



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2006 015 183 A1** 2007.10.04

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2006 015 183.6**

(22) Anmeldetag: **01.04.2006**

(43) Offenlegungstag: **04.10.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C09K 11/06 (2006.01)**

H01L 51/54 (2006.01)

H01S 5/36 (2006.01)

(71) Anmelder:

Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

(72) Erfinder:

**Stoessel, Philipp, Dr., 60487 Frankfurt, DE; Heil,
Holger, Dr., 64285 Darmstadt, DE; Büsing, Arne,
Dr., 65929 Frankfurt, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Materialien für organische Elektrolumineszenzvorrichtungen**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Triarylamine, welche mit bestimmten Gruppen substituiert sind. Diese Verbindungen können zur Herstellung organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen verwendet werden.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Arylamine, deren Verwendung zur Herstellung organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen und organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend diese Verbindungen.

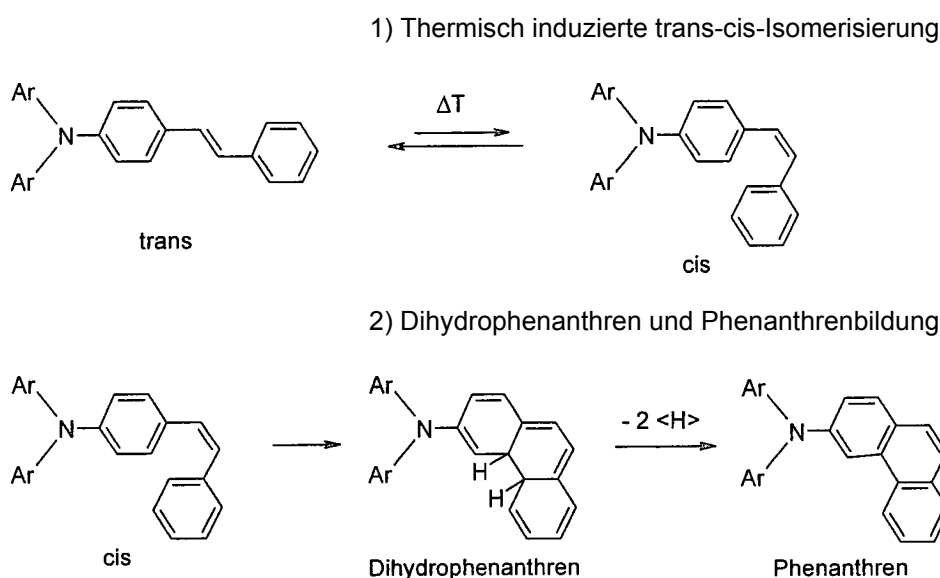
[0002] Der allgemeine Aufbau organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen, die halbleitende organische Verbindungen enthalten und zur Emission von Licht im sichtbaren Spektralbereich befähigt sind, ist beispielsweise in US 4539507, US 5151629, EP 0676461 und WO 98/27136 beschrieben. Allerdings zeigen diese Vorrichtungen immer noch erhebliche Probleme, die für die Verwendung in hochwertigen Displays einer dringenden Verbesserung bedürfen. So ist insbesondere die operative Lebensdauer bei blauer Emission noch nicht ausreichend, so dass bis dato nur einfache Anwendungen kommerziell realisiert werden konnten. Auch sind die üblicherweise verwendeten blauen Emittier thermisch nicht ausreichend stabil.

[0003] In JP 04-184892 werden Distilbenamine, Tristilbenamine und weitere Stilbenderivate als emittierende Verbindungen für OLEDs beschrieben. Die Vorrichtungen mit den vorgeschlagenen Verbindungen weisen keine zufrieden stellenden Lebensdauern auf. Außerdem ist die thermische Stabilität dieser Verbindungen bei der Device-Herstellung durch Vakuum-Sublimation nicht ausreichend. Die Zersetzungsprodukte führen zu einer Verunreinigung der Elektrolumineszenzvorrichtung und damit zu schlechteren elektronischen Eigenschaften. Auch andere Stilbenamine, wie sie gemäß dem Stand der Technik verwendet werden (z. B. gemäß JP 08-239655 oder EP 1167488) weisen nur eine unzureichende thermische Stabilität auf.

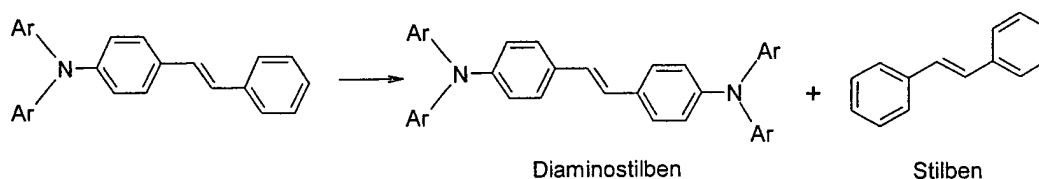
[0004] In WO 06/000388 werden Aryl-substituierte Tristilbenamine als emittierende Verbindungen für OLEDs beschrieben. Die Vorrichtungen mit den vorgeschlagenen Verbindungen zeigen hellblaue, aber keine tiefblaue Emission.

[0005] Allgemein wurde bei Stilbenaminen beobachtet, dass diese bei hoher Temperatur, wie sie bei der Sublimation zur Reinigung der Materialien und bei der Deviceherstellung verwendet wird, unerwünschte Nebenreaktionen zeigen (Schema 1). So zeigen diese Verbindungen eine thermisch induzierte cis-trans-Isomerisierung. Das cis-Stilbenamin kann in einer intramolekularen Ringschlussreaktion zum entsprechenden Dihydrophenanthren und in Anwesenheit eines Oxidationsmittels, beispielsweise Resten von Sauerstoff, zum entsprechenden Phenanthren weiterreagieren. Dies führt zu uneinheitlichen Materialmischungen in der OLED, was eine reproduzierbare Deviceherstellung erschwert. Weiterhin beobachtet man generell eine thermisch induzierte Olefinmetathesereaktion. Diese führt einerseits zu niedermolekularen Verbindungen, welche zu Verunreinigungen der OLED führen, und andererseits zu einem hochmolekularen verharzten Rückstand, da die Metathesereaktion bei mehreren Stilbengruppen im Molekül zu einer Vernetzung des Materials führt. Dieser verharzte Rückstand führt bei vielen Materialien zu einem erheblichen Materialverlust. Zusätzlich führt höhermolekulares aufgedampftes Material, das durch Olefinmetathese entstanden ist, zu einer längerwelligen Emission, da diese Verbindungen ein ausgedehnteres n-Elektronensystem aufweisen.

Schema 1:



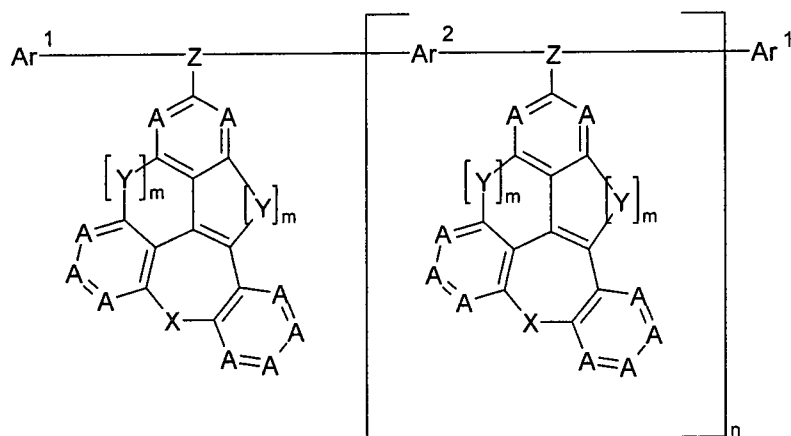
3) Thermisch induzierte Olefinmetathese



[0006] Es war daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, hierfür Verbesserungen anzubieten, insbesondere Verbindungen mit verbesserter Lebensdauer bei verbesserten tiefblauen Farbkoordinaten und hoher thermischer Stabilität.

[0007] Überraschend wurde gefunden, dass organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, die Triarylammin-Derivate, welche mit Dibenzosuberen, Dibenzooxepin, Dibenzoozepin oder Derivaten dieser Verbindungen substituiert sind, in der emittierenden Schicht enthalten, deutliche Verbesserungen gegenüber dem Stand der Technik aufweisen. Mit diesen Materialien können verbesserte Lebensdauern bei tiefblauer Emissionsfarbe und guter Effizienz erhalten werden. Weiterhin weisen diese Materialien eine höhere thermische Stabilität auf als die Stilbenamine, die gemäß dem Stand der Technik als blau emittierende Verbindungen verwendet werden. Diese Verbindungen und deren Verwendung in OLEDs, insbesondere in der emittierenden Schicht, sind daher der Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

[0008] Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen der Formel (1),



Formel (1)

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

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

X, Y ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CR₂, C=O, O, S, NR, SiR₂, PR, P(=O)R, S(=O) oder SO₂;

A ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CR oder N;

Ar¹ ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein monovalentes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, welches mit einem oder mehreren Resten R substituiert sind kann;

Ar² ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein bivalentes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, welches mit einem oder mehreren Resten R substituiert sind kann;

R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, Si(R¹)₃, N(R¹)₂, B(OR¹)₂, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -R¹C=CR¹-, -C≡C-, Si(R¹)₂, Ge(R¹)₂, Sn(R¹)₂, C=O, C=S, C=Se, C=NR¹, -O-, -S-, -N(R¹)- oder -CONR¹- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein kann, oder eine Kombination aus zwei, drei, vier oder fünf dieser Systeme; dabei können auch zwei oder mehrere Substituenten R miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;

R¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H oder ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, welcher aliphatisch oder aromatisch oder eine Kombination aus aliphatisch und aromatisch sein kann; dabei können auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein; dabei können auch zwei oder mehrere Reste R¹ miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;
n ist 0, 1, 2 oder 3;

m ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 0 oder 1, wobei m = 0 bedeutet, dass die Gruppe Y nicht vorhanden ist und stattdessen in diesen Positionen Reste R gebunden sind.

[0009] Unter einer Arylgruppe bzw. einer Heteroarylgruppe im Sinne dieser Erfindung wird eine aromatische Gruppe bzw. heteroaromatische Gruppe mit einem gemeinsamen aromatischen n-Elektronensystem verstanden. Dies kann im Sinne dieser Erfindung ein einfacher Homo- oder Heterocyclus sein, beispielsweise Benzol, Pyridin, Thiophen, etc., oder es kann ein kondensiertes aromatisches Ringsystem sein, in dem mindestens zwei aromatische oder heteroaromatische Ringe, beispielsweise Benzolringe, miteinander „verschmolzen“, d. h. durch Anellierung einander ankondensiert sind, also mindestens eine gemeinsame Kante und dadurch auch ein gemeinsames aromatisches π -Elektronensystem aufweisen. Diese Aryl- oder Heteroarylgruppen können substituiert oder unsubstituiert sein; ebenso können gegebenenfalls vorhandene Substituenten weitere Ringsysteme bilden. So sind beispielsweise Systeme wie Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Pyren, etc. als Arylgruppen und Chinolin, Acridin, Benzothiophen, Carbazol, etc. als Heteroarylgruppen im Sinne dieser Erfindung zu sehen, während beispielsweise Biphenyl, Fluoren, Spirobifluoren, etc. keine Arylgruppen darstellen, da es sich hierbei um separate aromatische π -Elektronensysteme handelt.

[0010] Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 30 C-Atome im Ringsystem. Ein heteroaromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 2 bis 30 C-Atome und mindestens ein Heteroatom im Ringsystem, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem im Sinne dieser Erfindung soll ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur Aryl- oder Heteroarylgruppen enthält, sondern in dem auch mehrere Aryl- oder Heteroarylgruppen durch eine kurze, nicht-aromatische Einheit (bevorzugt weniger als 10% der von H verschiedenen Atome), wie z. B. ein sp³-hybridisiertes C-, N- oder O-Atom, unterbrochen sein können oder in dem eine oder mehrere Aryl- oder Heteroarylgruppen an eine nicht-aromatische cyclische Gruppe kondensiert sind. So sollen beispielsweise mehrere miteinander verknüpfte Aromaten, wie z. B. Biphenyl, oder auch Systeme wie 9,9'-Spirobifluoren, 9,9-Diarylfuoren, Triarylamine, Diarylether, etc. als aromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden werden. Ebenso werden Systeme wie Dibenzosuberone, Dibenzooxepin, Dibenzozepin, etc. als aromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden.

[0011] Unter einer cyclischen Alkylgruppe im Sinne dieser Erfindung werden sowohl monocyclische wie auch bi- und polycyclische Alkylgruppen verstanden.

[0012] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer C₁- bis C₄₀-Alkylgruppe, in der auch einzelne H-Atome oder CH₂-Gruppen durch die oben genannten Gruppen substituiert sein können, besonders bevorzugt die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, n-Heptyl, Cycloheptyl, n-Octyl, Cyclooctyl, 2-Ethylhexyl, Adamantyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclooctenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl oder Octinyl verstanden. Unter einer C₁- bis C₄₀-Alkoxygruppe werden besonders bevorzugt Methoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy oder 2-Methylbutoxy verstanden. Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, welches noch jeweils mit den oben genannten Resten R bzw. R¹ substituiert sein kann und welches über beliebige Positionen am Aromaten bzw. Heteroaromaten verknüpft sein kann, werden insbesondere Gruppen verstanden, die abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Pyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthen, Tetracen, Pentacen, Benzopyren, Biphenyl, Biphenylen, Terphenyl, Terphenylen, Fluoren, Spirobifluoren, Truxen, Isotruxen, Dihydrophenanthren, Dihydropyren, Tetrahydropyren, cis- oder trans-Indenofluoren, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyrimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Pyridazin, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin, Pyrazin, Phenazin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzocarbolin, Phenanthrolin, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Benzotriazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-Thiadiazol, 1,3,4-Thiadiazol,

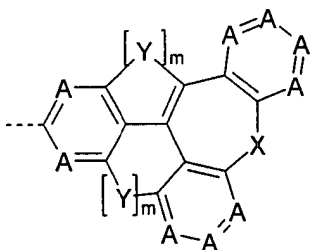
1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin, Tetrazol, 1,2,4,5-Tetrazin, 1,2,3,4-Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin, Purin, Pteridin, Indolizin, Benzothiadiazol, Triphenylamin, Naphthylidiphenylamin, Dinaphthylphenylamin, Diphenylether, Dibenzosuberen, Dibenzooxepin, Dibenzoozepin und Kombinationen dieser Systeme.

[0013] Im Folgenden werden bevorzugte Ausführungsformen für Verbindungen der Formel (1) beschrieben.

[0014] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht das Symbol Z, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, für N oder P=O. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht das Symbol Z für N.

[0015] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht maximal ein Symbol A in jedem aromatischen Ring für N und die anderen Symbole A in diesem aromatischen Ring stehen für CR. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht das Symbol A für CR.

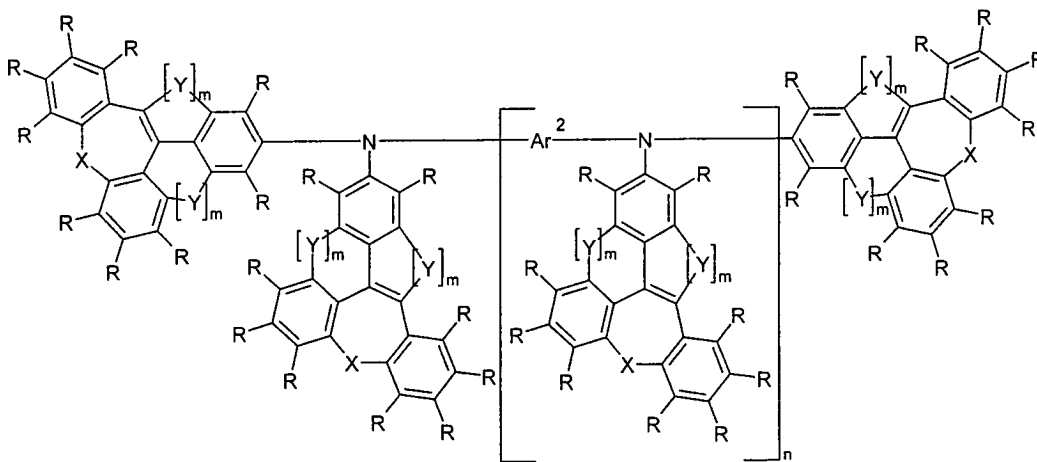
[0016] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht die Gruppe Ar¹ für eine Gruppe der Formel (2),



Formel (2)

wobei die Symbole und Indizes dieselbe Bedeutung haben, wie oben beschrieben, und die gestrichelte Bindung die Anknüpfung an die Gruppe Z bedeutet. Dabei steht bevorzugt maximal ein Symbol A in jedem aromatischen Ring für N und die anderen Symbole A in diesem aromatischen Ring stehen für CR; besonders bevorzugt steht das Symbol A für CR.

[0017] Bevorzugt sind also Verbindungen der Formel (1a),



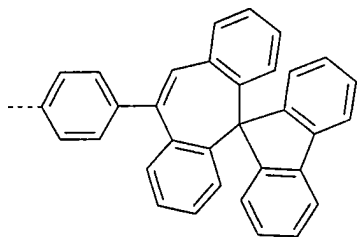
Formel (1a)

wobei die Symbole und Indizes dieselbe Bedeutung haben, wie oben beschrieben.

[0018] Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen der Formel (1) bzw. (1a), in denen das Symbol X, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, für CR₂, O, NR oder SiR₂ steht. Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (1) bzw. (1a), in denen das Symbol X, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, für CR₂ oder O steht.

[0019] Wenn das Symbol X für eine Gruppe der Formel CR₂ steht, dann steht R bevorzugt, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, für eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine verzweigte Alkylgruppe mit 3 oder 4 C-Atomen, wobei jeweils ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder

für eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 10 aromatischen Ringatomen, oder eine Kombination aus zwei oder drei dieser Systeme; dabei können auch die zwei Reste R der Gruppe CR_2 miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden und dadurch ein Spirosystem aufbauen. Besonders bevorzugte Reste R sind Methyl, tert-Butyl, Phenyl, ortho-Tolyl, para-Tolyl oder para-tert-Butylphenyl. Dabei können jeweils zwei Phenylgruppen auch miteinander ein Ringsystem bilden und dadurch ein Spirosystem aufspannen, wie in Formel (3) am Grundgerüst des Dibenzosuberens gezeigt:

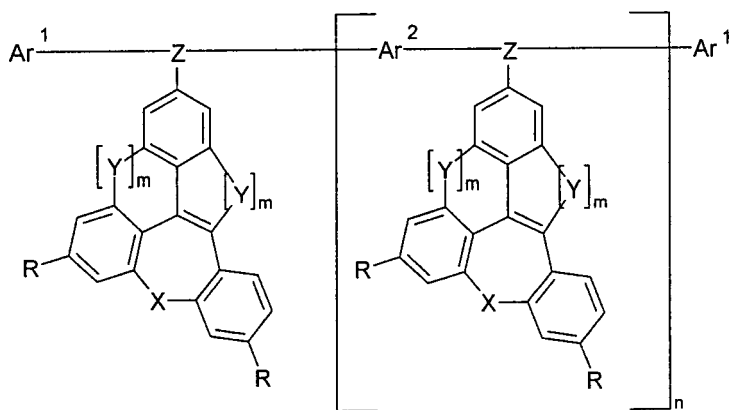


Formel (3)

[0020] Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen der Formel (1) bzw. (1a), in denen das Symbol Y, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, für CR_2 , O, NR oder SiR_2 steht. Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (1) bzw. (1a), in denen das Symbol Y, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, für CR_2 oder O steht.

[0021] Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen der Formel (1) bzw. (1a), in denen das Symbol R, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, für H, F, $Si(R^1)_3$, $B(OR^1)_2$, eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 6 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, wobei jeweils eine oder mehrere CH_2 -Gruppen durch $-R^1C=CR^1-$, $Si(R^1)_2$, -O-, -S- oder $-N(R^2)-$ ersetzt sein können und wobei jeweils ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 14 aromatischen Ringatomen, oder eine Kombination aus zwei oder drei dieser Systeme steht; dabei können auch zwei oder mehrere benachbarte Reste R miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden. Besonders bevorzugte Reste R sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, F, $Si(R^1)_3$, $B(OR^1)_2$, geradkettigen Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen, verzweigten Alkylgruppen mit 3 bis 5 C-Atomen oder cyclischen Alkylgruppen mit 5 bis 10 C-Atomen, wobei jeweils ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder monovalenten Aryl- oder Heteroarylgruppen mit 6 bis 10 aromatischen Ringatomen oder eine Kombination aus zwei dieser Systeme.

[0022] Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen gemäß Formel (1b),



Formel (1b)

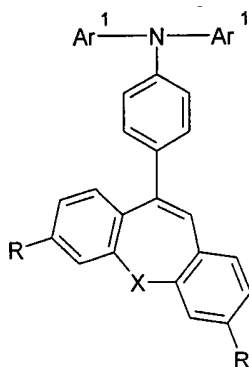
wobei die Symbole und Indizes dieselbe Bedeutung haben, wie oben beschrieben.

[0023] Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen der Formel (1) bzw. (1a) bzw. (1b), in denen das Symbol Ar^2 , gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen steht. Besonders bevorzugt steht das Symbol Ar^2 , gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, für eine Aryl-, Heteroaryl- oder Biarylgruppe mit 6 bis 16 aromatischen Ringatomen oder für ein durch R substituiertes oder unsubstituiertes Fluoren, Spirobifluoren oder Indenofluoren.

[0024] Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen der Formel (1) bzw. (1a) bzw. (1b), in denen der Index n für 0, 1 oder 2, besonders bevorzugt für 0 oder 1, ganz besonders bevorzugt für 0 steht.

[0025] Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen der Formel (1) bzw. (1a) bzw. (1b), in denen an jeder Einheit der Formel (2) höchstens ein Index m gleich 1 ist. Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (1) bzw. (1a), in denen alle Indizes m gleich 0 sind.

[0026] Besonders bevorzugt sind also Verbindungen der Formel (1c),

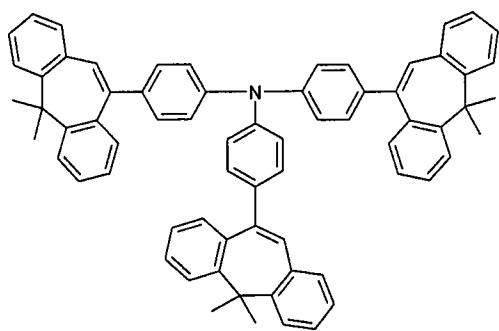


Formel (1c)

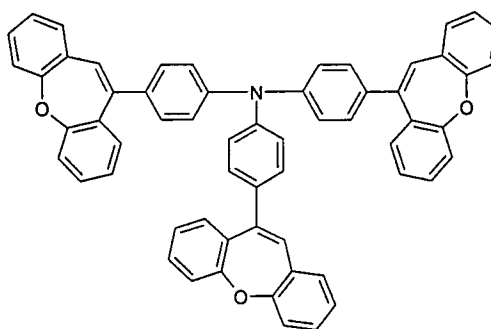
wobei die Symbole dieselbe Bedeutung haben, wie oben beschrieben, und worin die Symbole Ar¹ bevorzugt eine Gruppe der oben abgebildeten Formel (2) darstellen.

[0027] Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen der Formel (1) bzw. (1a) bis (1c), in denen alle Gruppen X gleich gewählt sind und alle Gruppen Y, falls vorhanden, gleich gewählt sind und in denen die Gruppen auch jeweils gleich substituiert sind, also symmetrische Verbindungen. Insbesondere bevorzugt sind für n = 0 Verbindungen, die eine dreizählige Symmetrieachse aufweisen.

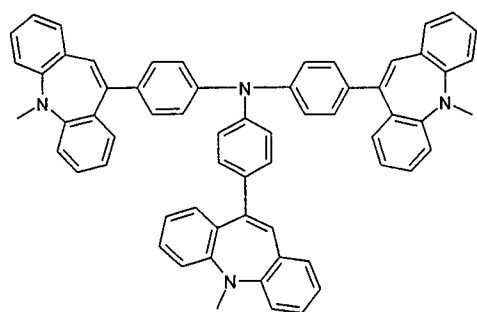
[0028] Beispiele für besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (1) bzw. (1a) bis (1c) sind die im Folgenden abgebildeten Verbindungen (1) bis (33).



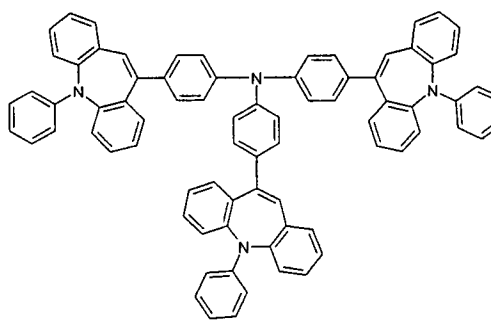
(1)



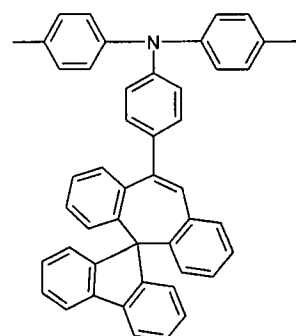
(2)



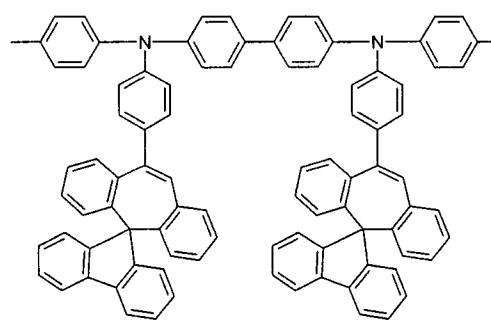
(3)



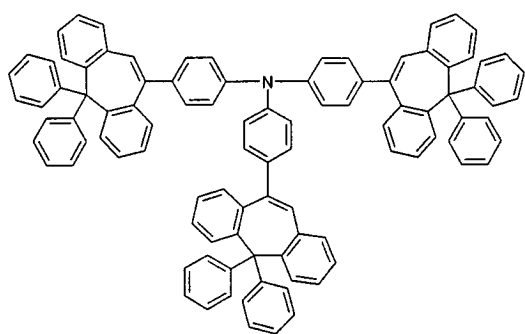
(4)



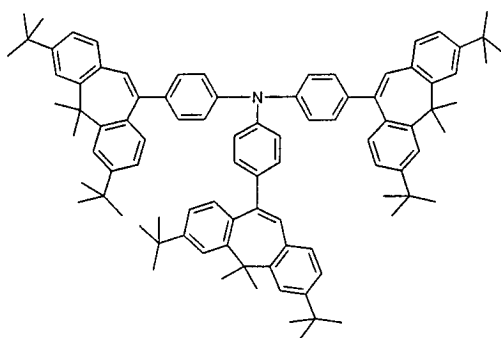
(5)



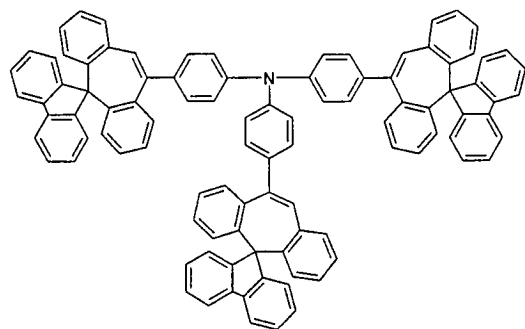
(6)



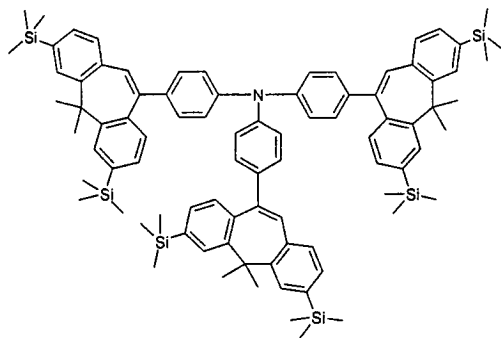
(7)



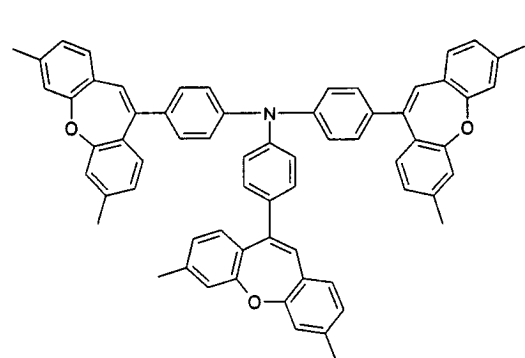
(8)



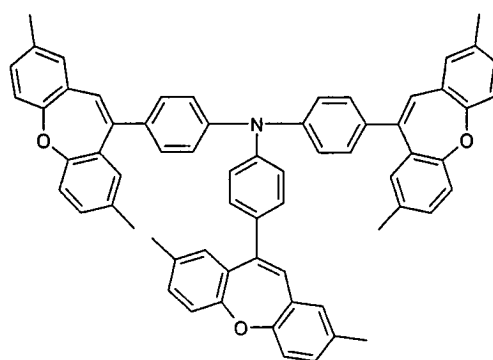
(9)



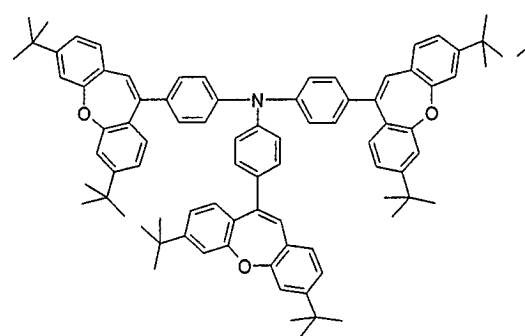
(10)



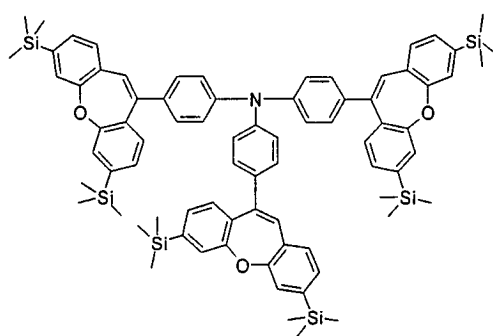
(11)



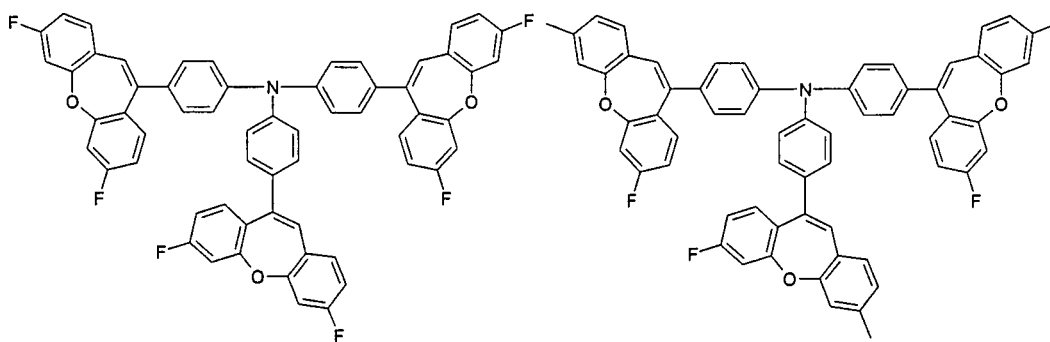
(12)



(13)

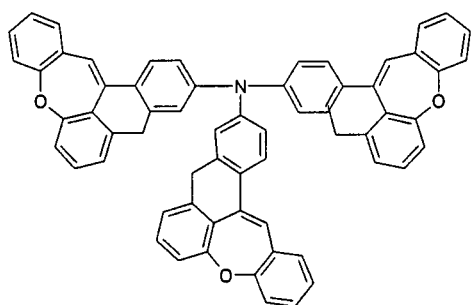


(14)

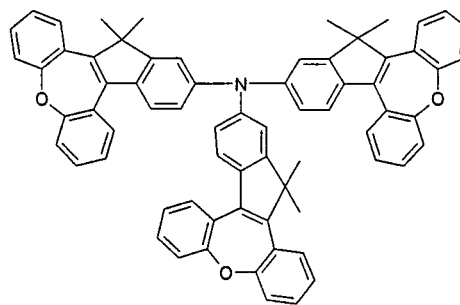


(15)

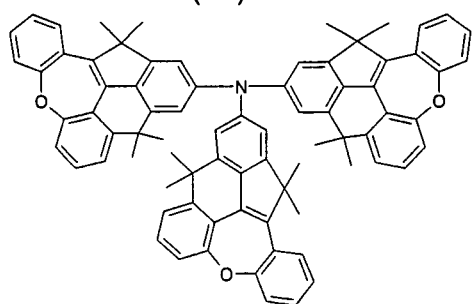
(16)



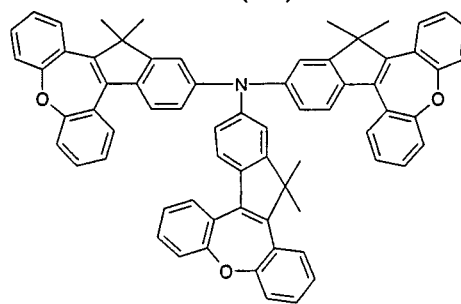
(17)



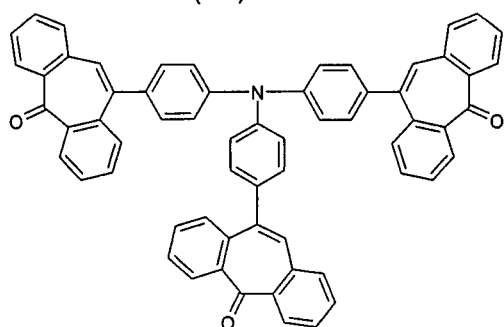
(18)



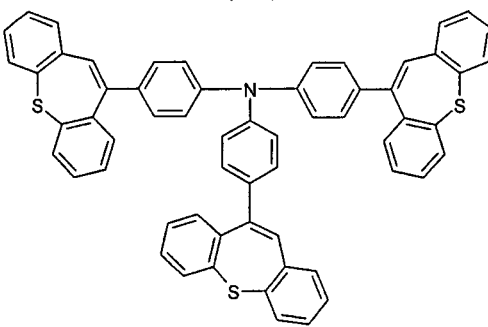
(19)



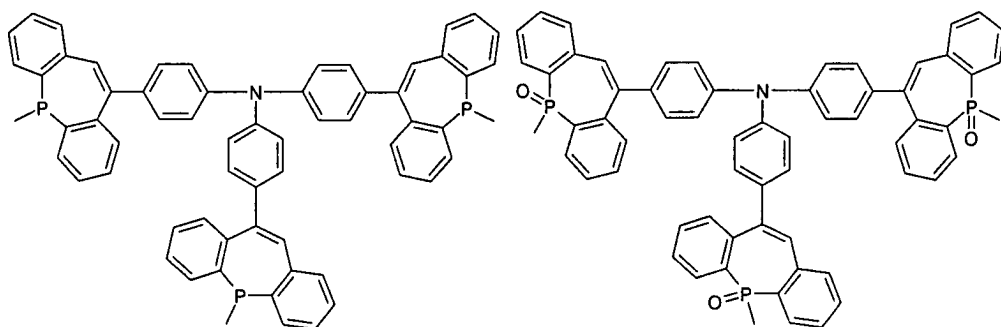
(20)



(21)

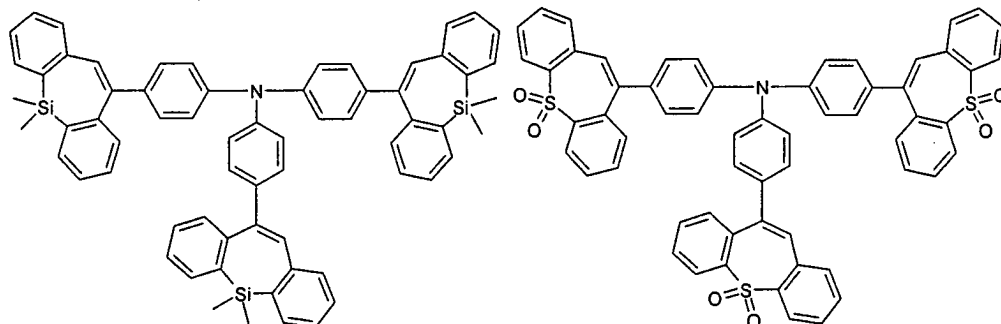


(22)



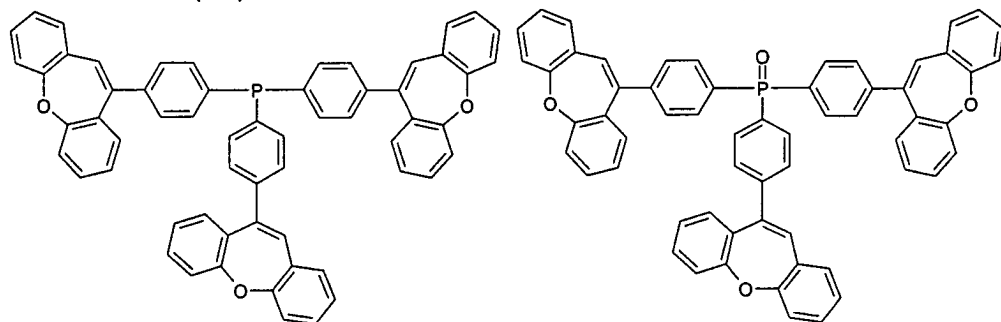
(23)

(24)



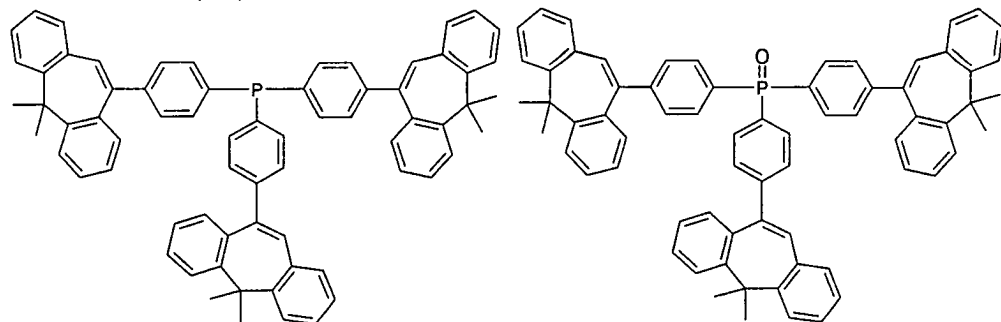
(25)

(26)



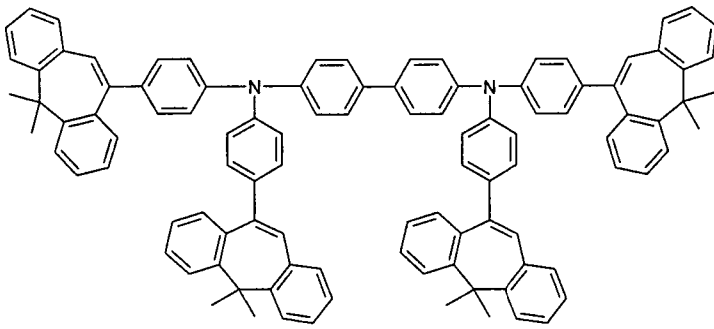
(27)

(28)

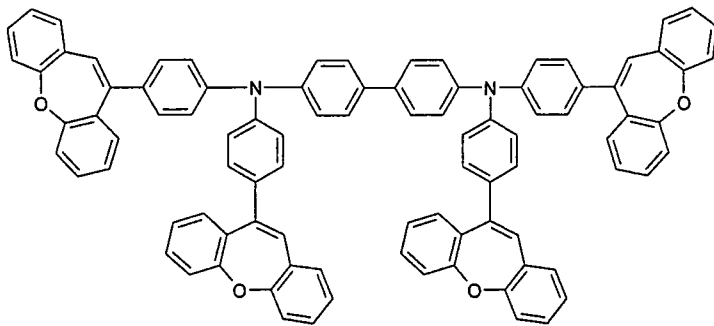


(29)

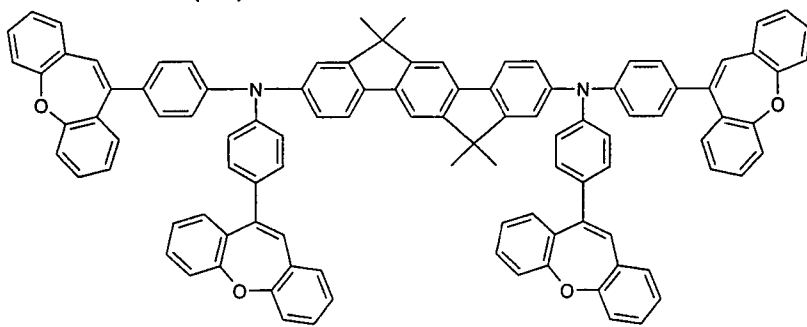
(30)



(31)



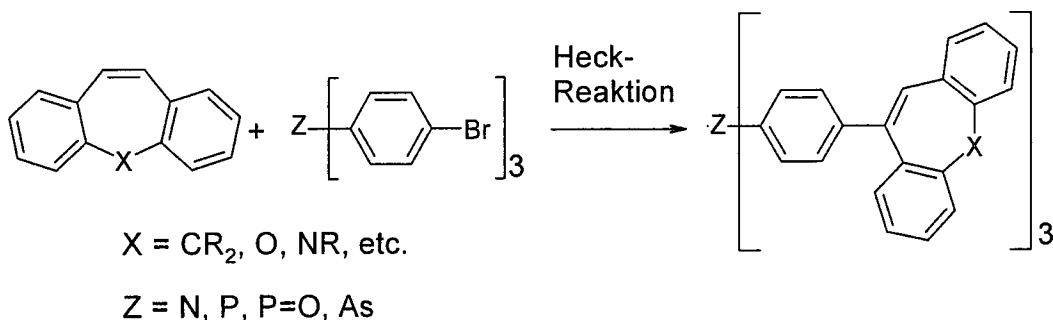
(32)



(33)

[0029] Die Synthese der Verbindungen erfolgt nach Methoden der organischen Chemie, die dem Fachmann geläufig sind. So können beispielsweise Dibenzosuberen (Schmuck et al., Synthesis 2002, 5, 655), 5,5'-Dimethyldibenzosuberen (Vinatoru et al., Org. Prep. Proced. Int. 1975, 7(2), 98), Dibenzooxepin (Hess et al., J. Am. Chem. Soc. 1967, 89(11), 2746) und N-Methyldibenzoazepin (Ohta et al., Chem. Pharm Bull. 1981, 29(5), 1221) und entsprechende substituierte Derivate nach Literaturmethoden synthetisiert werden. Unzählige weitere Derivate der o. g. Grundkörper sind in der Literatur beschrieben worden und spielen vor allem als Pharmazwischenprodukte eine Rolle. Diese Verbindungen können dann beispielsweise in einer Heck-Kupplung mit einem Triarylamin, welches an mindestens einer Arylgruppe durch Chlor, Brom oder Iod substituiert ist, beispielsweise Tris(para-bromphenyl)amin umgesetzt werden (Schema 2).

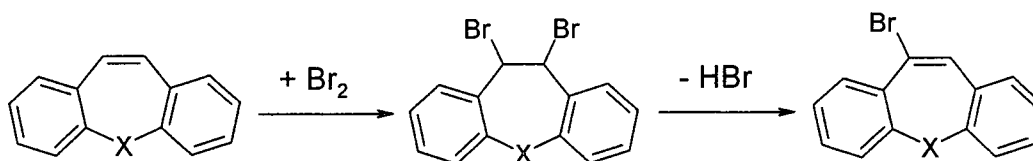
Schema 2:



[0030] Alternativ ist eine Brom-Addition an die Doppelbindung, gefolgt von einer HBr-Eliminierung, anschlie-

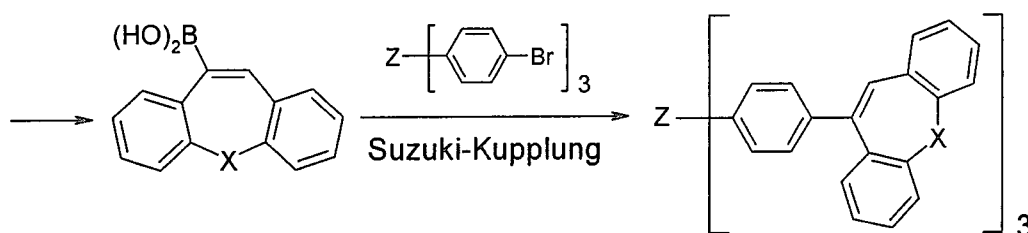
ßender Umwandlung der Vinylbromids in die entsprechende Boronsäure und abschließende Suzuki-Kupplung möglich (Schema 3).

Schema 3:



X = CR₂, O, NR, etc.

Z = N, P, P=O, As



[0031] Die Verbindungen gemäß Formel (1) können in organischen elektronischen Vorrichtungen verwendet werden, insbesondere in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen.

[0032] Gegenstand der Erfindung ist daher weiterhin die Verwendung von Verbindungen gemäß Formel (1) in organischen elektronischen Vorrichtungen, insbesondere in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen.

[0033] Gegenstand der Erfindung sind weiterhin organische elektronische Vorrichtungen, enthaltend mindestens eine organische Schicht, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Schicht mindestens eine Verbindung der Formel (1) enthält.

[0034] Die organische elektronische Vorrichtung ist bevorzugt ausgewählt aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs, PLEDs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), organischen Photorezeptoren, lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs) oder organischen Laserdioden (O-Laser). Besonders bevorzugt sind organische Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs, PLEDs).

[0035] Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung enthält Anode, Kathode und mindestens eine emittierende Schicht. Außer diesen Schichten kann sie weitere Schichten enthalten, insbesondere ausgewählt aus Lochinjektionsschicht, Lochtransportschicht, Lochblockierschicht, Elektronentransportschicht, Elektroneninjektionsschicht und/oder Charge-Generation Layer (T. Matsumoto et al., Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer, IDMC 2003, Taiwan; Session 21 OLED (5)). Es muss nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein. Als Lochinjektions- und Lochtransportmaterialien eignen sich beispielsweise aromatische Amine, wie sie üblicherweise gemäß dem Stand der Technik verwendet werden, welche auch p-dotiert sein können. Als Elektronentransportmaterialien eignen sich beispielsweise Metallchelatekomplexe, z. B. AlQ₃, Verbindungen auf Basis elektronenarmer Heterocyclen, z. B. Triazinderivate, oder Verbindungen enthaltend aromatische Carbonyle oder Phosphinoxide, wie z. B. beschrieben in WO 05/084081 und WO 05/084082, welche jeweils auch n-dotiert sein können. Als Elektroneninjektionsmaterialien eignen sich insbesondere Fluoride und Oxide der Alkali- und Erdalkalimetalle, beispielsweise NaF, BaF₂, CaF₂, LiF oder Li₂O.

[0036] Die Verbindungen gemäß Formel (1) können in der organischen elektronischen Vorrichtung in verschiedenen Funktionen verwendet werden.

[0037] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Verbindung gemäß Formel (1) als emittierende Verbindung in einer emittierenden Schicht verwendet. Die Verbindungen gemäß Formel (1) sind insbesondere dann für diese Funktion besonders geeignet, wenn das Symbol Z für N steht und die Symbole X

und, falls vorhanden, Y für CR₂, O, NR und/oder SiR₂.

[0038] Die Verbindungen werden bevorzugt als Mischung mit einem Hostmaterial verwendet. Unter einem Hostmaterial wird in einem System aus Host und Dotand (binäres System) diejenige Komponente verstanden, die in dem System im höheren Anteil vorliegt. Bei einem System aus einem Host und mehreren Dotanden (ternäre und höhere Systeme) wird als Host diejenige Komponente verstanden, deren Anteil der höchste in der Mischung ist. Als Hostmaterialien kommen verschiedene Stoffklassen in Frage, wie sie üblicherweise gemäß dem Stand der Technik als Hostmaterialien für fluoreszierende organische Elektrolumineszenzvorrichtungen verwendet werden. Bevorzugte Hostmaterialien sind ausgewählt aus den Klassen der Oligo-arylene (z. B. 2,2',7,7'-Tetraphenyl-spirobifluoren gemäß EP 676461 oder Dinaphthylanthracen), insbesondere der Oligo-arylene enthaltend kondensierte aromatische Gruppen, der Oligo-arylenvinylene (z. B. DPVBi (Bis-diphenylvinylbiphenyl) oder Spiro-DPVBi gemäß EP 676461), der polyodalen Metallkomplexe (z. B. gemäß WO 04/081017), der lochleitenden Verbindungen (z. B. gemäß WO 04/058911), insbesondere der Triarylamin-Derivate und der Carbazol-Derivate, der elektronenleitenden Verbindungen, insbesondere Ketone, Phosphinoxide und Sulfoxide (z. B. gemäß WO 05/084081 und WO 05/084082), der Atropisomere (z. B. gemäß der nicht offen gelegten Anmeldung EP 04026402.0), der Ansa-Verbindungen (z. B. gemäß der nicht offen gelegten Anmeldung EP 05005709.0), der Cycloalkylphenylanthracene (z. B. gemäß der nicht offen gelegten Anmeldung DE 102005026651.7) oder der Boronsäurederivate (z. B. gemäß der nicht offen gelegten Anmeldung EP 05009643.7). Besonders bevorzugte Hostmaterialien sind ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene, enthaltend Naphthalin, Anthracen, Pyren und/oder Perylen oder Atropisomeren dieser Verbindungen, der Ketone, der Phosphinoxide, der Sulfoxide und der Boronsäurederivate. Ganz besonders bevorzugte Hostmaterialien sind ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene, enthaltend Anthracen und/oder Pyren oder Atropisomeren dieser Verbindungen und der Phosphinoxide.

[0039] Der Anteil der Verbindung gemäß Formel (1) in der Mischung beträgt zwischen 0.1 und 99.0 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0.5 und 50.0 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 1.0 und 20.0 Gew.-%, insbesondere zwischen 1.0 und 10.0 Gew.-%. Entsprechend beträgt der Anteil des Hostmaterials in der Mischung zwischen 1.0 und 99.9 Gew.-%, bevorzugt zwischen 50.0 und 99.5 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 80.0 und 99.0 Gew.-%, insbesondere zwischen 90.0 und 99.0 Gew.-%.

[0040] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung weist die organische Elektrolumineszenzvorrichtung mehrere emittierende Schichten auf, wobei mindestens eine dieser Schichten mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1) enthält, bevorzugt in Kombination mit einem Hostmaterial. Besonders bevorzugt weisen diese Emissionsschichten insgesamt mehrere Emissionsmaxima zwischen 380 nm und 750 nm auf, so dass insgesamt weiße Emission resultiert, d. h. in der bzw. den weiteren emittierenden Schichten wird noch mindestens eine weitere emittierende Verbindung verwendet, die fluoreszieren oder phosphoreszieren kann und die gelbes, orange oder rotes Licht emittiert. Insbesondere bevorzugt sind Dreischichtsysteme, wobei mindestens eine dieser Schichten mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1) enthält, bevorzugt in Kombination mit einem Hostmaterial und wobei die drei Schichten blaue, grüne und orange oder rote Emission zeigen (für den prinzipiellen Aufbau siehe z. B. WO 05/011013).

[0041] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird die Verbindung gemäß Formel (1) als Lochtransport- und/oder Lochinjektionsmaterial verwendet. Dies gilt insbesondere dann, wenn das Symbol Z für N oder P, insbesondere für N, steht und die Symbole X und, wenn vorhanden, Y für CR₂, O, NR und/oder SiR₂ stehen. Die Verbindungen werden dann bevorzugt in einer Lochtransportschicht und/oder in einer Lochinjektionsschicht eingesetzt. Eine Lochinjektionsschicht im Sinne dieser Erfindung ist eine Schicht, die direkt an die Anode angrenzt. Eine Lochtransportschicht im Sinne dieser Erfindung ist eine Schicht, die zwischen der Lochinjektionsschicht und der Emissionsschicht liegt. Wenn die Verbindung gemäß Formel (1) als Lochtransport- bzw. als Lochinjektionsmaterial verwendet wird, kann es bevorzugt sein, wenn sie mit Elektronenakzeptor-Verbindungen dotiert ist, beispielsweise mit F₄-TCNQ oder mit Verbindungen, wie sie in EP 1476881 oder EP 1596445 beschrieben werden. Wird die Verbindung gemäß Formel (1) als Lochtransport- und/oder Lochinjektionsmaterial in einer Lochtransportschicht und/oder einer Lochinjektionsschicht eingesetzt, kann auch ein Anteil von 100% bevorzugt sein, also die Verwendung dieser Verbindung als Reinmaterial.

[0042] Es ist weiterhin bevorzugt, die Verbindungen der Formel (1) als Elektronentransportmaterial und/oder als Lochblockiermaterial für fluoreszierende und phosphoreszierende OLEDs und/oder als Triplett-Matrixmaterial für phosphoreszierende OLEDs einzusetzen. Dies gilt insbesondere für Verbindungen, in denen die Gruppe Z für P=O steht und/oder die Gruppen X und, falls vorhanden, Y für C=O, P=O, S=O oder SO₂ stehen.

[0043] Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet,

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

[0044] 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.

[0045] Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten aus Lösung, wie z. B. durch Spincoating, oder mit einem beliebigen Druckverfahren, wie z. B. Siebdruck, Flexodruck oder Offsetdruck, besonders bevorzugt aber LITI (Light Induced Thermal Imaging, Thermotransferdruck) oder Ink-Jet Druck (Tintenstrahldruck), hergestellt werden. Hierfür sind lösliche Verbindungen gemäß Formel (1) nötig. Hohe Löslichkeit lässt sich durch geeignete Substitution der Verbindungen erreichen.

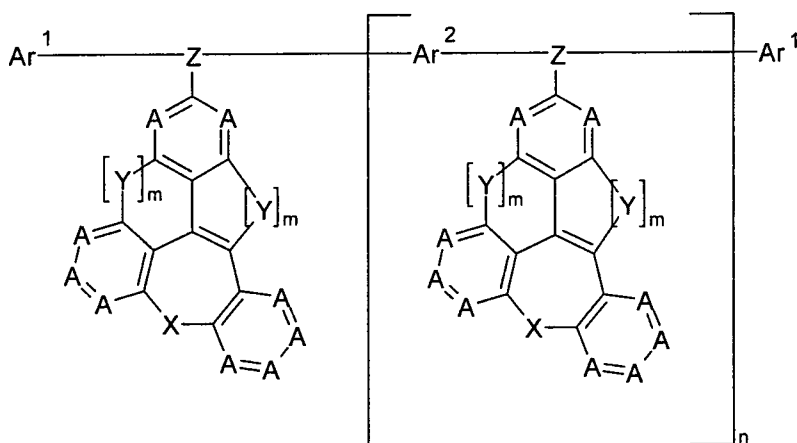
[0046] Weiterer Gegenstand sind Mischungen enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1) und mindestens ein Hostmaterial.

[0047] Die erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen weisen folgenden überraschenden Vorteil gegenüber dem Stand der Technik auf:

1. Die Stabilität der Vorrichtungen wird höher im Vergleich zu Systemen gemäß dem Stand der Technik, was sich vor allem in einer deutlich höheren Lebensdauer zeigt.
2. Die Verbindungen weisen eine höhere thermische Stabilität auf als Stilbenamine, die gemäß dem Stand der Technik als blaue Emittter verwendet werden. Insbesondere wird bei diesen Verbindungen weder eine thermisch induzierte cis-trans-Isomerisierung noch eine thermisch induzierte Metathesereaktion beobachtet. So lassen sich diese Verbindungen nahezu verlustfrei und ohne im Device zu Verunreinigungen zu führen, sublimieren und ermöglichen eine reproduzierbare Deviceherstellung.
3. Die Verbindungen zeigen bei Verwendung in OLEDs eine tiefblaue Emissionsfarbe.

Patentansprüche

1. Verbindungen gemäß Formel (1),



Formel (1)

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

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

X, Y ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CR₂, C=O, O, S, NR, SiR₂, PR, P(=O)R, S(=O) oder SO₂;

A ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CR oder N;

Ar¹ ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein monovalentes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, welches mit einem oder mehreren Resten R substituiert sind kann;

Ar² ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein bivalentes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, welches mit einem oder mehreren Resten R substituiert sind kann;

R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, Si(R¹)₃, N(R¹)₂, B(OR¹)₂, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -R¹C=CR¹-, -C≡C-, Si(R¹)₂, Ge(R¹)₂, Sn(R¹)₂, C=O, C=S, C=Se, C=NR¹, -O-, -S-, -N(R¹)- oder -CONR¹- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein kann, oder eine Kombination aus zwei, drei, vier oder fünf dieser Systeme; dabei können auch zwei oder mehrere Substituenten R miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;

R¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H oder ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, welcher aliphatisch oder aromatisch oder eine Kombination aus aliphatisch und aromatisch sein kann; dabei können auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein; dabei können auch zwei oder mehrere Reste R² miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;

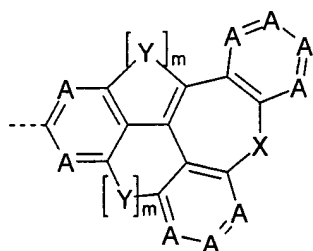
n ist 0, 1, 2 oder 3;

m ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 0 oder 1, wobei m = 0 bedeutet, dass die Gruppe Y nicht vorhanden ist und stattdessen in diesen Positionen Reste R gebunden sind.

2. Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Symbol Z, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, für N oder P=O steht.

3. Verbindungen gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass maximal ein Symbol A in jedem aromatischen Ring für N steht und die anderen Symbole A in diesem aromatischen Ring für CR stehen.

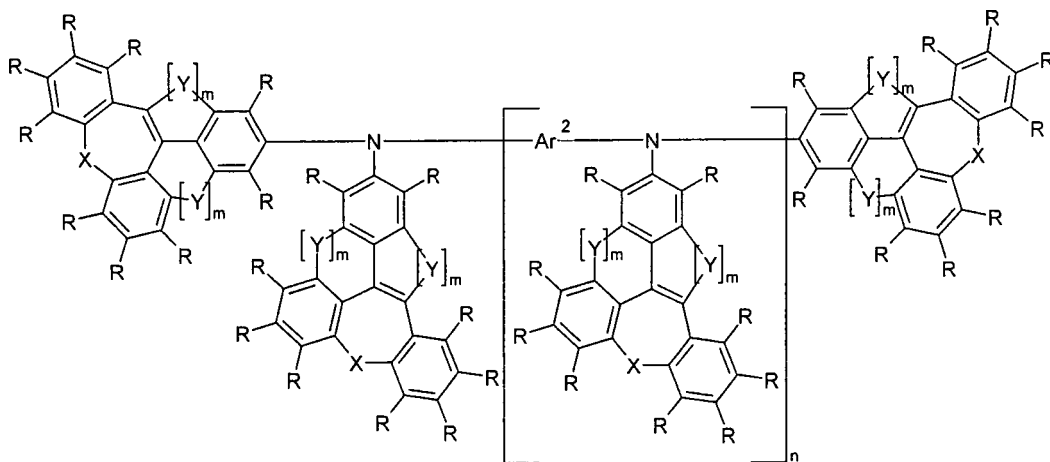
4. Verbindungen gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe Ar¹ für eine Gruppe der Formel (2) steht,



Formel (2)

wobei die Symbole und Indizes dieselbe Bedeutung haben, wie in Anspruch 1 beschrieben, und die gestrichelte Bindung die Anknüpfung an Z bedeutet.

5. Verbindungen gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung gemäß Formel (1) für eine Verbindung der Formel (1a) steht,



Formel (1a)

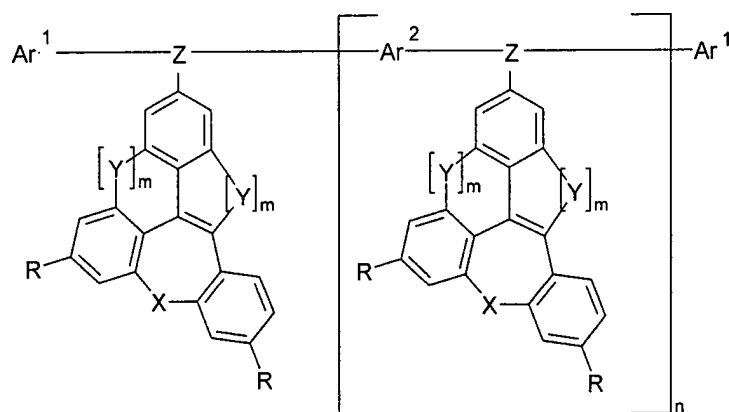
wobei die Symbole und Indizes dieselbe Bedeutung haben, wie in Anspruch 1 beschrieben.

6. Verbindungen gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Symbol X, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, für CR_2 , O, NR oder SiR_2 steht.

7. Verbindungen gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass, wenn das Symbol X für eine Gruppe der Formel CR_2 steht, R, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, bevorzugt für eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine verzweigte Alkylgruppe mit 3 oder 4 C-Atomen, wobei jeweils ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder für eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 10 aromatischen Ringatomen, oder eine Kombination aus zwei oder drei dieser Systeme steht; dabei können auch die zwei Reste R der Gruppe CR_2 miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden und dadurch ein Spirosystem aufbauen.

8. Verbindungen gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Symbol Y, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, für CR_2 , O, NR oder SiR_2 steht.

9. Verbindungen gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche gemäß Formel (1b),



Formel (1b)

wobei die Symbole und Indizes dieselbe Bedeutung haben, wie in Anspruch 1 beschrieben.

10. Verbindungen gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Index n für 0, 1 oder 2 steht, bevorzugt für 0 oder 1.

11. Verbindungen gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Index m gleich 0 ist. 12. Verbindungen gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine dreizählige Symmetrieachse aufweisen.

12. Verwendung von Verbindungen gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche in organischen elektronischen Vorrichtungen.

13. Organische elektronische Vorrichtungen, enthaltend mindestens eine organische Schicht, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Schicht mindestens eine Verbindung gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12 enthält.

14. Organische elektronische Vorrichtung gemäß Anspruch 14, ausgewählt aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs, PLEDs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), organischen Photorezeptoren, lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs) oder organischen Laserdioden (O-Laser).

15. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 15, enthaltend Anode, Kathode und mindestens eine emittierende Schicht und gegebenenfalls weitere Schichten, ausgewählt aus Lochinjektionsschicht, Lochtransportschicht, Lochblockierschicht, Elektronentransportschicht, Elektroneninjectionsschicht und/oder Charge-Generation Layer.

16. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die

Verbindung gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12 als emittierende Verbindung in einer emittierenden Schicht verwendet wird, bevorzugt in Kombination mit einem Hostmaterial, und/oder als Lochtransport- bzw. Lochinjektionsmaterial, bevorzugt in einer Lochtransport- bzw. Lochinjektionsschicht, und/oder als Elektronentransportmaterial und/oder als Lochblockiermaterial für fluoreszierende oder phosphoreszierende OLEDs und/oder als Triplett-Matrixmaterial für phosphoreszierende OLEDs.

17. Mischungen enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12 und mindestens ein Hostmaterial.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen