol, Mesitylen, Tetralin, Veratrol, THF, Methyl-THF, THP, Chlorbenzol, Dioxan oder Mischungen dieser Lösemittel.

15 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Formulierung, insbesondere eine Lösung, Dispersion oder Miniemulsion, enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1) bzw. die oben ausgeführten bevorzugten Ausführungsformen und mindestens ein Löse-
20 mittel, insbesondere ein organisches Lösemittel. Wie solche Lösungen hergestellt werden können, ist dem Fachmann bekannt und beispielsweise in der WO 2002/072714, der WO 2003/019694 und der darin zitierten Literatur beschrieben.

25 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Mischungen enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1) bzw. die oben ausgeführten bevorzugten Ausführungsformen und mindestens eine weitere Verbindung. Die weitere Verbindung kann beispielsweise ein fluoreszierender oder phosphoreszierender Dotand sein, wenn die
30 erfindungsgemäße Verbindung als Matrixmaterial verwendet wird. Die Mischung kann dann auch zusätzlich noch ein weiteres Material als zusätzliches Matrixmaterial enthalten.

35 Die erfindungsgemäßen Verbindungen und die erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen zeichnen sich durch folgende überraschende Vorteile gegenüber dem Stand der Technik aus:

- 49 -

1. Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich sehr gut für den Einsatz in einer Lochtransport- bzw. Lochinjektionsschicht in einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung. Dabei eignen sie sich insbesondere auch für die Verwendung in einer Schicht, die direkt an eine phosphoreszierende emittierende Schicht angrenzt, da die erfindungsgemäßen Verbindungen nicht die Lumineszenz löschen.
2. Die erfindungsgemäßen Verbindungen, eingesetzt als Matrixmaterial für fluoreszierende oder phosphoreszierende Emitter führen zu sehr hohen Effizienzen sowie zu langen Lebensdauern. Dies gilt insbesondere, wenn die Verbindungen als Matrixmaterial zusammen mit einem weiteren Matrixmaterial und einem phosphoreszierenden Emitter eingesetzt werden.
3. Die erfindungsgemäßen Verbindungen, eingesetzt in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, führen zu hohen Effizienzen und zu steilen Strom-Spannungs-Kurven mit niedrigen Einsatz- und Betriebsspannungen.
4. Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen eine hohe thermische Stabilität auf und lassen sich unzersetzt und rückstandsfrei sublimieren.
5. Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen eine hohe Oxidationsstabilität auf, was sich insbesondere positiv auf die Handhabung dieser Verbindungen sowie auf die Lagerstabilität für Lösungen auswirkt.

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

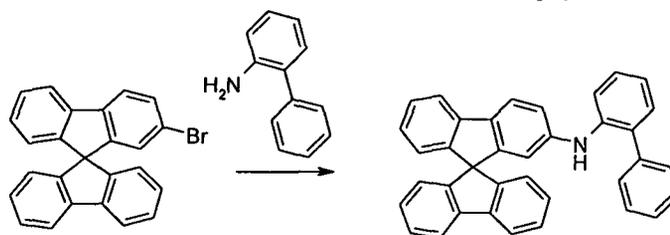
Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie dadurch einschränken zu wollen. Der Fachmann kann aus den Schilderungen die Erfindung im gesamten offenbaren Bereich ausführen und ohne erfinderisches Zutun weitere erfindungsgemäße Verbindungen

herstellen und diese in elektronischen Vorrichtungen verwenden bzw. das erfindungsgemäße Verfahren anwenden.

Beispiele:

Die nachfolgenden Synthesen werden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Die Edukte können von den Firmen ALDRICH bzw. ABCR bezogen werden. Die Nummern in eckigen Klammern bei den literaturbekannten Edukten sind die entsprechenden CAS-Nummern.

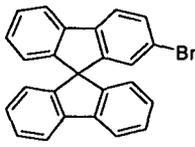
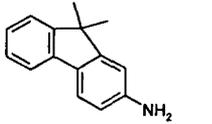
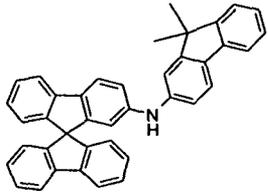
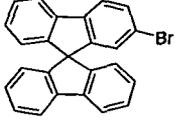
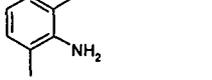
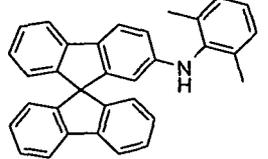
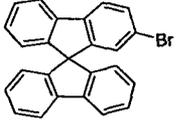
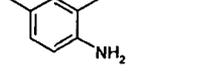
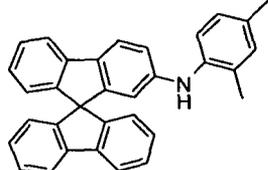
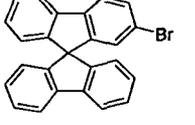
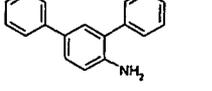
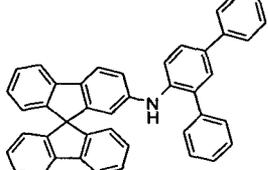
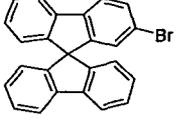
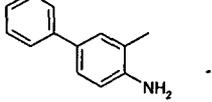
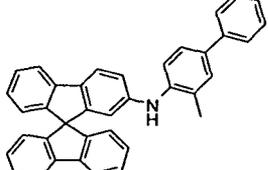
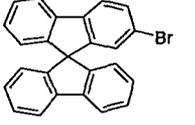
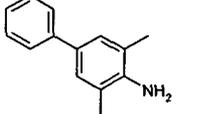
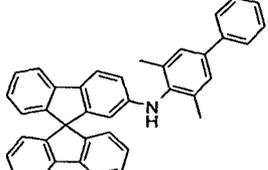
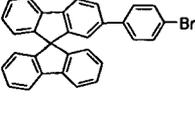
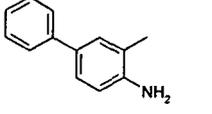
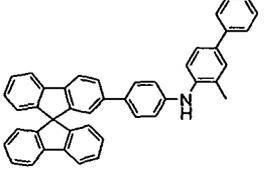
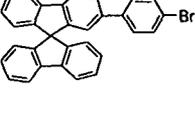
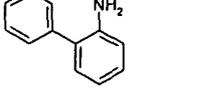
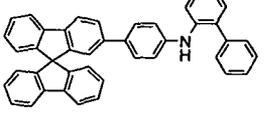
A1) Biphenyl-2-yl-(9,9'-Spirobi-9H-fluoren-2-yl)-amin



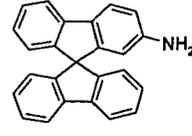
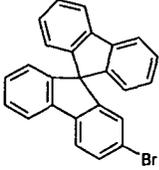
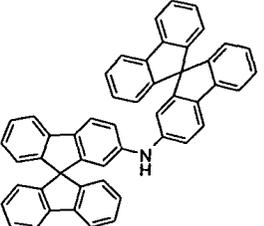
Eine Lösung von Biphenyl-2-ylamin (119.9 g, 709 mmol) und 2-Brom-9,9'-spirobifluoren (280.3 g, 709 mmol) in entgastem Toluol (400 mL) wird mit 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen (5.89 g, 10.6 mmol), Palladiumacetat (2.38 g, 10.6 mmol) und Natrium-*tert*-butanolat (88.6 g, 921 mmol) versetzt und 20 h unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur abgekühlt, mit Toluol erweitert und über Celite filtriert. Das Filtrat wird mit Wasser erweitert, mit Toluol reextrahiert, die vereinigten organischen Phasen getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Der Rückstand wird über Kieselgel filtriert (Heptan/Dichlormethan) und aus Isopropanol kristallisiert. Das Produkt wird in Form eines hellgelben Feststoffs erhalten. Die Ausbeute beträgt 298 g (87 %).

Analog werden folgende Verbindungen erhalten:

Bsp.	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
A2		 [92-67-1]		90 %

	A3		 [108714-73-4]		87 %
5	A4		 [12239-95-1]		68 %
10	A5		 [12239-95-1]		69%
15	A6		 [63344-48-9]		83 %
20	A7		 [63019-98-7]		89 %
25	A8		 [54810-82-1]		65%
30	A9		 [63019-98-7]		87%
35	A10		 [90-41-5]		74%

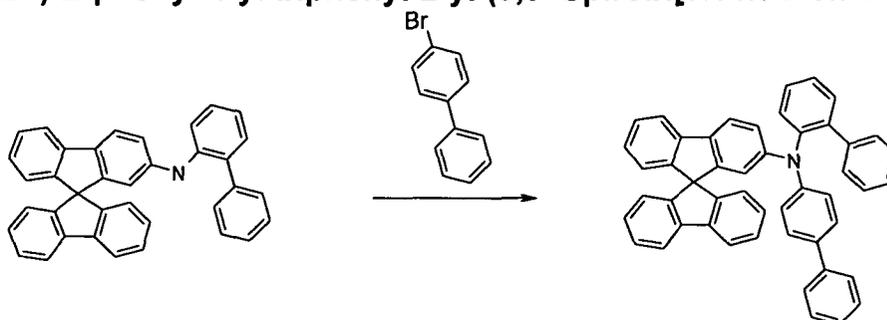
- 52 -

A11	 [118951-68-1]	 [171408-76-7]		77%
-----	----------------------------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------	-----

5

B1) Biphenyl-4-yl-biphenyl-2-yl-(9,9'-Spirobi[9H-fluoren-2-yl)-amin

10



15

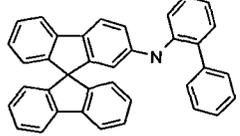
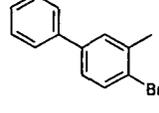
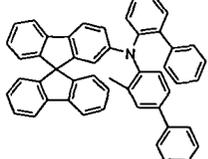
20

25

Eine Lösung von Biphenyl-2-yl-(9,9'-spirobi-9H-fluoren-2-yl)-amin (53.0 g, 110 mmol) und 4-Brom-biphenyl (32 g, 140 mmol) in entgastem Toluol (500 mL) wird mit Tri-*tert*-butylphosphin (4.4 mL einer 1.0 M Lösung in Toluol, 4.4 mmol), Palladiumacetat (248 mg, 1.1 mmol) und Natrium-*tert*-butanolat (16.0 g, 166 mmol) versetzt und 2 h unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur abgekühlt, mit Toluol erweitert und über Celite filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum eingedunstet und der Rückstand aus Essigsäureethylester/Heptan kristallisiert. Das Rohprodukt wird soxhlettiert (Toluol) und durch zweimalige Zonensublimation im Vakuum ($p = 3 \times 10^{-4}$ mbar, $T = 298$ °C) gereinigt. Das Produkt wird in Form eines schwach gelben Feststoffs isoliert (60 g, 87% d. Th., Reinheit >99.99% laut HPLC).

Analog werden folgende Verbindungen erhalten:

30

Bsp.	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
B2		 [92022-07-6]		70%

35

5

10

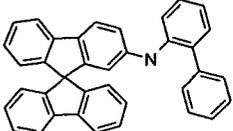
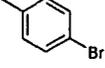
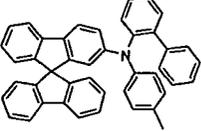
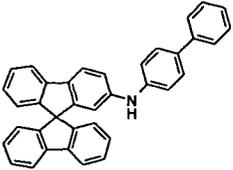
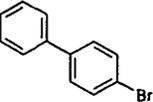
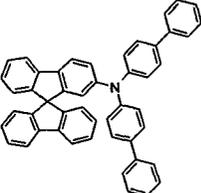
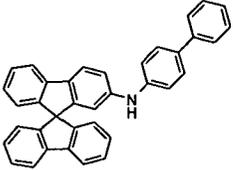
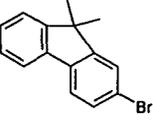
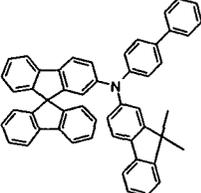
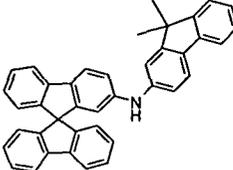
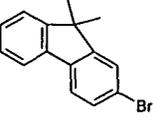
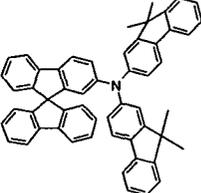
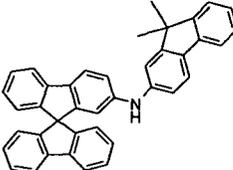
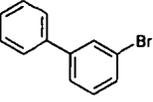
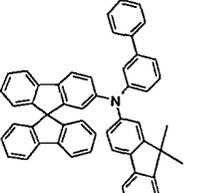
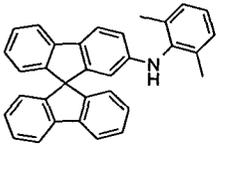
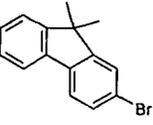
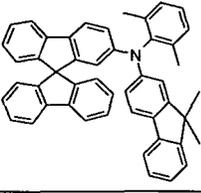
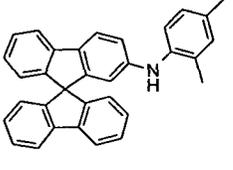
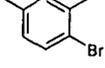
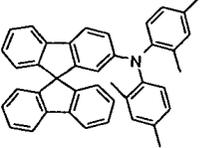
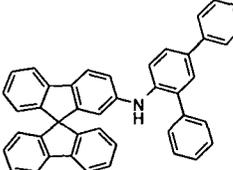
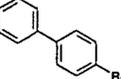
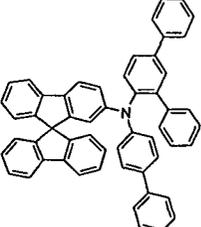
15

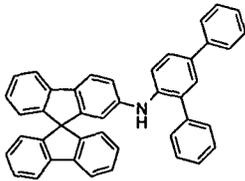
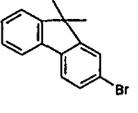
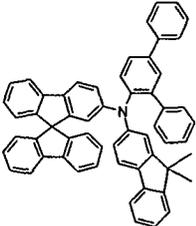
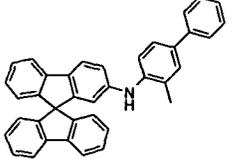
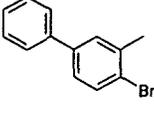
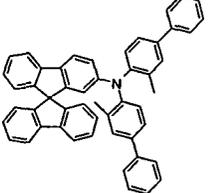
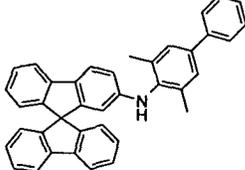
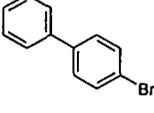
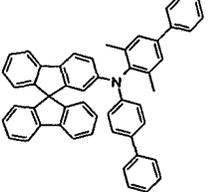
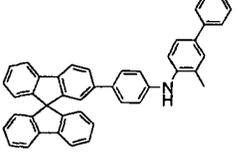
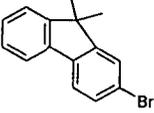
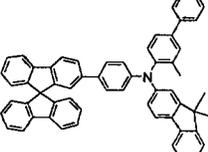
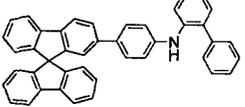
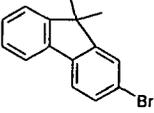
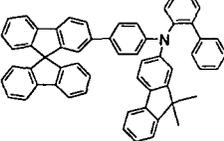
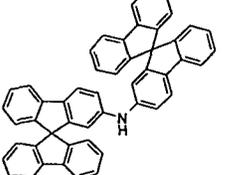
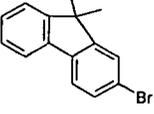
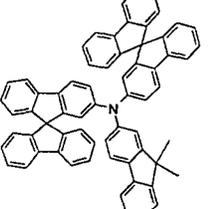
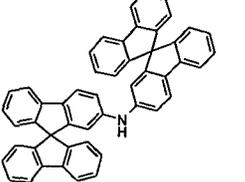
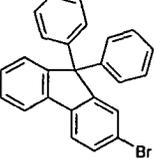
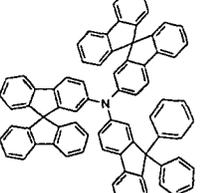
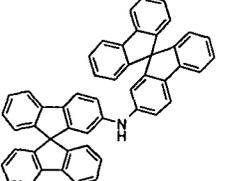
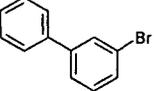
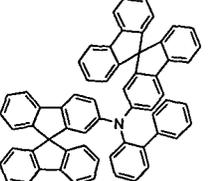
20

25

30

35

B3				72%
B4				79 %
B5		 [28320-31-2]		77%
B6				68 %
B7		 [2113-57-7]		68 %
B8				68 %
B9		 [583-70-0]		63%
B10				64%

5	B11				65 %
10	B12				89 %
15	B13				65%
20	B14				69%
25	B15				65%
30	B16				77%
35	B17 Vergl.		 <p>[474918-32-6]</p>		77%
40	B18				65%

5

10

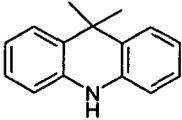
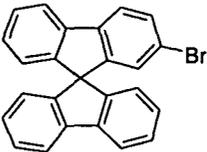
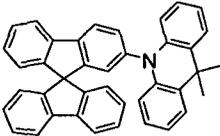
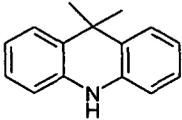
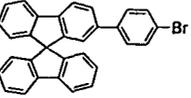
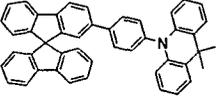
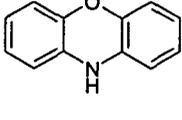
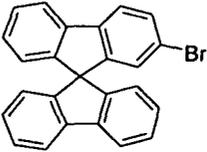
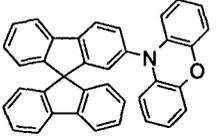
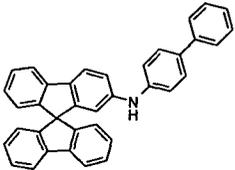
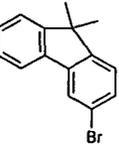
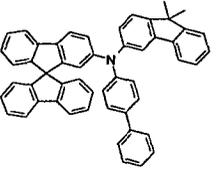
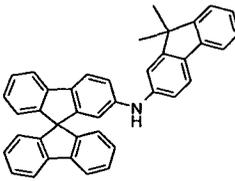
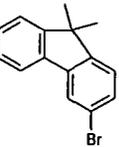
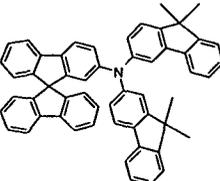
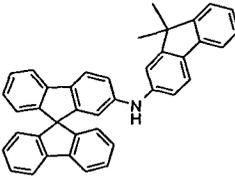
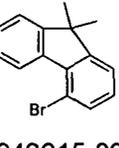
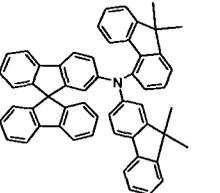
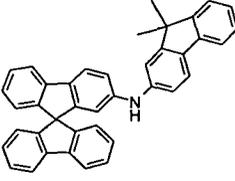
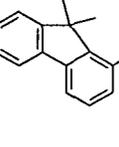
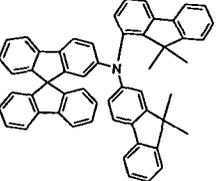
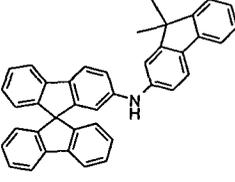
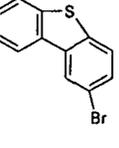
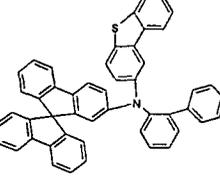
15

20

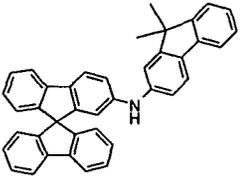
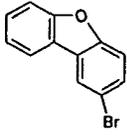
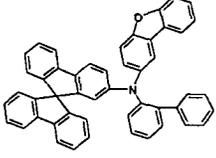
25

30

35

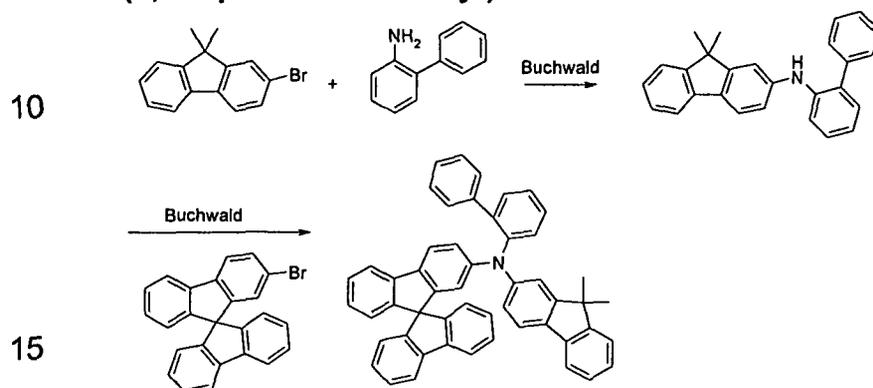
B19	 [6267-02-3]			65%
B20	 [6267-02-3]			59%
B21	 [6267-02-3]			61%
B22		 [1190360-23-6]		78 %
B23		 [1190360-23-6]		77%
B24		 [942615-32-9]		64%
B25		 [1225053-54-2]		69%
B26		 [22439-61-8]		66%

- 56 -

B27		 [86-76-0]	 75%
------------	-----------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------

5

Beispiel C: Synthese von Biphenyl-2-yl-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-(9,9'-spirobifluoren-2-yl)-amin



a) Biphenyl-2-yl-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-amin

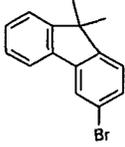
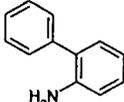
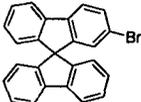
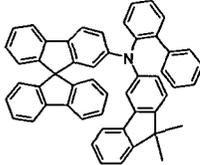
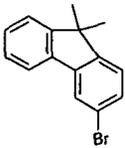
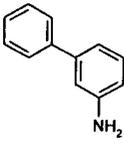
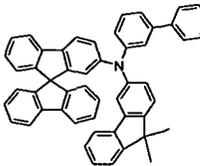
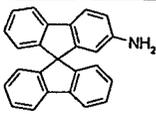
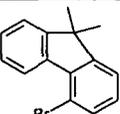
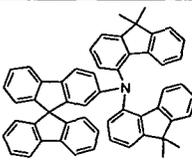
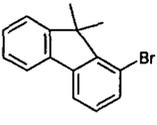
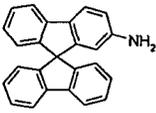
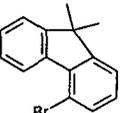
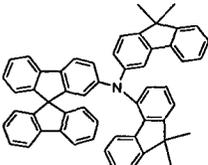
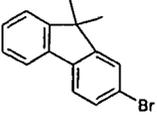
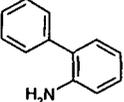
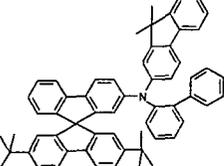
20 Eine Lösung von Biphenyl-2-ylamin (31.0 g, 183 mmol) und 2-Brom-9,9-dimethyl-9H-fluoren (50.0 g, 183 mmol) in entgastem Toluol (400 mL) wird mit 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen (1.5 g, 2.7 mmol), Palladiumacetat (616 mg, 2.7 mmol) und Natrium-*tert*-butanolat (22.9 g, 238 mmol) versetzt und 20 h unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur abgekühlt, mit Toluol erweitert und über Celite filtriert. Das Filtrat wird mit Wasser erweitert, mit Toluol reextrahiert, die vereinigten organischen Phasen getrocknet und im Vakuum eingengt. Der Rückstand wird über Kieselgel filtriert (Heptan/Dichlormethan) und aus Isopropanol kristallisiert. Biphenyl-2-yl-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-amin wird in Form eines hellgelben Feststoffs erhalten (63.0 g, 95% d. Th.).

30 **b) Biphenyl-2-yl-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-(9,9'-spirobifluoren-2-yl)-amin**

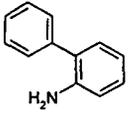
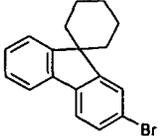
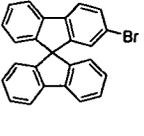
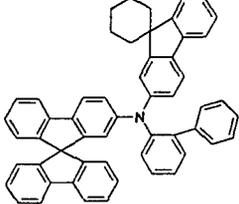
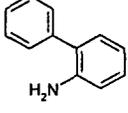
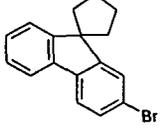
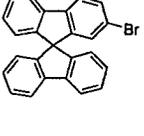
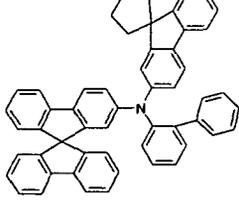
35 Eine Lösung von Biphenyl-2-yl-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-amin (40.0 g, 111 mmol) und 2-Brom-9,9'-spirobifluoren (56.9 g, 144 mmol) in entgastem Toluol (500 mL) wird mit Tri-*tert*-butylphosphin (4.4 mL einer 1.0 M Lösung in Toluol, 4.4 mmol), Palladiumacetat (248 mg, 1.1 mmol) und Natrium-*tert*-butanolat (16.0 g, 166 mmol) versetzt und 2 h unter Rückfluss

erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur abgekühlt, mit Toluol erweitert und über Celite filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum eingengt und der Rückstand aus Essigsäureethylester/Heptan kristallisiert. Das Rohprodukt wird soxhlettiert (Toluol) und durch zweimalige Zonensublimation im Vakuum ($p = 3 \times 10^{-4}$ mbar, $T = 298$ °C) gereinigt. Biphenyl-2-yl-
 5 (9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-(9,9'-spirobifluoren-2-yl)-amin wird in Form eines schwach gelben Feststoffs isoliert (20.4 g, 27% d. Th., Reinheit >99.99% laut HPLC).

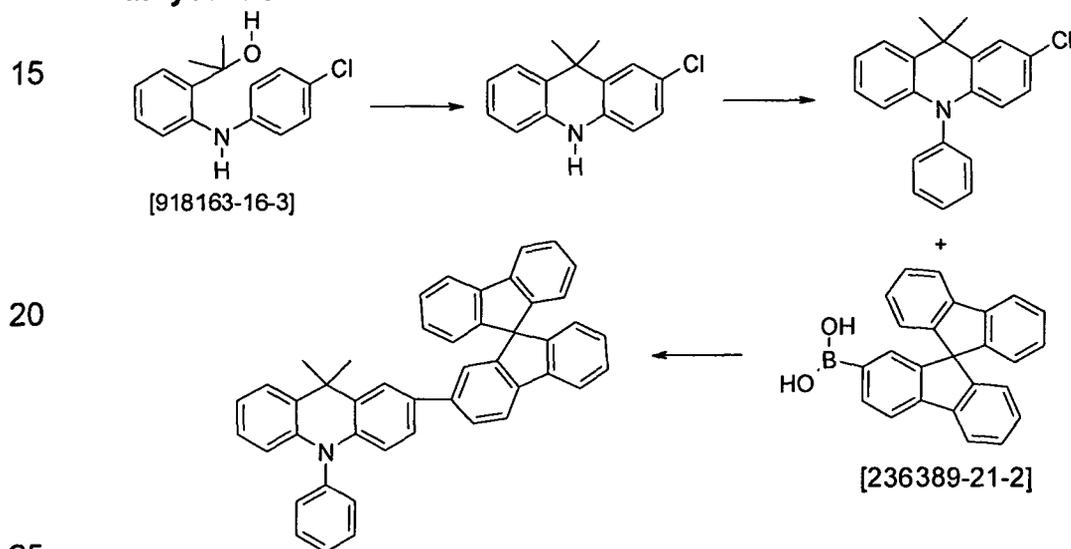
Analog können folgende Verbindungen erhalten werden:

Bsp.	Edukt 1		Edukt 2	Produkt	Ausbeute
C1	 [1190360-23-6]	 [90-41-5]			73%
C2	 [1190360-23-6]	 [2243-47-2]			75%
C3	 [942615-32-9]	 [118951-68-1]	 [942615-32-9]		79%
C4	 [1225053-54-2]	 [118951-68-1]	 [942615-32-9]		78%
C5	 [28320-31-2]	 [90-41-5]	 [393841-81-1]		65%

- 58 -

5	C6	 [90-41-5]	 [797056-48-5]			70%
10	C7	 [90-41-5]	 [797056-47-4]			80%

Beispiel D: 2-(9,9'-Spirobi(9H-fluoren))-9,9-dimethyl-10-phenyl-9,10-dihydroacridin



a) Synthese von 2-Chlor-9,9-dimethyl-9,10-dihydroacridin

30.3 g (116 mmol) 2-[2-(4-Chlor-phenylamino)-phenyl]-propan-2-ol werden in 700 mL entgastem Toluol gelöst, mit einer Suspension aus 93 g Polyphosphorsäure und 61.7 g Methansulfonsäure versetzt, 1 h bei Raumtemperatur gerührt und 1 h auf 50 °C erhitzt. Der Ansatz wird abgekühlt, auf Eis gegeben und dreimal mit Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Nach Filtration des Rohproduktes über Kieselgel mit Heptan/Essigsäureethylester (20:1) erhält man 25.1 g (89 %) 2-Chlor-9,9-dimethyl-9,10-dihydroacridin als hellgelbe Kristalle.

35

b) Synthese von 2-Chlor-9,9-dimethyl-10-phenyl-9,10-dihydroacridin

Eine entgaste Lösung von 16.6 mL (147 mmol) 4-Iodbenzol und 30 g (123 mmol) 2-Chlor-9,9-dimethyl-9,10-dihydroacridin in 600 mL Toluol wird 1 h mit N₂ gesättigt. Danach wird die Lösung zuerst mit 2.09 mL (8.6 mmol) P(*t*Bu)₃, dann mit 1.38 g (6.1 mmol) Palladium(II)acetat versetzt und anschließend 17.7 g (185 mmol) NaO*t*Bu im festen Zustand zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 1 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden vorsichtig 500 mL Wasser zugesetzt. Die wässrige Phase wird mit 3 x 50 mL Toluol gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Filtration des Rohprodukts über Kieselgel mit Heptan/Essigsäureethylester (20:1) erhält man 32.2 g (81 %) 2-Chlor-9,9-dimethyl-10-phenyl-9,10-dihydroacridin als hellgelbe Kristalle.

c) Synthese von 2-(9,9'-Spirobi(9H-fluoren))-9,9-dimethyl-10-phenyl-9,10-dihydroacridin

39.6 g (110 mmol) 9,9'-Spirobi[9H-fluoren]-2-yl-boronsäure, 35.2 g (110 mmol) 2-Chlor-9,9-dimethyl-10-phenyl-9,10-dihydroacridin und 9.7 g (92 mmol) Natriumcarbonat werden in 350 mL Toluol, 350 mL Dioxan und 500 mL Wasser suspendiert. Zu dieser Suspension werden 913 mg (3.0 mmol) Tri-*o*-tolyphosphin und 112 mg (0.5 mmol) Palladium(II)acetat gegeben, und die Reaktionsmischung wird 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, über Kieselgel filtriert, dreimal mit 200 mL Wasser gewaschen und anschließend zur Trockene eingeeengt. Der Rückstand wird aus Toluol und aus CH₂Cl₂/iso-Propanol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert. Ausbeute: 52 g (100 mmol), 79 % d. Th., Reinheit nach HPLC 99.9 %.

Beispiel E: Herstellung der OLEDs

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

In den folgenden Beispielen V1-E68, Sol1-3 (siehe Tabellen 1 und 2) werden die Daten verschiedener OLEDs vorgestellt. Glasplättchen, die mit strukturiertem ITO (Indium-Zinn-Oxid) der Dicke 150 nm beschichtet sind werden zur verbesserten Prozessierung mit 20 nm PEDOT beschichtet (Poly(3,4-ethylendioxy-2,5-thiophen), aus Wasser aufgeschleudert; bezogen von H. C. Starck, Goslar, Deutschland). Diese beschichteten Glasplättchen bilden die Substrate, auf welche die OLEDs aufgebracht werden. Die OLEDs haben prinzipiell folgenden Schichtaufbau: Substrat / optionale Lochinjektionsschicht (HIL) / Lochtransportschicht (HTL) / optionale Zwischenschicht 1 (IL1) / optionale Zwischenschicht 2 (IL2) / Elektronenblockerschicht (EBL) / Emissionsschicht (EML) / optionale Lochblockierschicht (HBL) / Elektronentransportschicht (ETL) / optionale Elektroneninjektionsschicht (EIL) und abschließend eine Kathode. Die Kathode wird durch eine 100 nm dicke Aluminiumschicht gebildet. Der genaue Aufbau der OLEDs ist Tabelle 1 zu entnehmen. Die zur Herstellung der OLEDs benötigten Materialien sind in Tabelle 3 gezeigt.

Alle Materialien werden in einer Vakuumkammer thermisch aufgedampft. Dabei besteht die Emissionsschicht immer aus mindestens einem Matrixmaterial (Hostmaterial, Wirtsmaterial) und einem emittierenden Dotierstoff (Dotand, Emitter), der dem Matrixmaterial bzw. den Matrixmaterialien durch Coverdampfung in einem bestimmten Volumenanteil beigemischt wird. Eine Angabe wie Ket1:FTPh:TEG1 (60%:30%:10%) bedeutet hierbei, dass das Material Ket1 in einem Volumenanteil von 60%, FTPh in einem Anteil von 30% und TEG1 in einem Anteil von 10% in der Schicht vorliegt. Analog kann auch die Elektronentransportschicht aus einer Mischung von zwei Materialien bestehen.

Die OLEDs werden standardmäßig charakterisiert. Hierfür werden die Elektrolumineszenzspektren, die Stromeffizienz (gemessen in cd/A), die Leistungseffizienz (gemessen in lm/W) und die externe Quanteneffizienz (EQE, gemessen in Prozent) in Abhängigkeit der Leuchtdichte, berechnet aus Strom-Spannungs-Leuchtdichte-Kennlinien (IUL-Kennlinien) sowie die Lebensdauer bestimmt. Die Elektrolumineszenzspektrum werden bei einer Leuchtdichte von 1000 cd/m² bestimmt und daraus die CIE 1931 x und y Farbkoordinaten berechnet. Die Angabe U1000 in Tabelle 2 bezeichnet

- 61 -

die Spannung, die für eine Leuchtdichte von 1000 cd/m^2 benötigt wird. SE1000 und LE1000 bezeichnen die Strom- bzw. Leistungseffizienz, die bei 1000 cd/m^2 erreicht werden. EQE1000 schließlich ist die externe Quanteneffizienz bei einer Betriebsleuchtdichte von 1000 cd/m^2 . Als Lebensdauer LD wird die Zeit definiert, nach der die Leuchtdichte bei einem Betrieb mit konstantem Strom von der Startleuchtdichte L_0 auf einen gewissen Anteil L_1 abgesunken ist. Eine Angabe von $L_0 = 4000 \text{ cd/m}^2$ und $L_1 = 80\%$ in Tabelle 2 bedeutet, dass die in Spalte LD angegebene Lebensdauer der Zeit entspricht, nach der die Anfangsleuchtdichte der entsprechenden OLED von 4000 cd/m^2 auf 3200 cd/m^2 abgesunken ist. Die Werte für die Lebensdauer können mit Hilfe dem Fachmann bekannten Umrechnungsformeln auf eine Angabe für andere Startleuchtdichten umgerechnet werden. Hierbei ist die Lebensdauer für eine Startleuchtdichte von 1000 cd/m^2 eine übliche Angabe.

Die Daten der verschiedenen OLEDs sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die Beispiele V1-V20 sind Vergleichsbeispiele gemäß dem Stand der Technik, die Beispiele E1-E68 und Sol1-3 zeigen Daten von OLEDs mit erfindungsgemäßen Materialien.

Im Folgenden werden einige der Beispiele näher erläutert, um die Vorteile der erfindungsgemäßen Verbindungen zu verdeutlichen. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass dies nur eine Auswahl der in Tabelle 2 gezeigten Daten darstellt. Wie sich der Tabelle entnehmen lässt, werden auch bei Verwendung der nicht näher ausgeführten erfindungsgemäßen Verbindungen deutliche Verbesserungen gegenüber dem Stand der Technik erzielt, teilweise in allen Parametern, in manchen Fällen ist aber nur eine Verbesserung von Effizienz oder Spannung oder Lebensdauer zu beobachten. Allerdings stellt bereits die Verbesserung eines der genannten Parameter einen signifikanten Fortschritt dar, weil verschiedene Anwendungen die Optimierung hinsichtlich unterschiedlicher Parameter erfordern.

35

Verwendung von erfindungsgemäßen Verbindungen als Lochtransportmaterialien

Die OLEDs V1-V5 und V13-V20 sind Vergleichsbeispiele, welche die Lochtransportmaterialien BPA1, NPB, CbzA1 und SpA-tb gemäß dem Stand der Technik enthalten. Als erfindungsgemäße Materialien werden
5 die Verbindungen B1-B8, B10-B21, B23-B25, C, C1-C2, C4-C7 sowie D eingesetzt (Beispiele E1, E3, E6-E12, E15-E20, E22, E24-E31, E33-E68).

Durch Einsatz erfindungsgemäßer Materialien erhält man vor allem signifikante Verbesserungen der Stromeffizienz sowie der Lebensdauer. Die
10 Betriebsspannung bleibt im Vergleich zum Stand der Technik in etwa gleich, was aufgrund der verbesserten Stromeffizienz zu einer Verbesserung der Leistungseffizienz führt. So erhält man beispielsweise durch Einsatz der Verbindung B11 in einer OLED mit dem blau fluoreszierenden
15 Dotanden D1 eine Steigerung der Leistungseffizienz um etwa 35% gegenüber NPB (Beispiele E17, V1). Die Lebensdauer lässt sich gegenüber NPB um fast 70% steigern, wenn die Verbindung C verwendet wird (Beispiele E30, V2).

Beim Einsatz in dickeren Schichten, die z.B. zur Optimierung der optischen
20 Auskoppelleffizienz sowie zur Verbesserung der Produktionsausbeute eingesetzt werden können, zeigen die erfindungsgemäßen Materialien ebenfalls Vorteile: Während mit der Verbindung SpA-tb, die ein tert-Butyl substituiertes Spirobifluoren enthält, eine Erhöhung der Schichtdicke von 20 auf
25 70 nm zu einem Spannungsanstieg von 0.6 V führt, bleibt die Spannung bei Einsatz der Verbindung C fast unverändert (Beispiele V19, V20, E61, E62). Auch beim Einsatz der Verbindung C5, die nur ein substituiertes Spirobifluoren enthält, erhält man nur eine moderate Erhöhung der
30 Spannung um 0.2 V. Das gleiche gilt für die Verbindung B16, die zwei un-substituierte Spirobifluoren-Einheiten enthält (Beispiele E63-E66).

Verwendung von erfindungsgemäßen Verbindungen als Matrixmaterialien in phosphoreszierenden OLEDs

Die erfindungsgemäßen Materialien lassen sich auch als Komponente in
35 Mixed Matrix Systemen einsetzen. Bei einer Mixed Matrix wird eine erste Matrixkomponente mit einer zweiten Matrixkomponente und einem

Dotanden gemischt, was gegenüber den Einzelmatrixmaterialien vor allem eine Verbesserung der Lebensdauer bietet. Hierbei ergibt sich gemäß dem Stand der Technik jedoch häufig eine Erhöhung der Betriebsspannung und eine Verringerung der Effizienz gegenüber Einzelmatrixmaterialien. Durch Einsatz der erfindungsgemäßen Verbindungen lassen sich hier Verbesserungen erzielen.

Gegenüber CBP erhält man durch Verwendung von B13 in Kombination mit ST1 z. B. eine Verbesserung der Spannung um 0.7 V, was sich in einer deutlichen Erhöhung der Leistungseffizienz um ca. 20% äußert (Beispiele E23, V7). Eine Verbesserung der Lebensdauer um etwa 50% ergibt sich durch Austausch von CBP gegen die Verbindung B2 in einer Mixed Matrix mit Ket1 als zweiter Komponente (Beispiele E5, V9). In Kombination mit DAP1 erhält man durch Einsatz der Verbindung B9 ebenfalls eine deutliche Verbesserung der Leistungseffizienz (Beispiele E14, V12 **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**). Dies zeigt, dass sich die erfindungsgemäßen Materialien gewinnbringend mit sehr unterschiedlichen Materialklassen in einer Mixed Matrix kombinieren lassen.

In Kombination mit dem roten Dotanden TER1 erhält man mit dem Material TSpA1 bereits gute Leistungsdaten (Beispiel V6). Verwendet man die Materialien B1 und B18 gemäß dem Stand der Technik, so lässt sich eine weitere Verbesserung erzielen (Beispiele E2, E32). Vor allem das Material B1, welches nur eine Spiroeinheit enthält, zeigt eine Verbesserung um etwa 30% in der Lebensdauer und 20% in der Leistungseffizienz gegenüber TSpA1 (Beispiele E2, V6).

Verwendung von erfindungsgemäßen Verbindungen als lösungsprozessiertes HTM

Aus einer Formulierung von 10 mg/ml der Substanz C in Toluol werden 40 nm dicke Filme auf verschiedenen Substraten durch Aufschleudern hergestellt. Die Probe wird anschließend bei einer Temperatur von 180°C 10 min lang auf einer Heizplatte ausgeheizt. Anschließend wird die Probe in eine Vakuumverdampfungsanlage eingebracht und eine 30 nm dicke Emissionsschicht bestehend aus M2:D4(95%:5%) aufgedampft. Daran

- 64 -

anschließend wird eine 20 nm dicke Elektronentransportschicht aus ST2:LiQ(50%:50%) und abschließend eine 100 nm dicke Kathode aus Aluminium aufgedampft.

5 **Beispiel Sol1:** Die beschriebene Schichtfolge wird auf folgendem Substrat aufgebracht: 50 nm dickes ITO auf Glas, auf welches eine 20 nm dicke PEDOT-Schicht aufgebracht ist. Die PEDOT Schicht wird wie weiter oben beschrieben aus Wasser aufgeschleudert.

10 **Beispiel Sol2:** Die beschriebene Schichtfolge wird auf folgendem Substrat aufgebracht: 50 nm dickes ITO auf Glas, auf welches eine 20 nm dicke HAT-CN Schicht aufgebracht ist. Die HAT-CN Schicht wird durch Verdampfen in einer Vakuumanlage aufgebracht.

15 **Beispiel Sol3:** Die Herstellung erfolgt wie bei Sol2, mit der Ausnahme dass anstatt ST2:LiQ das Material ETM2 als Elektronentransportschicht sowie eine 1.5 nm dicke LiF-Schicht als Elektroneninjectionsschicht verwendet wird.

20 Wie Tabelle 2 zu entnehmen ist, erhält man mit der aus Lösung prozessierten Substanz C gute bis sehr gute Daten, vor allem wenn das Material auf eine HAT-CN Schicht aufgebracht wird.

Tabelle 1: Aufbau der OLEDs

Bsp.	HIL Dicke	HTL Dicke	IL1 Dicke	IL2 Dicke	EBL Dicke	EML Dicke	HBL Dicke	ETL Dicke	EIL Dicke
25 V1	HATCN 5nm	SpA1 140nm	---	---	NPB 20nm	M1:D1 (95%:5%) 30nm	---	Alq3 20nm	LiF 1nm
V2	HATCN 5nm	SpA1 140nm	---	---	NPB 20nm	M1:D1 (95%:5%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 20nm	---
V3	HATCN 5nm	SpA1 110nm	---	---	NPB 20nm	M2:D2 (90%:10%) 30nm	---	Alq3 20nm	LiF 1nm
30 V4	HATCN 5nm	SpNPB 40nm	---	---	NPB 20nm	M2:D3 (98.5%:1.5%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 20nm	---
V5	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	---	BPA1 90nm	Ket1:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
35 V6	---	SpA1 20nm	---	---	NPB 20nm	Ket1:TSpA1:TER1 (65%:25%:10%) 30nm	Ket1 10nm	Alq3 20nm	LiF 1nm

- 65 -

	V7	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	---	BPA1 90nm	ST1:CBP:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
5	V8	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	---	BPA1 90nm	ST1:TCTA:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
	V9	HATCN 20nm	---	---	---	BPA1 20nm	Ket1:FTPh:TEG1 (60%:30%:10%) 30nm	Ket1 10nm	ETM2 20nm	LiF 1nm
	V10	HATCN 20nm	---	---	---	BPA1 20nm	Ket1:TCTA:TEG1 (60%:30%:10%) 30nm	Ket1 10nm	ETM2 20nm	LiF 1nm
10	V11	HATCN 20nm	---	---	---	BPA1 20nm	Ket1:CBP:TEG1 (60%:30%:10%) 30nm	Ket1 10nm	ETM2 20nm	LiF 1nm
	V12	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	---	BPA1 90nm	DAP1:CBP:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
15	V13	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	---	BPA1 90nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30 nm	---
	V14	HATCN 5nm	SpA1 140nm	HATCN 5nm	---	BPA1 20nm	M2:D4 (95%:5%) 20nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
	V15	HATCN 5nm	SpA1 140nm	HATCN 5nm	---	NPB 20nm	M2:D4 (95%:5%) 20nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
20	V16	HATCN 5nm	TIFA1 140nm	HATCN 5nm	---	CbzA1 20nm	M2:D4 (95%:5%) 20nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
	V17	HATCN 5nm	SpA1 140nm	HATCN 5nm	---	CbzA1 20nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 40 nm	LiQ 1nm
25	V18	HATCN 5nm	SpA1 140nm	HATCN 5nm	CbzA1 10nm	CbzA1 20nm	M2:D4 (95%:5%) 20nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
	V19	HATCN 5nm	SpA1 130nm	HATCN 5nm	---	SpA-tb 20nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 40 nm	LiQ 1nm
30	V20	HATCN 5nm	SpA1 80nm	HATCN 5nm	---	SpA-tb 70nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 40 nm	LiQ 1nm
	E1	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	---	B1 90nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30 nm	---
35	E2	---	SpA1 20nm	---	---	NPB 20nm	Ket1:B1:TER1 (65%:25%:10%) 30nm	Ket1 10nm	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm

- 66 -

	E3	HATCN 5nm	SpNPB 40nm	---	---	B2 20nm	M2:D3 (98.5%:1.5%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 20nm	---
5	E4	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	---	BPA1 90nm	ST1:B2:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
	E5	HATCN 20nm	---	---	---	BPA1 20nm	Ket1:B2:TEG1 (60%:30%:10%) 30nm	Ket1 10nm	ETM2 20nm	LiF 1nm
	E6	HATCN 5nm	SpA1 140nm	---	---	B3 20nm	M1:D1 (95%:5%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 20nm	---
10	E7	HATCN 5nm	SpA1 110nm	---	---	B4 20nm	M2:D2 (90%:10%) 30nm	---	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm
	E8	HATCN 5nm	SpA1 110nm	---	---	B5 20nm	M2:D2 (90%:10%) 30nm	---	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm
	E9	HATCN 5nm	SpA1 110nm	---	---	B6 20nm	M2:D2 (90%:10%) 30nm	---	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm
15	E10	HATCN 5nm	SpA1 110nm	---	---	B7 20nm	M2:D2 (90%:10%) 30nm	---	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm
	E11	HATCN 5nm	SpA1 140nm	---	---	B8 20nm	M1:D1 (95%:5%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 20nm	---
20	E12	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	---	B8 90nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30 nm	---
	E13	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	---	BPA1 90nm	ST1:B9:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
	E14	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	---	BPA1 90nm	DAP1:B9:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
25	E15	HATCN 5nm	SpA1 140nm	---	---	B10 20nm	M1:D1 (95%:5%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 20nm	---
	E16	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	---	B10 90nm	Ket1:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
30	E17	HATCN 5nm	SpA1 140nm	---	---	B11 20nm	M1:D1 (95%:5%) 30nm	---	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm
	E18	HATCN 5nm	SpA1 110nm	---	---	B11 20nm	M2:D2 (90%:10%) 30nm	---	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm
35	E19	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	---	B11 90nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30 nm	---

- 67 -

	E20	HATCN 5nm	SpNPB 40nm	---	---	B12 20nm	M2:D3 (98.5%:1.5%) 30nm	---	ST2:LIQ (50%:50%) 20nm	---
5	E21	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	---	BPA1 90nm	ST1:B12:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LIQ (50%:50%) 30nm	---
	E22	HATCN 5nm	SpNPB 40nm	---	---	B13 20nm	M2:D3 (98.5%:1.5%) 30nm	---	ST2:LIQ (50%:50%) 20nm	---
10	E23	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	---	BPA1 90nm	ST1:B13:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LIQ (50%:50%) 30nm	---
	E24	HATCN 5nm	SpA1 140nm	---	---	B14 20nm	M1:D1 (95%:5%) 30nm	---	Alq3 20nm	LiF 1nm
	E25	HATCN 5nm	SpA1 110nm	---	---	B14 20nm	M2:D2 (90%:10%) 30nm	---	Alq3 20nm	LiF 1nm
15	E26	HATCN 5nm	SpA1 140nm	---	---	B15 20nm	M1:D1 (95%:5%) 30nm	---	Alq3 20nm	LiF 1nm
	E27	HATCN 5nm	SpA1 140nm	---	---	B15 20nm	M1:D1 (95%:5%) 30nm	---	ETM1:LIQ (50%:50%) 20nm	---
20	E28	HATCN 5nm	SpA1 140nm	---	---	B16 20nm	M1:D1 (95%:5%) 30nm	---	ETM1:LIQ (50%:50%) 20nm	---
	E29	HATCN 5nm	SpA1 140nm	---	---	B17 20nm	M1:D1 (95%:5%) 30nm	---	ETM1:LIQ (50%:50%) 20nm	---
25	E30	HATCN 5nm	SpA1 140nm	---	---	B18 20nm	M1:D1 (95%:5%) 30nm	---	ETM1:LIQ (50%:50%) 20nm	---
	E31	HATCN 5nm	SpNPB 40nm	---	---	B18 20nm	M2:D3 (98.5%:1.5%) 30nm	---	ST2:LIQ (50%:50%) 20nm	---
	E32	---	SpA1 20nm	---	---	NPB 20nm	Ket1:B18:TER1 (65%:25%:10%) 30nm	Ket1 10nm	Alq3 20nm	LiF 1nm
30	E33	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	---	B19 90nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LIQ (50%:50%) 30 nm	---
	E34	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	---	B20 90nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LIQ (50%:50%) 30 nm	---
35	E35	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	---	B21 90nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LIQ (50%:50%) 30 nm	---
	E36	HATCN	SpA1	---	---	C	M1:D1 (95%:5%)	---	Alq3	LiF

- 68 -

	5nm	140nm			20nm	30nm		20nm	1nm	
	E37	HATCN 5nm	SpA1 140nm	---	---	C 20nm	M1:D1 (95%:5%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 20nm	---
	E38	HATCN 5nm	SpA1 110nm	---	---	C 20nm	M2:D2 (90%:10%) 30nm	---	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm
5	E39	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	---	C 90nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30 nm	---
	E40	HATCN 5nm	SpA1 140nm	HATCN 5nm	---	C 20nm	M2:D4 (95%:5%) 20nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
10	E41	HATCN 5nm	SpA1 140nm	HATCN 5nm	---	C 20nm	M2:D4 (95%:5%) 20nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
	E42	HATCN 5nm	TIFA1 140nm	HATCN 5nm	---	B1 20nm	M2:D4 (95%:5%) 20nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
15	E43	HATCN 5nm	TIFA1 140nm	HATCN 5nm	---	C 20nm	M2:D4 (95%:5%) 20nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
	E44	HATCN 5nm	SpA1 125nm	HATCN 5nm	C 10nm	B18 20nm	M2:D4 (95%:5%) 20nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
20	E45	HATCN 5nm	SpA1 125nm	HATCN 5nm	C 10nm	D 20nm	M2:D4 (95%:5%) 20nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
	E46	HATCN 5nm	SpA1 125nm	HATCN 5nm	C 10nm	B19 20nm	M2:D4 (95%:5%) 20nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
25	E47	HATCN 5nm	SpA1 140nm	HATCN 5nm	---	C5 20nm	M2:D4 (95%:5%) 20nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
	E48	HATCN 5nm	SpA1 140nm	HATCN 5nm	CbzA1 10nm	C6 20nm	M2:D4 (95%:5%) 20nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
30	E49	HATCN 5nm	SpA1 140nm	HATCN 5nm	---	C6 20nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 40 nm	LiQ 1nm
	E50	HATCN 5nm	SpA1 140nm	HATCN 5nm	---	C7 20nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 40 nm	LiQ 1nm
35	E51	HATCN 5nm	SpA1 140nm	HATCN 5nm	---	B22 20nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 40 nm	LiQ 1nm

- 69 -

5	E52	HATCN 5nm	TIFA1 140nm	HATCN 5nm	---	C1 20nm	M2:D4 (95%:5%) 20nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
	E53	HATCN 5nm	SpA1 140nm	HATCN 5nm	---	B23 20nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 40 nm	LiQ 1nm
	E54	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	---	B24 90nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30 nm	---
10	E55	HATCN 5nm	SpA1 140nm	HATCN 5nm	---	B24 20nm	M2:D4 (95%:5%) 20nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
	E56	HATCN 5nm	SpA1 140nm	HATCN 5nm	---	B25 20nm	M2:D4 (95%:5%) 20nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
15	E57	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	---	C2 90nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30 nm	---
	E58	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	---	C4 90nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30 nm	---
20	E59	HATCN 5nm	SpA1 140nm	HATCN 5nm	CbzA1 10nm	B26 20nm	M2:D4 (95%:5%) 20nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
	E60	HATCN 5nm	SpA1 140nm	HATCN 5nm	CbzA1 10nm	B27 20nm	M2:D4 (95%:5%) 20nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
25	E61	HATCN 5nm	SpA1 130nm	HATCN 5nm	---	C 20nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 40 nm	LiQ 1nm
	E62	HATCN 5nm	SpA1 80nm	HATCN 5nm	---	C 70nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 40 nm	LiQ 1nm
	E63	HATCN 5nm	SpA1 130nm	HATCN 5nm	---	C5 20nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 40 nm	LiQ 1nm
30	E64	HATCN 5nm	SpA1 80nm	HATCN 5nm	---	C5 70nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 40 nm	LiQ 1nm
	E65	HATCN 5nm	SpA1 130nm	HATCN 5nm	---	B16 20nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 40 nm	LiQ 1nm
35	E66	HATCN 5nm	SpA1 80nm	HATCN 5nm	---	B16 70nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 40 nm	LiQ 1nm

5

E67	HATCN 5nm	SpA1 140nm	HATCN 5nm	---	B18 20nm	M2:D4 (95%:5%) 20nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
E68	---	B6 70nm	HATCN 5nm	---	BPA1 90nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30 nm	---

Tabelle 2: Daten der OLEDs

10

15

20

25

30

35

Bsp.	U1000 (V)	SE1000 (cd/A)	LE1000 (lm/W)	EQE 1000	CIE x/y bei 1000 cd/m ²	L0 (cd/m ²)	L1 %	LD (h)
V1	6.4	5.1	2.5	4.2%	0.14/0.15	6000	50	150
V2	4.7	8.1	5.4	6.3%	0.14/0.16	6000	50	145
V3	5.0	17	11	5.0%	0.28/0.61	25000	50	480
V4	4.3	9.8	7.1	7.6%	0.141/0.160	6000	50	210
V5	3.9	41	33	11.0%	0.36/0.61	4000	80	315
V6	4.3	7.7	5.6	10.8%	0.68/0.32	4000	80	360
V7	4.4	48	34	13.3%	0.37/0.60	4000	80	450
V8	4.2	43	32	12.0%	0.35/0.60	4000	80	195
V9	4.0	46	36	12.8%	0.36/0.61	4000	80	370
V10	3.9	42	34	11.6%	0.35/0.60	4000	80	175
V11	4.1	44	34	12.3%	0.36/0.61	4000	80	280
V12Fe hler! Verwei squelle konnte nicht gefund en werde n.	4.6	47	32	13.2%	0.36/0.60	4000	80	490
V13	3.5	53	48	14.8%	0.36/0.60	4000	80	430
V14	4.2	7.0	9.5	7.4%	0.14/0.16	6000	50	250
V15	4.2	8.2	6.3	6.5%	0.14/0.16	6000	50	315
V16	4.4	7.6	5.4	5.4%	0.14/0.18	6000	65	240
V17	3.5	59	53	16.4%	0.37/0.60	10000	70	235
V18	4.3	8.4	6.1	6.5%	0.14/0.16	6000	50	320
V19	3.5	59	53	16.3%	0.37/0.60	10000	65	310
V20	4.1	57	43	15.9%	0.37/0.60	10000	65	210
E1	3.7	59	50	16.4%	0.36/0.60	4000	80	490
E2	4.2	9.0	6.7	12.8%	0.68/0.32	4000	80	460
E3	4.4	10.4	7.4	8.1%	0.14/0.16	6000	50	260
E4	4.0	51	40	14.2%	0.37/0.61	4000	80	620
E5	3.7	50	43	14.0%	0.37/0.61	4000	80	550

- 71 -

	E6	4.6	9.1	6.3	7.1%	0.14/0.16	6000	50	130
	E7	5.1	19	12	5.4%	0.28/0.61	25000	50	460
	E8	5.1	18	11	5.2%	0.28/0.61	25000	50	520
	E9	4.8	20	13	5.8%	0.28/0.61	25000	50	530
	E10	5.0	18	11	5.3%	0.28/0.61	25000	50	430
5	E11	4.7	8.7	5.8	6.8%	0.14/0.15	6000	50	160
	E12	3.4	58	54	16.1%	0.36/0.60	4000	80	420
	E13	4.1	50	38	13.9%	0.37/0.61	4000	80	470
	E14	3.9	52	41	14.4%	0.37/0.61	4000	80	460
	E15	4.8	9.2	6.1	7.2%	0.14/0.15	6000	50	230
	E16	4.0	46	36	12.8%	0.37/0.60	4000	80	470
10	E17	6.1	6.7	3.4	5.5%	0.14/0.15	6000	50	230
	E18	5.2	20	12	5.7%	0.28/0.61	25000	50	620
	E19	3.5	56	50	15.6%	0.36/0.60	4000	80	550
	E20	4.5	11	7.6	8.4%	0.14/0.16	6000	50	290
	E21	3.8	47	40	13.1%	0.36/0.62	4000	80	440
	E22	4.5	11	7.3	8.2%	0.14/0.16	6000	50	270
	E23	3.7	49	41	13.6%	0.36/0.62	4000	80	470
15	E24	6.2	6.2	3.1	5.1%	0.14/0.15	6000	50	175
	E25	5.0	19	12	5.7%	0.28/0.61	25000	50	510
	E26	6.3	6.4	3.2	5.3%	0.14/0.15	6000	50	190
	E27	4.8	9.5	6.2	7.4%	0.14/0.15	6000	50	175
	E28	4.5	8.7	6.1	6.8%	0.14/0.15	6000	50	180
	E29	4.6	7.9	5.4	6.2%	0.14/0.16	6000	50	165
20	E30	4.8	9.5	6.3	7.4%	0.14/0.16	6000	50	245
	E31	4.4	11	7.5	8.2%	0.14/0.160	6000	50	280
	E32	4.4	8.2	5.9	11.6%	0.68/0.32	4000	80	420
	E33	3.6	57	50	15.9%	0.36/0.60	4000	80	410
	E34	3.8	58	49	16.1%	0.36/0.60	4000	80	380
	E35	3.4	59	54	16.4%	0.37/0.60	4000	80	360
25	E36	6.2	6.6	3.3	5.4%	0.14/0.15	6000	50	215
	E37	4.7	9.5	6.3	7.4%	0.14/0.16	6000	50	240
	E38	5.2	19	12	5.7%	0.28/0.61	25000	50	610
	E39	3.6	57	50	15.8%	0.36/0.60	4000	80	530
	E40	4.2	10	7.4	7.7%	0.14/0.16	6000	50	390
	E41	3.9	10.3	8.3	8.3%	0.14/0.16	6000	50	360
30	E42	4.5	8.3	5.7	5.9%	0.14/0.18	6000	65	280
	E43	4.3	9.0	6.6	6.4%	0.14/0.18	6000	65	295
	E44	4.3	9.0	6.3	7.3%	0.14/0.15	6000	65	185
	E45	4.5	9.5	6.7	7.5%	0.14/0.16	6000	65	190
	E46	4.7	10.5	6.9	8.5%	0.14/0.16	6000	65	165
	E47	4.2	9.7	7.2	7.5%	0.14/0.16	6000	50	395
35	E48	4.3	10.1	7.7	8.4%	0.14/0.16	6000	50	300
	E49	3.3	62	58	17.1%	0.37/0.60	10000	70	230
	E50	3.4	61	57	17.3%	0.37/0.60	10000	70	240

5

10

15

E51	3.5	64	58	17.7%	0.37/0.60	10000	70	225
E52	4.2	9.9	7.4	7.8%	0.14/0.16	6000	50	340
E53	3.6	60	53	16.5%	0.37/0.60	10000	70	215
E54	3.5	56	49	15.4%	0.36/0.60	4000	80	495
E55	4.3	8.7	6.5	6.8%	0.14/0.16	6000	50	350
E56	4.2	9.5	7.0	7.3%	0.14/0.16	6000	50	355
E57	3.5	56	50	15.4%	0.36/0.60	4000	80	460
E58	3.6	59	52	16.3%	0.36/0.60	4000	80	490
E59	4.2	9.9	7.4	7.7%	0.14/0.60	6000	50	240
E60	4.2	9.5	7.1	7.4%	0.14/0.60	6000	50	290
E61	3.4	61	56	16.8%	0.37/0.60	10000	65	380
E62	3.5	60	54	16.5%	0.37/0.60	10000	65	370
E63	3.5	61	55	16.9%	0.37/0.60	10000	65	305
E64	3.7	59	50	16.3%	0.37/0.60	10000	65	270
E65	3.4	56	51	15.4%	0.37/0.60	10000	65	340
E66	3.6	55	47	15.3%	0.37/0.60	10000	65	345
E67	4.2	8.8	6.6	7.1%	0.14/0.16	6000	50	315
E68	3.4	55	50	15.1%	0.36/0.60	4000	80	465
Sol1	4.8	8.4	5.5	6.9%	0.14/0.15	6000	50	155
Sol2	4.7	6.8	4.6	5.5%	0.14/0.15	6000	50	260
Sol3	4.7	6.4	4.3	5.4%	0.14/0.14	6000	65	190

Tabelle 3: Strukturformeln der Materialien für die OLEDs

20

25

30

35

HATCN	SpA1
NPB (Stand der Technik)	BPA1 (Stand der Technik)

5

10

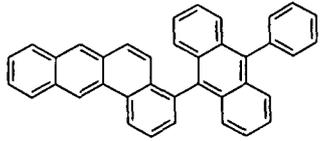
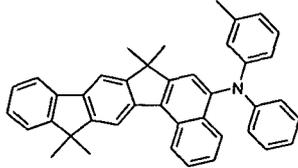
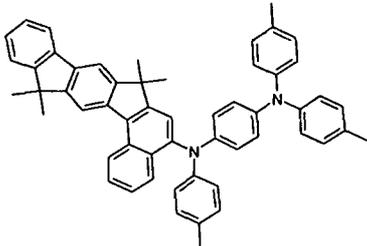
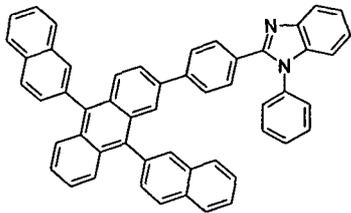
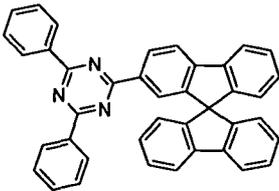
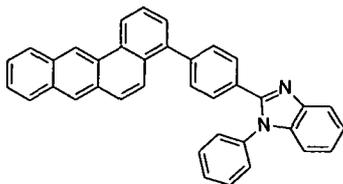
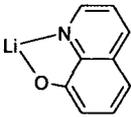
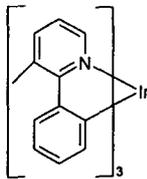
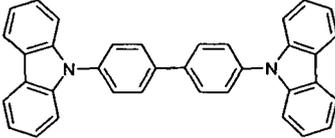
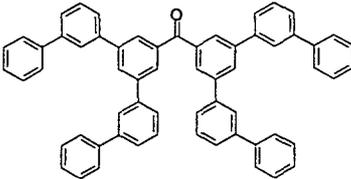
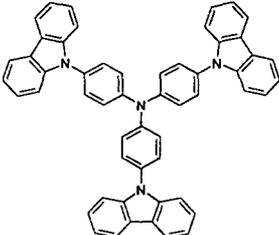
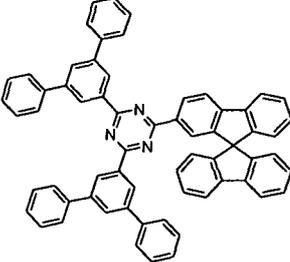
15

20

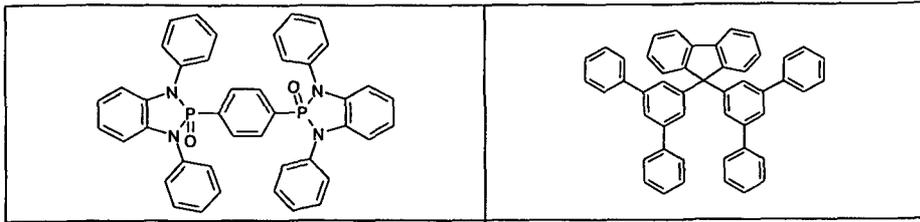
25

30

35

Alq₃	M1
	
M2	D1
	
D2	ETM1
	
ST1	ETM2
	
LiQ	TEG1
	
CBP (Stand der Technik)	Ket1
	
TCTA (Stand der Technik)	ST2

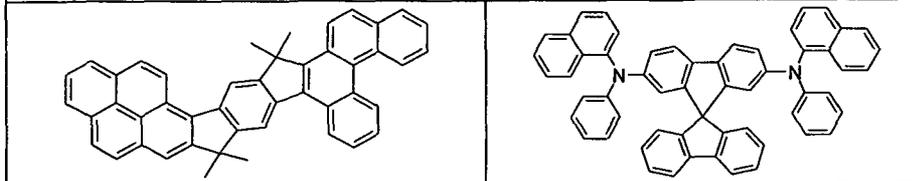
5



DAP1

FTPh (Stand der Technik)

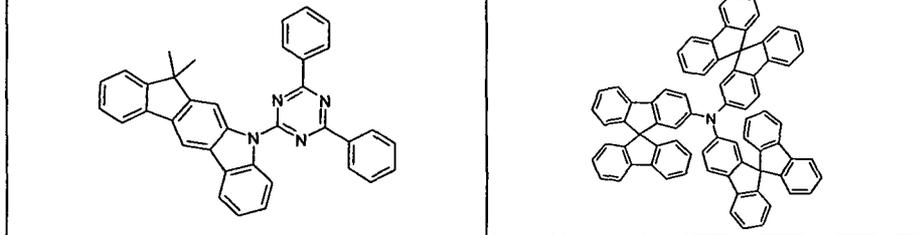
10



D3

SpNBP

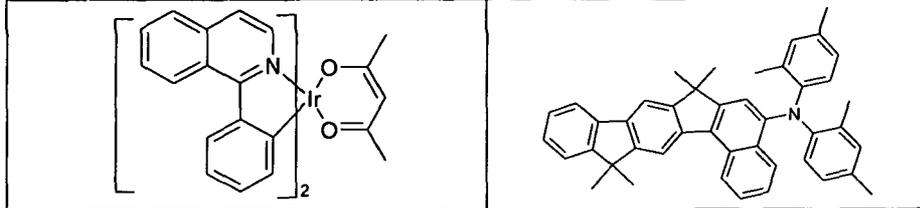
15



IC1

TSpA1 (Stand der Technik)

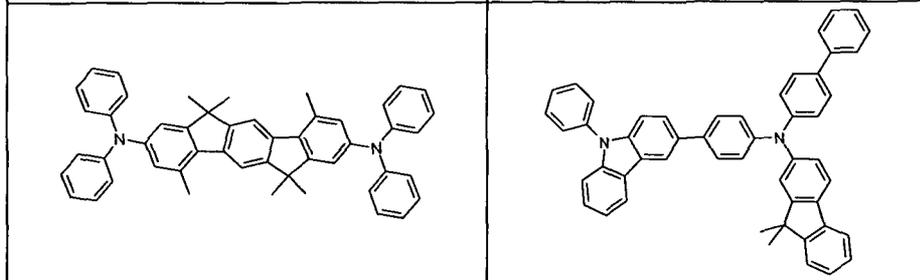
20



TER1

D4

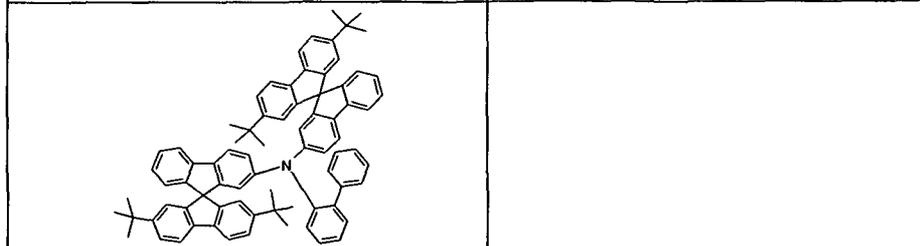
25



TIFA1

CbzA1 (Stand der Technik)

30

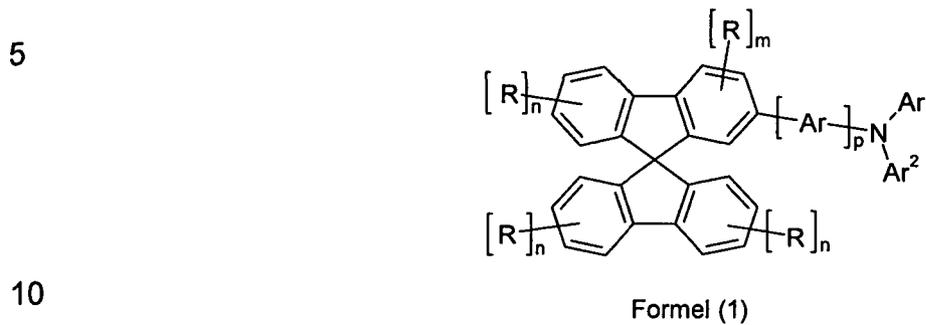


SpA-tb (Stand der Technik)

35

Patentansprüche

1. Verbindung gemäß Formel (1),



wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

15 Ar ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein aromatisches Ringsystem, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Benzol, Naphthalin, Phenanthren, Fluoren, Spirobifluoren, Dibenzofuran und Dibenzothiophen, welches jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann; dabei kann auch Ar mit Ar^1 und/oder mit Ar^2 durch eine Gruppe E verbunden sein;

20 Ar^1, Ar^2 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 60 C-Atomen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Benzol, Naphthalin, Phenanthren, Fluoren, Dibenzofuran und Dibenzothiophen, das jeweils auch durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann, oder unsubstituiertem Spirobifluoren oder einer Kombination aus zwei, drei, vier oder fünf dieser Gruppen, die jeweils gleich oder verschieden sein können; dabei können Ar^1 und Ar^2 miteinander und/oder Ar^1 mit Ar und/oder Ar^2 mit Ar durch

25

30 eine Gruppe E verbunden sein;

E ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $C(R^1)_2$, O, S und NR^1 ;

35

- 76 -

5
10
15
20

R, R¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, I, CN, Si(R²)₃, einer geradkettigen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann, wobei jeweils eine oder mehrere nicht-benachbarte CH₂-Gruppen durch Si(R²)₂, C=NR², P(=O)(R²), SO, SO₂, NR², O, S oder CONR² ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br oder I ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 60 C-Atomen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Benzol, Naphthalin, Phenanthren, Fluoren, Spirobifluoren, Dibenzofuran und Dibenzothiophen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann, oder einer Kombination aus zwei, drei, vier oder fünf dieser Gruppen, die jeweils gleich oder verschieden sein können, einer Aryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann, oder einer Aralkylgruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann, wobei optional zwei oder mehr benachbarte Substituenten R bzw. zwei oder mehr benachbarte Substituenten R¹ ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches Ringsystem bilden können, das mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann;

25
30
35

R² ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, I, Si(R³)₃, einer geradkettigen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R³ substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH₂-Gruppen durch Si(R³)₂, C=NR³, P(=O)(R³), SO, SO₂, NR³, O, S oder CONR³ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br oder I ersetzt sein können, einem aromatischen Ringsystem mit 6 bis 60 C-Atomen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Benzol,

- 77 -

5 Naphthalin, Phenanthren, Fluoren, Spirobifluoren oder einer Kombination aus zwei, drei, vier oder fünf dieser Gruppen, die jeweils gleich oder verschieden sein können, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein kann, einer Aryloxy-

10 gruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein kann, oder einer Aralkyl- gruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein kann, wobei optional zwei oder mehr benachbarte Substituenten R^2 ein mono- oder poly-

15 cyclisches, aliphatisches Ringsystem bilden können, das mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein kann;

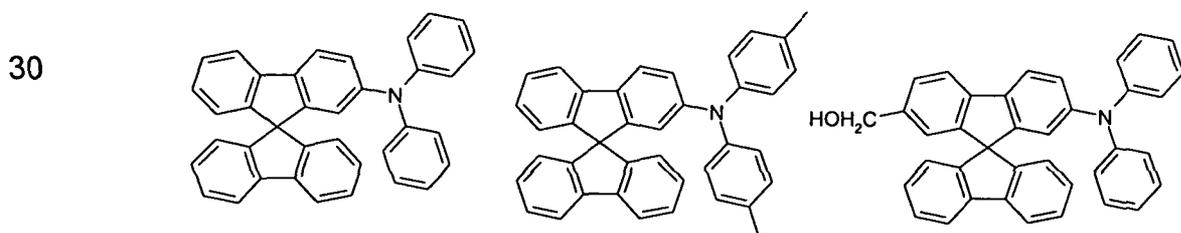
20 R^3 ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, einem aliphatischem Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, einem aromatischem Ringsystem mit 6 bis 30 C-Atomen, in dem ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, wobei zwei oder mehr benachbarte Substituenten R^3 miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, Ringsystem bilden können;

25 m ist 0, 1, 2 oder 3;

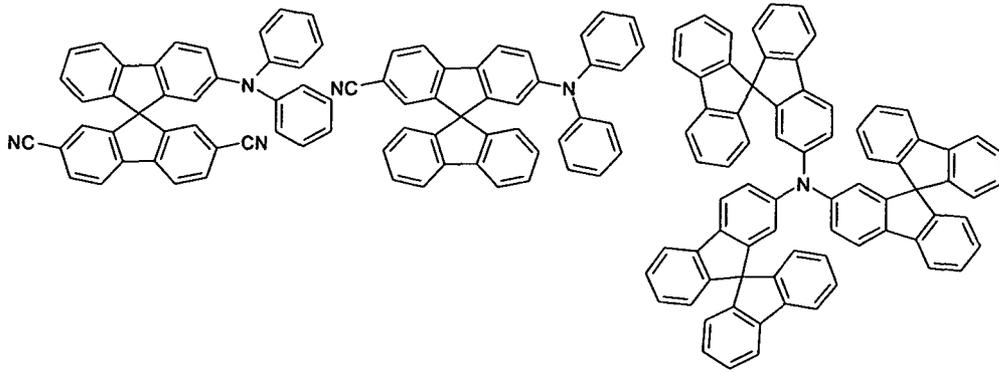
n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3 oder 4;

30 p ist 0, 1 oder 2;

dabei sind die folgenden Verbindungen von der Erfindung ausgenommen:



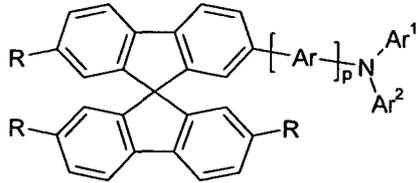
35



5

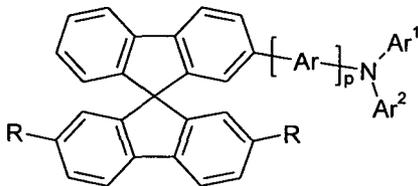
10

2. Verbindung nach Anspruch 1 gemäß Formel (2), Formel (3a), (3b), (4a) oder Formel (4b),



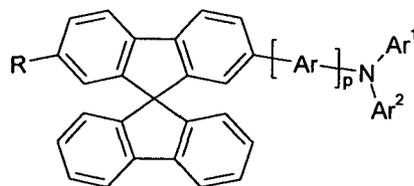
15

Formel (2)

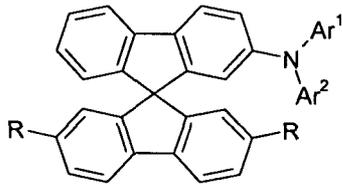


20

Formel (3a)

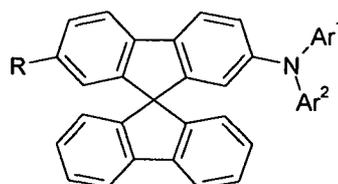


Formel (3b)



25

Formel (4a)



Formel (4b)

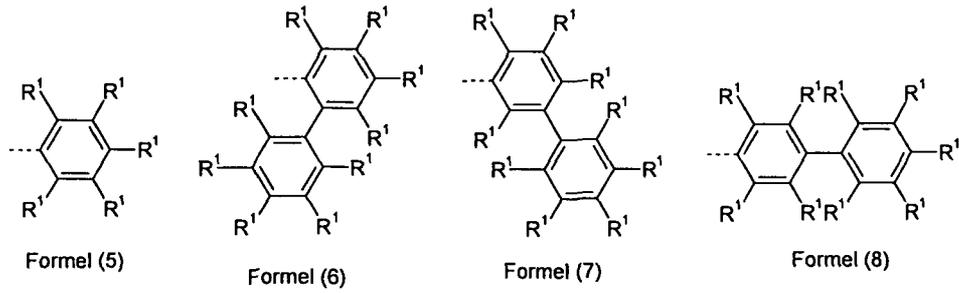
30

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

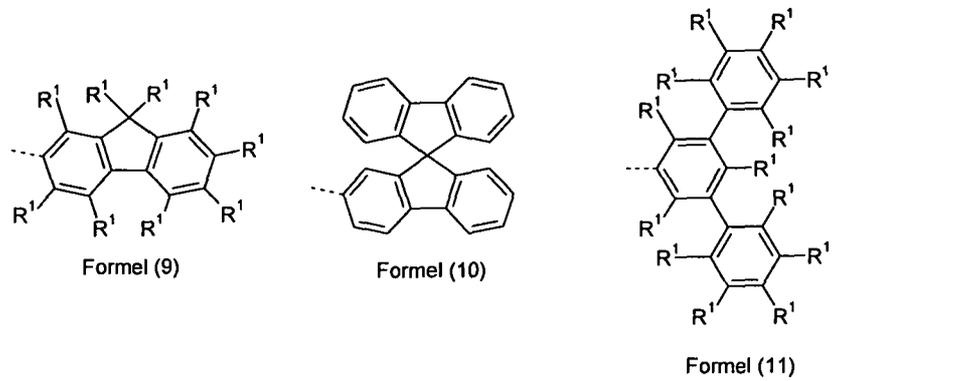
35

3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppen Ar¹ und Ar² gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus den Gruppen der Formeln (5) bis (28),

5

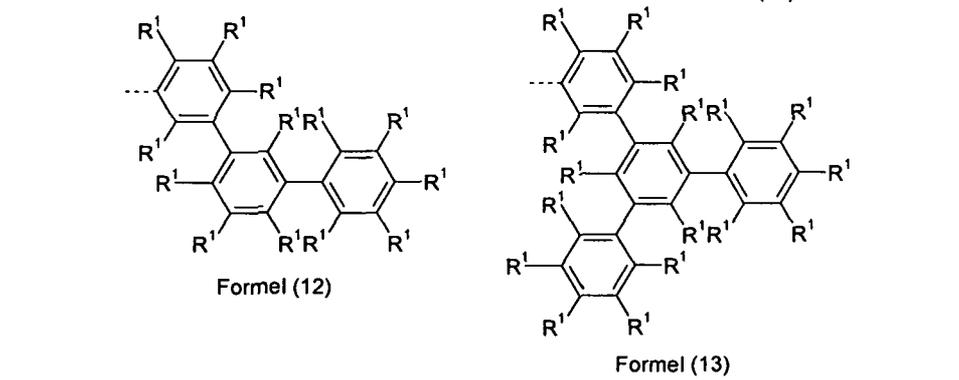


10

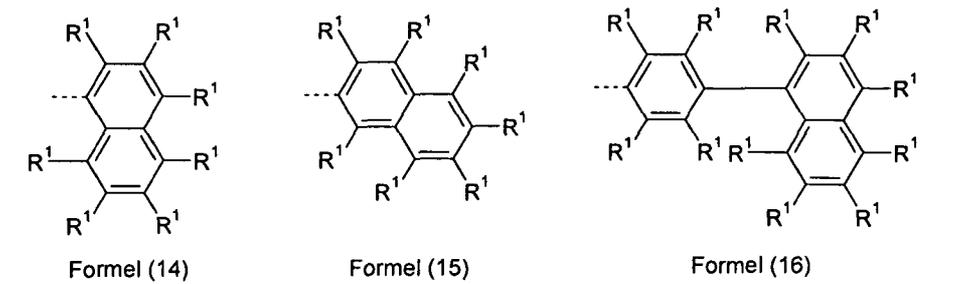


15

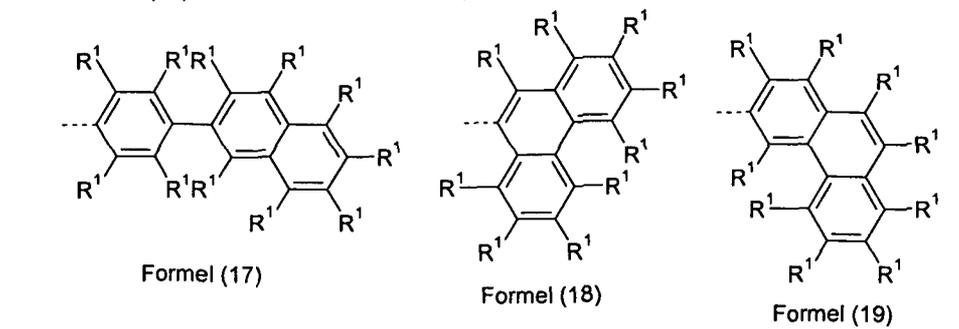
20



25

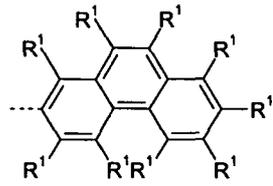


30

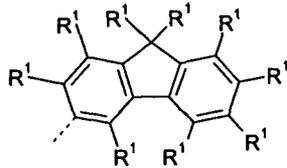


35

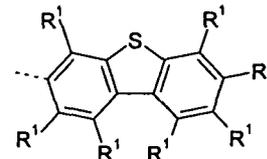
5



Formel (20)



Formel (21)

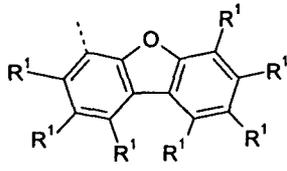


Formel (22)

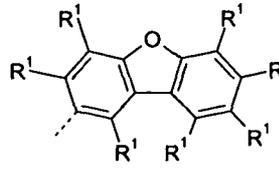
10



Formel (23)

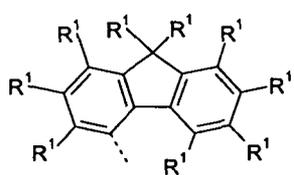


Formel (24)

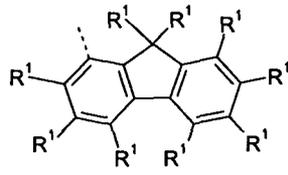


Formel (25)

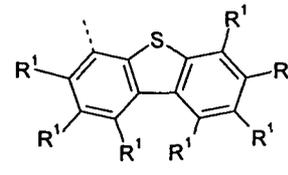
15



Formel (26)



Formel (27)



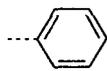
Formel (28)

wobei die verwendeten Symbole die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben und die gestrichelte Bindung die Position der Bindung der Gruppe an den Stickstoff andeutet.

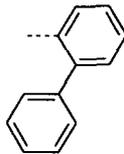
20

4. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppen Ar^1 und Ar^2 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt sind aus den Gruppen der Formeln (5a) bis (28a),

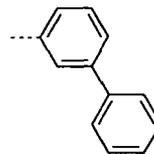
25



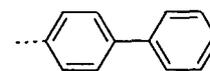
Formel (5a)



Formel (6a)

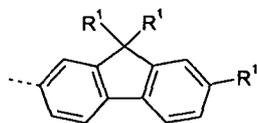


Formel (7a)

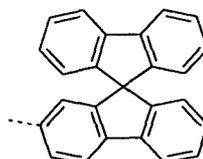


Formel (8a)

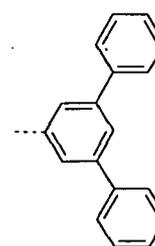
30



Formel (9a)



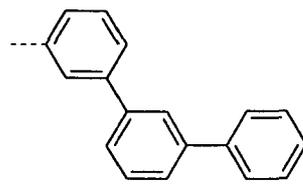
Formel (10a)



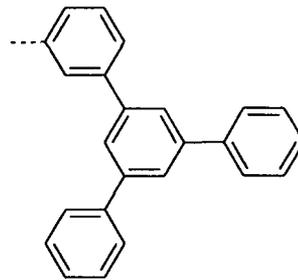
Formel (11a)

35

5

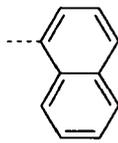


Formel (12a)

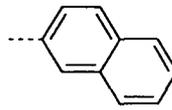


Formel (13a)

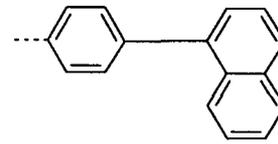
10



Formel (14a)

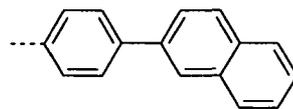


Formel (15a)

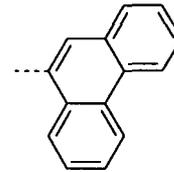


Formel (16a)

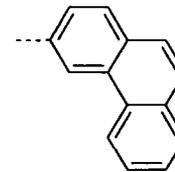
15



Formel (17a)

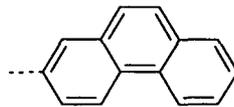


Formel (18a)

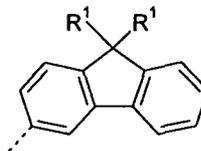


Formel (19a)

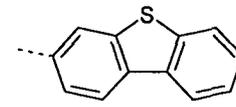
20



Formel (20a)

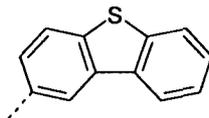


Formel (21a)

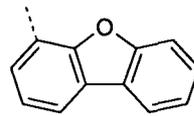


Formel (22a)

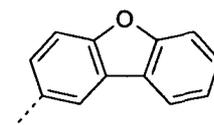
25



Formel (23a)

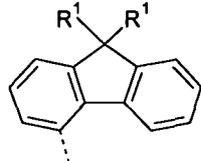


Formel (24a)

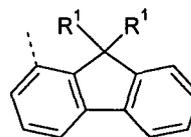


Formel (25a)

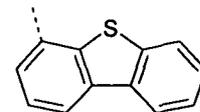
30



Formel (26a)



Formel (27a)



Formel (28a)

35

wobei die verwendeten Symbole die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben und die gestrichelte Bindung die Position der Bindung der Gruppe an den Stickstoff andeutet.

5. Verbindung nach Anspruch 3 oder Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass Ar^1 eine Gruppe der Formel (6), (7), (8), (9) oder (21) und bevorzugt eine Gruppe der Formel (6a), (7a), (8a), (9a) oder (21a) ist.

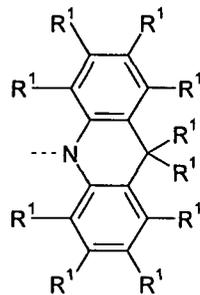
5

6. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppen Ar^1 und Ar^2 unterschiedlich voneinander sind.

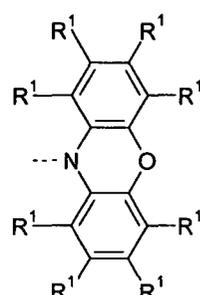
10

7. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe $-\text{NAr}^1\text{Ar}^2$ die Struktur gemäß einer der Formeln (29), (30), (31) oder (32) aufweist oder dass die Gruppe $-\text{Ar-NAr}^1\text{Ar}^2$ die Struktur gemäß einer der Formeln (33), (34), (35) oder (36) aufweist,

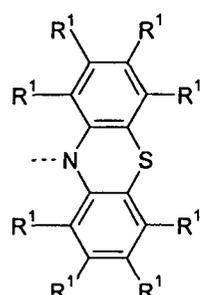
15



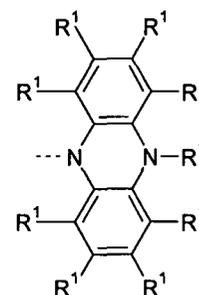
Formel (29)



Formel (30)



Formel (31)



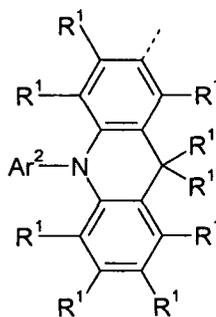
Formel (32)

20

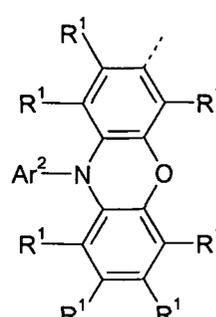
25

wobei die verwendeten Symbole die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen und die gestrichelte Bindung die Bindung an das Spirobifluoren bzw. an Ar andeutet;

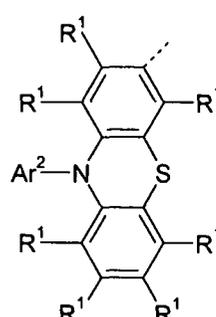
30



Formel (33)

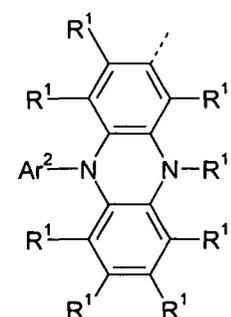


Formel (34)



Formel (35)

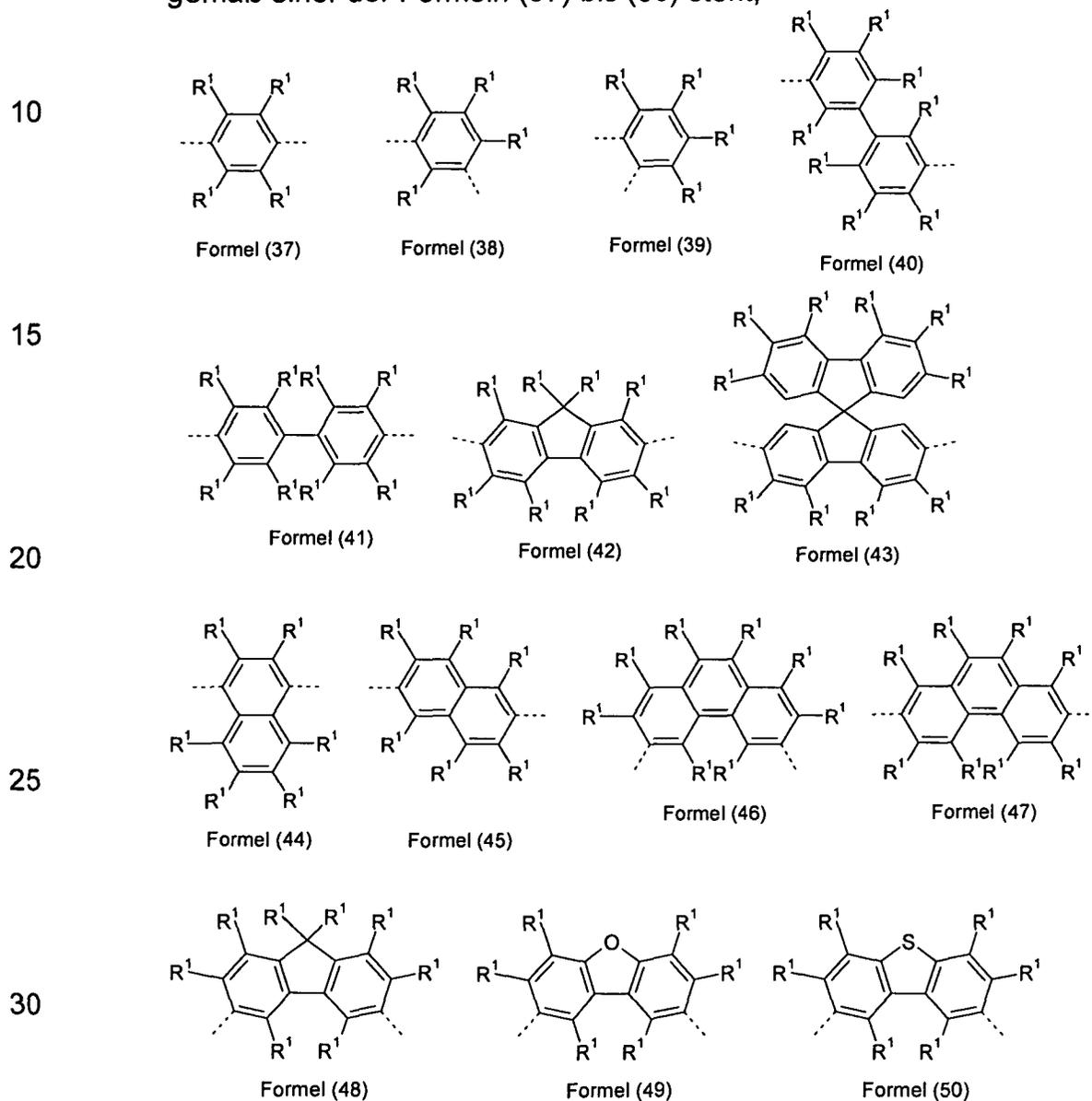
35



Formel (36)

wobei die verwendeten Symbole die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen und die gestrichelte Bindung die Bindung an das Spirobifluoren andeutet.

- 5 8. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe $-(Ar)_p-$ für eine Gruppe gemäß einer der Formeln (37) bis (50) steht,



wobei die verwendeten Symbole die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen und eine gestrichelte Bindung die Bindung an

das Spirobifluoren andeutet und die andere gestrichelte Bindung die Bindung an das Stickstoffatom andeutet.

9. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, für die gilt:

5

Ar ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein aromatisches Ringsystem, wobei für $p = 1$ oder 2 $-(Ar)_p-$ ausgewählt ist aus den Gruppen der Formel (37) bis (50); dabei kann Ar auch mit Ar^1 und/oder Ar^2 durch eine Gruppe E verbunden sein;

10

Ar^1, Ar^2 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein aromatisches Ringsystem, ausgewählt aus den Gruppen der Formel (5) bis (25);
oder $-NAr^1Ar^2$ steht für eine Gruppe gemäß einer der Formeln (29) bis (33);
oder $-Ar-NAr^1Ar^2$ steht für eine Gruppe gemäß einer der Formeln (34) bis (37);

15

E ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden $C(R^1)_2$, $N(R^1)$, O oder S;

20

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, $Si(R^2)_3$, einer geradkettigen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH_2 -Gruppen durch O ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, einem aromatischen Ringsystem mit 6 bis 60 C-Atomen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Benzol, Naphthalin, Phenanthren, Fluoren, Spirobifluoren oder einer Kombination aus zwei oder drei dieser Gruppen, die jeweils gleich oder verschieden sein können, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei optional zwei oder mehr benachbarte Substituenten R ein mono-

25

30

35

- 85 -

oder polycyclisches, aliphatisches Ringsystem bilden können, das mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann;

5 R^1 ist, wenn der Rest R^1 and Ar^1 oder Ar^2 bindet, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atome;

10 oder R^1 , welcher in Formel (29) bzw. (33) an die Kohlenstoffbrücke bindet, ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen oder einem aromatischen Ringsystem mit 6 bis 30 C-Atomen, das mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann; dabei können die beiden Reste R^1 auch miteinander ein aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;

15 oder R^1 , welcher in Formel (32) bzw. (36) an die Stickstoffbrücke bindet, ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen oder einem aromatischen Ringsystem mit 6 bis 30 C-Atomen, das mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann;

20 R^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 5 C-Atomen, oder einem aromatischen Ringsystem mit 6 bis 18 C-Atomen;

25 R^3 ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, einem aliphatischem Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 C-Atomen, einem aromatischem Ringsystem mit 6 bis 24 C-Atomen, in dem ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, wobei zwei oder mehr benachbarte Substituenten R^3 miteinander

30
35

- 86 -

ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können;

m ist 0, 1 oder 2;

5 n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1 oder 2;

p ist 0, 1 oder 2.

10 10. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 durch Kupplung eines Spirobifluorenderivats, welches in 2-Position mit einer reaktiven Abgangsgruppe substituiert ist, mit

15 a) einem primären Amin, gefolgt von der Kupplung mit einer weiteren aromatischen Gruppe, die mit einer reaktiven Abgangsgruppe substituiert ist, oder

b) mit sekundären Amin, oder

c) mit einem Triarylaminderivat.

20 11. Formulierung, insbesondere eine Lösung, Dispersion oder Miniemulsion, enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 und mindestens ein Lösemittel, insbesondere ein organisches Lösemittel, oder eine Mischung, enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 und mindestens eine weitere Verbindung.

25

12. Verwendung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 oder einer Formulierung nach Anspruch 11 in einer elektronischen Vorrichtung, insbesondere in einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung.

30

13. Elektronische Vorrichtung, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (organischen Leuchtdioden, OLEDs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organischen lichtemittierenden

35

- 87 -

5 Transistoren (O-LETs), organischen Solarzellen (O-SCs), farbstoff-sensibilisierten organischen Solarzellen (ODSSCs), organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs), organischen Laserdioden (O-Laser) und „organic plasmon emitting devices“, enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 oder eine Mischung nach Anspruch 11.

10 14. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 oder die Mischung nach Anspruch 11 als Lochtransportmaterial in einer Lochtransport- oder Lochinjektions- oder Exzitonenblockierschicht oder als Matrixmaterial für fluoreszierende oder phosphoreszierende Emitter eingesetzt wird.

15

20

25

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/004106

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C07C209/10 C07C211/54 C07C211/61 H01L51/00
 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)
 C07C H01L

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, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2010/015306 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; PARHAM AMIR HOSSAIN [DE]; KAISER JOACHIM [DE];) 11 February 2010 (2010-02-11) page 17 - page 23 -----	1-14
A	WO 2007/043354 A1 (SEMICONDUCTOR ENERGY LAB [JP]; KAWAKAMI SACHIKO [JP]; NAKASHIMA HARUE) 19 April 2007 (2007-04-19) claim 1 -----	1-14
A	US 2009/167161 A1 (YABUNOUCHI NOBUHIRO [JP] ET AL) 2 July 2009 (2009-07-02) page 4 - page 8 -----	1-14
A	WO 03/037844 A1 (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS [DE]; STOESSEL PHILIPP [DE]; SPREITZER H) 8 May 2003 (2003-05-08) Schemes 2 and 3 -----	1-14
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 February 2012

Date of mailing of the international search report

22/02/2012

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

O'Sullivan, Paul

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/004106

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2008/038587 A1 (WEN SHIH-WEN [TW] ET AL) 14 February 2008 (2008-02-14) claim 11 -----	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/004106

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 2010015306	A1	11-02-2010	CN 102077379 A	25-05-2011
			DE 102008036982 A1	11-02-2010
			EP 2311111 A1	20-04-2011
			JP 2011530802 A	22-12-2011
			KR 20110052540 A	18-05-2011
			TW 201022401 A	16-06-2010
			US 2011121274 A1	26-05-2011
			WO 2010015306 A1	11-02-2010

WO 2007043354	A1	19-04-2007	CN 101273008 A	24-09-2008
			US 2007215867 A1	20-09-2007
			US 2010244693 A1	30-09-2010
			US 2011147728 A1	23-06-2011
			WO 2007043354 A1	19-04-2007

US 2009167161	A1	02-07-2009	KR 20100097180 A	02-09-2010
			TW 200932870 A	01-08-2009
			US 2009167161 A1	02-07-2009
			WO 2009084268 A1	09-07-2009

WO 03037844	A1	08-05-2003	CN 1582270 A	16-02-2005
			DE 10153450 A1	22-05-2003
			EP 1442007 A1	04-08-2004
			JP 4619656 B2	26-01-2011
			JP 2006502960 A	26-01-2006
			KR 20050039720 A	29-04-2005
			US 2005054854 A1	10-03-2005
			WO 03037844 A1	08-05-2003

US 2008038587	A1	14-02-2008	TW 200808688 A	16-02-2008
			US 2008038587 A1	14-02-2008

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2011/004106

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C07C209/10 C07C211/54 C07C211/61 H01L51/00
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C07C H01L

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, CHEM ABS Data, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2010/015306 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; PARHAM AMIR HOSSAIN [DE]; KAISER JOACHIM [DE];) 11. Februar 2010 (2010-02-11) Seite 17 - Seite 23 -----	1-14
A	WO 2007/043354 A1 (SEMICONDUCTOR ENERGY LAB [JP]; KAWAKAMI SACHIKO [JP]; NAKASHIMA HARUE) 19. April 2007 (2007-04-19) Anspruch 1 -----	1-14
A	US 2009/167161 A1 (YABUNOUCHI NOBUHIRO [JP] ET AL) 2. Juli 2009 (2009-07-02) Seite 4 - Seite 8 ----- -/--	1-14

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

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

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
10. Februar 2012	22/02/2012

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

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 03/037844 A1 (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS [DE]; STOESSEL PHILIPP [DE]; SPREITZER H) 8. Mai 2003 (2003-05-08) Schemes 2 and 3 -----	1-14
A	US 2008/038587 A1 (WEN SHIH-WEN [TW] ET AL) 14. Februar 2008 (2008-02-14) Anspruch 11 -----	1-14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/004106

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2010015306 A1	11-02-2010	CN 102077379 A	25-05-2011
		DE 102008036982 A1	11-02-2010
		EP 2311111 A1	20-04-2011
		JP 2011530802 A	22-12-2011
		KR 20110052540 A	18-05-2011
		TW 201022401 A	16-06-2010
		US 2011121274 A1	26-05-2011
		WO 2010015306 A1	11-02-2010
WO 2007043354 A1	19-04-2007	CN 101273008 A	24-09-2008
		US 2007215867 A1	20-09-2007
		US 2010244693 A1	30-09-2010
		US 2011147728 A1	23-06-2011
		WO 2007043354 A1	19-04-2007
US 2009167161 A1	02-07-2009	KR 20100097180 A	02-09-2010
		TW 200932870 A	01-08-2009
		US 2009167161 A1	02-07-2009
		WO 2009084268 A1	09-07-2009
WO 03037844 A1	08-05-2003	CN 1582270 A	16-02-2005
		DE 10153450 A1	22-05-2003
		EP 1442007 A1	04-08-2004
		JP 4619656 B2	26-01-2011
		JP 2006502960 A	26-01-2006
		KR 20050039720 A	29-04-2005
		US 2005054854 A1	10-03-2005
		WO 03037844 A1	08-05-2003
US 2008038587 A1	14-02-2008	TW 200808688 A	16-02-2008
		US 2008038587 A1	14-02-2008