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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. Januar 2004 (08.01.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/002970 A1

(51) Internationale Patentklassifikation[7]: C07D 285/14, 417/14, 513/04, H05B 33/14, H01L 51/30

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/006287

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. Juni 2003 (14.06.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 29 370.8 29. Juni 2002 (29.06.2002) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH** [DE/DE]; 65926 Frankfurt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **STÖSSEL, Philipp** [DE/DE]; Hortensien-Ring 17, 65929 Frankfurt (DE). **PARHAM, Amir** [DE/DE]; Am Dorfgarten 36, 60435 Frankfurt (DE). **VESTWEBER, Horst** [DE/DE]; Denkmalstrasse 6, 34830 Gilserberg-Winterscheid (DE). **SPREITZER, Hubert** [DE/DE]; Bruno-Taut-Strasse 20, 68519 Viernheim (DE).

(74) Anwalt: **LUDERSCHMIDT, SCHÜLER & PARTNER**; Industriepark Höchst, Gebäude F 821, 65926 Frankfurt (DE).

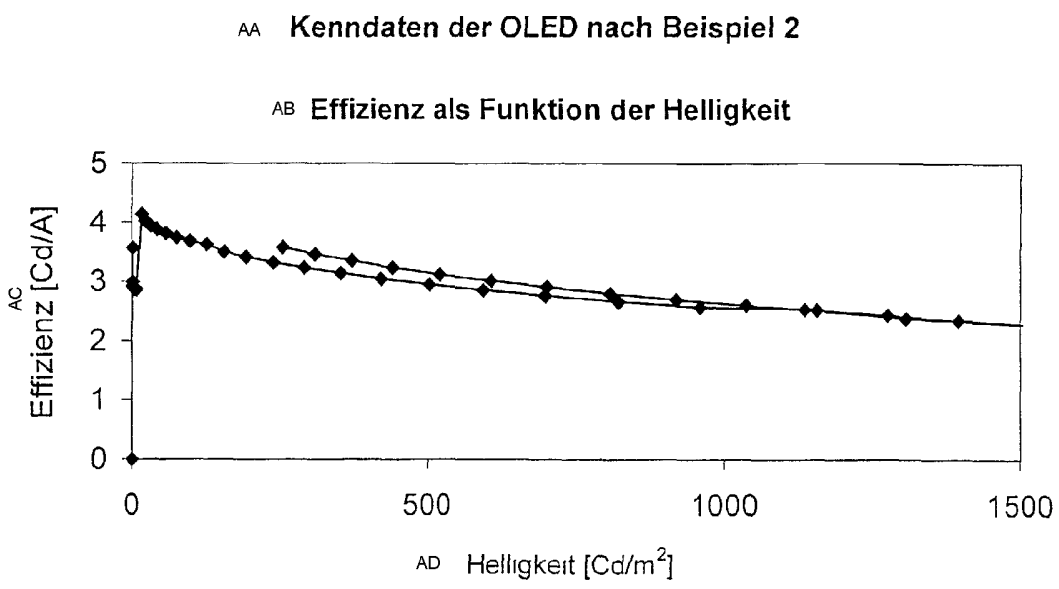
(81) Bestimmungsstaaten *(national)*: CN, JP, KR, US.

(84) Bestimmungsstaaten *(regional)*: europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: 2,1,3-BENZOTHIADIAZOLES FOR USE AS ELECTRONIC ACTIVE COMPONENTS

(54) Bezeichnung: 2,1,3-BENZOTHIADIAZOLE ALS ELEKTRONISCHE WIRKKOMPONENTEN



AA CHARACTERISTIC DATA OF THE OLED ACCORDING TO EXAMPLE 2
AB EFFICIENCY AS A FUNCTION OF LUMINANCE
AC EFFICIENCY
AD LUMINANCE

(57) Abstract: The invention relates to novel compounds containing 2,1,3-benzothiadiazole. Said compounds can be used as active components (= functional materials) in a series of different applications that can be attributed in the broadest sense to the electronics industry. The inventive compounds are defined by the formulae (I), (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII), (IX), (X) and (XI).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2004/002970 A1

Veröffentlicht:
— *mit internationalem Recherchenbericht*

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

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung beschreibt neuartige 2,1,3-Benzothiadiazol enthaltende Verbindungen. Derartige Verbindungen sind als Wirkkomponenten (= Funktionsmaterialien) in einer Reihe von verschiedenartigen Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zugerechnet werden können, einsetzbar. Die erfindungsgemässen Verbindungen werden durch die Formeln (I), (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII), (IX), (X) und (XI) beschrieben.

Beschreibung

2,1,3-BENZOTHIADIAZOLE ALS ELEKTRONISCHE WIRKKOMPONENTEN

Organische Verbindungen werden in naher Zukunft als Wirkkomponenten (= Funktionsmaterialien) in einer Reihe von verschiedenartigen Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zugerechnet werden können, Einsatz als funktionelle Komponenten finden.

Bei den auf organischen Komponenten basierenden Organischen-Elektrolumineszenz-Vorrichtungen (allg. Beschreibung des Aufbaus vgl. US-A-4,539,507 und US-A-5,151,629) bzw. deren Einzelbauteilen, den Organischen-Lichtemittierenden-Dioden (OLEDs) ist die Markteinführung bereits erfolgt, wie die erhältlichen Auto-Radios mit "Organischem Display" der Firma Pioneer belegen. Weitere derartige Produkte stehen kurz vor der Einführung. Trotz allem sind hier noch deutliche Verbesserungen nötig, um diese Displays zu einer echten Konkurrenz zu den derzeit marktbeherrschenden Flüssigkristallanzeigen (LCD) zu machen bzw. diese zu überflügeln.

Als wesentliche Bedingungen für praktische Anwendung sind hier insbesondere eine hohe operative Lebensdauer, eine hohe Stabilität gegenüber Temperaturbelastung und eine niedrige Einsatz- und Betriebsspannung, um mobile Applikationen zu ermöglichen, zu nennen.

Der allgemeine Aufbau von Organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen ist beispielsweise in US 4,539,507 und US 5,151,629 beschrieben.

Üblicherweise besteht eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung aus mehreren Schichten, die vorzugsweise mittels Vakuummethoden aufeinander aufgebracht werden. Diese Schichten sind im einzelnen eine:

1. Trägerplatte = Substrat (üblicherweise Glas oder Kunststofffolien).
2. Transparente Anode (üblicherweise Indium-Zinn-Oxid, ITO).

3. Lochinjektions-Schicht (Hole Injection Layer = HIL): z. B. auf Basis von Kupferphthalocyanin (CuPc), leitfähigen Polymeren, wie Polyanilin (PANI), oder Polythiophen-Derivaten (wie PEDOT).
4. Lochtransport-Schicht (Hole Transport Layer = HTL): üblicherweise auf Basis von Triarylamin-Derivaten.
5. Emissions-Schicht (Emission Layer = EML): diese Schicht kann teilweise mit den Schichten 4 oder 6 zusammenfallen, besteht aber üblicherweise aus Fluoreszenzfarbstoffen bzw. aus mit Fluoreszenzfarbstoffen dotierten Wirtsmolekülen.
6. Elektronentransport-Schicht (Electron Transport Layer = ETL): größtenteils auf Basis von Aluminium-tris-8-hydroxy-chinoxalinat (AlQ_3).
7. Elektroneninjektions-Schicht (Electron Injection Layer = EIL): diese Schicht kann teilweise mit der Schicht 6 zusammenfallen bzw. es wird ein kleiner Teil der Kathode speziell behandelt bzw. speziell abgeschieden.
8. Kathode: hier werden in der Regel Metalle, Metallkombinationen oder Metalllegierungen mit niedriger Austrittsfunktion verwendet so z. B. Ca, Ba, Mg, Al, In, Mg/Ag.

Diese ganze Vorrichtung wird je nach Anwendung strukturiert, kontaktiert und schließlich auch hermetisch eingesiegelt, da sich i. d. R. die Lebensdauer derartiger Vorrichtungen bei Anwesenheit von Wasser und/oder Luft drastisch verringert.

Beim Anlegen einer entsprechenden Spannung werden von der Anode aus Löcher, von der Kathode aus Elektronen in die Vorrichtung injiziert, die sich im Device treffen und einen angeregten Zustand erzeugen. Dieser kann, unter Aussendung von Licht, zerfallen. Dieses Licht wird durch die transparente Anode ausgestrahlt. In einigen Anwendungen kann es auch sinnvoll sein, die Anordnung genau umzudrehen, d. h. eine (semi-)transparente Kathode zu benutzen, wenn die Anode z. B. auf einem intransparenten Substrat (beispielsweise einem Schalt-Chip aus Silizium) aufgebracht ist.

In jedem Fall wird die einzelne OLED Licht aussenden, welches eine Farbe aufweist, die die EML vorgibt. Auf diese Weise ist es möglich, je nach EML, die drei Grundfarben (blau, grün, rot) zu erzeugen.
Durch geeignete Kombination verschiedener einzelner OLEDs ist es nun möglich verschiedenartige Vorrichtungen, angefangen von einzelnen Leuchtdioden, über einfache segmentierte Anzeigen, über aufwendigere Matrix-Displays bis hin zu vollfarbigen, großformatigen Anzeigen/Bildschirmen zu produzieren.

Bei den oben erläuterten OLED Vorrichtungen wurden bzw. werden die EML-Funktionsmaterialien intensiv optimiert. Trotz intensiver Opimierung weisen die Kenndaten der oben beschriebenen OLED´s mehrere Schwachpunkte auf, wobei sich zwei Schwachpunkte - die geringe Lebensdauer der EML-Materialien und die ungünstigen Effizienz-Helligkeits-Kurven - als besonders hinderlich bei der Umsetzung der OLED-Technologie in marktgängige Produkte erweisen:

1) Die realistische Lebensdauer der heute zur Verfügung stehenden OLED Materialien unter praxisnahen Bedingungen ist stark begrenzt. Die Lebensdauer (Zeit nach der die Leuchtdichte auf 50% der Anfangsleuchtdichte abgefallen ist) im Roten beträgt bei konstanter Stromdichte und einer Anfangsleuchtdichte von 100 Cd/cm^2 bestenfalls einige tausend Stunden. Im Blauen werden dagegen bei einer Anfangsleuchtdichte von 100 Cd/cm^2 meist nur einige hundert bis bestenfalls zwei- bis dreitausend Stunden erreicht.
Diese Lebensdauern sind für praktische Anwendungen unzureichend und behindern die Markteinführung von OLED-Devicen.

2) Aus den Effizienz - Helligkeits - Kurven üblicher Materialien geht hervor, dass die Effizienz mit steigender Helligkeit stark abnimmt. Dies bedeutet, dass die in der Praxis notwendigen großen Helligkeiten nur über eine hohe Leistungsaufnahme erreicht werden können. Große Leistungsaufnahmen setzen aber große Batterieleistungen portabler Geräte (Mobile-Phones, Lap-Tops etc.) voraus. Außerdem kann die große Leistungsaufnahme, die zum großen Teil in Wärme umgesetzt wird, zur thermischen Schädigung des Displays führen.

Aus diesen Mängeln im Stand der Technik ergeben sich die folgenden Aufgaben: Die Bereitstellung von EML-Materialien mit hoher operativer Lebensdauer bei technisch sinnvollen Leuchtdichten, in Verbindung mit flachen Effizienz-Helligkeit-Kurven, d.h. Materialien, die auch bei großen Helligkeiten gute Effizienzen aufweisen.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß gewisse Verbindungen, die die 2,1,3-Benzothiadiazol-Einheit aufweisen, hervorragende Eigenschaften bei der Verwendung als EML (als Reinstoff oder als Dotant in einer Wirtsmolekülmatrix) besitzen.

Verbindungen, die die 2,1,3-Benzothiadiazol-Einheit aufweisen sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Diese Verbindungen zeichnen sich durch folgende Eigenschaften aus:

1. Die Emissionsfarbe der erfindungsgemäßen Verbindungen kann durch Wahl eines geeigneten Substitutionsmusters über den gesamten sichtbaren Bereich, d.h. von tief blau bis tief rot, eingestellt werden, (s. Beispiele).
2. Die erfindungsgemäßen 2,1,3-Benzothiadiazol enthaltenden Verbindungen führen bei Verwendung in entsprechenden Vorrichtungen zu ausgezeichneten operativen Lebensdauern, wie das Beispiel R1 und die damit durchgeführte Lebensdauermessung exemplarisch zeigt. Selbst nach 2500 Stunden Betriebszeit ist kein signifikanter Abfall der Leuchtdichte zu beobachten. Dieses, durch die 2,1,3-Benzothiadiazol-Einheit bedingte, einmalige Verhalten läßt Lebensdauern von >> 10.000 Stunden erwarten.
3. Die erfindungsgemäßen 2,1,3-Benzothiadiazol enthaltenden Verbindungen, eingesetzt als EML-Material in Elektroluminiszenz-Vorrichtungen, führen in diesen zu hohen Effizienzen, inbesondere auch bei den technisch erwünschten hohen Stromdichten. Damit werden auch bei hohen Stromdichten sehr gute Effizienen ermöglicht.
4. Die erfindungsgemäßen 2,1,3-Benzothiadiazol enthaltenden Verbindungen sind gut reproduzierbar in verläßlich hoher Reinheit darstellbar und weisen keine Chargenschwankungen auf.
5. Die erfindungsgemäßen 2,1,3-Benzothiadiazol enthaltenden Verbindungen zeichnen sich durch eine hohe Temperaturstabilität aus. Durch die Wahl

geeigneter Substitutionsmuster werden Glasübergangstemperaturen von größer 100°C erreicht.

6. Die erfindungsgemäßen 2,1,3-Benzothiadiazol enthaltenden Verbindungen weisen eine exzellente Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln auf. Damit sind diese Materialien auch aus Lösung durch Beschichtungs- oder Drucktechniken verarbeitbar. In einer bevorzugten Ausführungsform lassen auch Lösungen zusammen mit einer oder mehreren anderen Verbindungen, die sowohl niedermolekular als auch höher- bzw. hochmolekular sein können, verarbeiten. Auch bei der üblichen Verarbeitung durch Verdampfen ist diese Eigenschaft von Vorteil, da so das Reinigen der Anlagen bzw. der eingesetzten Schattenmasken erheblich erleichtert wird.

Zusätzlich zu den sehr guten Eigenschaften als EML wurde außerdem überraschend gefunden, daß gewisse 2,1,3-Benzothiadiazol enthaltende Verbindungen hervorragende Eigenschaften bei der Verwendung als ETL, als HBL (**H**ole **B**locking **L**ayer = HBL), bzw. als Wirtsmaterial in der EML, und besonders als Wirtsmaterial in neuartigen Phosphoreszenz-OLED Vorrichtungen, aufweisen. Die Verwendung dieser Verbindungen in Phosphoreszenz-Organischen Elektrolumineszenz-Vorrichtungen (allg. Aufbau und Funktionsweise siehe: M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Tompson, S. R. Forrest, Applied Physics Letters, **1999**, *75*, 4-6) ist deshalb ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Den Stand der Technik in Bezug auf ETL-Materialien betrachtend fällt auf, daß in allen Vorrichtungen als ETL praktisch ausschließlich AlQ_3 Verwendung findet. Diese Verbindung wird auch, wie oben erwähnt, vielfach auch zusätzlich als Wirt-Material für die EML verwendet. Es wurde zwar schon vielfach versucht, diese Verbindung durch andere Substanzen zu ersetzen, dies ist aber bis dato nicht geglückt. AlQ_3 stellt bis lang immer noch den besten Kompromiß für die verschiedenartigen Anforderungen dar. So weist die Verbindung neben einer hohen thermischen Stabilität (Glastemperatur T_g ~ 190°C), eine offensichtlich brauchbare Bandlage und eine vertretbare Fluoreszenz-Quanteneffizienz im Feststoff (ca. 40%) auf. Negativ ist jedoch die Eigenfarbe (Absorption: gelb) der Verbindung, die gerade bei blauen

OLEDs durch Fluoreszenzabsorption und Reemission zu Farbverschiebungen führen kann. Dies ist erst recht nachteilig bei dem oben erwähnten Device Aufbau, bei dem das Licht durch die Kathode, d. h. auch durch die ETL, ausgesendet wird. Hier sind blaue OLEDs nur mit starken Effizienz- bzw. Farborteinbußen darstellbar. Auch die Verwendbarkeit von AlQ_3 in den neuartigen phosphoreszierenden OLEDs ist noch keineswegs abschließend geklärt.

Weiterer Nachteil des Einsatzes von AlQ_3 ist die inzwischen literaturbekannte Instabilität gegenüber Löchern [vgl. z. B. Z. Popovic et al., Proceedings of SPIE, **1999**, *3797*, 310-315], was bei einem langzeitigen Einsatz immer zu Problemen im Device führen kann.

Ein entscheidender praktischer Nachteil von AlQ_3 ist die starke Hygroskopie dieser Verbindung. AlQ_3, welches unter normalen Bedingungen synthetisiert und aufbewahrt wird, enthält neben den Hydroxychinolin-Liganden immer noch ein Molekül Wasser pro Komplex-Molekül [vgl. z. B.: H. Schmidbaur et al., Z. Naturforsch. **1991**, *46b*, 901-911]. Dieses ist extrem schwer zu entfernen. Für die Verwendung in OLEDs muß AlQ_3 deshalb in komplizierten, mehrstufigen, Sublimations-Verfahren aufwendig gereinigt, und im Anschluß daran unter Wasserausschluß in einer Schutzgasatmosphäre gelagert und gehandhabt werden. Weiterhin wurden große Schwankungen in der Qualität einzelner AlQ_3 Chargen, sowie eine schlechte Lagerstabilität festgestellt (S. Karg, E-MRS Konferenz 30.5.00–2.6.00 Straßburg)

Für die neuartigen Phosphoreszenz-OLEDs wird zum einen ebenfalls AlQ_3 als ETL verwendet, zum anderen ist die Frage nach dem Wirtsmaterial für den eigentlichen Triplett-Emitter noch überhaupt nicht geklärt. Bis dato wurde nur die Verwendung von wenigen Materialien (4,4'-Biscarbazolyl-biphenyl, Poly-vinyl-carbazol, und einem Triazol-Derivat) berichtet. Gerade die operativen Lebensdauern sind allerdings noch stark optimierungsbedürftig.

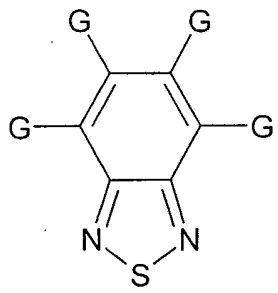
Die erfindungsgemäßen 2,1,3-Benzothiadiazol enthaltenden Verbindungen, die als ETL, als HBL, bzw. als Wirtsmaterial in der EML verwendet werden können, zeichnen sich, v. a. gegenüber AlQ_3 und den wenigen bis dato bekannten Wirtsmaterialien für Phosphoreszenz-OLEDs durch folgende Eigenschaften aus:

1. Sie sind farblos, bzw. nahezu farblos; dies bedeutet, daß ihre UV/VIS-Absorption im Wellenlängenbereich zwischen 400 und 700 nm vernachlässigbar gering ist. In erfindungsgemäßen Elektrolumineszenz-Vorrichtungen führt dies zu einer besseren Farbreinheit sowie höherer Effizienz. Dies hat den Vorteil, daß Sie vor allem bei blauen OLEDs zu keiner Farbverschiebung bzw. Effizienzerniedrigung führen. Ein weiterer Vorteil ist natürlich ihre Verwendung als Wirts- oder ETL-Material gerade in invertierten (vgl. oben) Device-Geometrien.
2. Die erfindungsgemäßen 2,1,3-Benzothiadiazol enthaltenden Verbindungen - eingesetzt als Wirts- oder ETL-Material in den erfindungsgemäßen Elektrolumineszenz-Vorrichtungen - führen in diesen zu hohen Effizienzen, die insbesondere unabhängig von den verwendeten Stromdichten sind. Damit werden auch bei hohen Stromdichten sehr gute Effizienzen ermöglicht.
3. Die erfindungsgemäßen 2,1,3-Benzothiadiazol enthaltenden Verbindungen zeichnen sich durch eine hohe Oxidationsstabilität aus. Dies kann bei Verwendung in entsprechenden erfindungsgemäßen Vorrichtungen zu einer deutlichen Erhöhung der operativen Lebensdauer führen. Weiterhin vereinfacht sich die Herstellung dieser Vorrichtungen.
4. Die erfindungsgemäßen 2,1,3-Benzothiadiazol enthaltenden Verbindungen weisen keine erkennbare Hygroskopie auf, sowie eine hohe Stabilität gegenüber Luftsauerstoff auf. Lagerung für mehrere Tage bzw. Wochen unter Zutritt von Luft und Wasserdampf führt zu keinen Veränderungen der Substanzen. Die Anlagerung von Wasser an die Verbindungen kann nicht nachgewiesen werden. Dies hat natürlich den Vorteil, daß die Substanzen unter einfacheren Bedingungen gereinigt, transportiert, gelagert und für den Einsatz vorbereitet werden können. Das Verwenden muß - im Gegensatz zu den Operationen beim AlQ_3 - nicht durchgehend unter Schutzgas stattfinden.

Daneben sind sie, wie oben bei der Verwendung als EML-Materialien beschrieben, reproduzierbar in guten Ausbeuten darstellbar, temperaturstabil und gut in organischen Lösungsmitteln löslich.

Die Verwendung von molekular definierten, einheitlichen, niedermolekularen (Molmasse < 5000 g / mol) 2,1,3-Benzothiadiazol enthaltenden Verbindungen in OLED-Vorrichtungen ist neu.

Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen, die mindestens eine Struktureinheit der Formel (I) enthalten,



Formel (I)

dadurch gekennzeichnet, daß die Gruppe G Wasserstoff, Fluor und/oder einem organischen Rest entspricht, die Verbindungen der idealisierten Punktgruppe S_n, C_n, C_{nv}, C_{nh}, D_n, D_{nh} oder D_{nd} mit n= 2,3,4,5 oder 6 angehören, die Molekülmassen im Bereich von 450 g/mol bis 5000 g/mol liegen, die Schmelzpunkte oberhalb einer Temperatur von 190°C liegen und mit der Maßgabe, dass kein Makrocyclus enthalten ist.

Punktgruppe wird hier als ein Begriff der Gruppentheorie verwendet, wie z.B. beschrieben in: F. A. Cotton, Chemical Applications of Group Theory, 3. Auflage, New York, Wiley, **1990**.

Als Makrocyclus wird verstanden ein Ring mit mehr als acht Ringatomen (J.-M. Lehn, Dietrich, Viont, Makrocyclic Compounds Chemistry, Weinheim, VCH Verlag, **1992** und Tetrahedron **1995**, *51*, 9241-9284, 9767-9822).

Die erfindungsgemäßen 2,1,3-Benzothiadiazol enthaltenden Verbindungen eignen sich in hervorragender Weise zur Verwendung als Elektrolumineszenzmaterialien. Ebenso können sie als Dotierstoffe in eine Vielzahl von Wirtsmaterialien eingesetzt werden.

Entsprechende OLED-Vorrichtungen, welche die erfindungsgemäßen 2,1,3-Benzothiadiazol enthaltenden Verbindungen enthalten, besitzen neben einer langen Lebensdauer eine hohe EL-Effizienz.

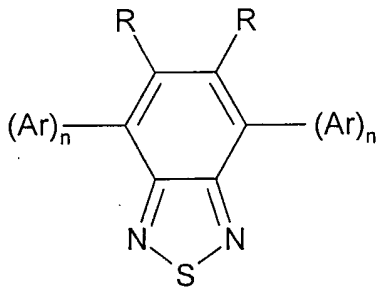
Voraussetzung hierfür sind die oben beschrieben Eigenschaften bezüglich der Symmetrie. Die 2,1,3-Benzothiadiazol enthaltenden Verbindungen müssen mindestens eine Drehachse der Zähligkeit 2 oder höher aufweisen, denn in diesen Fällen ist die Fluoreszenzquantenausbeute und damit die Elektroluminiszenzquantenausbeute besonders groß und im allgemeinen deutlich größer als bei unsymmetrischeren Verbindungen der Punktgruppen C_1 und C_s.

Eine weitere notwendige Voraussetzung die geeignete OLED-Materialien erfüllen müssen, insbesondere wenn über Vakuumverdampfung oder Verdampfung im Trägergasstrom aufgebracht werden, ist eine Molmasse im Bereich von 450 g/mol bis 5000 g/mol. Bei einer Unterschreitung der o.g. Molmasse ist der Dampfdruck bereits bei kleinen Temperaturen so groß, daß die Vakuumanlagen massiv verunreinigt werden. Andererseits zeigt die Erfahrung, daß beim Überschreiten der oberen Molmassengrenze eine zersetzungsfreie Verdampfung nicht mehr möglich ist.

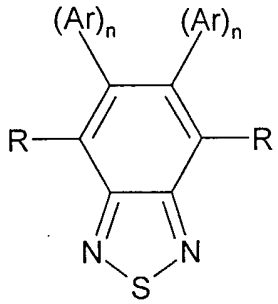
Eng verknüpft mit der Molmassse sind die Schmelzpunkte der Verbindungen. Diese müssen etwa oberhalb von 190°C liegen, da nur dann eine ausreichend langsame und gleichmäßige Verdampfung gewährleistet ist und nur diese zu homogenem, glasartigen Filmen führt. Glasartige Filme sind jedoch eine unabdingbare Voraussetzung für funktionierende OLED´s. Der Schmelzpunkt einer Verbindung ist gegeben durch die Temperatur, bei der der Phasenübergang vom festen in den flüssigen Zustand stattfindet.
Zusätzlich ist eine ausreichend hohe Glasübergangstemperatur - im Bereich von größer 100°C - notwendige Voraussetzung für langzeitstabile OLED´s. Die Erfahrung zeigt, daß die Glasübergangstemperatur bei geeigneten organischen Materialien typischerweise mindestens 60°-90°C unter dem Schmelzpunkt liegt, so daß auch in Bezug auf diese Eigenschaft ein Schmelzpunkt von 190°C eine Untergrenze darstellt.

Daneben dürfen die 2,1,3-Benzothiadiazol enthaltenden Verbindungen keine makrocyclische Struktur besitzen, da sie sonst das während der Synthese verwendete Palladium effizient komplexieren, und damit den Kupplungskatalysator desaktivieren. Außerdem lassen sich diese Komplexverbindungen nur schwer quantitativ vom Produkt abtrennen, so daß eine Reinigung der entsprechenden Verbindungen nicht mehr sinnvoll möglich ist.

Gegenstand der Erfindung sind ebenfalls Verbindungen der Formel (II) und (III),



Formel (II)



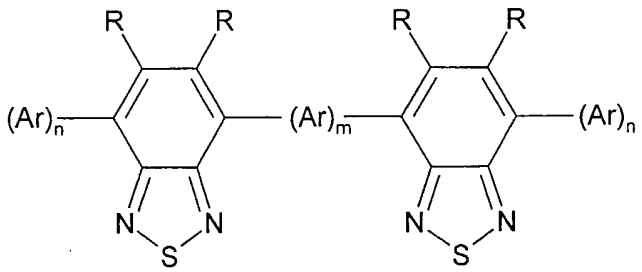
Formel (III)

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

R	ist gleich bei jedem Auftreten H, F, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH_2-Gruppen durch -O-, -S-, -NR^1-, oder –$CONR^2$ - ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können;
Ar	ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten einer Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 3 bis 30 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann; wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;
R^1,R^2	sind gleich oder verschieden, H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;
n	ist gleich 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 6, besonders bevorzugt 1, 2 oder 3.

Je nach Wahl der Substituenten Ar kann das Eigenschaftsprofil der oben genannten Verbindungen der Formel (II) bzw. (III) bezüglich des für OLED-Anwendungen benötigten Eigenschaftsprofils maßgeschneidert werden. So gelingt es z.B. durch die geeignete Wahl des Substituenten Ar die Emissionsfarbe über den gesamten sichtbaren Bereich von tiefrot bis tiefblau gezielt einzustellen (siehe Beispiele).

Gegenstand der Erfindung sind ebenfalls Verbindungen der Formel (IV),



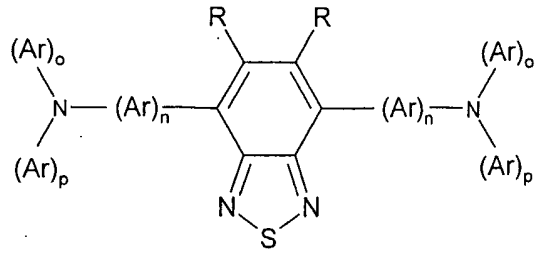
Formel (IV)

wobei die Symbole und Indizes R, Ar, R^1, R^2 und n die oben genannte Bedeutung haben und m die folgende Bedeutung hat:

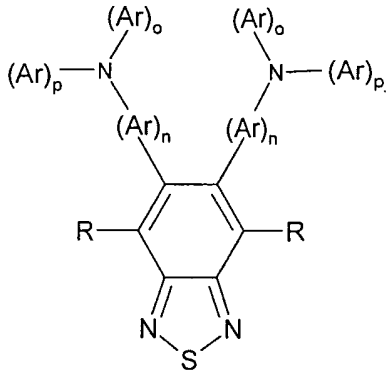
m ist gleich 0 bis 4, bevorzugt 1 oder 2;

Eine repetitive Verkettung konjugativ isolierter, emittierender Teileinheiten, die unter anderem durch eine mehrfache Wiederholung von 2,1,3-Benzothiadiazol-Einheiten und aromatischen Resten Ar erreicht wird - Verbindungen der Formel (IV) -, führt zu Materialien mit entsprechend kurzer Emissionswellenlänge (blaue Emissionsfarbe) gepaart mit einer hohen Molekülmasse, die die oben genannten positiven Eigenschaften bezüglich der Verdampfung und des Glasübergangspunktes gewährleisten.

Eine balancierte Ladungsträgerinjektion (Loch- bzw. Elektroneninjektion) in die Emissionschicht und ein balancierter Ladungsträgertransport in der Emissionschicht sind Grundvoraussetzung für effiziente OLEDs mit hoher Lebensdauer. Da die 2,1,3-Benzothiadiazol enthaltenden Verbindungen, wie oben dargelegt, gute Elektronenleiter sind, kann es sich im speziellen Einzelfall als günstig erweisen gezielt lochleitende Einheiten, z.B. Triarylamin-Einheiten, wie dies in Verbindungen der Formeln (V) und (VI) gezeigt ist, in das Emittermaterial der EML einzubauen. Dementsprechend sind Verbindungen der Formel (V) und (VI) ebenfalls Gegenstand der Erfindung:



Formel (V)



Formel (VI)

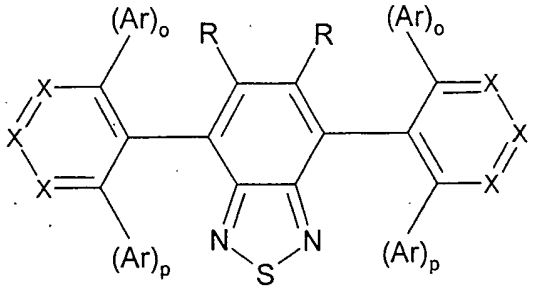
wobei die Symbole und Indizes R, Ar, R^1, R^2 und n die oben genannte Bedeutung und o und p die folgende Bedeutung haben:

o ist gleich 1 bis 3, bevorzugt 1;

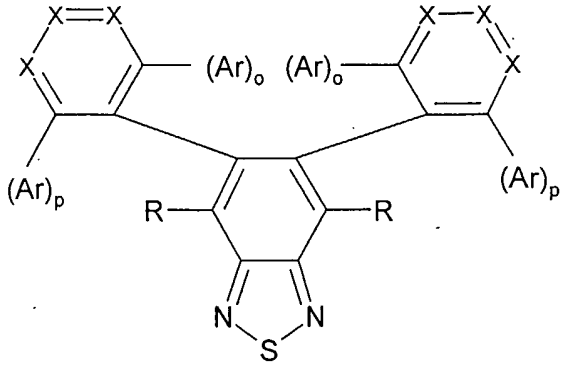
p ist gleich 1 bis 3, bevorzugt 1.

Erfindungsgemäße 2,1,3-Benzothiadiazol enthaltende Verbindungen der Formel (V) und (VI) aber auch (VII), (VIII) und (IX), (X) und (XI) (siehe unten), die sich durch eine starke Verdrillung der 2,1,3-Benzothiadiazoleinheit und der angeknüpften Aromaten/Heteroaromaten auszeichnen, besitzen ein tiefliegendes HOMO (< 5.5 eV relativ zum Vakuumniveau) und damit eine ausgeprägte Oxidationsstabilität. Dementsprechend eignen sie sich besonders zur Verwendung als ETL, als HBL, aber auch als Wirtsmaterial in der EML. Bei geeigneter Wahl der aromatischen / heteroaromatischen Reste Ar sind sie außerdem in der Lage durch Elektron-Loch-Rekombination Triplettzustände zu generieren, die dann auf eindotierte Phosphoreszenz-Emitter effizient übertragen werden können. Diese Eigenschaft ist besonders bei der Verwendung der Verbindungen der Formel (VII) und (VIII) Wirtsmaterial in neuartigen Phosphoreszenz-OLED vorteilhaft.

Gegenstand der Erfindung sind außerdem Verbindungen der Formel (VII) und (VIII):



Formel (VII)



Formel (VIII)

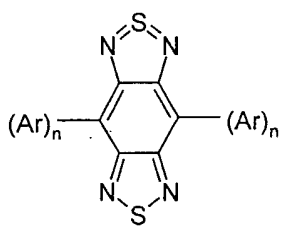
wobei die Symbole und Indizes Indizes R, Ar, R^1 und R^2 die oben genannte Bedeutung haben und X, o und p die folgende Bedeutung hat:

X ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten C(Ar), CR oder N;

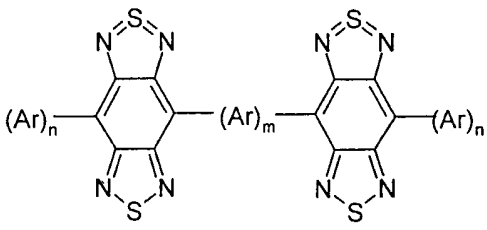
o ist gleich 1 bis 3, bevorzugt 1;

p ist gleich 1 bis 3, bevorzugt 1.

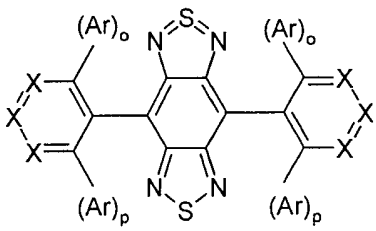
Gegenstand der Erfindung sind außerdem Verbindungen der Formel (IX), (X) und (XI):



Formel (IX)



Formel (X)



Formel (XI)

wobei die Symbole und Indizes X, R, Ar, R^1, R^2, m, n, o und p die oben genannte Bedeutung haben.

Bevorzugte Verbindungen der Formel (I) bis (XI) sind dadurch gekennzeichnet, daß die Aryl- oder Heteroarylgruppe Ar 3 bis 24 C-Atome, besonders bevorzugt 3 bis 14 C-Atome, besitzt.

Bevorzugte Verbindungen der Formel (I) bis (XI) sind dadurch gekennzeichnet, daß der Rest Ar für Benzol, Toluol, Xylol, Fluorbenzol, Difluorbenzol, Biphenyl, 1,2- bzw. 1,3- bzw. 1,4-Terphenyl, Tetraphenyl, Naphthyl, Fluoren, 9,9´-Spirobifluoren, Phenanthren, Anthracen, 1,3,5-Triphenylbenzol, Pyren, Perylen, Chrysen, Triptycen,

[2.2]Paracyclophan, Pyridin, Pyridazin, 4,5-Benzo-pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, 1,3,5-Triazin, Pyrrol, Indol, 1,2,5- bzw. 1,3,4-Oxadiazol, 2,2´- bzw. 4,4`-Bipyridyl, Chinolin, Carbazol, 5,10H-Dihydro-phenazin, 10H-Phenoxazin, Phenothiazin, Xanthen, 9-Acridin, Furan, Benzofuran, Thiophen oder Benzothiophen steht.

Auch wenn die obigen Ausführungen hauptsächlich einen Einsatz der erfindungsgemäßen 2,1,3-Benzothiadiazol enthaltenden Verbindungen in OLED Vorrichtungen beschreiben, sei darauf hingewiesen, daß diese Verbindungen ebenfalls sehr gut in folgenden Vorrichtungen Verwendung finden können:

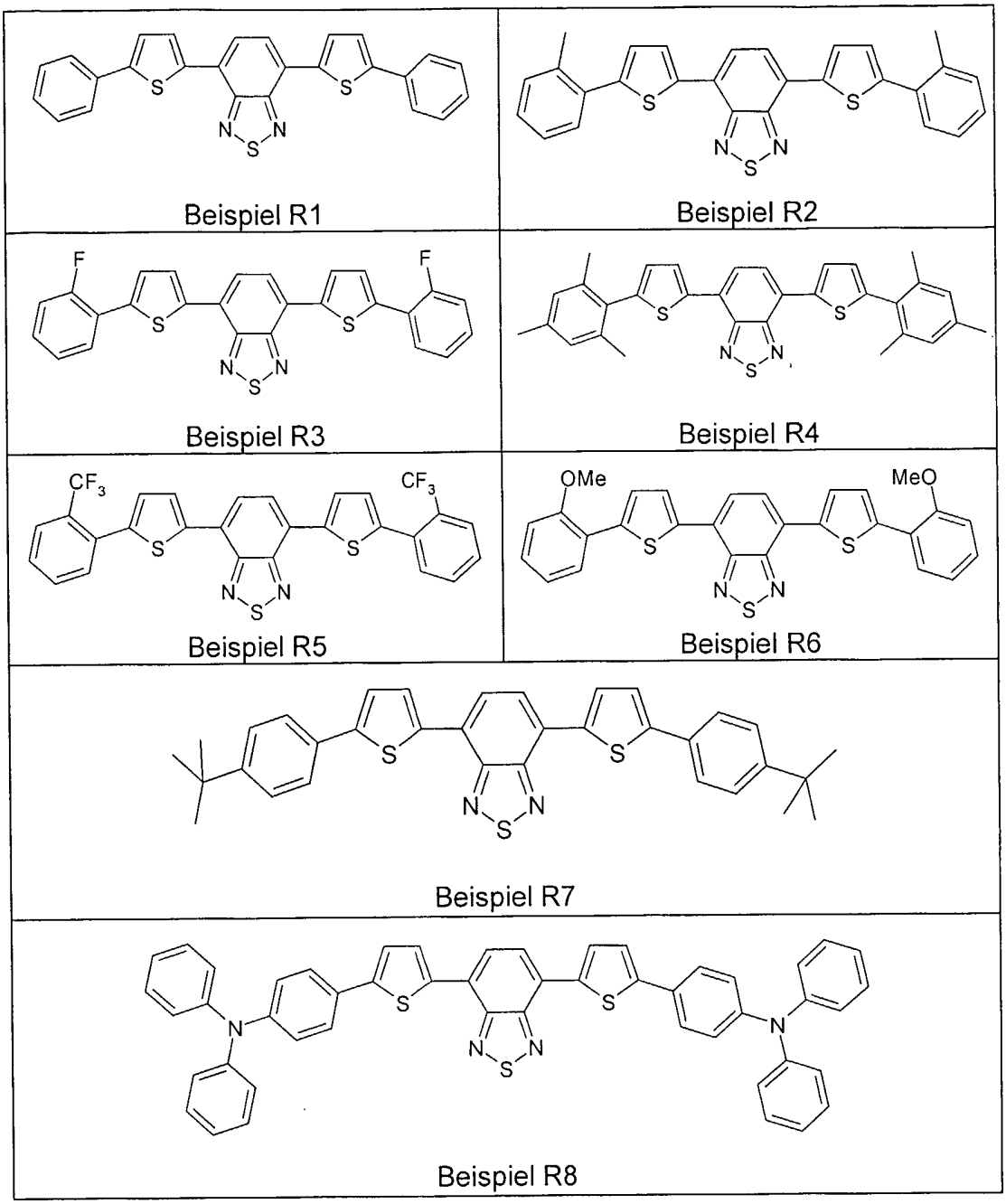
1. Verwendung als Elektronentransportmaterial in der Elektrophotographie.
2. Verwendung in photovoltaischen Vorrichtungen, wie organischen Photodetektoren oder organischen Solarzellen, als Elektronenakzeptor- bzw. -transportmaterial.
3. Verwendung in organischen integrierten Schaltungen (O-ICs).
4. Verwendung in organischen Feld-Effekt-Transistoren (OFETs).
5. Verwendung in organischen Dünnfilmtransistoren (OTFTs = Organic Thin Film Transistor).
6. Verwendung in weiteren - oben zum Teil genannten - Applikationen, wie Organischen-Feststofflasern.

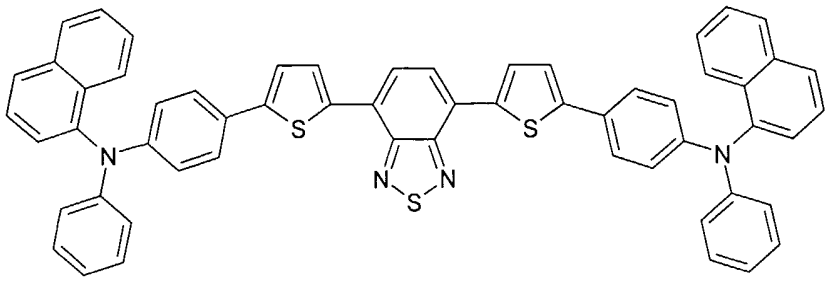
Diese sind ebenfalls Bestandteil der vorliegenden Erfindung.

Um als Funktionsmaterial Verwendung zu finden, werden die erfindungsgemäßen 2,1,3-Benzothiadiazol enthaltenden Verbindungen, im allgemeinen nach bekannten, dem Fachmann geläufigen Methoden, wie Vakuumverdampfung, Verdampfen im Trägergasstrom, oder auch aus Lösung durch Spincoaten oder mit verschiedenen Druckverfahren (z. B. Tintenstrahldrucken, off-set-Drucken, etc.), in Form eines Films auf ein Substrat aufgebracht.

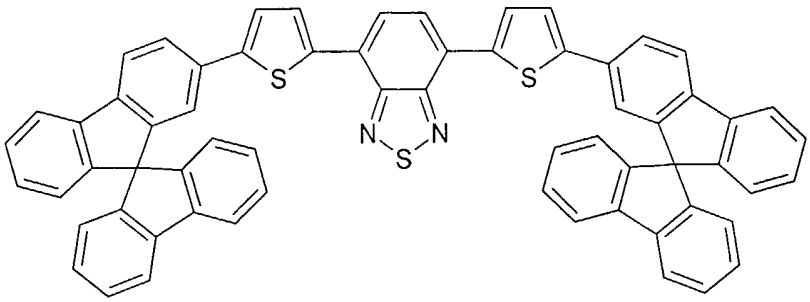
Im Folgenden sind einige Beispiele für die erfindungsgemäßen 2,1,3-Benzothiadiazol enthaltenden Verbindungen gegeben:

- Beispiele für orange bis rote emittierende 2,1,3-Benzothiadiazol enthaltende Verbindungen:

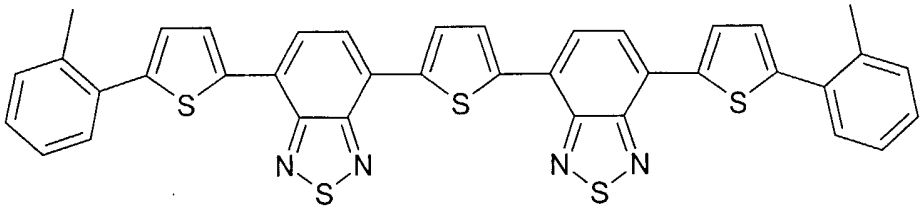

Beispiel R1
Beispiel R2
Beispiel R3
Beispiel R4
Beispiel R5
Beispiel R6
Beispiel R7
Beispiel R8



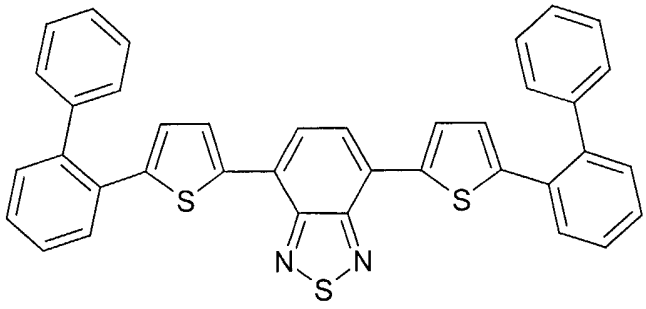
Beispiel R9



Beispiel R10

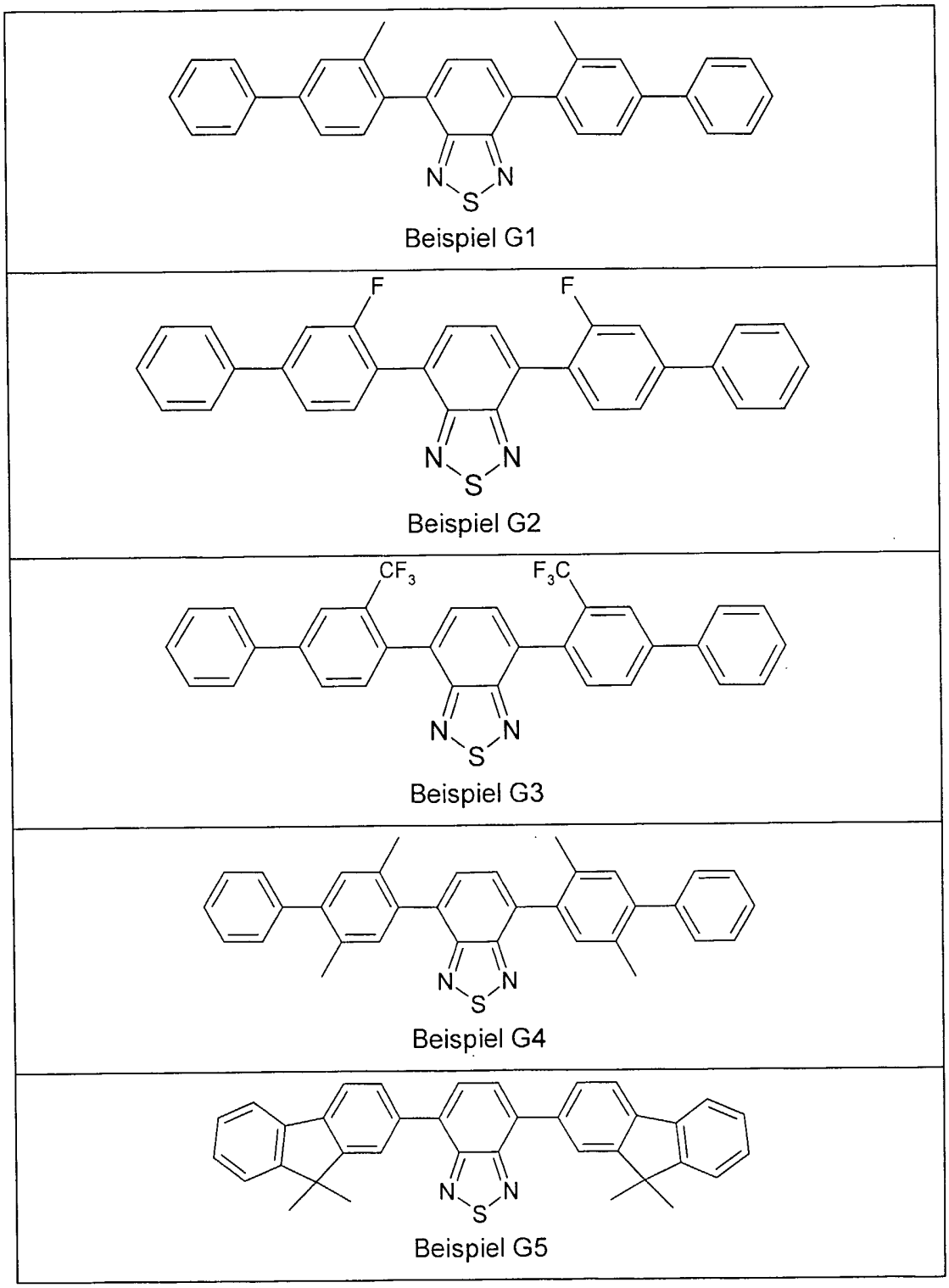


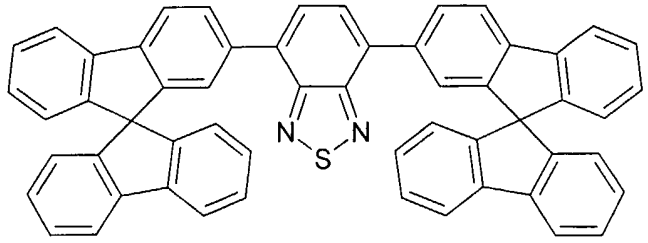
Beispiel R11



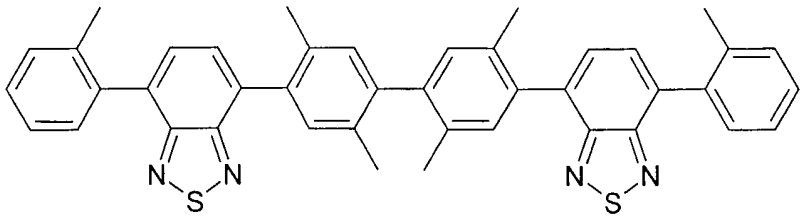
Beispiel R12

- Beispiele für grün bis gelb emittierende 2,1,3-Benzothiadiazol enthaltende Verbindungen:

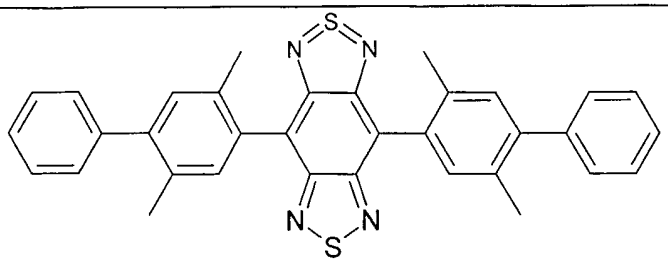




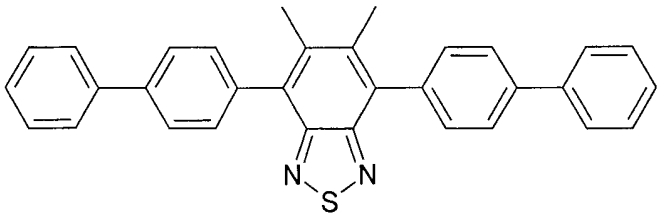
Beispiel G6



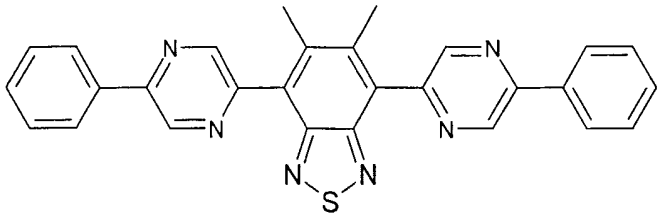
Beispiel G7



Beispiel G8

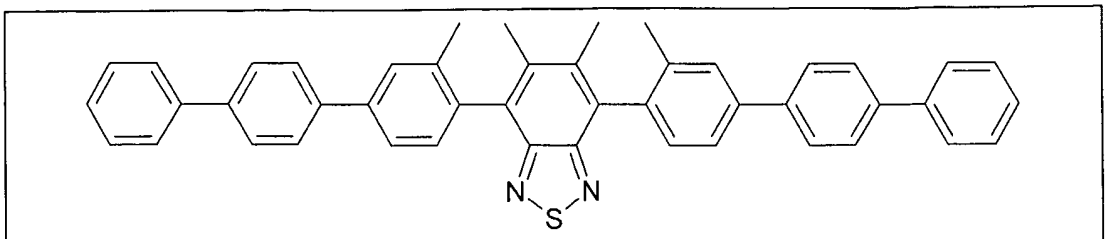


Beispiel G9

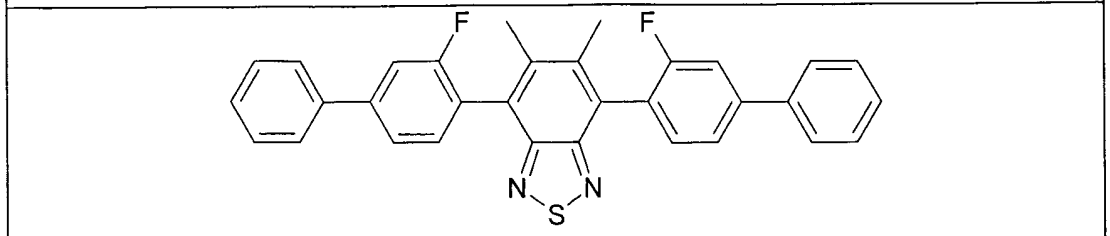


Beispiel G10

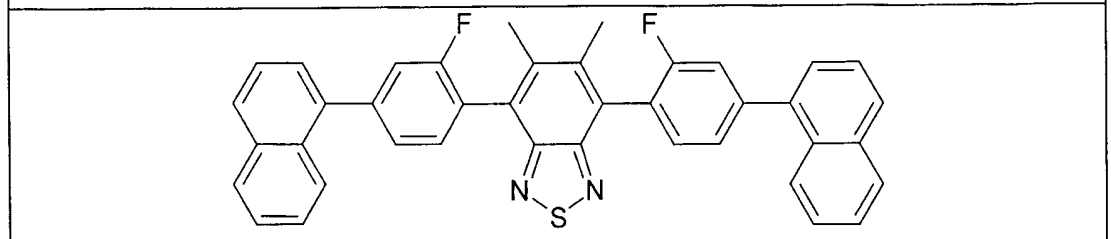
- Beispiele für dunkelblau bis cyan emittierende 2,1,3-Benzothiadiazol enthaltende Verbindungen:



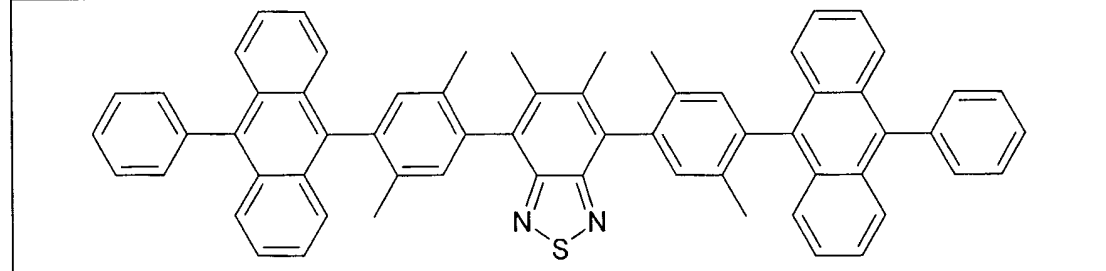
Beispiel B1



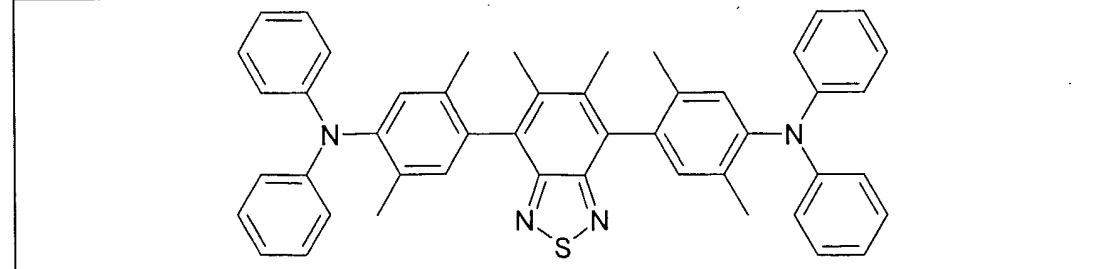
Beispiel B2



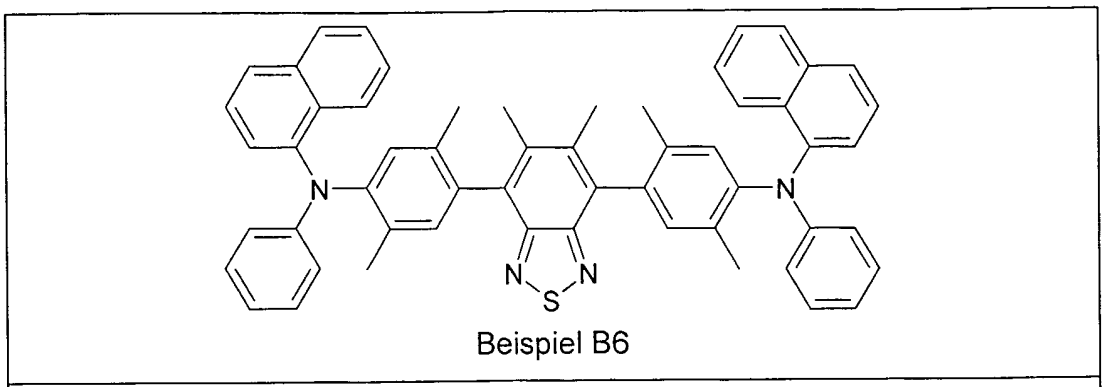
Beispiel B3



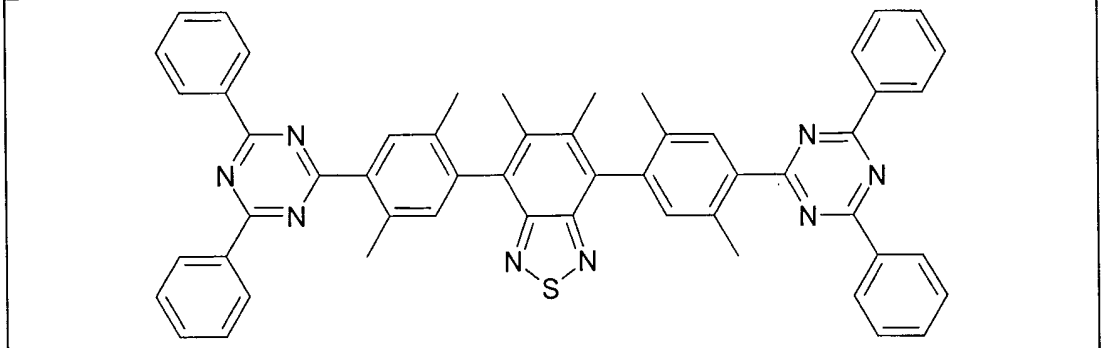
Beispiel B4



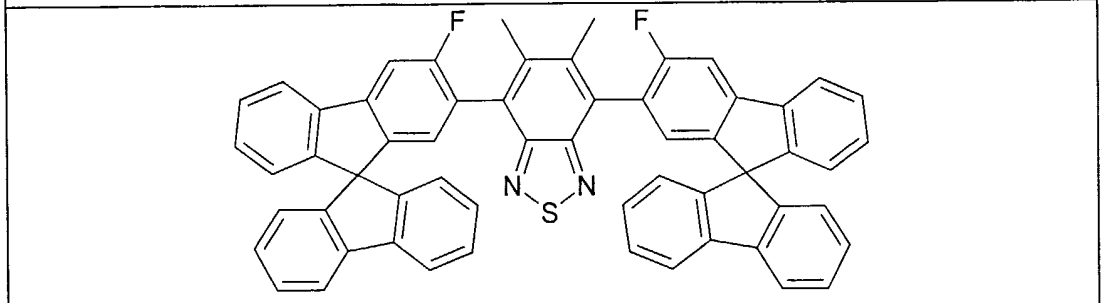
Beispiel B5



Beispiel B6

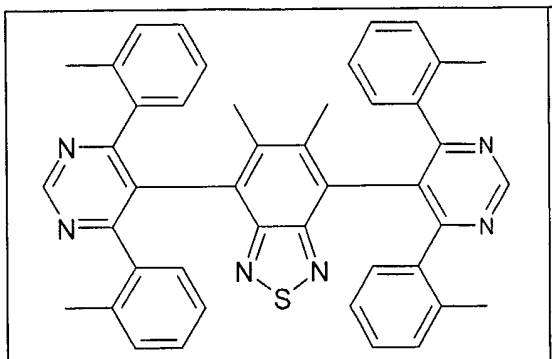


Beispiel B7

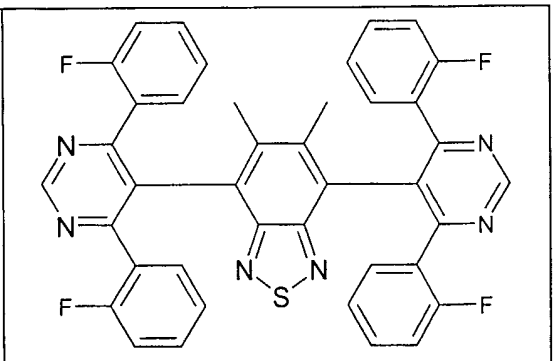


Beispiel B8

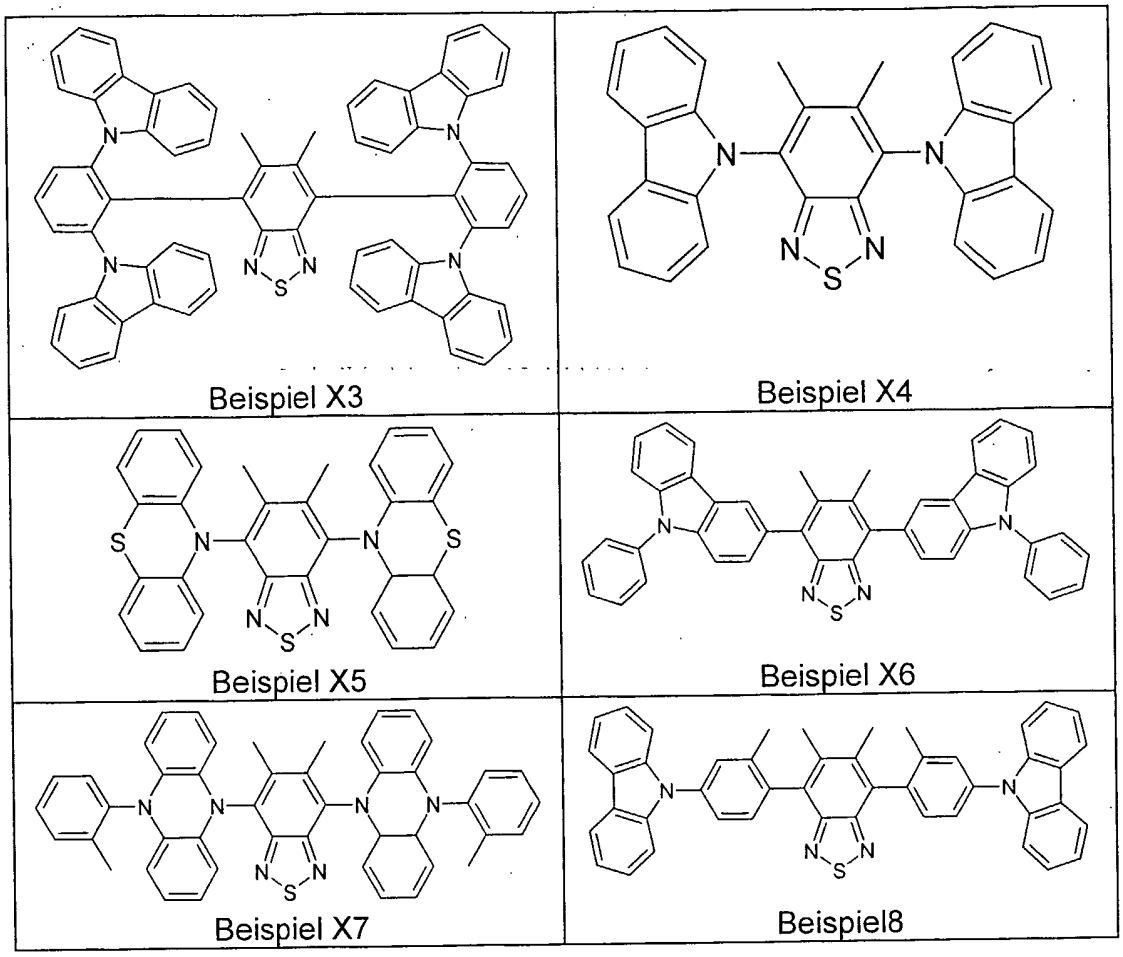
- Beispiele für 2,1,3-Benzothiadiazol enthaltende Verbindungen,die als ETL, HBL und als Wirtsmaterial in der EML Verwendung finden:



Beispiel X1



Beispiel X2



Die 2,1,3-Benzothiadiazol enthaltenden Verbindungen wurden nach gängigen, dem Fachmann geläufigen Methoden, insbesondere unter Verwendung Palladium-katalysierter C-C (z.B. Suzuki-Kupplung) bzw. C-N-Kupplungsreaktionen (Hartwig-Buchwald-Kupplung), ausgehend von bromierten 2,1,3-Benzothiadiazolen und Arylboronsäuren bzw. Arylaminen dargestellt.

Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie darauf beschränken zu wollen. Der Fachmann kann aus den Schilderungen ohne erfinderisches Zutun weitere erfindungsgemäße Derivate herstellen.

1. Synthese von 2,1,3-Benzothiadiazol enthaltenden Verbindungen

Die nachfolgenden Synthesen wurden - sofern nicht anders angegeben - unter einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Die Edukte wurden von ALDRICH [2,1,3-Benzothiadiazol, N-Bromsuccinimid, Thiophenboronsäure, Phenylboronsäure, o-Tolylboronsäure, o-Fluorboronsäure, Kaliumphosphat, Natriumcyanid, Tri-*tert*-butylphosphin, Palladium(II)acetat, $Pd(PPh_3)_4$] bzw. von ALFA [4-Chlor-2-methyl-

phenylboronsäure] bezogen bzw. nach Literaturmethoden (4,7-Dibrom-2,1,3-benzothiadiazol, 4,7-Dibrom-5,6-dimethyl-2,1,3-benzothiadiazol: K. Pilgram, M.. Zupan, R. Skiles J. Heterocycl. Chem. **1970**, 7, 629) dargestellt.

1.1 Synthese von relevanten Vorstufen

Beispiel V1: Bis-4,7-(2'-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazol

Zur einer entgasten Mischung aus 52.92 g (180.0 mmol) 4,7-Dibrom-2,1,3-benzothiadiazol, 60.14 g (470.0 mmol) Thiophen-2-boronsäure, 149.02 g (702.0 mmol) K_3PO_4, 1000 ml Dioxan und 1000 ml Wasser wurden 13.52 g (11.7 mmol) $Pd(PPh_3)_4$ gegeben. Nach Erhitzen der Mischung für 7 h auf 80 °C wurden 4.58 g (93.6 mmol) NaCN zugegeben. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die wässrige Phase abgetrennt. Die organische Phase wurde zweimal mit H_2O gewaschen und anschließend über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels und zweimaliger Umkristallisation des dunkelroten Feststoffs aus Dioxan wurde das Produkt in Form von roten Nadeln erhalten. Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99.8 % (HPLC) - betrug 43.28 g (144.1 mmol) (80.0 %).

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz): [ppm] = 8.11 (dd, $^3J_{HH}$ = 3.7 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.0 Hz, 2H), 7.89 (s, 2H), 7.46 (dd, $^3J_{HH}$ = 5.2 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.0 Hz, 2H), 7.21 (dd, $^3J_{HH}$ = 5.2 Hz, $^3J_{HH}$ = 3.7 Hz, 2H).

Beispiel V2: Bis-4,7-(5'-brom-2'-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazol

Eine Lösung von 7.72 g (25.7 mmol) Bis-4,7-(2'-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazol in 770 ml Chloroform wurden bei Raumtemperatur und unter Lichtausschuß mit 9.51 g (54.0 mmol) N-Bromsuccinimid versetzt. Die Mischung wurde 6 h gerührt, anschließend wurde auf 100 ml Volumen eingeengt, mit 300 ml Ethanol versetzt, abgenutscht und dreimal mit 100 ml Ethanol gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum (70°C, 1 mbar) wurde der Rückstand dreimal aus DMF umkristallisiert. Das Produkt fiel in Form roter Kristalle an. Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99.8 % (HPLC) - betrug 10.31 g (22.5 mmol) (87.5 %).

^{1}H NMR (DMSO-d_6, 500 MHz): [ppm]= 8.17 (s, 2H), 7.95 (d, $^3J_{HH}$ = 4.2 Hz, 2H), 7.40 (d, $^3J_{HH}$ = 4.2 Hz, 2H).

Beispiel V3: Bis-4,7-(4-chlor-2-methylphenyl)-5,6-dimethyl-2,1,3-benzothiadiazol

Eine gut gerührte, entgaste Suspension aus 91.13 g (283.0 mmol) 4,7-Dibrom-5,6-dimethyl-2,1,3-benzothiadiazol, 125.41 g (736.0 mmol) 4-Chlor-2-methylbenzolboronsäure und 300.19 g (2832.0 mmol) Na_2CO_3 in einem Gemisch aus 1800 ml Wasser und 1800 ml Dioxan wurde mit 809 mg (0.70 mmol) $Pd(PPh_3)_4$ versetzt und anschließend 16 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wurde vom ausgefallenen Feststoff wurde abgesaugt, dieser wurde drei mal mit 300 ml Wasser und drei mal mit 300 ml Ethanol gewaschen. Nach Trocknen wurde der Feststoff zwei mal aus 150 ml Toluol und 260 ml Ethanol umkristallisiert. Das Produkt fiel in Form farbloser Kristalle an. Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99.6 % (HPLC) - betrug 98.57 g (238.4 mmol) (84.2 %).

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz): [ppm]= 7.28, 7.27 (2 x s, 2H), 7.19, 7.18 (2 x br. s, 2H), 7.06, 7.03 (2 x br. s, 2H), 2.23 (s, 6H), 1.99, 1.98 (2 x s, 6H).

1.2 Synthese roter Emitter:

Beispiel R1: Bis-4,7-(5´-phenyl-2´-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazol

Eine entgaste Mischung aus 4.53 g (10.0 mmol) Bis-4,7-(2`-brom-5`-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazol (Beispiel V2), 3.66 g (30.0 mmol) Benzolboronsäure, 8.92 g (42.0 mmol) K_3PO_4 und 1.16 g (1.0 mmol) $Pd(PPh_3)_4$ in 400 ml Dioxan und 400 ml Wasser wurde für 7 h auf 80°C erhitzt. Nach Abkühlen wurde die Mischung mit 0.49 g (10.0 mmol) NaCN versetzt, nach 15 min. Rühren wurde die wäßrige Phase abgetrennt, die organische Phase wurde zweimal mit H_2O gewaschen und anschließend über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und zweimaliger Umkristallisation aus DMF wurde das Produkt in Form von roten Nadeln erhalten. Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99.9 % (HPLC) - betrug 4.31 g (9.5 mmol) (95.2 %).

^{1}H NMR (DMSO-d6, 500 MHz): [ppm]= 8.21 (d, $^3J_{HH}$ = 4.0 Hz, 2H), 8.18 (s, 2H), 7.82 (m, 2H), 7,69 (d, $^3J_{HH}$ = 4.0 Hz, 2H), 7.47 (m, 4H), 7.37 (m, 4H). Smp.: 229°C

Beispiel R2: Bis-4,7-(5´(2-methylphenyl)-2´-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazol

Durchführung analog zu Beispiel R1. Anstatt der Benzolboronsäure wurden 4.08 g (30.0 mmol) 2-Methylphenylboronsäure eingesetzt.

Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99.9 % (HPLC) - betrug 4.37 g (9.1 mmol) (91.0%).

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz): [ppm]= 8.15 (d, $^3J_{HH}$ = 4.0 Hz, 2H), 7.91 (s, 2H), 7.52 (m, 2H), 7.29 (m, 6H), 7,19 (d, $^3J_{HH}$ = 4.0 Hz, 2H), 2.53 (s, 6H). Smp.: 198°C

Beispiel R3: Bis-4,7-(5´(2-fluorphenyl)-2´-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazol

Durchführung analog zu Beispiel R1. Anstatt der Benzolboronsäure wurden 4.20 g (30.0 mmol) 2-Fluorphenylboronsäure eingesetzt.

Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99.9 % (HPLC) - betrug 4.28 g (7.2 mmol) (72.0 %).

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz): [ppm] = 8.14 (dd, $^3J_{HH}$ = 4.0 Hz, $^6J_{HF}$ = 0.67 Hz, 2H), 7.92 (s, 2H), 7.72 (m, 2H), 7.59 (dd, $^3J_{HH}$ = 4.0 Hz, $^5J_{HF}$ = 1.34 Hz, 2H), 7,21 (m, 6H). Smp.: 193°C

Beispiel R12: Bis-4,7-(5´(2-biphenyl)-2´-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazol

Durchführung analog zu Beispiel R1. Anstatt der Benzolboronsäure wurden 5.90 g (30.0 mmol) 2-Biphenylboronsäure eingesetzt.

Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99.9 % (HPLC) - betrug 5.11 g (8.5 mmol) (84.5 %).

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz): [ppm] = 8.88 (dd, 2H), 7.68 (s, 2H), 7.66 (m, 2H), 7.40 (m, 6H), 7,32 (m, 10H), 6.68 (d, 2H). Smp.: 191°C.

1.3 Synthese grüner Emitter:

Beispiel G6: Bis-4,7-(2-spiro-9,9´-bifluorenyl)-2,1,3-benzothiadiazol

Durchführung analog zu Beispiel R1. Anstatt der Benzolboronsäure wurden 10.81 g (30.0 mmol) Spiro-9,9´-bifluoren-2-boronsäure eingesetzt.

Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99.9 % (HPLC) - betrug 5.58 g (7.3 mmol) (73.0 %).

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz): [ppm] = 7.93 (s, 2H), 7.84 (m, 4H), 7.80 (m, 2H), 7.67 (m, 2H), 7.48 (m, 2H), 7.38 (m, 4H), 7,35 (m, 2H), 7.11 (m, 6H), 6.85 (m, 2H), 6.71 (m, 6H). Smp. > 350°C

1.4 Synthese blauer Emitter:

Beispiel B1: Bis-4,7-(2-methylterphenyl)-5,6-dimethyl-2,1,3-benzothiadiazol

Eine gut gerührte, entgaste Suspension aus 41.34 g (100.0 mmol) Bis-4,7-(4-chlor-2-methylphenyl)-5,6-dimethyl-2,1,3-benzothiadiazol, 55.51 g (280 mmol) Biphenyl-4-boronsäure und 136.84 g (420 mmol) Cs_2CO_3 in 1500 ml Dioxan wurde mit 243 mg (1.2 mmol) Tri-*tert*-butylphosphin und 225 mg (1.0 mmol) Palladium(II)acetat versetzt und anschließend 16 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wurde mit 1500 ml Wasser versetzt und der ausgefallene Niederschlag wurde drei mal mit 300 ml Wasser und drei mal mit 300 ml Ethanol gewaschen. Nach Trocknen wurde der Feststoff vier mal aus 300 ml Toluol und 100 ml Ethanol umkristallisiert. Das Produkt fiel in Form farbloser Kristalle an. Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99.9 % (HPLC) - betrug 53.14 g (81.9 mmol) (81.9 %).

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz): [ppm]= 7.88 (m, 4H), 7.69 (m, 4H), 7.61 (m, 4H), 7.47 (m, 4H), 7.37 (m, 2H), 7.26, 7.25 (2 x s, 2H), 7.14, 7.13 (2 x br. s, 2H), 7.09, 7.08 (2 x br. s, 2H), 2.22 (s, 6H), 1.97, 1.96 (2 x s, 6H). Smp.: 281°C

2. Herstellung und Charakterisierung von Organischen Elektroluminszenz-Vorrichtungen, die erfindungsgemäße Verbindungen enthalten

Die Herstellung von LEDs erfolgte nach dem im folgenden skizzierten allgemeinen Verfahren. Dieses mußte natürlich im Einzelfall auf die jeweiligen Gegebenheiten (z. B. Schichtdickenvariation um optimale Effizienz bzw. Farbe zu erreichen) angepaßt werden.

2.1 Allgemeines Verfahren zur Herstellung von OLEDs

Nachdem man die ITO-beschichteten Substrate (z. B. Glasträger, PET-Folie) auf die richtige Größe zugeschnitten hat, werden sie in mehreren Reinigungsschritten im Ultraschallbad gereinigt (z.B. Seifenlösung, Millipore-Wasser, Isopropanol).

Zur Trocknung werden sie mit einer N_2-Pistole abgepustet und in einem Exsikkator gelagert. Vor der Bedampfung mit den organischen Schichten werden sie mit einem Ozon-Plasma-Gerät für ca. 20 Minuten behandelt. Es kann sich empfehlen, als erste organische Schicht eine polymere Lochinjektionsschicht zu verwenden. Dies ist in der Regel ein konjugiertes, leitfähiges Polymer, wie z. B. ein Polyanilinderivat (PANI) oder eine Polythiophenderivat (z. B. PEDOT, BAYTRON P™ von BAYER). Diese wird dann durch Spin-Coaten (Lackschleudern) aufgebracht.

Die organischen Schichten werden der Reihe nach durch Aufdampfen in einer Hochvakuum-Anlage aufgebracht. Dabei wird die Schichtdicke der jeweiligen Schicht und die Bedampfungsrate über einen Schwingquarz verfolgt bzw. eingestellt. Es können auch – wie oben beschrieben – einzelne Schichten aus mehr als einer Verbindung bestehen, d. h. in der Regel ein Wirtsmaterial (host) mit einem Gastmaterial (guest) dotiert sein. Dies wird durch Co-Verdampfung aus zwei bzw. mehreren Quellen erzielt.

Auf die organischen Schichten werden noch Elektroden aufgebracht. Dies geschieht in der Regel durch thermisches Verdampfen (Balzer BA360 bzw. Pfeiffer PL S 500). Anschließend wird die durchsichtige ITO-Elektrode als Anode und die Metallelektrode (z. B. Ca, Yb, Ba-Al) als Kathode kontaktiert und die Device-Parameter bestimmt.

2.2 Verfahren zur Herstellung von roten OLEDs

Beispiel 1: Rote OLED mit Emittermaterial nach Beispiel R1

Analog dem o. g. allgemeinen Verfahren, wurde eine rot emittierende OLED mit folgendem Aufbau erzeugt:

PEDOT	20 nm (aus Wasser aufgeschleudert; PEDOT bezogen von BAYER AG; Poly-[3,4-ethylendioxy-2,5-thiophen]
MTDATA	20 nm (aufgedampft; MTDATA bezogen von SynTec; Tris-4,4',4"-(3-methylphenyl-phenylamino)triphenylamin)
S-TAD	20 nm (aufgedampft; S-TAD hergestellt nach WO99/12888; 2,2',7,7'-Tetrakis(diphenylamino)-9,9´-spirobifluoren)
AlQ_3	30 nm (aufgedampft; AlQ_3 bezogen von SynTec; Tris(chinoxalinato)aluminium(III)) und dotiert mit,
R1	10 Gew.-% (aufgedampft; Bis-4,7-(5´-phenyl-2´-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazol hergestellt nach Beispiel R1)
AlQ_3	10 nm (aufgedampft; AlQ_3 bezogen von SynTec; Tris(chinoxalinato)aluminium(III))
Ba	10 nm als Kathode
Ag	100 nm als Kathodenschutzschicht

Diese **nicht** optimierte OLED wurde standardmäßig charakterisiert, die gemessenen Kenndaten sind in den Figuren 1-3 wiedergegeben. Neben der Flachheit der

Effizienzkurve, was bedeutet, dass auch bei sehr hohen Helligkeiten (z. B. 10000 Cd/m^2) immer noch hohe Effizienzen erzielt werden ist die ausgezeichnete Lebensdauer dieser OLED von großem Vorteil.

Beispiel 2: Rote OLED mit Emittermaterial nach Beispiel R12

Analog dem o. g. allgemeinen Verfahren, wurde eine rot emittierende OLED mit folgendem Aufbau erzeugt:

PEDOT	20 nm (aus Wasser aufgeschleudert; PEDOT bezogen von BAYER AG; Poly-[3,4-ethylendioxy-2,5-thiophen]
MTDATA	20 nm (aufgedampft; MTDATA bezogen von SynTec; Tris-4,4',4"-(3-methylphenyl-phenylamino)triphenylamin)
S-TAD	20 nm (aufgedampft; S-TAD hergestellt nach WO99/12888; 2,2',7,7'-Tetrakis(diphenylamino)-9,9´-spirobifluoren)
AlQ_3	30 nm (aufgedampft; AlQ_3 bezogen von SynTec; Tris(chinoxalinato)aluminium(III)) und dotiert mit,
R12 2,1,3-	10 Gew.-% (aufgedampft; Bis-4,7-(5´(2-biphenyl)-2´-thienyl)-benzothiadiazol hergestellt nach Beispiel R12)
AlQ_3	10 nm (aufgedampft; AlQ_3 bezogen von SynTec; Tris(chinoxalinato)aluminium(III))
Ba	10 nm als Kathode
Ag	100 nm als Kathodenschutzschicht

Diese **nicht** optimierte OLED wurde standardmäßig charakterisiert, die gemessenen Kenndaten sind in den Figuren 4-6 wiedergegeben. Neben der Flachheit der Effizienzkurve, was bedeutet, dass auch bei sehr hohen Helligkeiten (z. B. 10000 Cd/m^2) immer noch hohe Effizienzen erzielt werden ist die ausgezeichnete Lebensdauer dieser OLED von großem Vorteil.

2.3 Verfahren zur Herstellung von blauen OLEDs

Beispiel 3: Blaue OLED mit Emittermaterial nach Beispiel B1

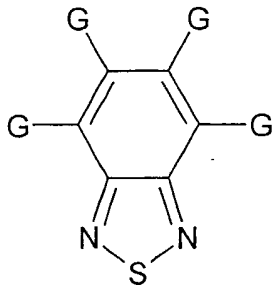
Analog dem o. g. allgemeinen Verfahren, wurde eine blau emittierende OLED mit folgendem Aufbau erzeugt:

PEDOT	20 nm (aus Wasser aufgeschleudert; PEDOT bezogen von BAYER AG; Poly-[3,4-ethylendioxy-2,5-thiophen]
MTDATA	20 nm (aufgedampft; MTDATA bezogen von SynTec; Tris-4,4',4''-(3-methylphenyl-phenylamino)triphenylamin)
S-TAD	20 nm (aufgedampft; S-TAD hergestellt nach WO99/12888; 2,2',7,7'-Tetrakis(diphenylamino)-9,9´-spirobifluoren)
S-DPVBi	30 nm (aufgedampft; S-DPVBi hergestellt nach H. Spreitzer, H. Schenk, J. Salbeck, F. Weissoertel, H. Riel. W. Ries, Proceedings of SPIE, **1999**, Vol. 3797; 2,2´,7,7´-Tetrakis(2,2´-diphenylvinyl)-spiro-9,9´-bifluoren) und dotiert mit
B1	10 Gew.-% (aufgedampft; 5,6-Dimethyl-bis-4,7-(2,5-dimethylphenyl)-2,1,3-benzothiadiazol hergestellt nach Beispiel B1), dotiert in obige S-DPVBi-Schicht
AlQ_3	10 nm (aufgedampft: AlQ_3 bezogen von SynTec; Tris(chinoxalinato)aluminium(III))
Ba	10 nm als Kathode
Ag	100 nm als Kathodenschutzschicht

Diese **nicht** optimierte OLED wurde standardmäßig charakterisiert, die gemessenen Kenndaten sind in den Figuren 7 und 8 wiedergegeben. Neben der Farbe ist ein enormer Vorteil dieser OLED ist die Flachheit der Effizienzkurve, was bedeutet, dass auch bei sehr hohen Helligkeiten (z. B. 10000 Cd/m^2) immer noch sehr hohe Effizienzen erzielt werden. Dies ist v. a. für die Verwendung in Passiv-Matrix-getriebenen Displays von entscheidender Bedeutung.

Patentansprüche:

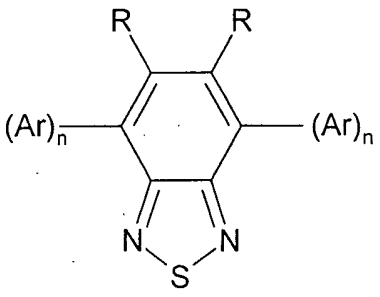
1. Verbindungen enthaltend mindestens eine Struktureinheit der Formel (I),



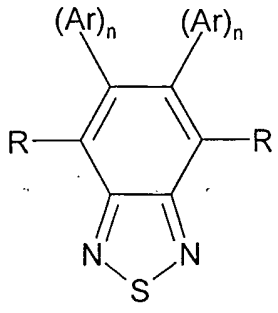
Formel (I)

dadurch gekennzeichnet, daß die Gruppe G Wasserstoff, Fluor und/oder einem organischen Rest entspricht, die Verbindungen der idealisierten Punktgruppe S_n, C_n, C_{nv}, C_{nh}, D_n, D_{nh} oder D_{nd} mit n= 2,3,4,5 oder 6 angehören, die Molekülmassen im Bereich von 450 g/mol bis 5000 g/mol liegen, die Schmelzpunkte oberhalb einer Temperatur von 190°C liegen und mit der Maßgabe, dass kein Makrocyclus enthalten ist.

2. Verbindungen der Formel (II) und (III), gemäß Anspruch 1,



Formel (II)



Formel (III)

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

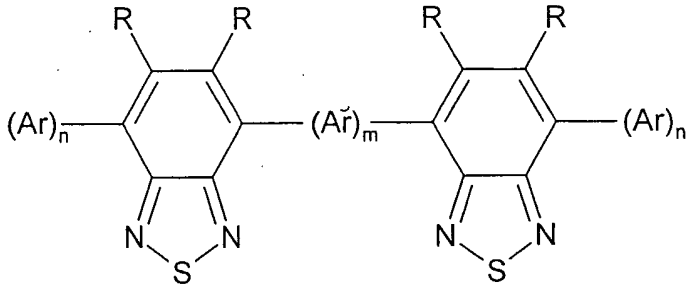
R ist gleich bei jedem Auftreten H, F, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH_2-Gruppen durch -O-, -S-, -NR^1-, oder –$CONR^2$ - ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können;

Ar ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten einer Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 3 bis 30 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann; wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;

R^1,R^2 sind gleich oder verschieden, H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;

n ist gleich 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 6, besonders bevorzugt 1, 2 oder 3.

3. Verbindungen der Formel (IV), gemäß Anspruch 1,



Formel (IV)

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

R ist gleich bei jedem Auftreten H, F, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH_2-Gruppen durch -O-, -S-, -NR^1-, oder –$CONR^2$ - ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können;

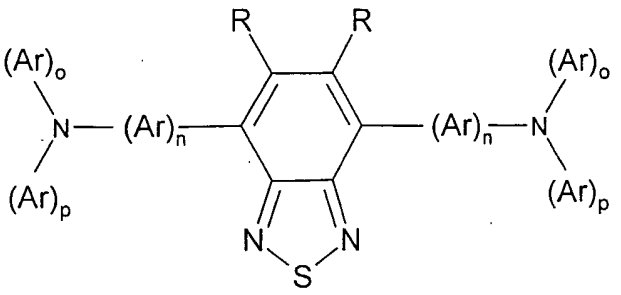
Ar ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten einer Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 3 bis 30 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann; wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;

R^1,R^2 sind gleich oder verschieden, H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;

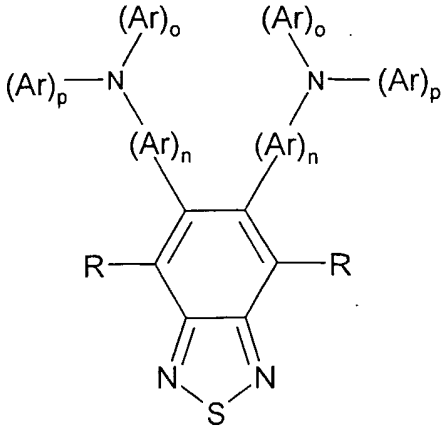
m ist gleich 0 bis 4, bevorzugt 1 oder 2;

n ist gleich 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 6, besonders bevorzugt 1, 2 oder 3.

4. Verbindungen der Formel (V) und (VI), gemäß Anspruch 1,



Formel (V)

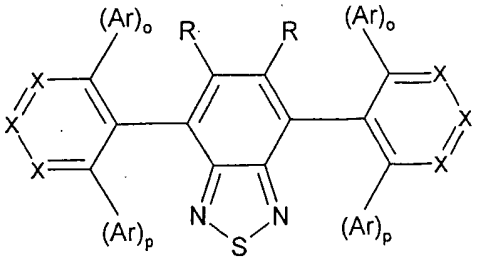


Formel (VI)

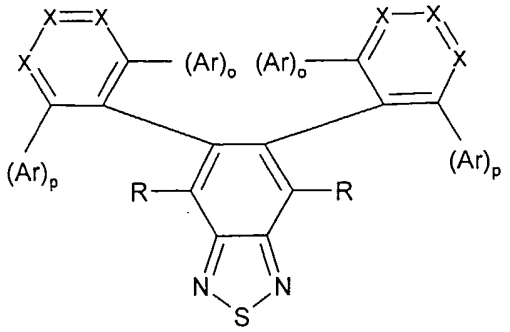
wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

R		ist gleich bei jedem Auftreten H, F, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH_2-Gruppen durch -O-, -S-, -NR^1-, oder –$CONR^2$ - ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können;
Ar		ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten einer Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 3 bis 30 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann; wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;
R^1,R^2		sind gleich oder verschieden, H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;
n		ist gleich 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 6, besonders bevorzugt 1, 2 oder 3.
o		ist gleich 1 bis 3, bevorzugt 1;
p		ist gleich 1 bis 3, bevorzugt 1.

5. Verbindungen der Formel (VII) und (VIII), gemäß Anspruch 1,



Formel (VII)

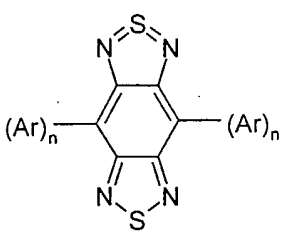


Formel (VIII)

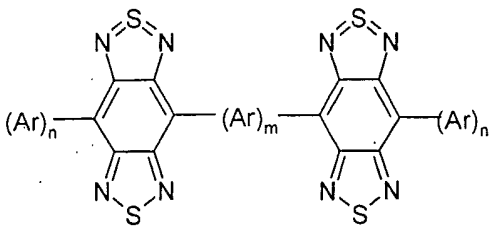
wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

X		ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten C(Ar), CR oder N;
R		ist gleich bei jedem Auftreten H, F, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH_2-Gruppen durch -O-, -S-, -NR^1-, oder –$CONR^2$ - ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können;
Ar		ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten einer Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 3 bis 30 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann; wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;
R^1,R^2		sind gleich oder verschieden, H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;
o		ist gleich 1 bis 3;
p		ist gleich 1 bis 3.

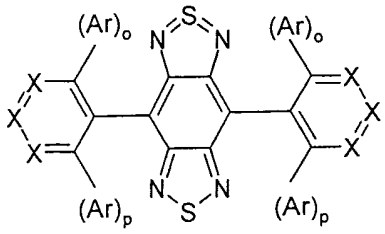
6. Verbindungen der Formel (IX), (X) und (XI) gemäß Anspruch 1,



Formel (IX)



Formel (XI)



Formel (XI)

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

X	ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten C(Ar), CR oder N;
R	ist gleich bei jedem Auftreten H, F, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH_2-Gruppen durch -O-, -S-, -NR^1-, oder –$CONR^2$ - ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können;
Ar	ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten einer Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 3 bis 30 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann; wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;
R^1,R^2	sind gleich oder verschieden, H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;
m	ist gleich 0 bis 4, bevorzugt 1oder 2;
n	ist gleich 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 6, besonders bevorzugt 1, 2 oder 3;
o	ist gleich 1 bis 3;
p	ist gleich 1 bis 3.

7. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Rest Ar für Benzol, Toluol, Xylol, Fluorbenzol, Difluorbenzol, Biphenyl, 1,2- bzw. 1,3- bzw. 1,4-Terphenyl, Tetraphenyl, Naphthyl, Fluoren, 9,9´-Spirobifluoren, Phenanthren, Anthracen, 1,3,5-Triphenylbenzol, Pyren, Perylen, Chrysen, Triptycen, [2.2]Paracyclophan, Pyridin, Pyridazin, 4,5-Benzo-pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, 1,3,5-Triazin, Pyrrol, Indol, 1,2,5- bzw. 1,3,4-Oxadiazol, 2,2´- bzw. 4,4´-Bipyridyl, Chinolin, Carbazol, 5,10H-Dihydro-phenazin, 10H-Phenoxazin, Phenothiazin, Xanthen, 9-Acridin, Furan, Benzofuran, Thiophen oder Benzothiophen steht.

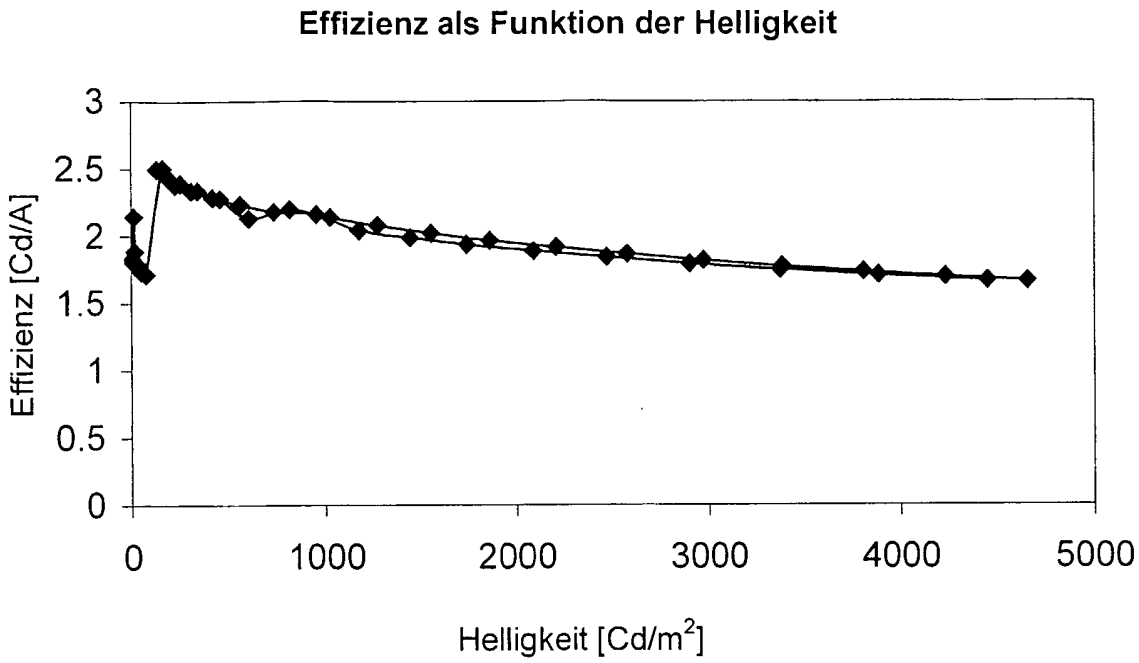
8. Verwendung der Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 in organischen Elektrolumineszenz- und/oder Elektrophosphoreszenz-Vorrichtungen.

9. Verwendung der Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 als Emisions-Schicht (EML), als Wirtsmaterial in Elektrolumineszenz- und/oder Elektrophosphoreszenz-Vorrichtungen, als Elektronentransport-Schichten (ETL) und/oder Lochblockierungs-Schichten (HBL).

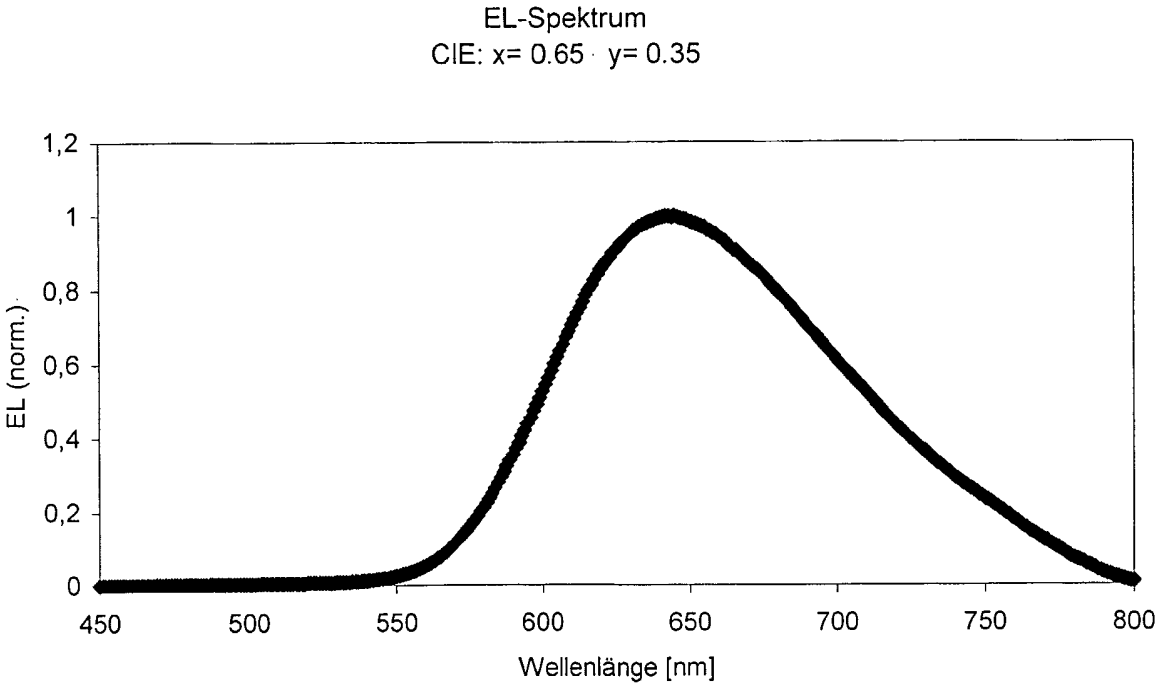
10. Verwendung der Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 als Elektronentransportmaterial in der Elektrophotographie, als Elektronenakzeptor- bzw. –transportmaterial in photovoltaischen Vorrichtungen, wie organischen Photodetektoren oder organischen Solarzellen, als Ladungstransportmaterial in organischen ICs (organischen integrierten Schaltungen), als Ladungstransportmaterial und/oder Dotand in organischen Feld-Effekt-Transistoren (OTFT), als Ladungstransportmaterial und/oder Dotand in organischen Dünnschichtransitoren und in organischen-Feststofflasern.

11. Elektronisches Bauteil enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1, 2,3, 4, 5 und / oder 6.

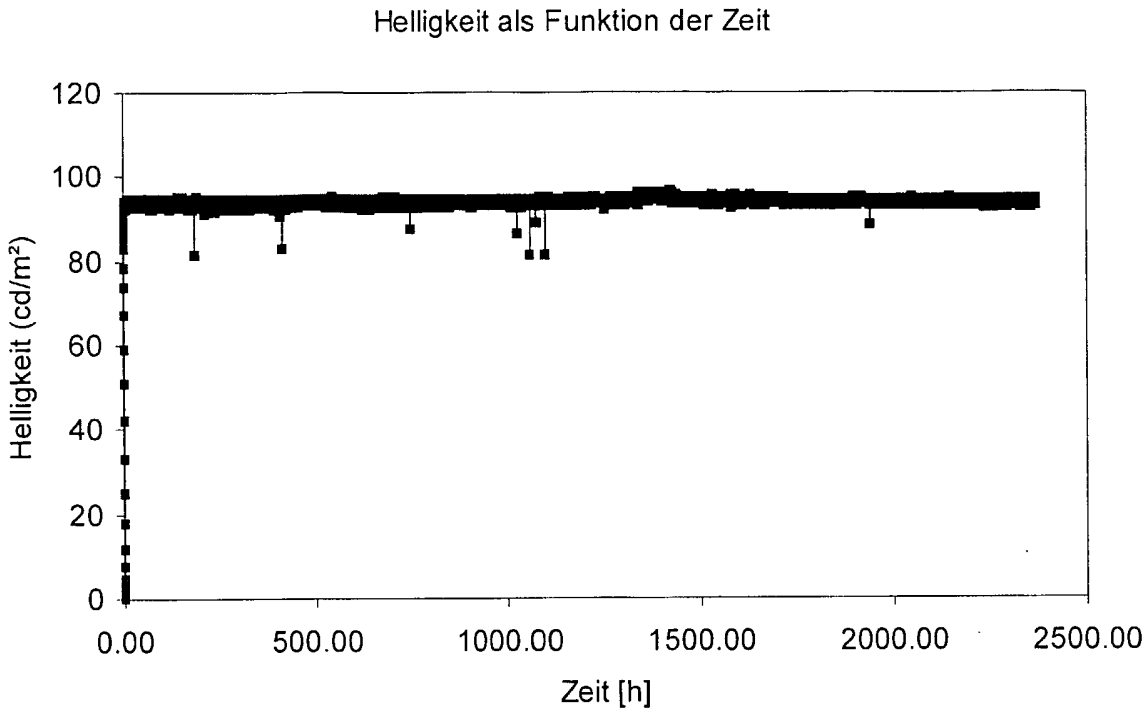
Figur 1: Kenndaten der OLED nach Beispiel 1



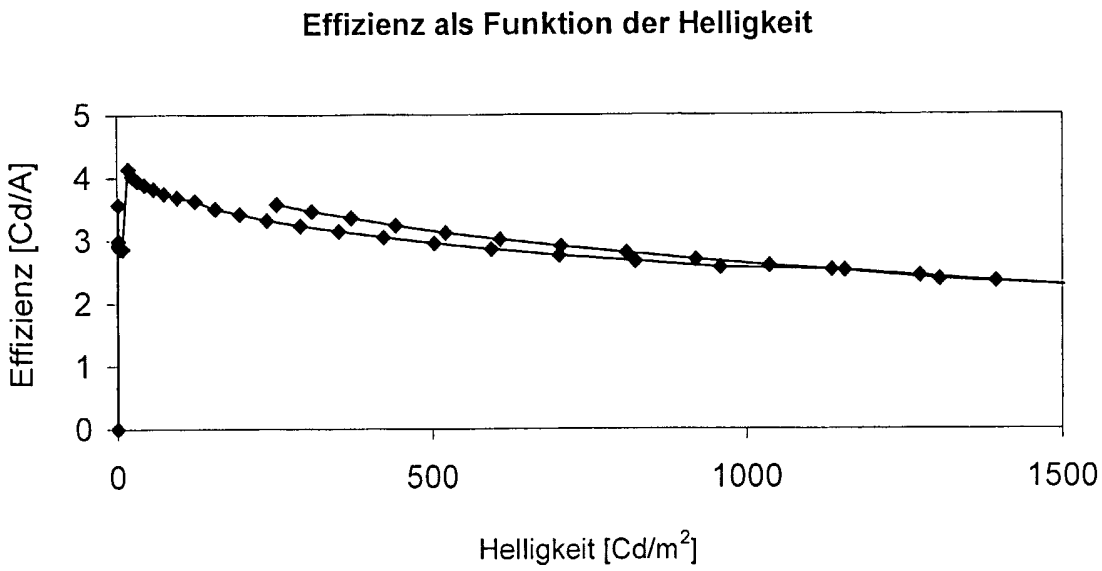
Figur 2: Kenndaten der OLED nach Beispiel 1



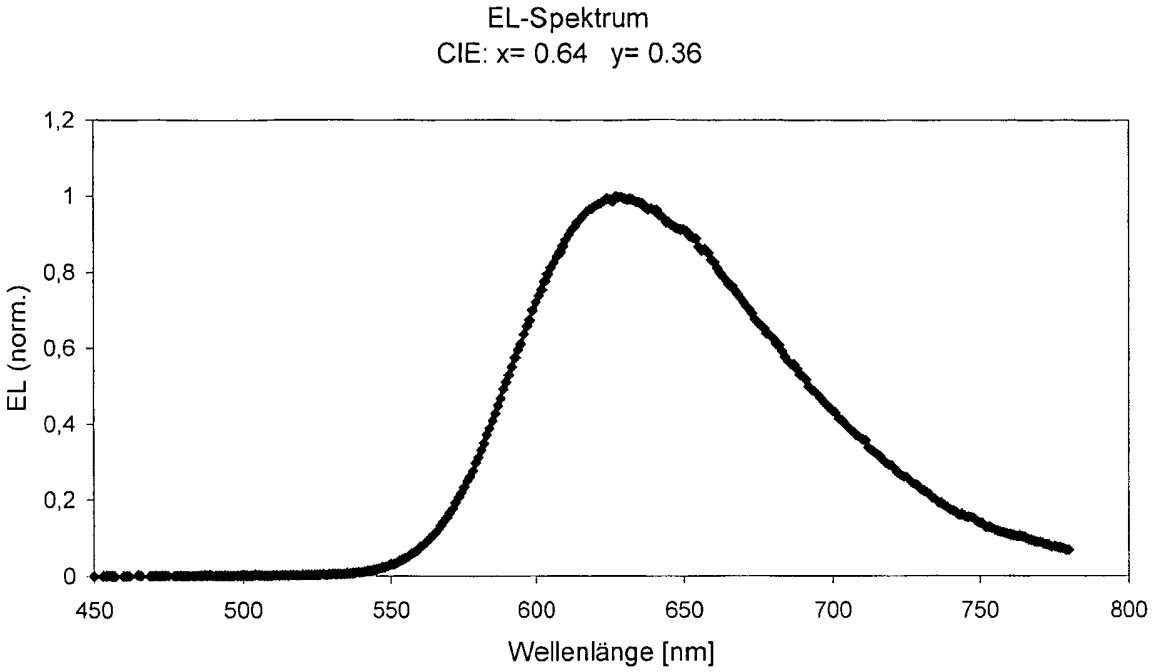
Figur 3: Kenndaten der OLED nach Beispiel 1



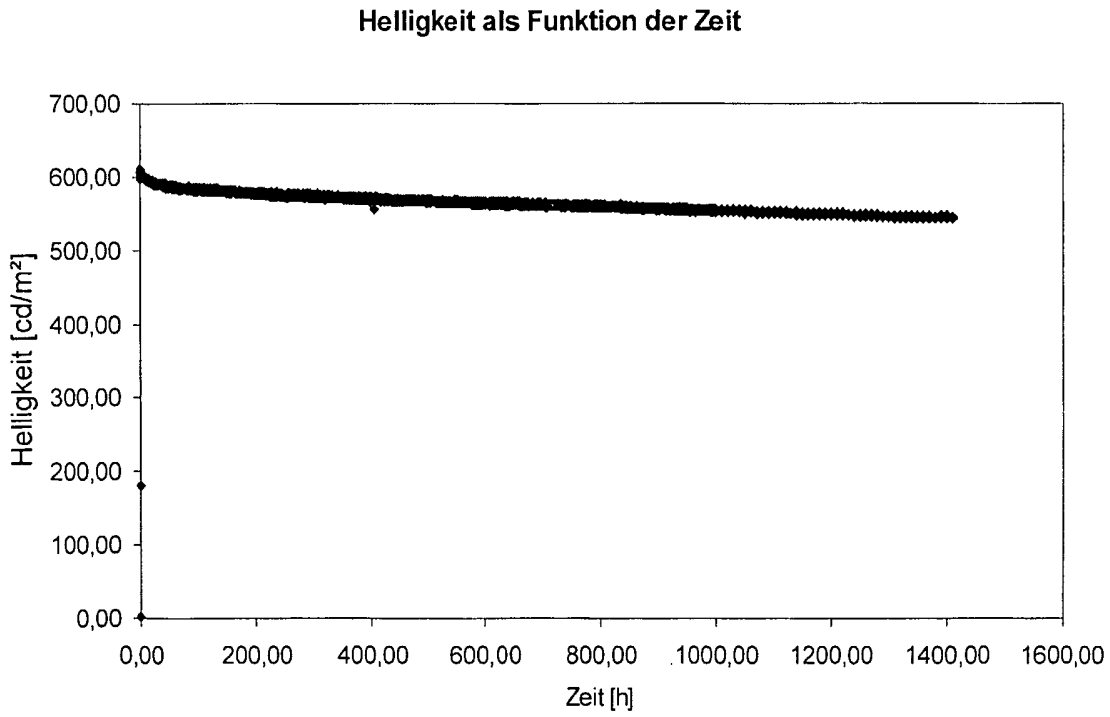
Figur 4: Kenndaten der OLED nach Beispiel 2



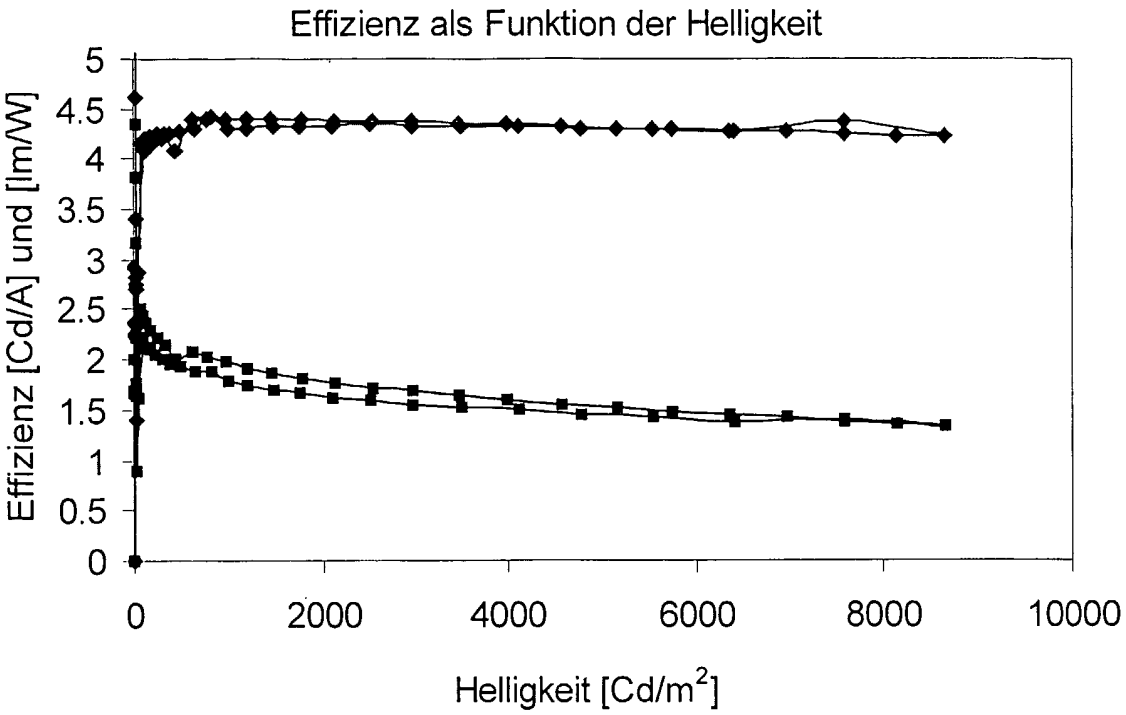
Figur 5: Kenndaten der OLED nach Beispiel 2



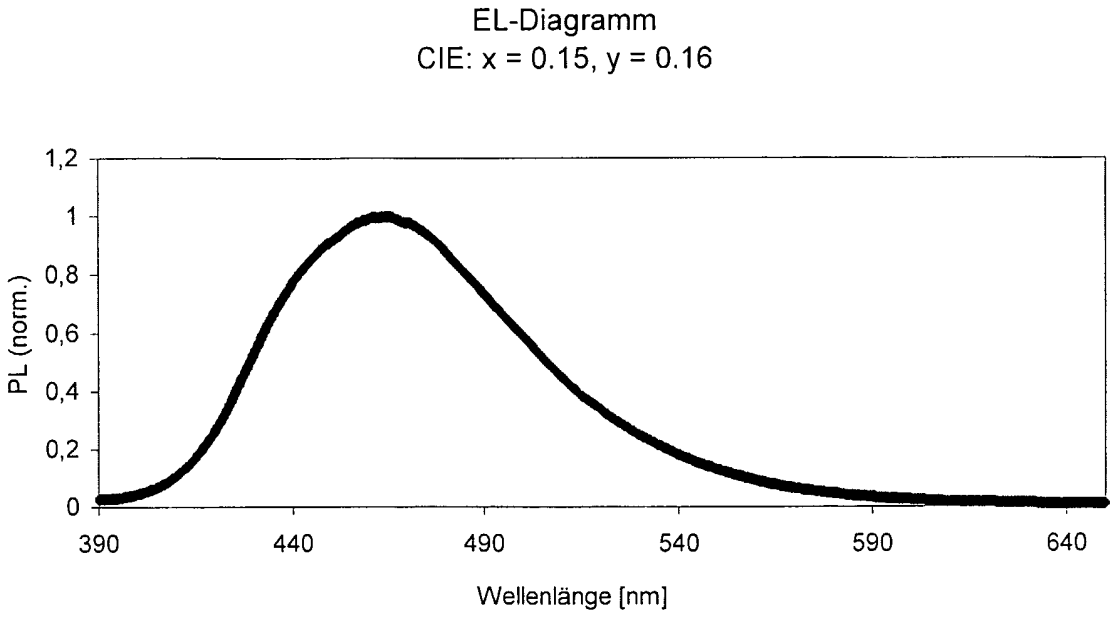
Figur 6: Kenndaten der OLED nach Beispiel 2



Figur 7: Kenndaten der OLED nach Beispiel 3



Figur 8: Kenndaten der OLED nach Beispiel 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/06287

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07D285/14 C07D417/14 C07D513/04 H05B33/14 H01L51/30

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)
IPC 7 C07D

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	YAMASHITA Y ET AL: "Synthesis and Properties of Benzobis(thiadiazole)s with Nonclassical pi-Electron Ring Systems" TETRAHEDRON, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, vol. 53, no. 29, 1 July 1997 (1997-07-01), pages 10169-10178, XP004106132 ISSN: 0040-4020	1,6-11
Y	Verbindungen 6c,6e,7c,9b auf Seite 10170, Schema 1, Tabelle 1, Verbindungen 12a und 12b auf Seite 10173, Schlussfolgerung auf Seite 10174 und die jeweiligen experimentellen Daten ab Seite 10175.	2-5

	-/--	

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

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

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

'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

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

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

'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

'&' document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
11 September 2003	06/10/2003

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internation lication No
PCT/EP 03/06287

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication,where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 21, 3 August 2001 (2001-08-03) & JP 2001 097949 A (IDEMITSU KOSAN CO LTD), 10 April 2001 (2001-04-10)	1,2,4, 7-11
Y	Zusammenfassung examples A-1,2,4,6-8,11,12,20-22,26,29,33,34	3,5,6
X	JP 2002 069044 A (IDEMITSU KOSAN CO LTD) 8 March 2002 (2002-03-08)	1,2,4, 7-11
Y	Verbindungen A3, A21 auf den Seiten 5,7 claims; example 3; table 1	3,5,6
X	JAYAKANNAN M ET AL: "Synthesis and Structure-Property Relationship of New Donor-Acceptor-Type Conjugated Monomers and Polymers on the Basis of Thiophene and Benzothiadiazole" JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, POLYMER CHEMISTRY EDITION, JOHN WILEY AND SONS. NEW YORK, US, vol. 40, no. 2, 2002, pages 251-261, XP002254026 ISSN: 0360-6376	1,2,7
Y	Schema 1,3 page 254 -page 255; figures	3-6,8-11
X	MEIJER E W ET AL: "Band-Gap Engineering of Donor-Acceptor-Substituted conjugated polymers" CHEMISTRY - A EUROPEAN JOURNAL, VCH PUBLISHERS, US, vol. 4, no. 7, 1998, pages 1235-1243, XP002254027 ISSN: 0947-6539	1-3,7
Y	Schema 1, Verbindungen 2,3,8,10 and 11 page 1240, column 2 -page 1242, column 2; figure 1; table 1	4-6,8-11
X	WO 00 46321 A (DOW CHEMICAL CO) 10 August 2000 (2000-08-10)	1,2,7
Y	claims 1,19-22; examples 12-15	3-6,8-11
Y	RONCALI J ET AL: "New synthetic strategies towards conjugated NLO-phores and fluorophores " SYNTHETIC METALS, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol. 119, 2001, pages 527-528, XP002254025 ISSN: 0379-6779 page 528; table 2	1-11

-/--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP 03/06287

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication,where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KITAMURA CHITOSHI ET AL: "Design of Narrow - Bandgap Polymers. Synthese and Properties of Monomers and Polymers Containing Aromatic - Donor and o-Quinoid-Acceptor Units" CHEMISTRY OF MATERIALS, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, US, vol. 8, no. 2, 1996, pages 570-578, XP002165567 ISSN: 0897-4756 Schlussfolgerung auf Seite 575 page 577 -page 578; figures 1,2; examples 3-5,7,8; table 1 ---	1-11
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 13, 5 February 2001 (2001-02-05) & JP 2000 282024 A (MITSUBISHI CHEMICALS CORP), 10 October 2000 (2000-10-10) abstract; table 1 ---	1-11
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 678 (C-1141), 13 December 1993 (1993-12-13) & JP 05 222361 A (MITSUBISHI KASEI CORP), 31 August 1993 (1993-08-31) abstract; table 1 ---	1-11
P,X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2003, no. 08, 6 August 2003 (2003-08-06) & JP 2003 104976 A (MITSUBISHI CHEMICALS CORP), 9 April 2003 (2003-04-09)	1,2,7-11
P,Y	abstract; claims 1,7-9; examples I-1-I-4,,I-5-I-18; table 1 ---	3-6
P,X	US 2003/099785 A1 (KELLY STEPHEN MALCOLM ET AL) 29 May 2003 (2003-05-29)	1,2,7
P,Y	page 6, paragraph 91 -page 7, paragraph 103; figure 12; examples 22-24 -----	3-6,8-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.: 1 (in part), 8-11 (in part)
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

See continuation in supplement sheet PCT/ISA/210

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

International application No.
EP03/06287

Continuation of I.2

Claims: 1 (in part), 8-11 (in part)

The current Claim 1 relates to a disproportionately large number of possible compounds. In fact it encompasses so many alternatives due to the unlimited term "organic group" that it appears too broad, such that it is impossible to conduct a meaningful search. Claim 1 also appears to be insufficiently supported by the description.The search was therefore directed to the parts of the claims that can be considered concise and supported by the description, that is to the compounds indicated in Claims 2-7 as well as the uses in Claims 8-10 and the component from Claim 11 insofar as they relate to Claims 2-7. All examples were then searched as well.

The applicant is advised that claims or parts of claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established normally cannot be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). In its capacity as International Preliminary Examining Authority the EPO generally will not carry out a preliminary examination for subjects that have not been searched. This also applies to cases where the claims were amended after receipt of the international search report (PCT Article 19) or where the applicant submits new claims in the course of the procedure under PCT Chapter II.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internationa lication No
PCT/EP 03/06287

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2001097949 A	10-04-2001	NONE	
JP 2002069044 A	08-03-2002	NONE	
WO 0046321 A	10-08-2000	CA 2360644 A1	10-08-2000
		CN 1337987 T	27-02-2002
		EP 1155096 A1	21-11-2001
		JP 2002536492 T	29-10-2002
		WO 0046321 A1	10-08-2000
		US 6353083 B1	05-03-2002
JP 2000282024 A	10-10-2000	JP 3243820 B2	07-01-2002
JP 05222361 4 A		NONE	
JP 2003104976 A	09-04-2003	NONE	
US 2003099785 A1	29-05-2003	US 2003021913 A1	30-01-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

International tenzeichen
PCT/EP 03/06287

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07D285/14 C07D417/14 C07D513/04 H05B33/14 H01L51/30

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07D

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

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	YAMASHITA Y ET AL: "Synthesis and Properties of Benzobis(thiadiazole)s with Nonclassical pi-Electron Ring Systems" TETRAHEDRON, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, Bd. 53, Nr. 29, 1. Juli 1997 (1997-07-01), Seiten 10169-10178, XP004106132 ISSN: 0040-4020	1,6-11
Y	Verbindungen 6c,6e,7c,9b auf Seite 10170, Schema 1, Tabelle 1, Verbindungen 12a und 12b auf Seite 10173, Schlussfolgerung auf Seite 10174 und die jeweiligen experimentellen Daten ab Seite 10175.	2-5

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

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

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
11. September 2003	06/10/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Hanisch, I

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internation ktenzeichen
PCT/EP 03/06287

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 21, 3. August 2001 (2001-08-03) & JP 2001 097949 A (IDEMITSU KOSAN CO LTD), 10. April 2001 (2001-04-10)	1,2,4, 7-11
Y	Zusammenfassung Beispiele A-1,2,4,6-8,11,12,20-22,26,29,33,34 ---	3,5,6
X	JP 2002 069044 A (IDEMITSU KOSAN CO LTD) 8. März 2002 (2002-03-08)	1,2,4, 7-11
Y	Verbindungen A3, A21 auf den Seiten 5,7 Ansprüche; Beispiel 3; Tabelle 1 ---	3,5,6
X	JAYAKANNAN M ET AL: "Synthesis and Structure-Property Relationship of New Donor-Acceptor-Type Conjugated Monomers and Polymers on the Basis of Thiophene and Benzothiadiazole" JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, POLYMER CHEMISTRY EDITION, JOHN WILEY AND SONS. NEW YORK, US, Bd. 40, Nr. 2, 2002, Seiten 251-261, XP002254026 ISSN: 0360-6376	1,2,7
Y	Schema 1,3 Seite 254 -Seite 255; Abbildungen ---	3-6,8-11
X	MEIJER E W ET AL: "Band-Gap Engineering of Donor-Acceptor-Substituted conjugated polymers" CHEMISTRY - A EUROPEAN JOURNAL, VCH PUBLISHERS, US, Bd. 4, Nr. 7, 1998, Seiten 1235-1243, XP002254027 ISSN: 0947-6539	1-3,7
Y	Schema 1, Verbindungen 2,3,8,10 and 11 Seite 1240, Spalte 2 -Seite 1242, Spalte 2; Abbildung 1; Tabelle 1 ---	4-6,8-11
X	WO 00 46321 A (DOW CHEMICAL CO) 10. August 2000 (2000-08-10)	1,2,7
Y	Ansprüche 1,19-22; Beispiele 12-15 ---	3-6,8-11
Y	RONCALI J ET AL: "New synthetic strategies towards conjugated NLO-phores and fluorophores " SYNTHETIC METALS, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, Bd. 119, 2001, Seiten 527-528, XP002254025 ISSN: 0379-6779 Seite 528; Tabelle 2 ---	1-11
	-/--	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internation ktenzeichen
PCT/EP 03/06287

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	KITAMURA CHITOSHI ET AL: "Design of Narrow - Bandgap Polymers. Synthese and Properties of Monomers and Polymers Containing Aromatic - Donor and o-Quinoid-Acceptor Units" CHEMISTRY OF MATERIALS, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, US, Bd. 8, Nr. 2, 1996, Seiten 570-578, XP002165567 ISSN: 0897-4756 Schlussfolgerung auf Seite 575 Seite 577 -Seite 578; Abbildungen 1,2; Beispiele 3-5,7,8; Tabelle 1 ---	1-11
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 13, 5. Februar 2001 (2001-02-05) & JP 2000 282024 A (MITSUBISHI CHEMICALS CORP), 10. Oktober 2000 (2000-10-10) Zusammenfassung; Tabelle 1 ---	1-11
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 678 (C-1141), 13. Dezember 1993 (1993-12-13) & JP 05 222361 A (MITSUBISHI KASEI CORP), 31. August 1993 (1993-08-31) Zusammenfassung; Tabelle 1 ---	1-11
P,X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2003, no. 08, 6. August 2003 (2003-08-06) & JP 2003 104976 A (MITSUBISHI CHEMICALS CORP), 9. April 2003 (2003-04-09)	1,2,7-11
P,Y	Zusammenfassung; Ansprüche 1,7-9; Beispiele I-1-I-4,,I-5-I-18; Tabelle 1 ---	3-6
P,X	US 2003/099785 A1 (KELLY STEPHEN MALCOLM ET AL) 29. Mai 2003 (2003-05-29)	1,2,7
P,Y	Seite 6, Absatz 91 -Seite 7, Absatz 103; Abbildung 12; Beispiele 22-24 -----	3-6,8-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 03/06287

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich

2. ☒ Ansprüche Nr. 1(part),8-11(part)
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich

siehe Zusatzblatt WEITERE ANGABEN PCT/ISA/210

3. ☐ Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.

2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchengebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.

3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.

4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.

☐ Die Zahlung zusätzlicher Recherchengebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN **PCT/ISA/ 210**

Fortsetzung von Feld I.2

Ansprüche Nr.: 1(part),8-11(part)

Anspruch 1 bezieht sich auf eine unverhältnismäßig große Zahl möglicher Verbindungen. In der Tat umfasst er so viele Wahlmöglichkeiten durch die unlimitierte Formulierung "organischer Rest", daß er im Sinne von Artikel 6 PCT in einem solchen Maße zu weitläufig gefasst erscheint, als daß er eine sinnvolle Recherche ermöglichte. Auch erscheint er nicht ausreichend von der Beschreibung gestützt. Daher wurde die Recherche auf die Teile der Patentansprüche gerichtet, die als knapp gefaßt und von der Beschreibung gestützt gelten können, nämlich die Verbindungen der Ansprüche 2-7 sowie die Verwendungen der Ansprüche 8-10 und des Bauteils aus Anspruch 11 sofern sie sich auf die Ansprüche 2-7 zurückbeziehen. Dadurch sind gleichzeitig alle Ausführungsbeispiele recherchiert worden.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, daß Patentansprüche, oder Teile von Patentansprüchen, auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, daß die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, daß der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäß Kapitel II PCT neue Patentansprüche vorlegt.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 03/06287

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 2001097949 A	10-04-2001	KEINE	
JP 2002069044 A	08-03-2002	KEINE	
WO 0046321 A	10-08-2000	CA 2360644 A1	10-08-2000
		CN 1337987 T	27-02-2002
		EP 1155096 A1	21-11-2001
		JP 2002536492 T	29-10-2002
		WO 0046321 A1	10-08-2000
		US 6353083 B1	05-03-2002
JP 2000282024 A	10-10-2000	JP 3243820 B2	07-01-2002
JP 05222361 4 A		KEINE	
JP 2003104976 A	09-04-2003	KEINE	
US 2003099785 A1	29-05-2003	US 2003021913 A1	30-01-2003