



(10) **DE 10 2011 102 586 A1** 2012.11.29

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2011 102 586.7**

(22) Anmeldetag: **27.05.2011**

(43) Offenlegungstag: **29.11.2012**

(51) Int Cl.: **C09K 11/06 (2011.01)**

H01L 51/54 (2011.01)

H01L 51/46 (2011.01)

H01L 51/30 (2011.01)

H01S 5/36 (2011.01)

(71) Anmelder:
Merck Patent GmbH, 64293, Darmstadt, DE

(72) Erfinder:
**Pan, Junyou, 60320, Frankfurt, DE; Schulte, Niels,
Dr., 65779, Kelkheim, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Organische elektronische Vorrichtung**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft organische elektronische Vorrichtungen, insbesondere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, die organische Cyclophane, insbesondere als Matrixmaterialien für fluoreszierende oder phosphoreszierende Emittierverbindungen oder als Ladungstransportmaterialien, insbesondere Elektrontransportmaterialien, enthalten sowie diverse organische Cyclophane selbst.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft organische elektronische Vorrichtungen, insbesondere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, die organische Cyclophane, insbesondere als Matrixmaterialien für fluoreszierende oder phosphoreszierende Emitterverbindungen oder als Ladungstransportmaterialien, insbesondere Elektrontransportmaterialien, enthalten sowie diverse organische Cyclophane selbst.

[0002] Der Aufbau organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), in denen organische Halbleiter als funktionelle Materialien eingesetzt werden, ist beispielsweise in US 4539507, US 5151629, EP 0676461 und WO 98/27136 beschrieben. Als emittierende Materialien werden hierbei zunehmend metallorganische Komplexe eingesetzt, die Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen (M. A. Baldo et al., Appl. Phys. Lett. 1999, 75, 4–6). Aus quantenmechanischen Gründen ist unter Verwendung metallorganischer Verbindungen als Phosphoreszenzemitter eine bis zu vierfache Energie- und Leistungseffizienz möglich. Generell gibt es bei OLEDs, insbesondere auch bei OLEDs, die Triplettmission (Phosphoreszenz) zeigen, jedoch immer noch Verbesserungsbedarf, beispielsweise im Hinblick auf Effizienz, Betriebsspannung und insbesondere Lebensdauer. Dies gilt vor allem für OLEDs, die im kürzerwelligen Bereich, beispielsweise grün, emittieren.

[0003] Die Eigenschaften phosphoreszierender OLEDs werden nicht nur von den eingesetzten Triplettmittern (oder Quintettemittem) bestimmt. Hier sind insbesondere auch die anderen verwendeten Materialien, wie Matrixmaterialien, Lochblockiermaterialien, Elektronentransportmaterialien, Lochtransportmaterialien und Elektronen- bzw. Exzitonenblockiermaterialien von besonderer Bedeutung. Verbesserungen dieser Materialien können somit auch zu deutlichen Verbesserungen der OLED-Eigenschaften führen. Auch für fluoreszierende OLEDs gibt es bei diesen Materialien noch Verbesserungsbedarf.

[0004] Gemäß dem Stand der Technik werden häufig Carbazolderivate, z. B. Bis(carbazolyl)biphenyl, als Matrixmaterialien verwendet. Hier besteht noch Verbesserungsbedarf insbesondere in Bezug auf die Lebensdauer und die Glasübergangstemperatur der Materialien.

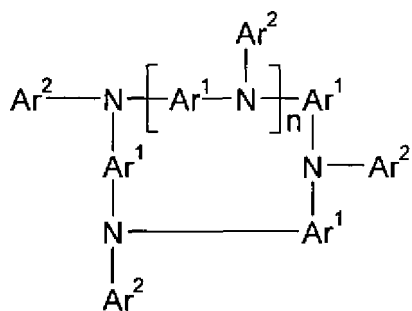
[0005] Weiterhin werden Ketone (WO 2004/093207), Phosphinoxide und Sulfone (WO 2005/003253) als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emittter verwendet. Insbesondere mit Ketonen werden niedrige Betriebsspannungen und lange Lebensdauern erzielt. Es werden weiterhin Triazinderivate als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emittter verwendet (z. B. gemäß WO 2007/063754 oder WO 2008/056746). Allerdings besteht bei Verwendung dieser Matrixmaterialien ebenso wie bei anderen Matrixmaterialien noch Verbesserungsbedarf, insbesondere in Bezug auf die Effizienz und die Lebensdauer der Vorrichtung.

[0006] Es besteht also insbesondere noch Verbesserungsbedarf bei Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emittter, welche gleichzeitig zu hohen Effizienzen, langen Lebensdauern und geringen Betriebsspannungen führen.

[0007] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Verbindungen, welche sich für den Einsatz in einer fluoreszierenden oder phosphoreszierenden OLED, insbesondere einer phosphoreszierenden OLED, eignen, beispielsweise als Matrixmaterial oder als Lochtransport-/Elektronenblockiermaterial bzw. Exzitonenblockiermaterial oder als Elektronentransport- bzw. Lochblockiermaterial. Insbesondere ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Matrixmaterialien und Elektronentransportmaterialien bereitzustellen, welche sich auch für grün und blau phosphoreszierende OLEDs eignen. Weiterhin ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emittter bereitzustellen.

[0008] Überraschenderweise wurde gefunden, dass organische Cyclophane sich sehr gut als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emittterverbindungen und auch als Ladungstransportmaterialien eignen und in dieser Verwendung zu OLEDs führen, welche gleichzeitig hohe Effizienzen und geringe Betriebsspannungen aufweisen.

[0009] Die vorliegende Erfindung stellt eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung bereit, die in wenigstens einer Schicht eine Cyclophan-Verbindung gemäß der folgenden Formel (1) enthält:



Formel (1)

wobei die verwendeten Symbole und Indizes die folgenden Bedeutungen aufweisen:

n ist eine ganze Zahl im Bereich von 0 bis 8; bevorzugt von 0 bis 8, ganz bevorzugt von 0 bis 4, ganz besonders bevorzugt gleich 3, 1 oder 0, und insbesondere bevorzugt gleich 0;

Ar^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein substituiertes oder unsubstituiertes bivalentes monocyclisches oder polycyclisches aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem;

Ar^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein substituiertes oder unsubstituiertes monovalentes monocyclisches oder polycyclisches aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem;

dadurch gekennzeichnet, dass entweder (1) wenigstens ein Vertreter der Ar^1 oder Ar^2 ein heteroaromatisches Ringsystem darstellt, oder (2) wenigstens ein Vertreter der Ar^2 ein aromatisches Ringsystem mit einer Keto-Gruppe darstellt.

[0010] Unter einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung wird eine Vorrichtung verstanden, welche mindestens zwei Elektroden (Anode und Kathode) und mindestens eine emittierende Schicht, welche zwischen der Anode und der Kathode angeordnet ist, enthält, wobei mindestens eine Schicht zwischen der Anode und der Kathode mindestens eine Verbindung der Formel (1) und vorzugsweise eine organische bzw. metallorganische Verbindung als phosphoreszierende Emitterverbindung enthält. Die erfindungsgemäße organische Elektrolumineszenzvorrichtung muss nicht notwendigerweise nur Schichten enthalten, welche aus organischen oder metallorganischen Materialien aufgebaut sind. So ist es auch möglich, dass eine oder mehrere Schichten anorganische Materialien enthalten oder ganz aus anorganischen Materialien aufgebaut sind.

[0011] Unter den Begriff „Elektrolumineszenz“ subsumiert man ein optisches Phänomen und elektrisches Phänomen, bei dem ein Material Licht als Reaktion auf die Anwendung eines elektrischen Feldes emittiert. Im Kontext dieser Erfindung sind folgende organische Elektrolumineszenzvorrichtungen bevorzugt:

- 1) „Organic light emitting diode“ (OLED) wie von R. Friend et al., in Nature 397, 121–128 (1999) beschrieben ist;
- 2) „Organic light emitting electrochemical cell“ (OLEC) wie von Pei et al., in Science, (1995) Vol269 p1086 beschrieben ist;
- 3) „Organic light emitting field effect transistor“ wie beschrieben von Fabio in Cicoira and Clara Santato, in Adv. Funct. Mater. 2007, 17, 3421–3434, wobei „Source“ und „Drain“ äquivalent zur Anode und Kathode sind.
- 4) „Organic light emitting electrochemical transistor“ wie von C. Yumusak and N. S. Sariciftci, in Appl. Phys. Lett. 97, 033302 (2010) beschrieben ist, wobei „Source“ und „Drain“ äquivalent zur Anode und Kathode sind.

[0012] Erfindungsgemäß bevorzugt ist die organische elektronische Vorrichtung ein eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, insbesondere ein OLED oder OLEC.

[0013] Unter einem mono- oder polycyclischen aromatischen Ringsystem versteht man im Sinne dieser Erfindung vorzugsweise ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 60 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 6 bis 30, besonders bevorzugt 6 bis 10 Kohlenstoffatomen. Unter einem aromatischen Ringsystem im Sinne der vorliegenden Erfindung soll ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur aromatische Gruppen enthält, sondern in dem auch mehrere aromatische durch eine kurze nicht-aromatische Einheit (< 10% der von H verschiedenen Atome, vorzugsweise < 5% der von H verschiedenen Atome), wie beispielsweise sp^3 -hybridisierter C, O, N, etc., oder einer $-C(O)-$ Gruppe unterbrochen sein können. Diese aromatischen Ringsysteme können monocyclisch oder polycyclisch sein, d. h. sie können einen Ring (z. B. Phenyl) oder zwei oder mehr Ringe aufweisen, welche auch kondensiert (z. B. Naphthyl) oder kovalent verknüpft sein können (z. B. Biphenyl), oder eine Kombination von kondensierten und verknüpften Ringen beinhalten.

[0014] Bevorzugte aromatische Ringsysteme sind z. B. Phenyl, Biphenyl, Triphenyl, Naphthyl, Anthracyl, Binaphthyl, Phenanthryl, Dihydrophenanthryl, Pyren, Dihydropyren, Chrysen, Perylen, Tetracen, Pentacen, Benzopyren, Fluoren und Inden.

[0015] Unter einem mono- oder polycyclischen heteroaromatischen Ringsystem versteht man im Sinne dieser Erfindung vorzugsweise ein heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 Ringatomen, bevorzugt 5 bis 30, besonders bevorzugt 5 bis 14 Ringatomen. Das heteroaromatische Ringsystem enthält mindestens ein Heteroatom ausgewählt aus N, O und S (verbleibenden Atome sind Kohlenstoff). Unter einem heteroaromatischen Ringsystem soll zudem ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur aromatische oder heteroaromatische Gruppen enthält, sondern in dem auch mehrere aromatische bzw. heteroaromatische Gruppen durch eine kurze nicht-aromatische Einheit (< 10% der von H verschiedenen Atome, vorzugsweise < 5% der von H verschiedenen Atome), wie beispielsweise sp^3 -hybridisierter C, O, N, etc., oder einer $-C(O)-$ Gruppe unterbrochen sein können. Diese heteroaromatischen Ringsysteme können monocyclisch oder polycyclisch sein, d. h. sie können einen Ring (z. B. Pyridyl) oder zwei oder mehr Ringe aufweisen, welche auch kondensiert oder kovalent verknüpft sein können, oder eine Kombination von kondensierten und verknüpften Ringen beinhalten.

[0016] Bevorzugte heteroaromatische Ringsysteme sind z. B. 5-gliedrige Ringe wie Pyrrol, Pyrazol, Imidazol, 1,2,3-Triazol, 9,2,4-Triazol, Tetrazol, Furan, Thiophen, Selenophen, Oxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, 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, 6-gliedrige Ringe wie Pyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin, 1,2,4,5-Tetrazin, 1,2,3,4-Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin, oder kondensierte Gruppen wie Indol, Isoindol, Indolizin, Indazol, Benzimidazol, Benzotriazol, Purin, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, Benzothiazol, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Chinolin, Isochinolin, Pteridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Benzoisochinolin, Acridin, Phenothiazin, Phenoxazin, Benzopyridazin, Benzopyrimidin, Chinoxalin, Phenazin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzocarbolin, Phenanthridin, Phenanthrolin, Thiena[2,3b]thiophen, Thieno[3,2b]thiophen, Dithienothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Benzothiadiazothiophen oder Kombinationen dieser Gruppen. Besonders bevorzugt sind Imidazol, Benzimidazol und Pyridin.

[0017] Ist das monocyclische oder polycyclische aromatische oder heteroaromatische Ringsystem wie im Fall von Ar_1 ein bivalentes System, so finden die zwei Bindungen zu den Stickstoffatomen der Verbindung der Formel (1) vorzugsweise an einem aromatischen Cyclus statt. Es ist des Weiteren bevorzugt, dass die zwei Bindungen zu den Stickstoffatomen der Formel (1) über Positionen des einen aromatischen Cyclus in der Weise stattfinden, dass sie beide in meta-Position zueinander stehen. In anderen Worten findet die Verknüpfung zu den Ringstickstoffatomen der Verbindung der Formel (1) in den Positionen 1 und 3 eines aromatischen Ringes statt.

[0018] Ist das monocyclische oder polycyclische aromatische oder heteroaromatische Ringsystem wie im Fall von Ar_2 ein monovalenter Rest, so findet die Bindung vorzugsweise über ein aromatisches Atom des Ringsystems statt.

[0019] Die Ringsysteme Ar^1 und Ar^2 können unsubstituiert oder substituiert vorliegen. Liegen sie substituiert vor, so können sie einen oder mehrere Reste R^1 aufweisen. R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden aus der Gruppe ausgewählt, die aus folgendem besteht: H, D, F, Cl, Br, I, CHO, $N(Ar)_2$, $C(=O)Ar$, $P(=O)(Ar)_2$, $S(=O)Ar$, $S(=O)_2Ar$, $CR^2=CR^2Ar$, CN, NO_2 , $Si(R^2)_3$, $B(OR^2)_2$, $B(R^2)_2$, $B(N(R^2)_2)_2$, OSO_2R^2 , eine Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^2C=CR^2$, $C\equiv C$, $Si(R^2)_2$, $Ge(R^2)_2$, $Sn(R^2)_2$, C=O, C=S, C=Se, $C=NR^2$, $P(=O)(R^2)$, SO, SO_2 , NR^2 , O, S oder $CONR^2$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe, die durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser Systeme; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Substituenten R^1 auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden; wobei Ar bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein mono- oder polycyclisches aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem, das mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, ist; dabei können auch zwei Reste Ar, welche an dasselbe Stickstoff-, Phosphor- oder Boratom binden, durch eine Einfachbindung oder eine Brücke, ausgewählt aus $B(R^2)$, $C(R^2)_2$, $Si(R^2)_2$, C=O, $C=NR^2$, $C=C(R^2)_2$, O, S, S=O, SO_2 , $N(R^2)$, $P(R^2)$ und $P(=O)R^2$, miteinander verknüpft sein; und wobei R^2 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D oder

ein aliphatischer, aromatischer und/oder heteroaromatischer Kohlenwasserstoffrest ist, in dem auch H-Atome durch F ersetzt sein können; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Substituenten R² auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden.

[0020] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer Alkylgruppe, lineare, verzweigte oder cyclische Alkylgruppen verstanden. Die linearen Alkylgruppen haben vorzugsweise 1 bis 6, 1 bis 10 oder 1 bis 40 Kohlenstoffatome. Die verzweigten oder cyclischen Alkylgruppen haben vorzugsweise 3 bis 6, 3 bis 10 oder 3 bis 40 Kohlenstoffatome. Bevorzugt sind in allen drei Fällen Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt 1 bis 3 Kohlenstoffatomen. Ein oder mehrere Wasserstoffatome an diesen Alkylgruppen können vorzugsweise auch durch ein Fluoratom ersetzt sein. Außerdem können ein oder mehrere der CH₂-Gruppen dieser Einheiten durch NR ersetzt sein (R ist dabei ein Rest, der aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus H und C₁₋₆-Alkyl besteht). Wenn eine oder mehrere der CH₂-Gruppen durch NR ersetzt ist, ist es besonders bevorzugt, dass nur eine dieser Gruppen ersetzt ist. Die Alkylgruppen können auch Alkenyl- oder Alkynyl-Gruppen, d. h. Gruppen mit eine oder mehreren Doppel- oder Dreifachbindungen. Beispiele solcher Verbindungen schließen die folgenden ein: Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, n-Heptyl, Cycloheptyl, n-Octyl, Cyclooctyl, 2-Ethylhexyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl und 2,2,2-Trifluorethyl, Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclooctenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl, Heptinyl oder Octinyl.

[0021] Unter einer Alkoxygruppe bzw. Thioalkoxygruppe versteht man eine wie oben definierte Alkylgruppe, die über eine O- oder S-Atom gebunden ist.

[0022] Bevorzugte Alkoxygruppen sind Methoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy oder 2-Methylbutoxy.

[0023] Erfindungsgemäße aliphatische Kohlenwasserstoffreste sind vorzugsweise lineare bzw. verzweigte oder cyclische Alkylgruppen, Alkenylgruppen oder Alkynylgruppen mit vorzugsweise 1 bis 20 bzw. 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, bei denen ein oder mehr Kohlenstoffatome durch O, N oder S ersetzt sein können. Zudem kann ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Fluor ersetzt sein. Beispiele der aliphatischen Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen schließen die folgenden ein: Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl (1-Methylpropyl), tert-Butyl, iso-Pentyl, n-Pentyl, tert-Pentyl (1,1-Dimethylpropyl), 1,2-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl (neopentyl), 1-Ethylpropyl, 2-Methylbutyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethylbutyl, 1-Methylbutyl, 1,1-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, 2-Ethylhexyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclooctenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl und Octinyl.

[0024] Ein aromatischer oder heteroaromatischer Kohlenwasserstoffrest kann mono- oder polycyclisch sein und enthält vorzugsweise 5 bis 20, stärker bevorzugt 5 bis 10, am bevorzugtesten 5 oder 6 aromatische Ringatome. Ist die Einheit eine aromatische Einheit, so enthält sie bevorzugt 6 bis 20, ganz bevorzugt 6 bis 10, ganz besonders bevorzugt 6 Kohlenstoffatome als Ringatome. Ist die Einheit eine heteroaromatische Einheit enthält sie 5 bis 20, bevorzugt 5 bis 10, ganz bevorzugt 5 aromatische Ringatome, von denen mindestens eines ein Heteroatom ist. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Dabei wird unter einer aromatischen bzw. heteroaromatischen Einheit entweder ein einfacher aromatischer Cyclus, also Benzol, bzw. ein einfacher heteroaromatischer Cyclus, beispielsweise Pyridin, Pyrimidin, Thiophen, etc., oder eine kondensierte Aryl- oder Heteroarylgruppe, beispielsweise Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Chinolin, Isochinolin, Benzothiofphen, Benzofuran und Indol etc., verstanden.

[0025] Erfindungsgemäße Beispiele für den aromatischen oder heteroaromatischen Kohlenwasserstoffrest sind demgemäß: Benzol, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Pyren, Chrysen, Benzanthracen, Perylen, Naphthacen, Pentacen, Benzpyren, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiofphen, Isobenzothiofphen, Dibenzothiofphen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Pyridazin, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin, 1,5-Diazaanthracen, 2,7-Diazapyren, 2,3-Diazapyren, 1,6-Diazapyren, 1,8-Diazapyren, 4,5-Diazapyren, 4,5,9,10-Tetraazapyren,

Pyrazin, Phenazin, Phenoxazin, Phenothiazin, Fluorubin, Naphthyridin, Benzocarbolin, Phenanthrolin, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Benzotriazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-Thiadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin, Tetrazol, 1,2,4,5-Tetrazin, 1,2,3,4-Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin, Purin, Pteridin, Indolizin und Benzothiadiazol.

[0026] Unter einer Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe versteht man einen aromatischen oder heteroaromatischen Kohlenwasserstoffrest wie oben definiert, der über ein Sauerstoffatom gebunden ist.

[0027] Unter einem aliphatischen Ringsystem versteht man ein mono- oder polycyclisches Ringsystem aus vorzugsweise 4 bis 30 CH₂-Einheiten (in Falle von polycyclisch auch CH-Einheiten), bevorzugt 5 bis 20 CH₂-Einheiten, besonders bevorzugt 5 Ringatomen, das bis zu drei, bevorzugt bis zu 2, bevorzugt 2 Heteroatome ausgewählt aus N, O, S, vorzugsweise N, enthalten kann. Erfindungsgemäß bevorzugte Beispiele sind 1,2-Diazocyclopentan bzw. bevorzugt 1,3-Diazocyclopentan.

[0028] Die erfindungsgemäßen organischen elektronischen Vorrichtungen können für verschiedene Anwendungen verwendet werden, beispielsweise für einfarbige oder mehrfarbige Displays, für Beleuchtungsanwendungen oder für medizinische oder kosmetische Anwendungen, beispielsweise in der Phototherapie.

[0029] Die bevorzugte organische elektronische Vorrichtung enthält Kathode, Anode und mindestens eine emittierende Schicht. Außer diesen Schichten kann sie noch weitere Schichten enthalten, beispielsweise jeweils eine oder mehrere Lochinjektionsschichten, Lochtransportschichten, Lochblockierschichten, Elektronentransportschichten, Elektroneninjectionsschichten, Exzitonenblockierschichten, Elektronenblockierschichten und/oder Ladungserzeugungsschichten (Charge-Generation Layers). Ebenso können zwischen zwei emittierenden Schichten Zwischenschichten (Interlayer) eingebracht sein, welche beispielsweise eine exzitonenblockierende Funktion aufweisen. Es sei aber darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss.

[0030] Dabei kann die organische elektronische Vorrichtung eine emittierende Schicht enthalten, oder sie kann mehrere emittierende Schichten enthalten. Wenn mehrere Emissionsschichten vorhanden sind, weisen diese bevorzugt insgesamt mehrere Emissionsmaxima zwischen 380 nm und 750 nm auf, so dass insgesamt weiße Emission resultiert, d. h. in den emittierenden Schichten werden verschiedene emittierende Verbindungen verwendet, die fluoreszieren oder phosphoreszieren können. Insbesondere bevorzugt sind Systeme mit drei emittierenden Schichten, wobei die drei Schichten blaue, grüne und orange oder rote Emission zeigen (für den prinzipiellen Aufbau siehe z. B. WO 2005/011013). Dabei ist es möglich, dass alle emittierenden Schichten fluoreszierende Schichten sind oder dass alle emittierenden Schichten phosphoreszierende Schichten sind oder dass eine oder mehrere emittierende Schicht(en) (eine) fluoreszierende Schicht(en) und eine oder mehrere andere Schicht(en) (eine) phosphoreszierende Schicht(en) sind.

[0031] Die erfindungsgemäße organische elektronische Vorrichtung kann dabei unterschiedliche Schichten enthalten, worin in mindestens einer Schicht eine Verbindung gemäß Formel (1) eingesetzt wird, je nach Verwendungszweck und Anwendungsgebiet.

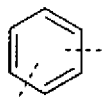
[0032] In dieser Erfindung ist eine organische elektronische Vorrichtung bevorzugt, die in einer emittierenden Schicht eine Verbindung gemäß Formel (1) als Matrixmaterial für fluoreszierende oder phosphoreszierende Emitter, insbesondere für phosphoreszierende Emitter, und/oder in einer Lochblockierschicht als Lochblockiermaterial und/oder in einer Elektronentransportschicht als Elektronentransportmaterial bzw. in exzitonenblockierenden Schicht als exzitonenblockierenden Materials und/oder in einer Lochtransportschicht als Lochtranssportmaterial, je nach Verwendungszweck und Anwendungsgebiet, enthält.

[0033] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist die erfindungsgemäße organische elektronische Vorrichtung besonders bevorzugt eine, worin die Verbindung gemäß Formel (1) als Matrixmaterial für eine fluoreszierende oder phosphoreszierende Verbindung, insbesondere für eine phosphoreszierende Verbindung, in einer emittierenden Schicht eingesetzt wird. Dabei kann die organische elektronische Vorrichtung eine emittierende Schicht enthalten, oder sie kann mehrere emittierende Schichten enthalten, wobei mindestens eine emittierende Schicht mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1) als Matrixmaterial enthält.

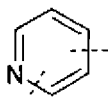
[0034] Die geeignete und bevorzugte Ausführungsform für Verbindungen als Matrixmaterial wird wie folgt erläutert.

[0035] Die Verbindungen gemäß Formeln (1), die als Matrixmaterial geeignet sind, sind dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (1) wenigstens ein Vertreter der Ar^1 und/oder Ar^2 ein heteroaromatisches Ringsystem darstellt.

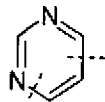
[0036] Die erfindungsgemäße organische elektronische Vorrichtung umfasst vorzugsweise eine Verbindung gemäß Formel (1) in einer emittierenden Schicht als Matrixmaterial, worin wenigstens ein Vertreter der Ar^1 eine bivalente Gruppe gemäß einer der folgenden Formeln (2) bis (8) enthält:



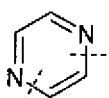
Formel (2)



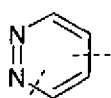
Formel (3)



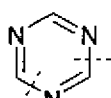
Formel (4)



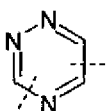
Formel (5)



Formel (6)



Formel (7)

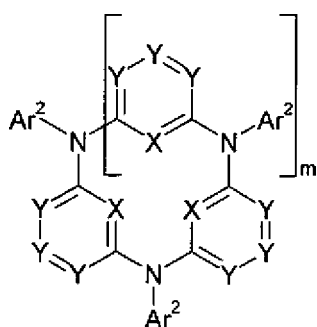


Formel (8)

wobei die gestrichelten Linien die Bindungen zu den Ringstickstoffatomen der Verbindung der Formel (1) darstellen. Sie stehen vorzugsweise zueinander in meta-Position, d. h. in den Positionen 1 und 3 des aromatischen Ringes zueinander.

[0037] Insbesondere wenn alle Ar^2 aromatische Ringsystem ohne Heteroatome sind, ist vorzugsweise wenigstens ein Vertreter der Ar^1 eine Gruppe gemäß einer der Formeln (3) bis (8).

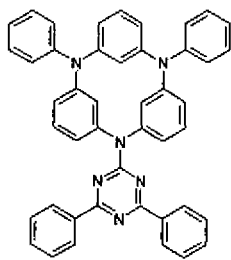
[0038] Es ist des Weiteren bevorzugt, dass die Verbindung der Formel (1) eine Verbindung gemäß der folgenden Formel (9) ist:



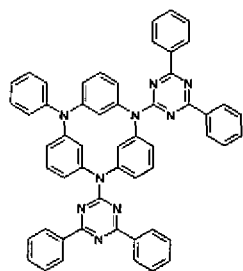
Formel (9)

wobei X und Y gleich CR^1 oder N, und m eine ganze Zahl von 1 bis 6, vorzugsweise 1, 2 oder 4 ist, mit der Maßgabe, dass mindestens ein Vertreter der X oder Y gleich N ist, und ein Vertreter der Ar^2 ein heteroaromatisches, oder ein aromatisches Ringsystem darstellt, und R^1 die gleiche Bedeutung wie oben definiert aufweist.

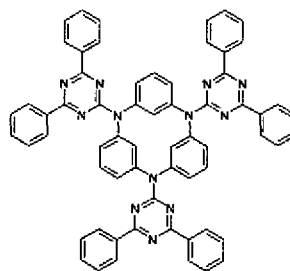
[0039] Beispiele für besonders bevorzugte Verbindungen gemäß der Formel (9) sind die im Folgenden aufgeführten Verbindungen der Formeln (10) bis (99).



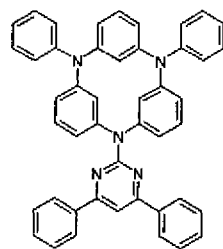
Formel (10)



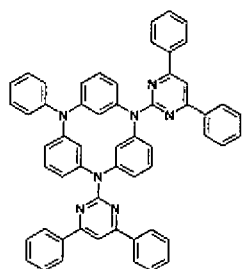
Formel (11)



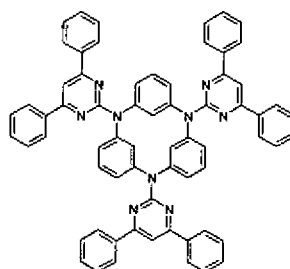
Formel (12)



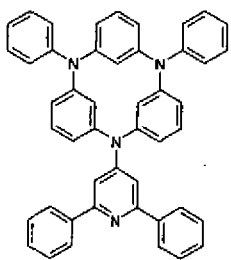
Formel (13)



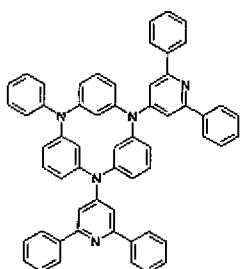
Formel (14)



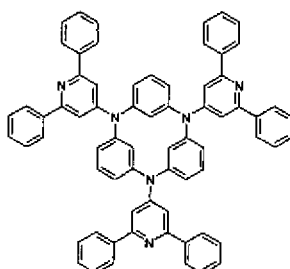
Formel (15)



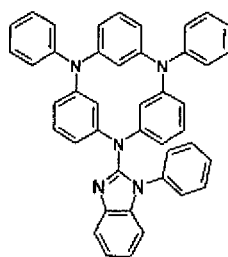
Formel (16)



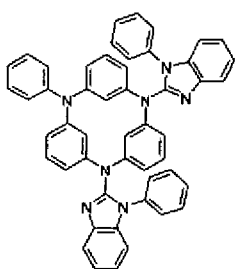
Formel (17)



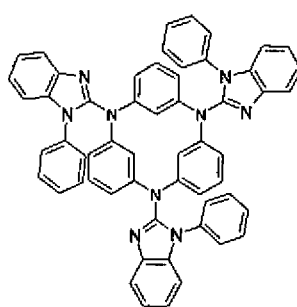
Formel (18)



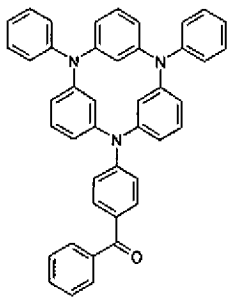
Formel (19)



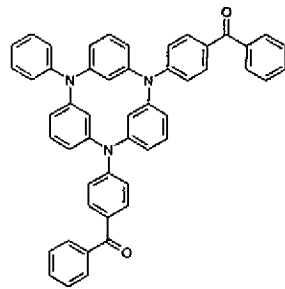
Formel (20)



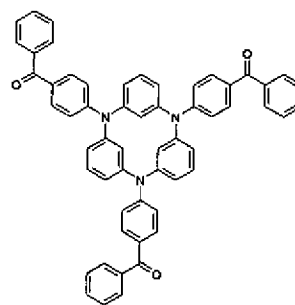
Formel (21)



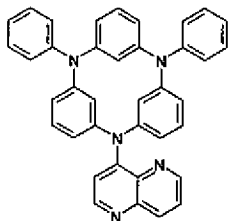
Formel (22)



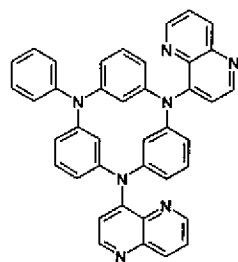
Formel (23)



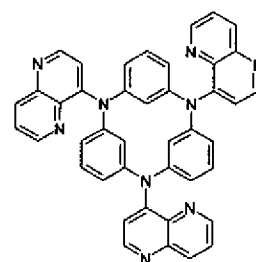
Formel (24)



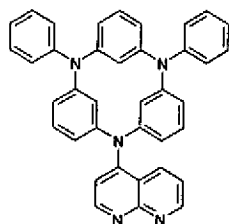
Formel (25)



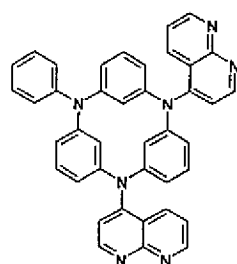
Formel (26)



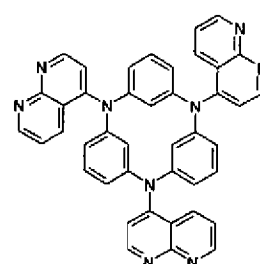
Formel (27)



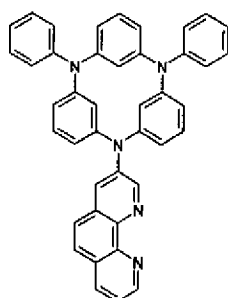
Formel (28)



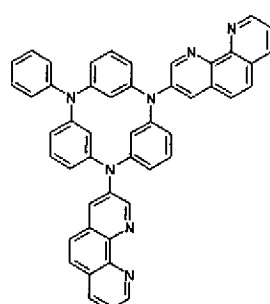
Formel (29)



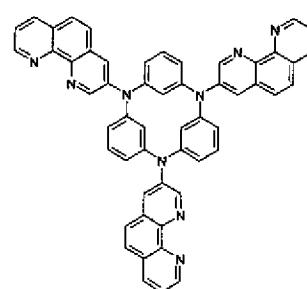
Formel (30)



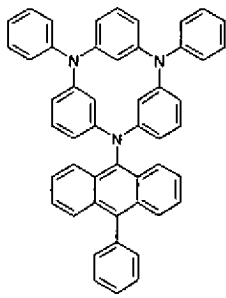
Formel (31)



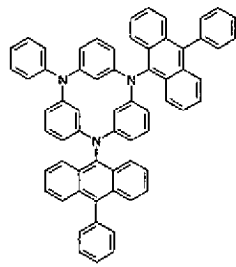
Formel (32)



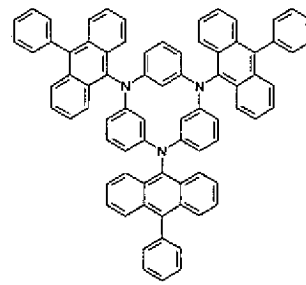
Formel (33)



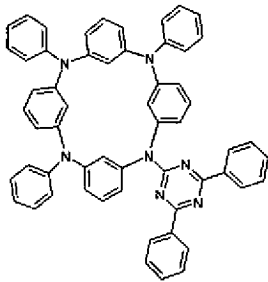
Formel (34)



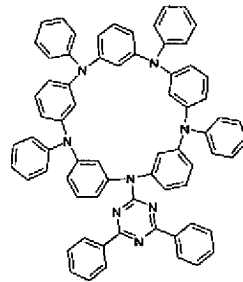
Formel (35)



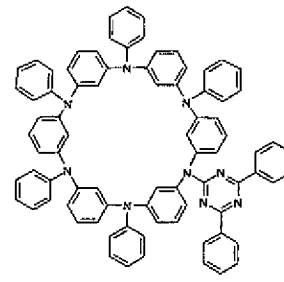
Formel (36)



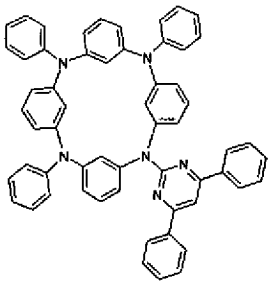
Formel (37)



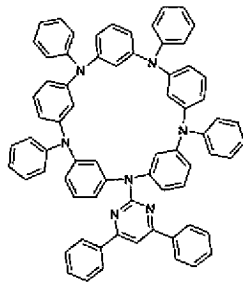
Formel (38)



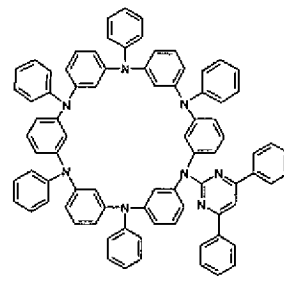
Formel (39)



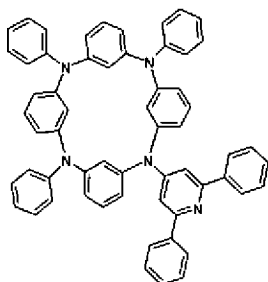
Formel (40)



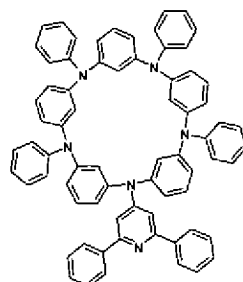
Formel (41)



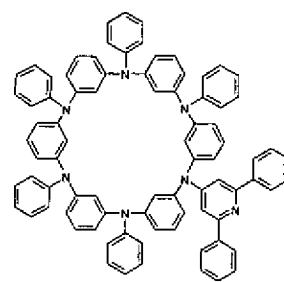
Formel (42)



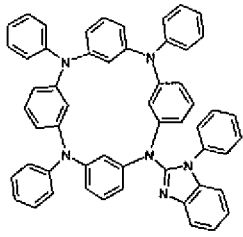
Formel (43)



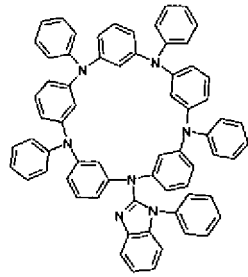
Formel (44)



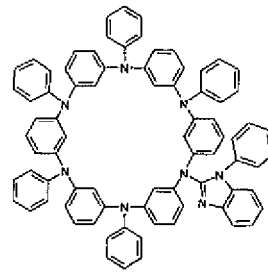
Formel (45)



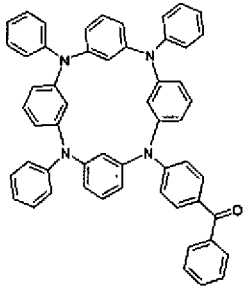
Formel (46)



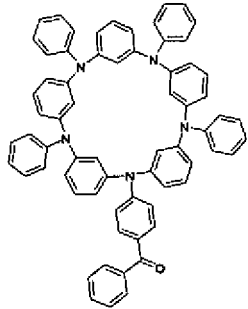
Formel (47)



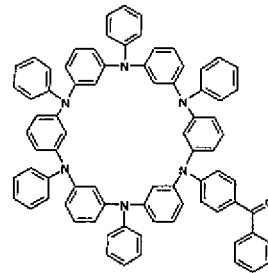
Formel (48)



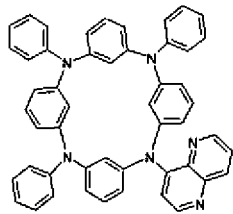
Formel (49)



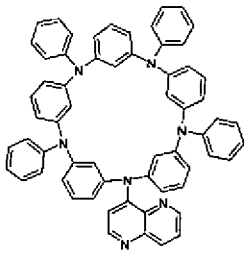
Formel (50)



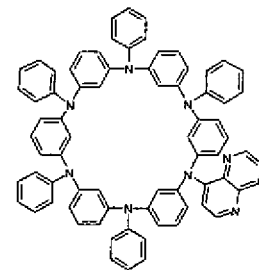
Formel (51)



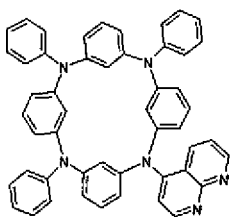
Formel (52)



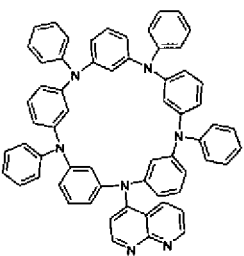
Formel (53)



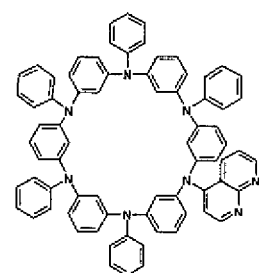
Formel (54)



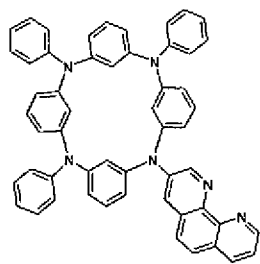
Formel (55)



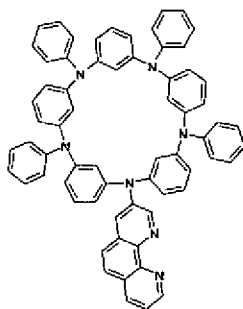
Formel (56)



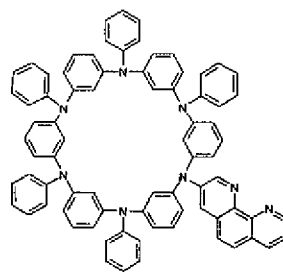
Formel (57)



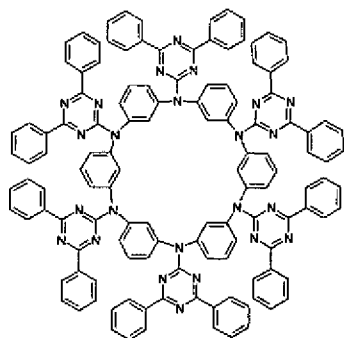
Formel (58)



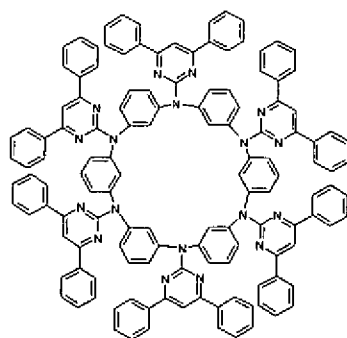
Formel (59)



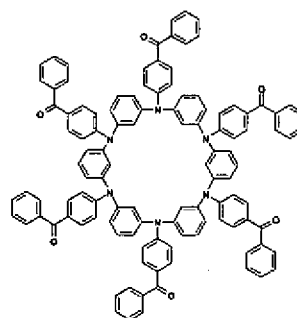
Formel (60)



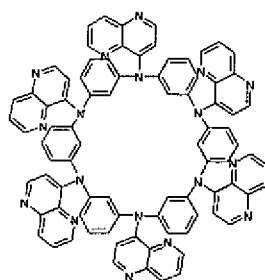
Formel (61)



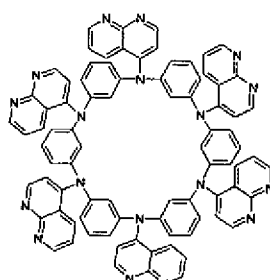
Formel (62)



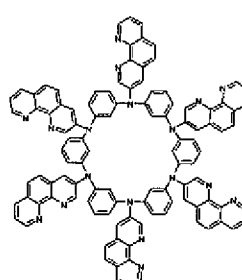
Formel (63)



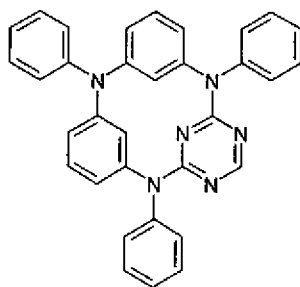
Formel (64)



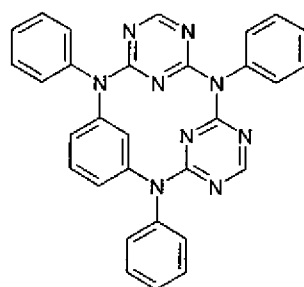
Formel (65)



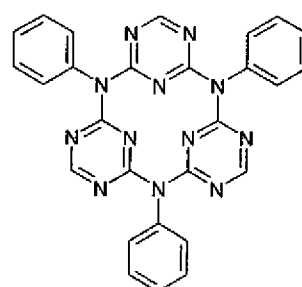
Formel (66)



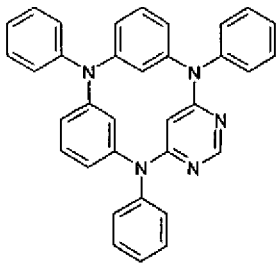
Formel (67)



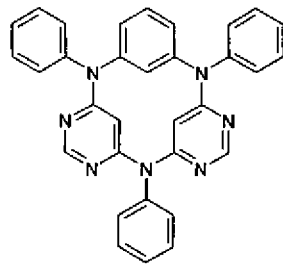
Formel (68)



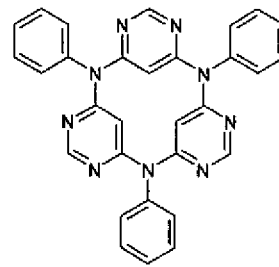
Formel (69)



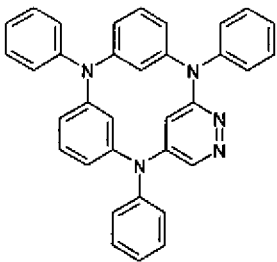
Formel (70)



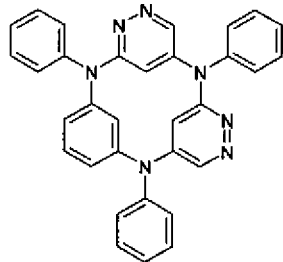
Formel (71)



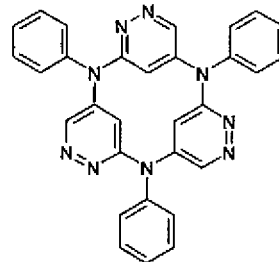
Formel (72)



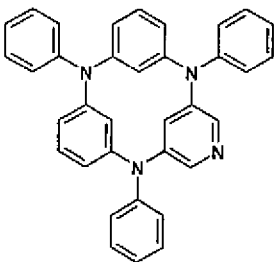
Formel (73)



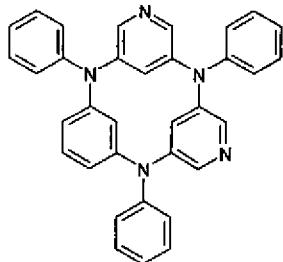
Formel (74)



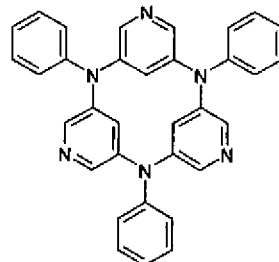
Formel (75)



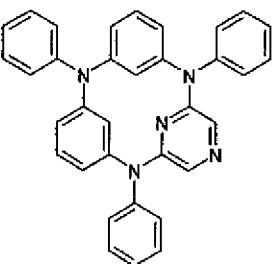
Formel (76)



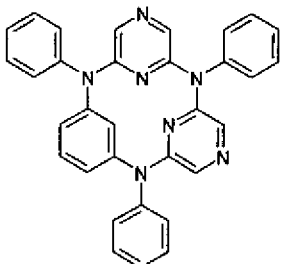
Formel (77)



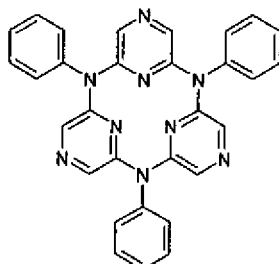
Formel (78)



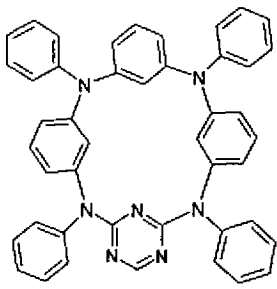
Formel (79)



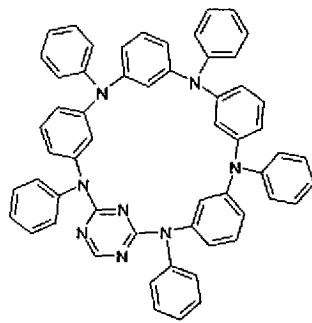
Formel (80)



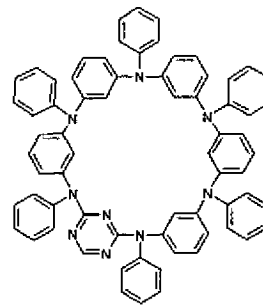
Formel (81)



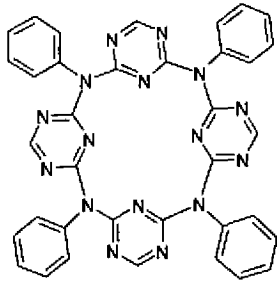
Formel (82)



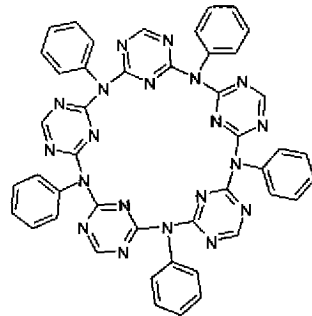
Formel (83)



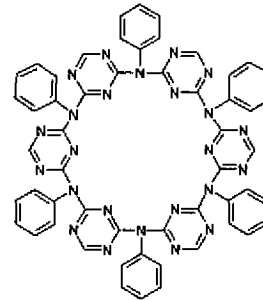
Formel (84)



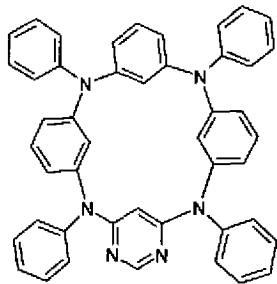
Formel (85)



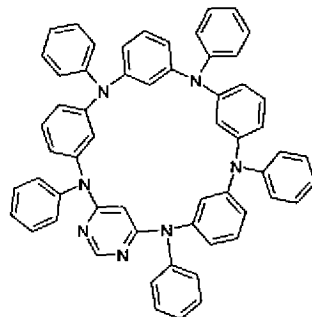
Formel (86)



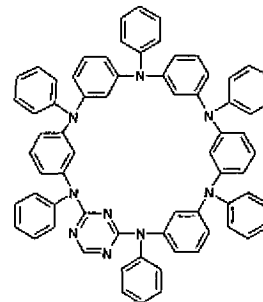
Formel (87)



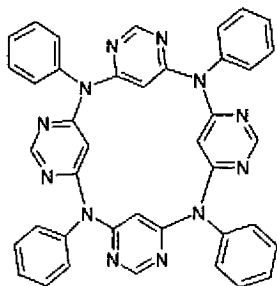
Formel (88)



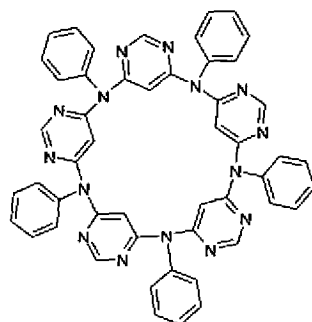
Formel (89)



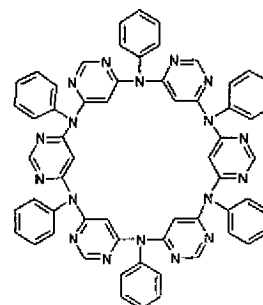
Formel (90)



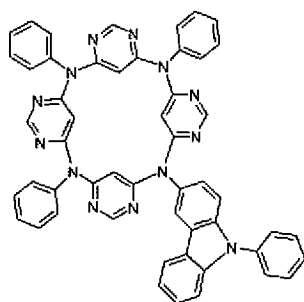
Formel (91)



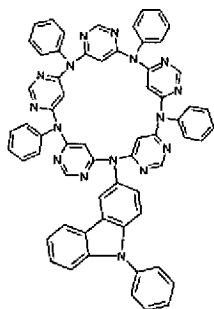
Formel (92)



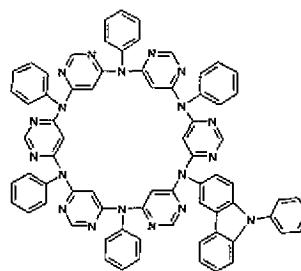
Formel (93)



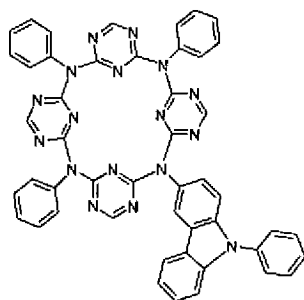
Formel (94)



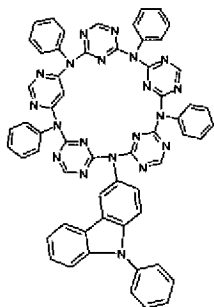
Formel (95)



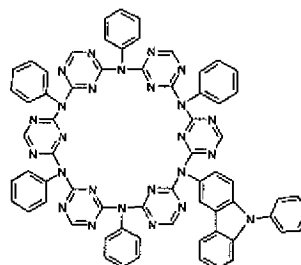
Formel (96)



Formel (97)

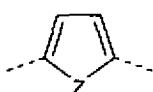


Formel (98)

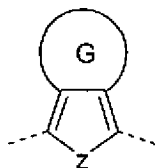


Formel (99)

[0040] In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist wenigstens ein Vertreter der Ar^1 der Verbindung der Formel (1) eine bivalente Gruppe gemäß einer der folgenden Formeln (100) oder (101):



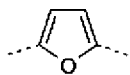
Formel (100)



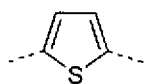
Formel (101)

wobei Z gleich O, S, SO_2 oder NH ist, und G zusammen mit den zwei Kohlenstoffatomen des 5-Rings ein aromatisches oder heteroaromatisches mono- oder polycyclisches Ringsystem ist, und die gestrichelten Linien an dem 5-Ring Bindungen zu den Ringstickstoffatomen der Verbindung der Formel (1) darstellen.

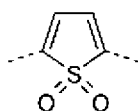
[0041] Beispiele für Verbindungen der Formeln (100) und (101) sind die bivalenten Gruppen gemäß der folgenden Formeln (102) bis (110):



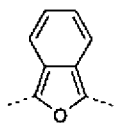
Formel (102)



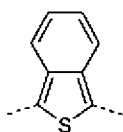
Formel (103)



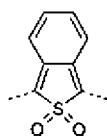
Formel (104)



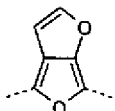
Formel (105)



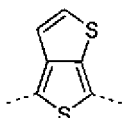
Formel (106)



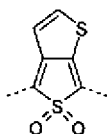
Formel (107)



Formel (108)



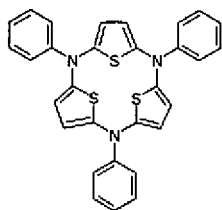
Formel (109)



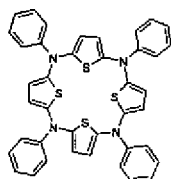
Formel (110)

wobei auch hier die gestrichelten Linien Bindungen zu den Ringstickstoffatomen der Verbindung der Formel (1) darstellen.

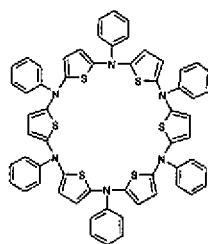
[0042] Beispiele für besonders bevorzugte Verbindungen gemäß der Formel (100) bis (110) sind die im Folgenden aufgeführten Verbindungen der Formeln (111) bis (143).



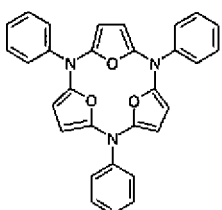
Formel (111)



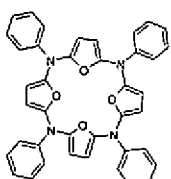
Formel (112)



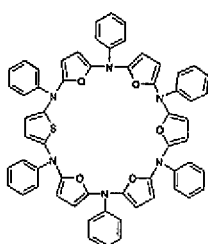
Formel (113)



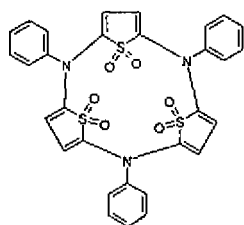
Formel (114)



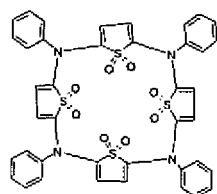
Formel (115)



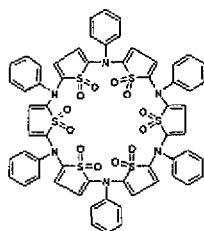
Formel (116)



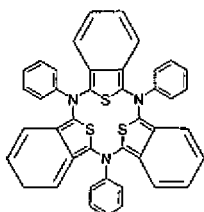
Formel (117)



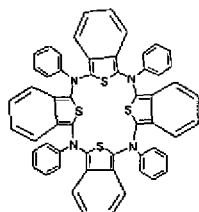
Formel (118)



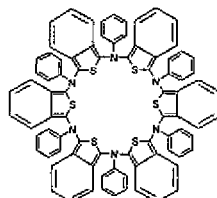
Formel (119)



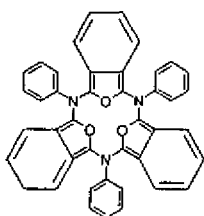
Formel (120)



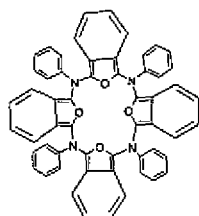
Formel (121)



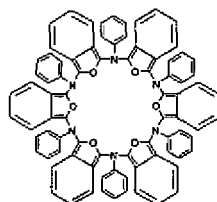
Formel (122)



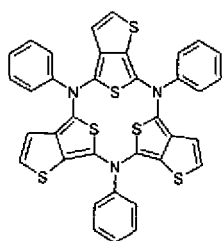
Formel (123)



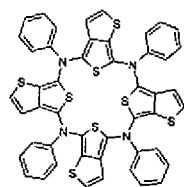
Formel (124)



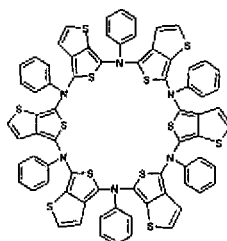
Formel (125)



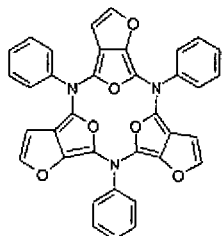
Formel (126)



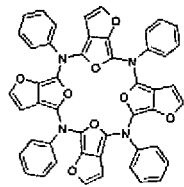
Formel (127)



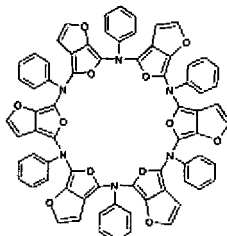
Formel (128)



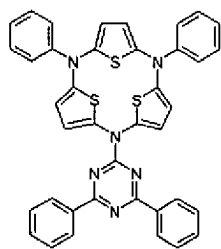
Formel (129)



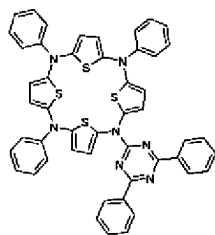
Formel (130)



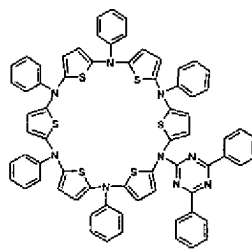
Formel (131)



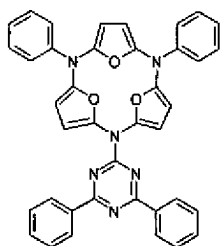
Formel (132)



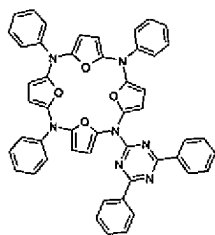
Formel (133)



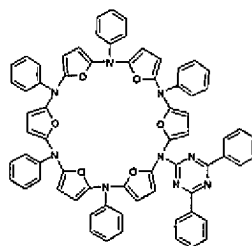
Formel (134)



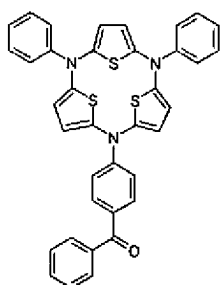
Formel (135)



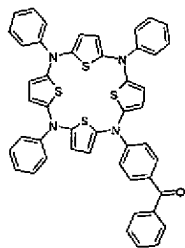
Formel (136)



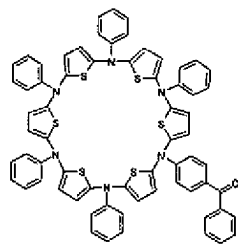
Formel (137)



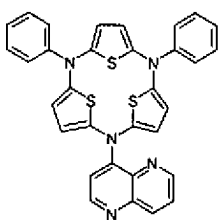
Formel (138)



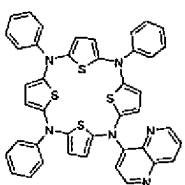
Formel (139)



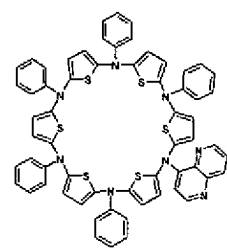
Formel (140)



Formel (141)

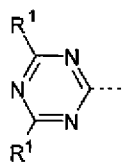


Formel (142)

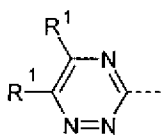


Formel (143)

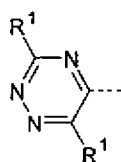
[0043] Es ist in der organischen elektronischen Vorrichtung nach einer der Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung bevorzugt, dass, wenigstens ein Ar^2 ein monovalenter Rest ist, der aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus den Verbindungen der unten stehenden Formeln (144) bis (156) und einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit einer Ketogruppe besteht. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn alle Reste Ar^1 bivalente aromatische Einheiten sind, die keine Heteroatome enthalten, und wenn die Verbindung als Matrixmaterial und/oder als Elektronentransportmaterial und/oder als Lochblockiermaterial und/oder als Exzitonenblockiermaterial eingesetzt wird, wie oben und unten beschrieben wird.



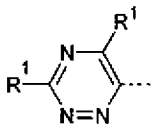
Formel (144)



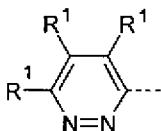
Formel (145)



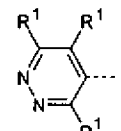
Formel (146)



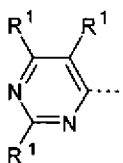
Formel (147)



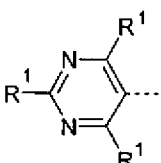
Formel (148)



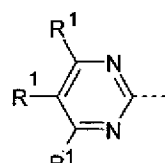
Formel (149)



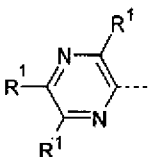
Formel (150)



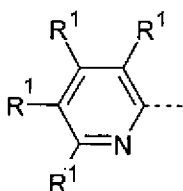
Formel (151)



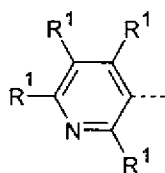
Formel (152)



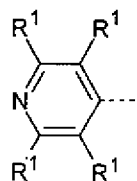
Formel (153)



Formel (154)



Formel (155)



Formel (156)

wobei die gestrichelte Linie jeweils eine Bindung zum Ringstickstoffatom der Verbindung der Formel (1) darstellt; und R^1 wie oben definiert ist.

[0044] Bevorzugt weisen die Verbindungen gemäß der Formel (1) eine Glasübergangstemperatur T_G von größer als 70°C auf, besonders bevorzugt größer als 90°C , ganz besonders bevorzugt größer als 110°C .

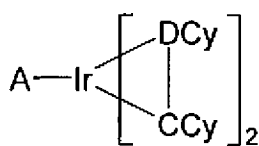
[0045] Wie oben beschrieben, werden die Verbindungen gemäß der Formel (1) als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emitterverbindungen verwendet. Dabei werden die phosphoreszierenden Emitterverbindungen vorzugsweise in der wenigstens einen Schicht der erfindungsgemäßen organischen elektronischen Vorrichtung eingesetzt.

[0046] Unter einer phosphoreszierenden Emitterverbindung wird allgemein eine Verbindung verstanden, die Lumineszenz aus einem angeregten Zustand mit höherer Spinmultiplizität zeigt, also ein Spinzustand > 1 , wie beispielsweise aus einem angeregten Triplett-Zustand (Triplett-Emitter), aus einem MLCT-Mischzustand oder einem Quintett-Zustand (Quintett-Emitter). Als phosphoreszierende Emitterverbindungen eignen sich insbesondere Verbindungen, die bei geeigneter Anregung Licht, vorzugsweise im sichtbaren Bereich, emittieren und außerdem mindestens ein Atom der Ordnungszahlen > 38 und < 84 , besonders bevorzugt > 56 und < 80 enthal-

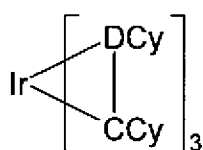
ten. Bevorzugt werden als Phosphoreszenz-Emitter Verbindungen, die Kupfer, Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Silber, Gold oder Europium enthalten, insbesondere Verbindungen, die Iridium, Platin oder Kupfer enthalten. Beispiele der oben beschriebenen Emitter können den Anmeldungen WO 00/7065, WO 01141512, WO 02/02714, WO 02/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 2005/033244 entnommen werden. Generell eignen sich alle phosphoreszierenden Komplexe, wie sie gemäß dem Stand der Technik für phosphoreszierende OLEDs verwendet werden und wie sie dem Fachmann auf dem Gebiet der organischen Elektrolumineszenz bekannt sind.

[0047] Als phosphoreszierende Emitterverbindungen eignen sich insbesondere Verbindungen, die bei geeigneter Anregung Licht, vorzugsweise im sichtbaren Bereich, emittieren und außerdem mindestens ein Atom der Ordnungszahl größer 20, bevorzugt größer 38 und kleiner 84, besonders bevorzugt größer 56 und kleiner 80 enthalten. Bevorzugt werden als Phosphoreszenzemitter Verbindungen, die Kupfer, Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Silber, Gold oder Europium enthalten, verwendet, insbesondere Verbindungen, die Iridium oder Platin enthalten.

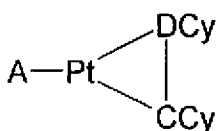
[0048] Besonders bevorzugte organische elektronische Vorrichtungen enthalten als phosphoreszierende Emitterverbindungen mindestens eine Verbindung der Formeln (157) bis (160),



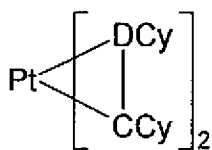
Formel (157)



Formel (158)



Formel (159)



Formel (160)

wobei gilt:

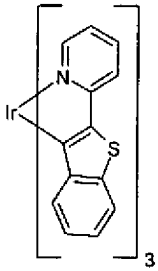
DCy ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine cyclische Gruppe, die mindestens ein Donoratom, bevorzugt Stickstoff, Kohlenstoff in Form eines Carbens oder Phosphor, enthält, über welches die cyclische Gruppe an das Metall gebunden ist, und die wiederum einen oder mehrere Substituenten R^1 tragen kann; die Gruppen DCy und CCy sind über eine kovalente Bindung miteinander verbunden;

CCy ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine cyclische Gruppe, die ein Kohlenstoffatom enthält, über welches die cyclische Gruppe an das Metall gebunden ist und die wiederum einen oder mehrere Substituenten R^1 tragen kann;

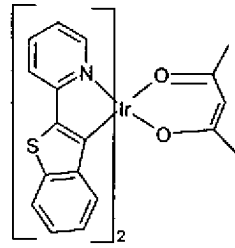
A ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein monoanionischer, zweizählig chelatisierender Ligand, bevorzugt ein Diketonatligand.

[0049] Dabei kann durch Bildung von Ringsystemen zwischen mehreren Resten R^1 auch eine Brücke zwischen den Gruppen DCy und CCy vorliegen.

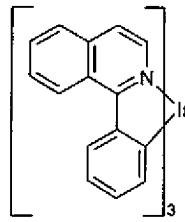
[0050] Beispiele der oben beschriebenen Emitter können den Anmeldungen WO 00/70655, WO 01141512, WO 02102714, WO 02115645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614 und WO 2005/033244 entnommen werden. Generell eignen sich alle phosphoreszierenden Komplexe, wie sie gemäß dem Stand der Technik für phosphoreszierende OLEDs verwendet werden und wie sie dem Fachmann auf dem Gebiet der organischen Elektrolumineszenz bekannt sind, und der Fachmann kann ohne erfinderisches Zutun weitere phosphoreszierende Komplexe verwenden. Beispiele für geeignete phosphoreszierende Verbindungen sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.



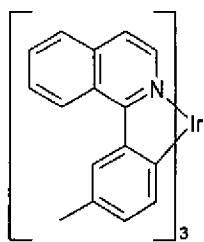
Formel (161)



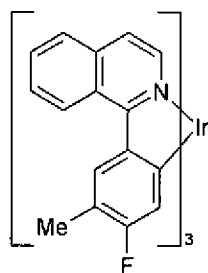
Formel (162)



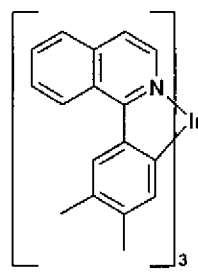
Formel (163)



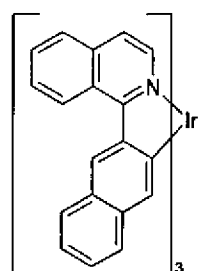
Formel (164)



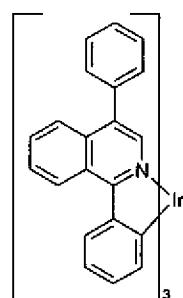
Formel (165)



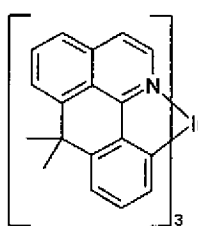
Formel (166)



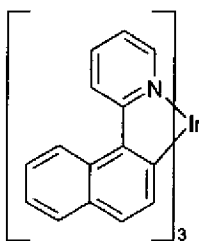
Formel (167)



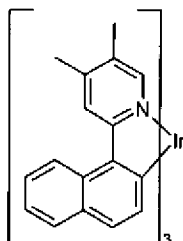
Formel (168)



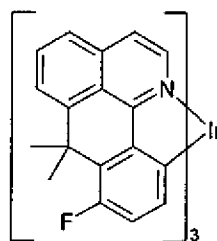
Formel (169)



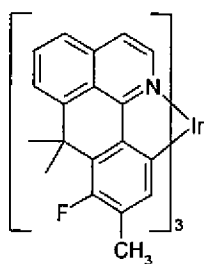
Formel (170)



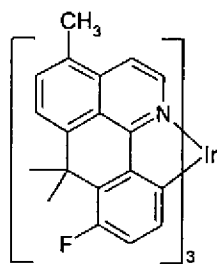
Formel (171)



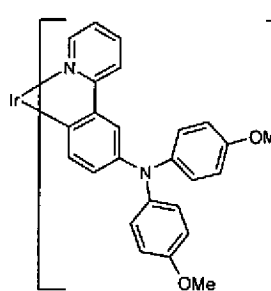
Formel (172)



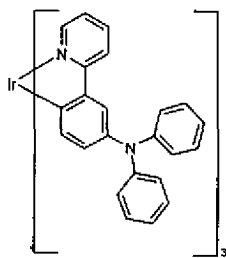
Formel (173)



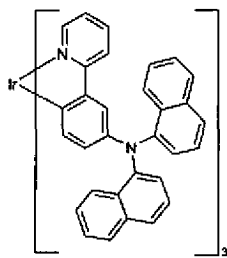
Formel (174)



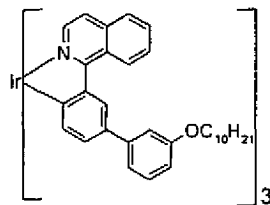
Formel (175)



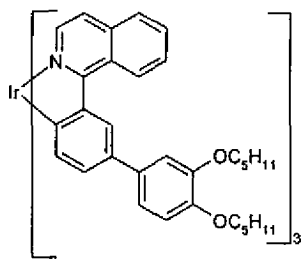
Formel (176)



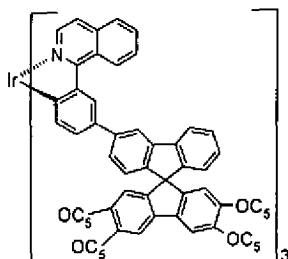
Formel (177)



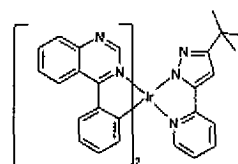
Formel (178)



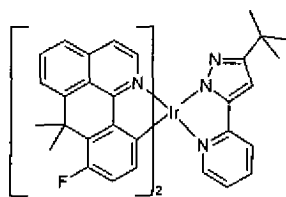
Formel (179)



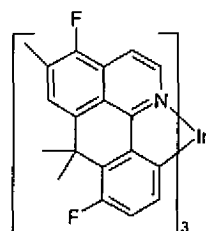
Formel (180)



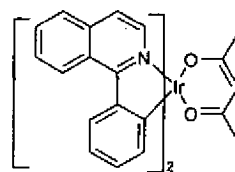
Formel (181)



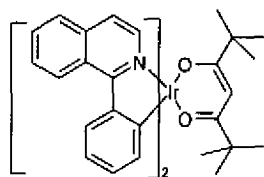
Formel (182)



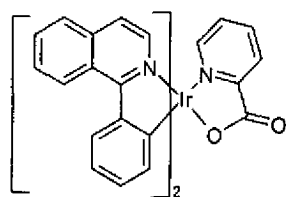
Formel (183)



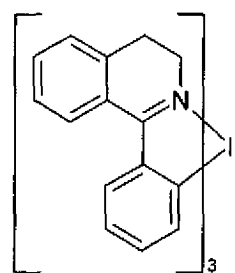
Formel (184)



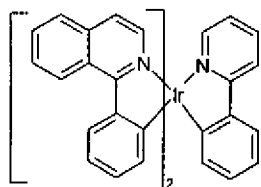
Formel (185)



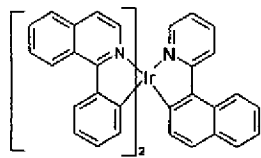
Formel (186)



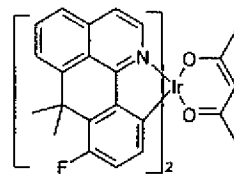
Formel (187)



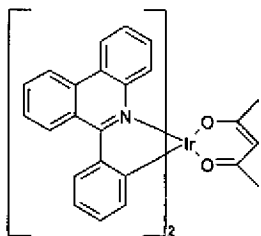
Formel (188)



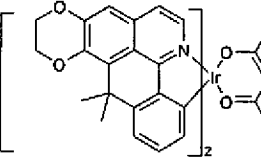
Formel (189)



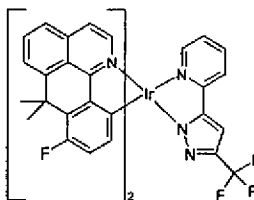
Formel (190)



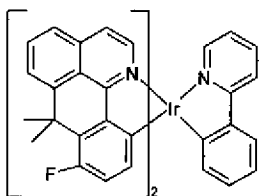
Formel (191)



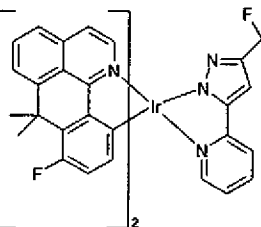
Formel (192)



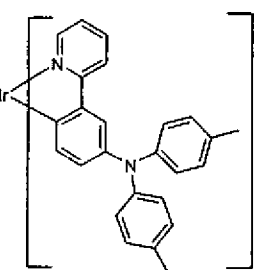
Formel (193)



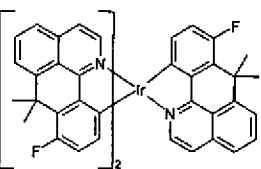
Formel (194)



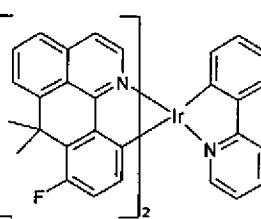
Formel (195)



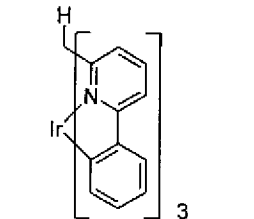
Formel (196)



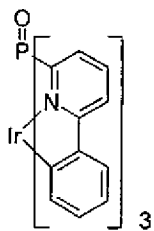
Formel (197)



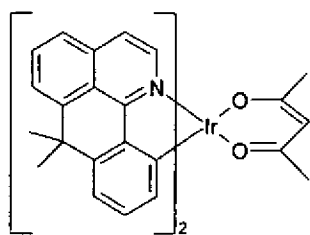
Formel (198)



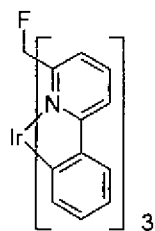
Formel (199)



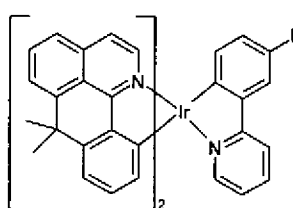
Formel (200)



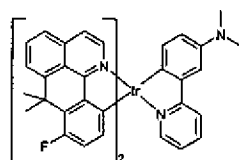
Formel (201)



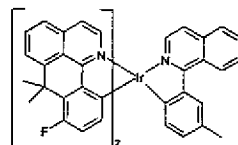
Formel (202)



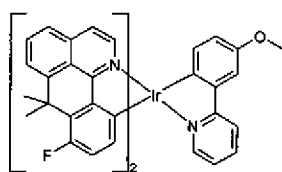
Formel (203)



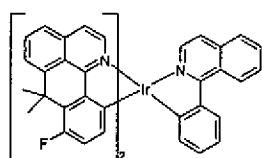
Formel (204)



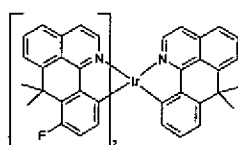
Formel (205)



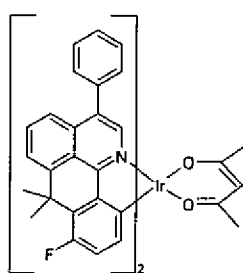
Formel (206)



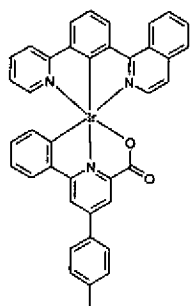
Formel (207)



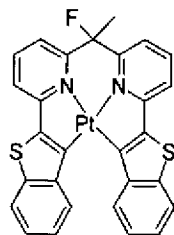
Formel (208)



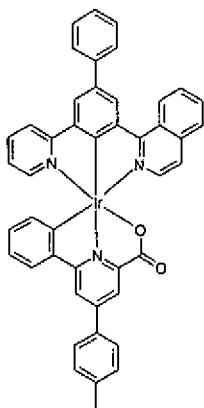
Formel (209)



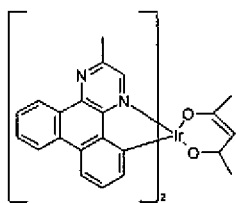
Formel (210)



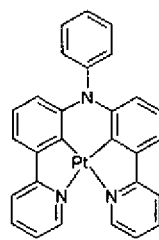
Formel (211)



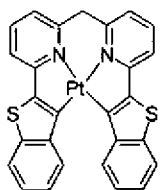
Formel (212)



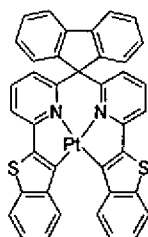
Formel (213)



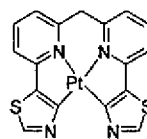
Formel (214)



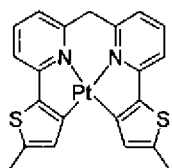
Formel (215)



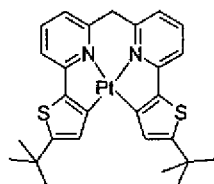
Formel (216)



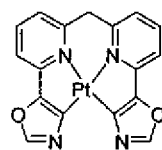
Formel (217)



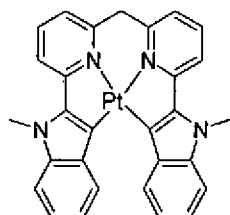
Formel (218)



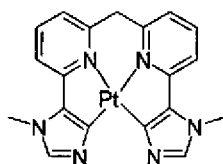
Formel (219)



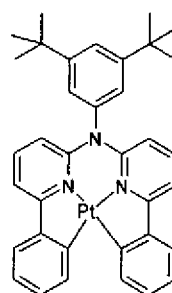
Formel (220)



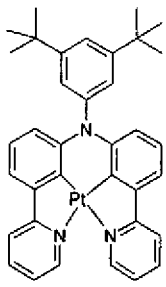
Formel (221)



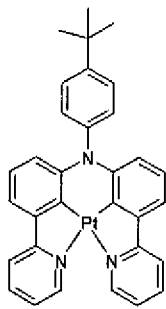
Formel (222)



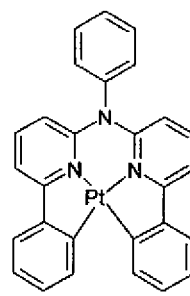
Formel (223)



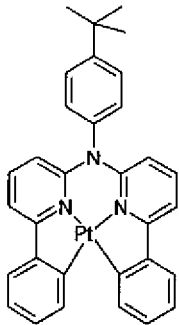
Formel (224)



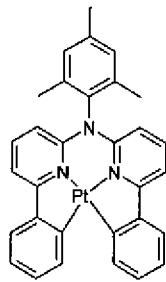
Formel (225)



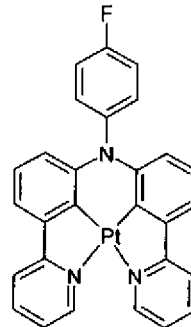
Formel (226)



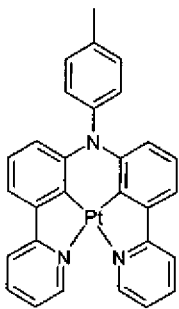
Formel (227)



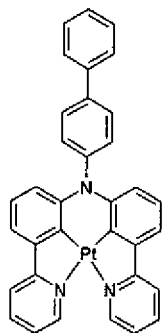
Formel (228)



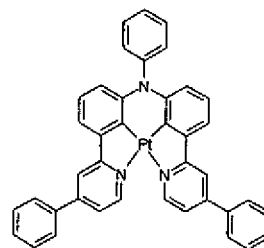
Formel (229)



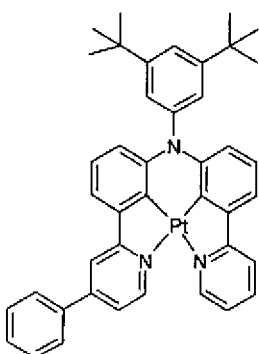
Formel (230)



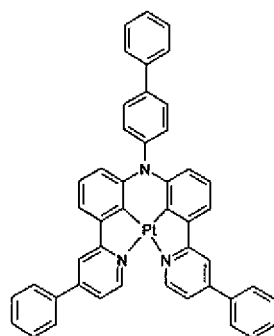
Formel (231)



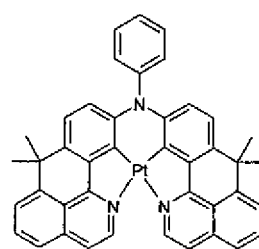
Formel (232)



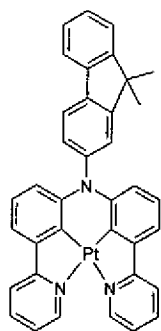
Formel (233)



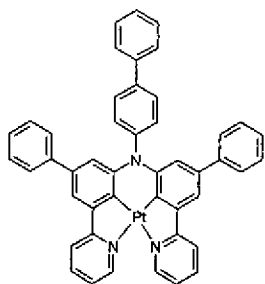
Formel (234)



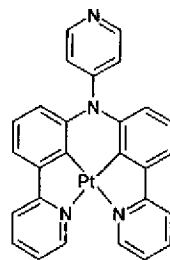
Formel (235)



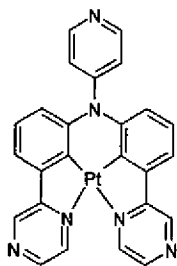
Formel (236)



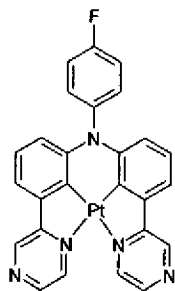
Formel (237)



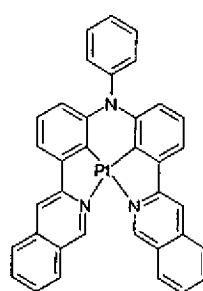
Formel (238)



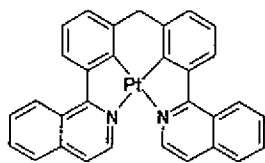
Formel (239)



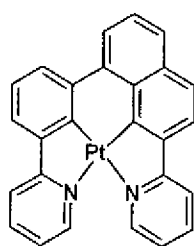
Formel (240)



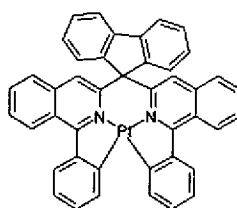
Formel (241)



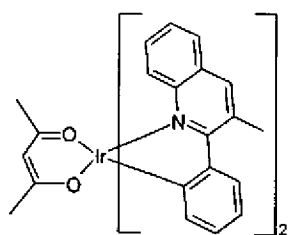
Formel (242)



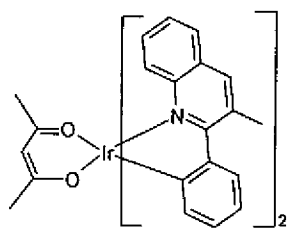
Formel (243)



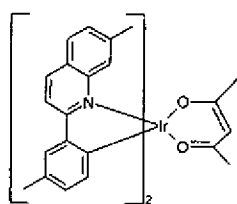
Formel (244)



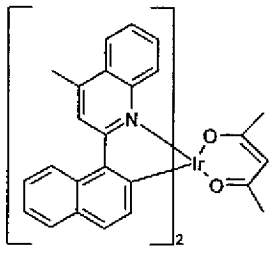
Formel (245)



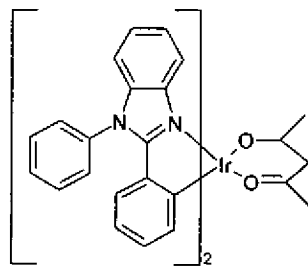
Formel (246)



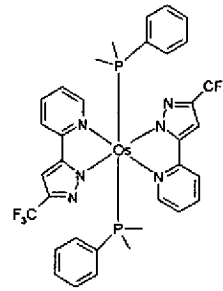
Formel (247)



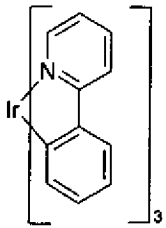
Formel (248)



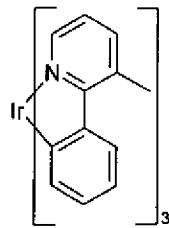
Formel (249)



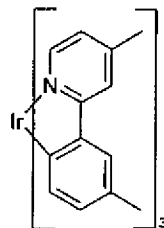
Formel (250)



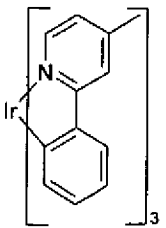
Formel (251)



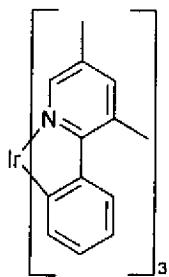
Formel (252)



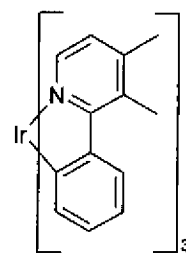
Formel (253)



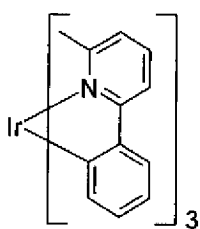
Formel (254)



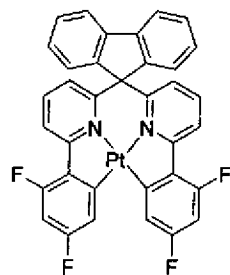
Formel (255)



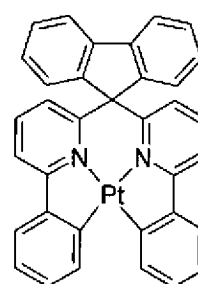
Formel (256)



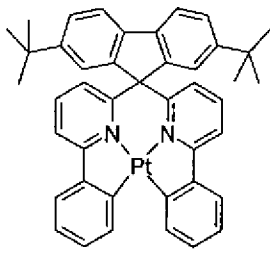
Formel (257)



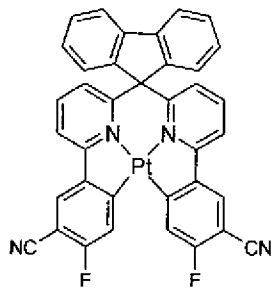
Formel (258)



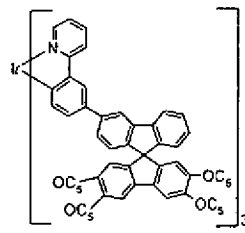
Formel (259)



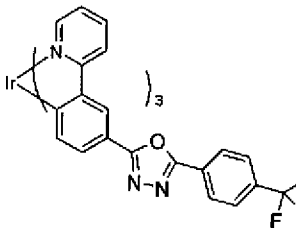
Formel (260)



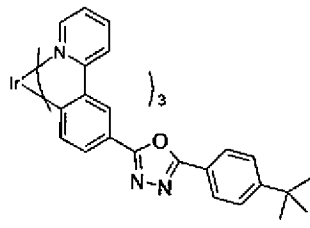
Formel (261)



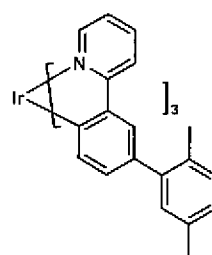
Formel (262)



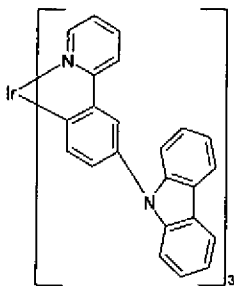
Formel (263)



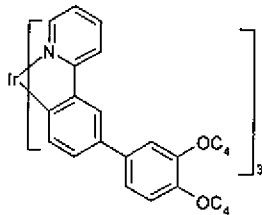
Formel (264)



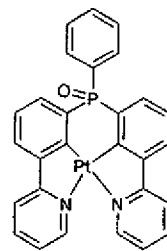
Formel (265)



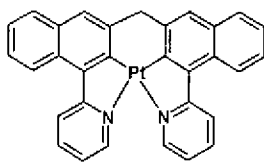
Formel (266)



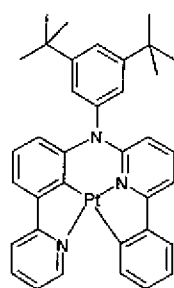
Formel (267)



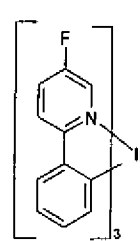
Formel (268)



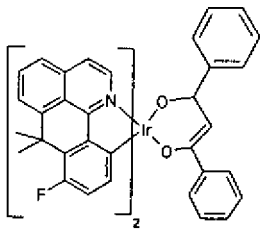
Formel (269)



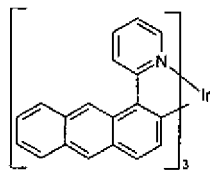
Formel (270)



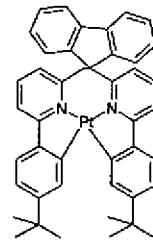
Formel (271)



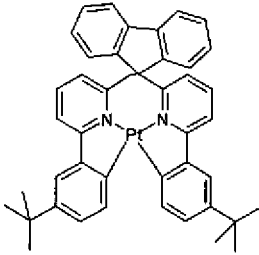
Formel (272)



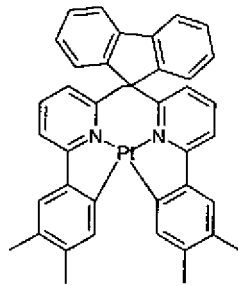
Formel (273)



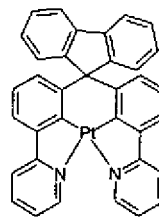
Formel (274)



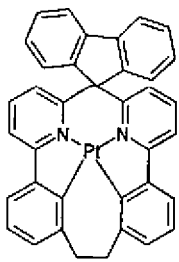
Formel (275)



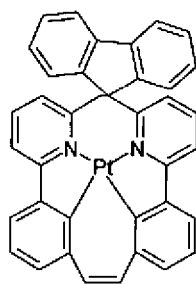
Formel (276)



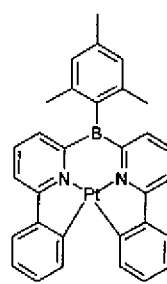
Formel (277)



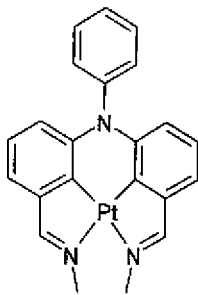
Formel (278)



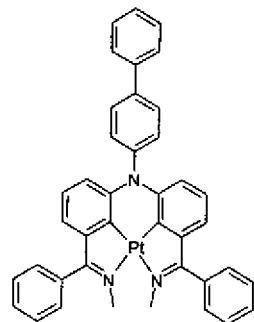
Formel (279)



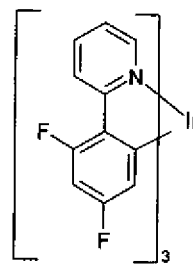
Formel (280)



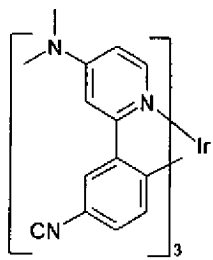
Formel (281)



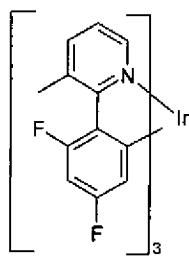
Formel (282)



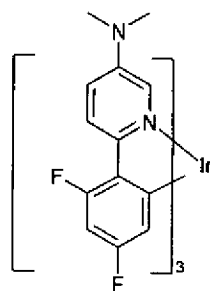
Formel (283)



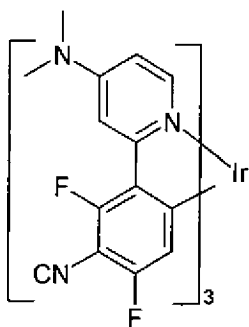
Formel (284)



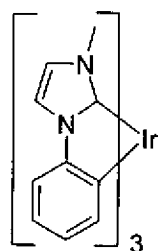
Formel (285)



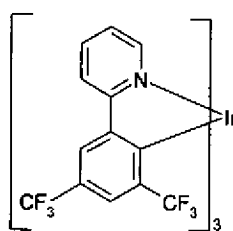
Formel (286)



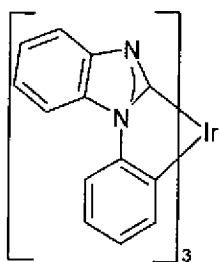
Formel (287)



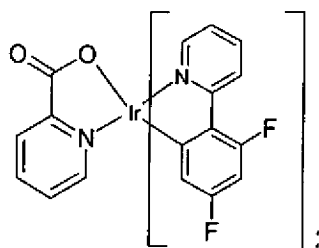
Formel (288)



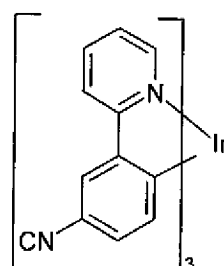
Formel (289)



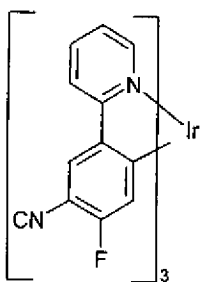
Formel (290)



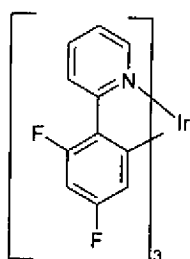
Formel (291)



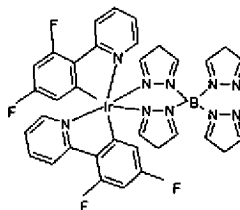
Formel (292)



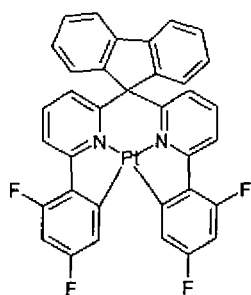
Formel (293)



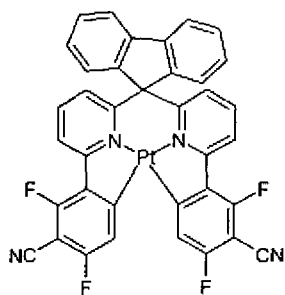
Formel (294)



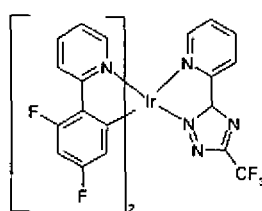
Formel (295)



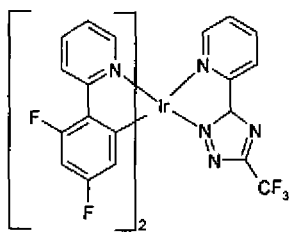
Formel (296)



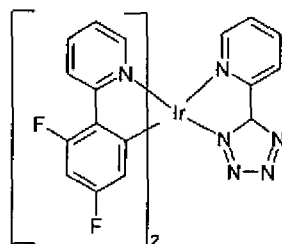
Formel (297)



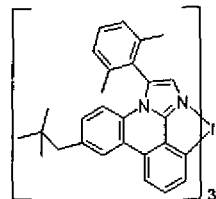
Formel (298)



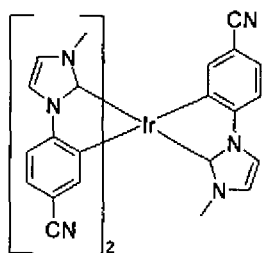
Formel (299)



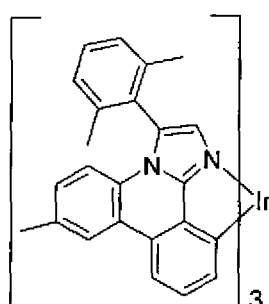
Formel (300)



Formel (301)



Formel (302)



Formel (303)

[0051] In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die erfindungsgemäße organische elektronische Vorrichtung eine, worin die Verbindung gemäß Formel (1) als Elektronentransportmaterial in einer Elektronentransportschicht (ETL) oder Elektroneninjektionsschicht (EIL) oder Lochblockierschicht (HBL) oder als Exzitonenblockiermaterial in einer Exzitonenblockierschicht (ExBL) eingesetzt wird. Dabei kann die organische elektronische Vorrichtung eine ETL oder EIL oder HBL oder ExBL enthalten, oder sie kann mehrere ETL oder EIL oder HBL oder ExBL enthalten, wobei mindestens eine Schicht von ETL oder EIL oder HBL oder ExBL mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1) enthält.

[0052] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die Verbindungen der Formel (1) wie oben beschrieben als Matrixmaterialien eingesetzt.

[0053] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die erfindungsgemäße organische elektronische Vorrichtung in einer Elektronentransportschicht oder Elektroneninjektionsschicht mindestens eine Verbindung der Formel (1). Besonders bevorzugt enthält die Elektronentransportschicht oder Elektroneninjektionsschicht noch mindestens ein weiteres Elektronentransportmaterial. Die für diese Verwendung bevorzugten Gruppen Ar¹ und/oder Ar² der Verbindung der Formel (1) sind oben ausführlich aufgeführt.

[0054] In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem weiteren Elektronentransportmaterial um eine organische Alkalimetallverbindung.

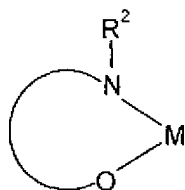
[0055] Der Gesamtanteil der Verbindung gemäß Formel (1) in der Mischung mit dem weiteren Elektronentransportmaterial beträgt zwischen 20.0 und 99.0 mol%, bevorzugt zwischen 30.0 und 90.0 mol%, besonders

bevorzugt zwischen 30.0 und 70.0 mol%. Entsprechend beträgt der Anteil des weiteren Elektronentransportmaterials zwischen 1.0 und 80.0 mol%, bevorzugt zwischen 10.0 und 70.0 mol%, besonders bevorzugt zwischen 30.0 und 70.0 mol%.

[0056] Unter einer organischen Alkalimetallverbindung im Sinne dieser Erfindung soll eine Verbindung verstanden werden, welche mindestens ein Alkalimetall, also Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium oder Caesium, enthält und welche weiterhin mindestens einen organischen Liganden enthält.

[0057] Geeignete organische Alkalimetallverbindungen sind beispielsweise die in WO 2007/050301, WO 2007/050334 und EP 1144543 offenbarten Verbindungen.

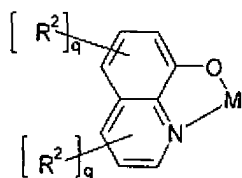
[0058] Bevorzugte organische Alkalimetallverbindungen sind die Verbindungen der folgenden Formel (304),



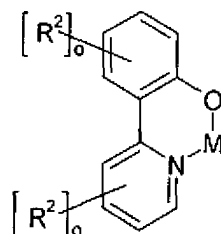
Formel (304) wobei R^2 dieselbe Bedeutung hat, wie oben beschrieben, die gebogene Linie zwei oder drei Atome und Bindungen darstellt, welche erforderlich sind, um mit M einen 5- oder 6-Ring zu ergänzen, wobei diese Atome auch durch einen oder mehrere Reste R^2 (wie oben beschrieben) substituiert sein können, und M ein Alkalimetall, ausgewählt aus Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium oder Caesium, darstellt.

[0059] Dabei ist es möglich, dass der Komplex gemäß Formel (304) in monomerer Form vorliegt, wie oben abgebildet, oder dass er in Form von Aggregaten vorliegt, beispielsweise aus zwei Alkalimetallionen und zwei Liganden, vier Alkalimetallionen und vier Liganden, sechs Alkalimetallionen und sechs Liganden oder in Form anderer Aggregate.

[0060] Bevorzugte Verbindungen der Formel (304) sind die Verbindungen der folgenden Formeln (305) und (306),



Formel (305)



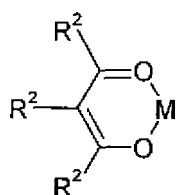
Formel (306)

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen haben und weiterhin gilt:

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

o ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3 oder 4.

[0061] Weitere bevorzugte organische Alkalimetallverbindungen sind die Verbindungen gemäß der folgenden Formel (306),



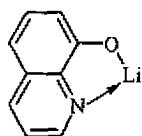
Formel (306)

wobei die verwendeten Symbole dieselbe Bedeutung haben, wie oben beschrieben.

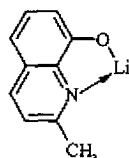
[0062] Bevorzugt ist das Alkalimetall gewählt aus Lithium, Natrium und Kalium, besonders bevorzugt Lithium und Natrium, ganz besonders bevorzugt Lithium.

[0063] Besonders bevorzugt ist eine Verbindung der Formel (304), insbesondere mit $M = \text{Lithium}$. Ganz besonders bevorzugt sind weiterhin die Indizes $q = 0$. Ganz besonders bevorzugt handelt es sich also um unsubstituiertes Lithiumchinolinat.

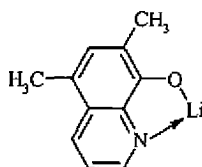
[0064] Beispiele für geeignete organische Alkalimetallverbindungen sind die in der folgenden Tabelle aufgeführten Strukturen mit den Formeln (307) bis (351).



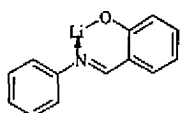
Formel (307)



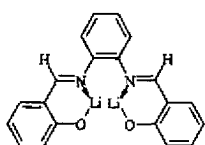
Formel (308)



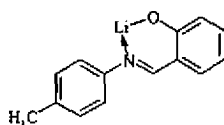
Formel (309)



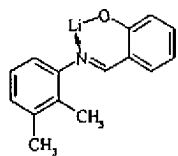
Formel (310)



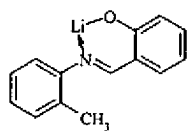
Formel (311)



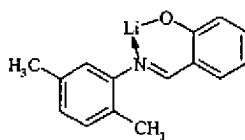
Formel (312)



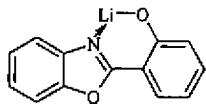
Formel (313)



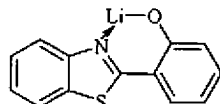
Formel (314)



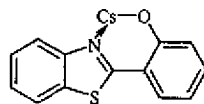
Formel (315)



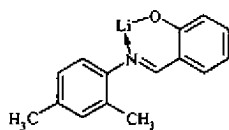
Formel (316)



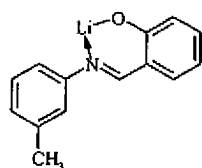
Formel (317)



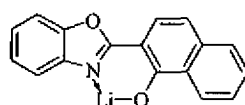
Formel (318)



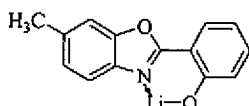
Formel (319)



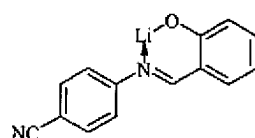
Formel (320)



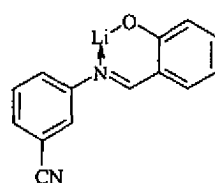
Formel (321)



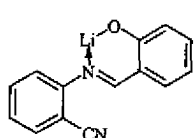
Formel (322)



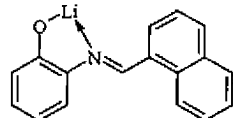
Formel (323)



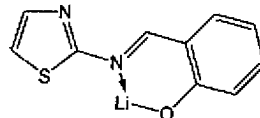
Formel (324)



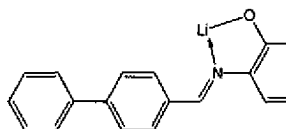
Formel (325)



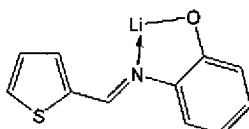
Formel (326)



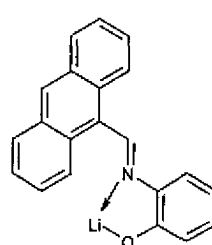
Formel (327)



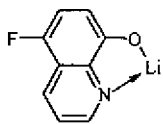
Formel (328)



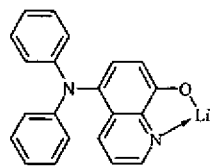
Formel (329)



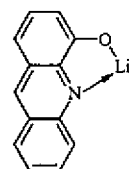
Formel (330)



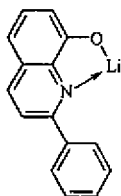
Formel (331)



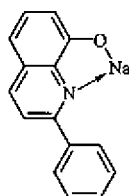
Formel (332)



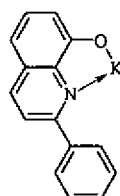
Formel (333)



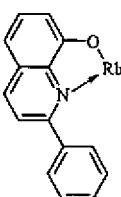
Formel (334)



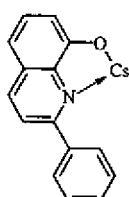
Formel (335)



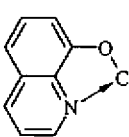
Formel (336)



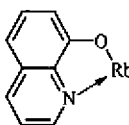
Formel (337)



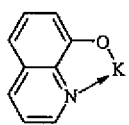
Formel (338)



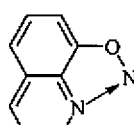
Formel (339)



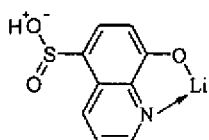
Formel (340)



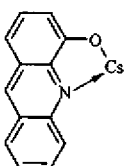
Formel (341)



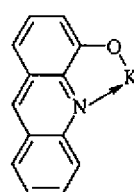
Formel (342)



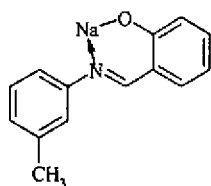
Formel (343)



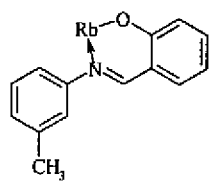
Formel (344)



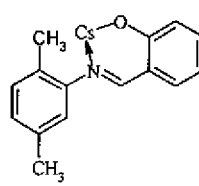
Formel (345)



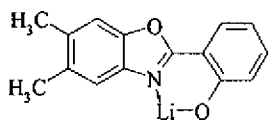
Formel (346)



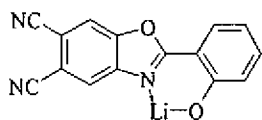
Formel (347)



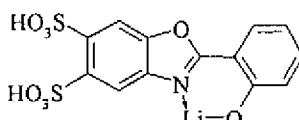
Formel (348)



Formel (349)



Formel (350)



Formel (351)

[0065] Eine weitere besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist eine organische elektronische Vorrichtung, worin die Verbindung gemäß Formel (1) als Lochtransportmaterial in einer Lochtransporterschicht (HTL) oder Lochinjektionsschicht (EIL) oder Elektronblockierschicht (EBL) eingesetzt wird. Dabei kann die organische elektronische Vorrichtung eine HTL oder HIL oder EBL enthalten, oder sie kann mehrere HTL oder HIL oder EBL enthalten, wobei mindestens eine Schicht von HTL oder HIL oder EBL mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1) enthält.

[0066] Die Verbindungen gemäß Formel (1), die für HTL oder HIL oder EBL geeignet sind, sind vorzugsweise solche bei denen wenigstens ein Vertreter der Ar¹ ein heteroaromatisches Ringsystem darstellt.

[0067] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird eine Verbindung gemäß Formel (1) in HTL oder HIL oder EBL eingesetzt, und ist dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens ein Vertreter der Ar₁ der Verbindung der Formel (1) eine bivalente Gruppe gemäß einer der Formeln (100) bis (110) ist.

[0068] In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird eine Verbindung gemäß Formel (1) in HTL oder HIL oder EBL eingesetzt, und ist dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der Formel (1) eine Verbindung gemäß der Formel (9) ist, wobei X und Y gleich CR¹ oder n und m eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist, mit der Maßgabe, dass mindestens ein Vertreter der X oder Y gleich N ist.

[0069] Neben der wenigstens einen Schicht kann die erfindungsgemäße organische elektronische Vorrichtung noch weitere Schichten enthalten. Diese sind beispielsweise gewählt aus jeweils einer oder mehreren Lochinjektionsschichten, Lochtransporterschichten, Lochblockierschichten, Elektronentransporterschichten, Elektroneninjektionsschichten, Elektronenblockierschichten, Excitonenblockierschichten, Charge-Generation Lagern (ID-MC 2003, Taiwan; Session 21 OLED (5), T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi, J. Kido, Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer) und/oder organischen oder anorganischen p/n-Übergängen. Außerdem können Interlayers vorhanden sein, welche die Ladungsbalance im Device steuern. Weiterhin können die Schichten, insbesondere die Ladungstransporterschichten, auch dotiert sein. Die Dotierung der Schichten kann für einen verbesserten Ladungstransport vorteilhaft sein. Es sei aber darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss und die Wahl der Schichten immer von den verwendeten Verbindungen abhängt.

[0070] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die organische elektronische Vorrichtung mehrere emittierende Schichten, wobei mindestens eine emittierende Schicht mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1) und mindestens einer phosphoreszierenden Emitterverbindung enthält. Besonders bevorzugt weisen diese Emissionsschichten insgesamt mehrere Emissionsmaxima zwischen 380 nm und 750 nm auf, so dass insgesamt weiße Emission resultiert, d. h. in den emittierenden Schichten werden verschiedene emittierende Verbindungen verwendet, die fluoreszieren oder phosphoreszieren können und die blaues und gelbes, orange oder rotes Licht emittieren. Insbesondere bevorzugt sind Dreischichtsysteme, also Systeme mit drei emittierenden Schichten, wobei mindestens eine dieser Schichten mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1) und mindestens eine phosphoreszierende Emitterverbindung enthält und wobei die drei Schichten blaue, grüne und orange oder rote Emission zeigen (für den prinzipiellen Aufbau siehe z. B. WO 2005/011013). Auch die Verwendung von mehr als drei emittierenden Schichten kann bevorzugt sein. Ebenso eignen sich für weiße Emission Emittoren, welche breitbandige Emissionsbanden aufweisen und dadurch weiße Emission zeigen.

[0071] In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, dass die wenigstens eine Schicht eine oder mehrere weitere Verbindungen enthält, die aus den folgenden ausgewählt werden: Lochinjektionsverbindungen, Lochtransportverbindungen, Lochblockierverbindungen, Elektronentransportverbindungen, Elektroneninjektionsverbindungen, Elektronenblockierverbindungen, Excitonenblockierverbindungen. Insbesondere enthält die wenigstens eine Schicht eine Lochtransportverbindung, bevorzugt ausgewählt aus Triarylaminen, Carbazolderivaten, Azacarbazolen und bipolaren Matrixmaterialien.

[0072] Die vorliegende Erfindung betrifft auch eine Zusammensetzung enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1) wie vorstehend definiert, und mindestens eine phosphoreszierende Emitterverbindung, wie vorstehend definiert.

[0073] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung aus der Verbindung gemäß Formel (1) und der phosphoreszierenden Emitterverbindung enthält vorzugsweise zwischen 99 und 50 Vol.-%, vorzugsweise zwischen 98 und 50 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 97 und 60 Vol.-%, insbesondere zwischen 95 und 85 Vol.-% der Verbindung gemäß Formel (1) bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitterverbindung und Matrixmaterial. Entsprechend enthält die Mischung zwischen 1 und 50 Vol.-%, vorzugsweise zwischen 2 und 50 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 3 und 40 Vol.-%, insbesondere zwischen 5 und 15 Vol.-% der phosphoreszierenden Emitterverbindung bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitters und Matrixmaterial.

[0074] Bevorzugt ist weiterhin auch die Verwendung mehrerer Matrixmaterialien in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung, wobei ein Matrixmaterial ausgewählt ist aus Verbindungen der Formel (1). Die Verbindungen gemäß Formel (1) haben überwiegend elektronentransportierende Eigenschaften durch die elektronenarmen Stickstoffheterocyklen Ar¹ oder Ar². Wenn eine Mischung aus zwei oder mehr Matrixmaterialien verwendet wird, ist daher eine weitere Komponente der Mischung bevorzugt eine lochtransportierende Verbindung. Bevorzugte lochleitende Matrixmaterialien sind Triarylamine, Carbazolderivate, z. B. CBP (N,N-Biscarbazolylbiphenyl) oder die in WO 2005/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527 oder WO 08/086851 offenbarten Carbazolderivate, Azacarbazole, z. B. gemäß EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160, bipolare Matrixmaterialien, z. B. gemäß WO 2007/137725, und 9,9-Diarylfluorenderivate, z. B. gemäß der Anmeldung DE 102008017591.9.

[0075] Die Zusammensetzung aus mehreren Matrixmaterialien kann auch mehr als zwei Matrixmaterialien enthalten. Es ist weiterhin auch möglich, das Matrixmaterial gemäß Formel (1) als Mischung mit einem weiteren elektronentransportierenden Matrixmaterial zu verwenden. Bevorzugte weitere elektronentransportierende Matrixmaterialien sind Ketone, z. B. gemäß WO 2004/093207, Phosphinoxide, Sulfoxide und Sulfone, z. B. gemäß WO 2005/003253, Oligophenylene, bipolare Matrixmaterialien, z. B. gemäß WO 07/137725, Silane, z. B. gemäß WO 05/111172, 9,9-Diarylfluorenderivate (z. B. gemäß der nicht offen gelegten Anmeldung DE 102008017591.9), Azaborole oder Boronester (z. B. gemäß WO 06/117052).

[0076] Weiterhin bevorzugt ist eine organische elektronische Vorrichtung, 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 aufgedampft. Es sei jedoch angemerkt, dass der Druck auch noch geringer sein kann, beispielsweise kleiner 10⁻⁷ mbar.

[0077] Bevorzugt ist ebenfalls eine organische elektronische Vorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit dem OVPD (Organic Vapour Phase Deposition) Verfahren oder mit Hilfe einer Trägergassublimation beschichtet werden. Dabei werden die Materialien bei einem Druck zwischen 10⁻⁵ mbar und 1 bar aufgebracht. Ein Spezialfall dieses Verfahrens ist das OVJP (Organic Vapour Jet Printing) Verfahren, bei dem die Materialien direkt durch eine Düse aufgebracht und so strukturiert werden (z. B. M. S. Arnold et al., Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 053301).

[0078] Weiterhin bevorzugt ist eine organische elektronische Vorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten aus Lösung, wie z. B. durch Spincoating, oder mit einem beliebigen Druckverfahren, wie z. B. Siebdruck, Flexodruck oder Offsetdruck, besonders bevorzugt aber LITI (Light Induced Thermal Imaging, Thermotransferdruck) oder Ink-Jet Druck (Tintenstrahldruck), hergestellt werden. Hierfür sind lösliche Verbindungen nötig. Hohe Löslichkeit lässt sich durch geeignete Substitution der Verbindungen erreichen. Dabei können nicht nur Lösungen aus einzelnen Materialien aufgebracht werden, sondern auch Lösungen, die mehrere Verbindungen enthalten, beispielsweise Matrixmaterialien und Dotanden.

[0079] Die organische elektronische Vorrichtung kann auch als Hybridsystem hergestellt werden, indem eine oder mehrere Schichten aus Lösung aufgebracht werden und eine oder mehrere andere Schichten aufgedampft werden. So ist es beispielsweise möglich, eine emittierende Schicht enthaltend eine Verbindung gemäß Formel (1) und einen phosphoreszierenden Dotanden aus Lösung aufzubringen und darauf eine Lochblockierschicht und/oder eine Elektronentransportschicht im Vakuum aufzudampfen. Ebenso kann die emittierende Schicht enthaltend eine Verbindung gemäß Formel (1) und einen phosphoreszierenden Dotanden im Vakuum aufgedampft werden und eine oder mehrere andere Schichten können aus Lösung aufgebracht werden.

[0080] Diese Verfahren sind dem Fachmann generell bekannt und können von ihm ohne Probleme auf organische elektronische Vorrichtungen enthaltend Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. die oben aufgeführten bevorzugten Ausführungsformen angewandt werden.

[0081] Nochmals ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Verbindungen gemäß Formel (1) als Matrixmaterial für phosphoreszierende Emitterverbindungen in einer organischen elektronischen Vorrichtung, insbesondere einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung.

[0082] Die erfindungsgemäße organische elektronische Vorrichtung enthält vorzugsweise eine Kathode und eine Anode, die vorzugsweise an zwei gegenüberliegenden Seiten der wenigstens einen Schicht der Vorrichtung angebracht sind. Die Elektroden (Kathode, Anode) werden im Sinne dieser Erfindung so gewählt, dass ihr Potential möglichst gut mit dem Potential der angrenzenden organischen Schicht übereinstimmt, um eine möglichst effiziente Elektronen- bzw. Lochinjektion zu gewährleisten.

[0083] Als Kathode sind Metallkomplexe, Metalle mit geringer Austrittsarbeit, Metalllegierungen oder mehrlagige Strukturen aus verschiedenen Metallen bevorzugt, wie beispielsweise Erdalkalimetalle, Alkalimetalle, Hauptgruppenmetalle oder Lanthanoide (z. B. Ca, Ba, Mg, Al, In, Mg, Yb, Sm, etc.). Bei mehrlagigen Strukturen können auch zusätzlich zu den genannten Metallen weitere Metalle verwendet werden, die eine relativ hohe Austrittsarbeit aufweisen, wie z. B. Ag, wobei dann in der Regel Kombinationen der Metalle, wie beispielsweise Ca/Ag oder Ba/Ag verwendet werden. Es kann auch bevorzugt sein, zwischen einer metallischen Kathode und dem organischen Halbleiter eine dünne Zwischenschicht eines Materials mit einer hohen Dielektrizitätskonstante einzubringen. Hierfür kommen beispielsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallfluoride, aber auch die entsprechenden Oxide in Frage (z. B. LiF, Li₂O, BaF₂, MgO, NaF, etc.). Die Schichtdicke dieser Schicht beträgt bevorzugt zwischen 1 und 10 nm, mehr bevorzugt 2 bis 8 nm.

[0084] Als Anode sind Materialien mit hoher Austrittsarbeit bevorzugt. Bevorzugt weist die Anode ein Potential größer 4.5 eV vs. Vakuum auf. Hierfür sind einerseits Metalle mit hohem Redoxpotential geeignet, wie beispielsweise Ag, Pt oder Au. Es können andererseits auch Metall/Metalloxid-Elektronen (z. B. Al/Ni/NiOx, Al/PtOx) bevorzugt sein. Für einige Anwendungen muss mindestens eine der Elektroden transparent sein, um entweder die Bestrahlung des organischen Materials (O-SC) oder die Auskopplung von Licht (OLED/PLED, O-LASER) zu ermöglichen. Ein bevorzugter Aufbau verwendet eine transparente Anode. Bevorzugte Anodenmaterialien sind hier leitfähige gemischte Metalloxide. Besonders bevorzugt sind Indium-Zinn-Oxid (ITO) oder Indium-Zink Oxid (IZO). Bevorzugt sind weiterhin leitfähige, dotierte organische Materialien, insbesondere leitfähige dotierte Polymere.

[0085] Die Vorrichtung wird in an sich bekannter Weise je nach Anwendung entsprechend strukturiert, kontaktiert und schließlich hermetisch versiegelt, da sich die Lebensdauer derartiger Vorrichtungen bei Anwesenheit von Wasser und/oder Luft drastisch verkürzt.

[0086] Die erfindungsgemäßen organischen elektronischen Vorrichtungen weisen folgende überraschende Vorteile gegenüber dem Stand der Technik auf:

1. Die erfindungsgemäßen organischen elektronischen Vorrichtungen weisen eine sehr hohe Effizienz auf.
2. Die erfindungsgemäßen organischen elektronischen Vorrichtungen weisen gleichzeitig eine verringerte Betriebsspannung auf.

[0087] Die vorliegende Erfindung betrifft auch eine organische Verbindung der Formel (1), in der die Gruppen Ar¹ und Ar² wie in der vorstehenden Formel (9) definiert sind, mit der Maßgabe, dass wenigstens ein Vertreter der Y gleich N und wenigstens ein Vertreter der X gleich CR¹ ist, wobei Y, X und R¹ ansonsten die gleichen Bedeutungen wie oben definiert aufweisen. Alle oben genannten bevorzugten Definitionen gelten auch für diese erfindungsgemäße organische Verbindung.

[0088] Zudem betrifft die vorliegende Erfindung auch eine organische Verbindung der Formel (1), mit der Maßgabe, dass wenigstens ein Vertreter der Art eine bivalente Gruppe gemäß der Formel (100) oder (101) wie vorstehend definiert ist. Alle oben genannten bevorzugten Definitionen gelten auch für diese erfindungsgemäße organische Verbindung.

[0089] Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich für die Verwendung in einer elektronischen Vorrichtung. Dabei wird unter einer elektronischen Vorrichtung eine Vorrichtung verstanden, welche mindestens eine Schicht enthält, die mindestens eine organische Verbindung enthält. Das Bauteil kann dabei aber auch

anorganische Materialien enthalten oder auch Schichten, welche vollständig aus anorganischen Materialien aufgebaut sind.

[0090] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung der oben ausgeführten erfindungsgemäßen Verbindungen in einer organisch elektronischen Vorrichtung, insbesondere in einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung.

[0091] Nochmals ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine elektronische Vorrichtung enthaltend mindestens eine der oben ausgeführten erfindungsgemäßen Verbindungen. Dabei gelten die oben ausgeführten Bevorzugungen ebenso für die elektronischen Vorrichtungen.

[0092] Die elektronische Vorrichtung ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (organischen Leuchtdioden, OLEDs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organischen lichtemittierenden elektrochemischen Transistoren, organischen Solarzellen (O-SCs), farbstoffsensibilisierten organischen Solarzellen (ODSSCs), organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Querach-Devices (O-FQDs), organischen lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (OLECs), organischen Laserdioden (O-Laser) und „organic plasmon emitting devices“ (D. M. Koller et al., Nature Photonics 2008, 1–4), bevorzugt aber organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), besonders bevorzugt phosphoreszierenden OLEDs, OLEC, O-LET und organischen lichtemittierenden elektrochemischen Transistor.

[0093] Die hierin beschriebenen Verbindungen eignen sich, wie oben beschrieben, zur Verwendung in O-FETs, was weiter unten im Detail gezeigt wird. Typischerweise werden in O-FETs konjugierte Polymere oder Oligomere, wie zum Beispiel Thiophen-enthaltendes Polymer P3HT, oder Makromoleküle, beispielsweise Phtalocyanine und deren Derivate eingesetzt. Thiophene-Polymere zeigen nach wie vor Probleme bei der Prozessierung aus Lösungen sowie bei der Aufreinigung. Die Phthalocyanin-basierten Materialien lassen sich nur durch Verdampfen auftragen. Die Verwendung der hierin offenbarten kleinen Molekülverbindungen ist vorteilhaft gegenüber diesen, da sie leichter prozessierbar aus Lösung sind. Weiterhin ist ihre Synthese vergleichsweise einfach und sie können in höherer Reinheit gewonnen werden, was einen positiven Einfluss auf die Performance der elektronischen Vorrichtungen hat.

[0094] Weiterhin bevorzugt ist die erfindungsgemäße organische elektronische Vorrichtung dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit einem Sublimationsverfahren beschichtet werden. Dabei werden die Materialien in Vakuum-Sublimationsanlagen bei einem Anfangsdruck von üblicherweise kleiner 10^{-5} mbar, bevorzugt kleiner 10^{-6} mbar aufgedampft. Es ist aber auch möglich, dass der Anfangsdruck noch geringer ist, beispielsweise kleiner 10^{-7} mbar.

[0095] Bevorzugt ist die erfindungsgemäße organische elektronische Vorrichtung dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit dem OVPD (Organic Vapour Phase Deposition) Verfahren oder mit Hilfe einer Trägergas-Sublimation beschichtet werden. Dabei werden die Materialien bei einem Druck zwischen 10^{-5} mbar und 1 bar aufgebracht. Ein Spezialfall dieses Verfahrens ist das OVJP (Organic Vapour Jet Printing) Verfahren, bei dem die Materialien direkt durch eine Düse aufgebracht und so strukturiert werden (z. B. M. S. Arnold et al., Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 053301).

[0096] Weiterhin bevorzugt ist eine organische elektronische Vorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten aus Lösung, wie z. B. durch Spincoating, oder mit einem beliebigen Druckverfahren, wie z. B. LITT (Light Induced Thermal Imaging, Thermotransferdruck), Ink-Jet Druck (Tintenstrahldruck), Siebdruck, Flexodruck, Offsetdruck oder Nozzle Printing, hergestellt werden. Hierfür sind lösliche Verbindungen nötig, welche beispielsweise durch geeignete Substitution erhalten werden. Diese Verfahren eignen sich auch für Oligomere, Dendrimere und Polymere. Diese Verfahren eignen sich insbesondere auch für die erfindungsgemäßen Verbindungen, da diese allgemein eine sehr gute Löslichkeit in organischen Lösemitteln aufweisen.

[0097] Weiterhin sind Hybridverfahren möglich, bei denen beispielsweise eine oder mehrere Schichten aus Lösung aufgebracht werden und eine oder mehrere weitere Schichten aufgedampft werden. So kann beispielsweise in einer organischen elektronischen Vorrichtung die eine Schicht auf Lösung aufgebracht werden und die andere Schicht aufgedampft werden.

[0098] Diese Verfahren sind dem Fachmann generell bekannt und können von ihm ohne erfindarisches Zutun auf die oben beschriebenen organischen elektronischen Vorrichtungen enthaltend die erfindungsgemäßen Verbindungen angewandt werden.

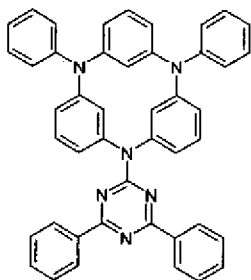
[0099] Für die Verarbeitung der erfindungsgemäßen Verbindungen aus flüssiger Phase, beispielsweise durch Spin-Coating oder durch Druckverfahren, sind Formulierungen der erfindungsgemäßen Verbindungen oder der Verbindungen der Formel (1) erforderlich. Diese Formulierungen können beispielsweise Lösungen, Dispersionen oder Miniemulsionen sein. Es kann bevorzugt sein, hierfür Mischungen aus zwei oder mehr Lösemitteln zu verwenden. Geeignete und bevorzugte Lösemittel sind beispielsweise Toluol, Anisol, o-, m- oder p-Xylol, Methylbenzoat, Dimethylanisol, Mesitylen, Tetralin, Veratrol, THF, Methyl-THF, THP, Chlorbenzol, Dioxan oder Mischungen dieser Lösemittel.

[0100] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Formulierung, insbesondere eine Lösung, Dispersion oder Miniemulsion, enthaltend mindestens eine erfindungsgemäße Verbindung oder eine Verbindung nach Formel (1) und mindestens ein Lösungsmittel, insbesondere ein organisches Lösungsmittel. Wie solche Lösungen hergestellt werden können, ist dem Fachmann bekannt und beispielsweise in der WO 02/072714, der WO 2003/019694 und der darin zitierten Literatur beschrieben.

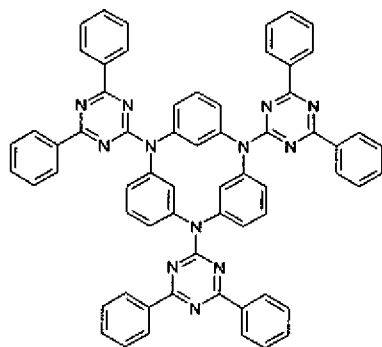
[0101] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Mischungen enthaltend mindestens eine erfindungsgemäße Verbindung und mindestens eine weitere Verbindung. Die weitere Verbindung kann beispielsweise ein fluoreszierender oder phosphoreszierender Dotand sein, wenn die erfindungsgemäße Verbindung als Matrixmaterial verwendet wird.

[0102] Geeignete phosphoreszierende Dotanden sind oben im Zusammenhang mit den erfindungsgemäßen organischen elektronischen Vorrichtungen aufgeführt und sind auch für die erfindungsgemäßen Mischungen bevorzugt.

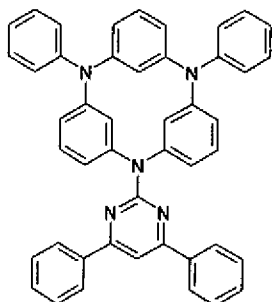
[0103] Bevorzugte erfindungsgemäße organische Verbindungen der Formel (1) oder in der erfindungsgemäßen organischen elektronischen Vorrichtung eingesetzte Verbindungen der Formel (1) sind die folgenden:



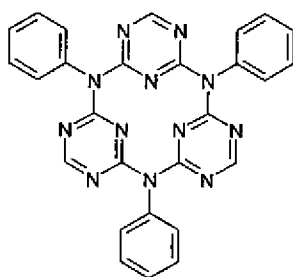
Formel (352)



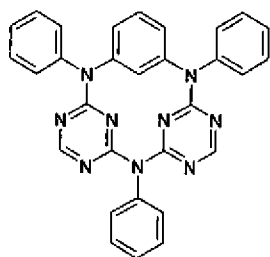
Formel (353)



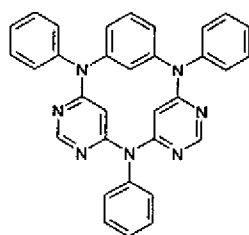
Formel (354)



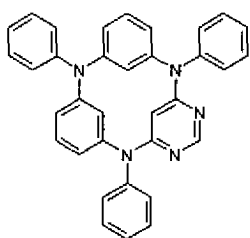
Formel (355)



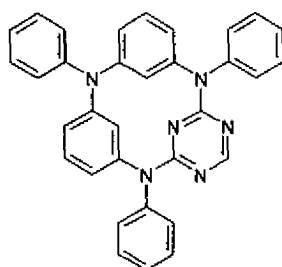
Formel (356)



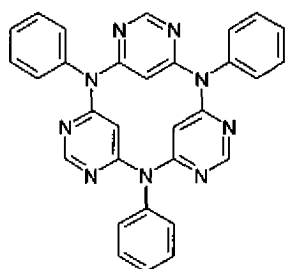
Formel (357)



Formel (358)



Formel (359)



Formel (360)

[0104] Die erfindungsgemäßen Vorrichtungen enthaltend die oben angegebenen Verbindungen können in elektrolumineszierenden Vorrichtungen eingesetzt werden. Sie eignen sich daher auch zum Einsatz in den Bereichen der therapeutischen und kosmetischen Phototherapie.

[0105] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung bezieht sich daher auf die Verwendung der Vorrichtungen enthaltend die Verbindungen nach Formel (1) oder (9) zur Behandlung, Prophylaxe und Diagnose von Erkrankungen. Noch ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung bezieht sich auf die Verwendung, der erfindungsgemäßen Verbindungen und Vorrichtungen enthaltend die Verbindungen zur Behandlung und Prophylaxe kosmetischen Umstände.

[0106] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung bezieht sich auf Substanzen der Formel (1) oder (9) zur Verwendung zur Behandlung, Prophylaxe und Diagnose von Erkrankungen.

[0107] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung bezieht sich auf die erfindungsgemäßen Vorrichtungen zur Therapie, Prophylaxe und/oder Diagnose therapeutischer Erkrankungen.

[0108] Noch ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung bezieht sich auf Substanzen der Formel (1) oder (9) zur Verwendung zur Anwendung in der Kosmetik.

[0109] Phototherapie oder Lichttherapie findet in vielen medizinischen und/oder kosmetischen Bereichen Anwendung. Die erfindungsgemäßen Vorrichtungen und Verbindungen nach Formel (1) oder (9) können daher zur Therapie und/oder Prophylaxe und/oder Diagnose von allen Erkrankungen und/oder in kosmetischen Anwendungen eingesetzt werden, für die der Fachmann die Anwendung von Phototherapie in Betracht zieht. Der Begriff Phototherapie beinhaltet dabei neben der Bestrahlung auch die photodynamischen Therapie (PDT) sowie das Desinfizieren und Sterilisieren im Allgemeinen. Behandelt werden können mittels Phototherapie oder Lichttherapie nicht nur Menschen oder Tiere, sondern auch jegliche andere Art lebender oder unbelebter Materie. Hierzu gehören, bspw., Pilze, Bakterien, Mikroben, Viren, Eukaryonten, Prokaryonten, Nahrungsmittel, Getränke, Wasser und Trinkwasser.

[0110] Der Begriff Phototherapie beinhaltet auch jede Art der Kombination von Lichttherapie und anderen Therapiearten, wie bspw. die Behandlung mit Wirkstoffen. Viele Lichttherapien haben zum Ziel äußere Partien eines Objektes zu bestrahlen oder zu behandeln, so wie die Haut von Menschen und Tieren, Wunden, Schleimhäute, Auge, Haare, Nägel, das Nagelbett, Zahnfleisch und die Zunge. Die erfindungsgemäße Behandlung oder Bestrahlung kann daneben auch innerhalb eines Objektes durchgeführt werden, um bspw. innere Organe (Herz, Lunge etc.) oder Blutgefäße oder die Brust zu behandeln.

[0111] Die erfindungsgemäßen therapeutischen und/oder kosmetischen Anwendungsgebiete sind bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Hauterkrankungen und Haut-assoziierten Erkrankungen oder Veränderungen bzw. Umstände wie bspw. Psoriasis, Hautalterung, Hautfaltenbildung, Hautverjüngung, vergrößerte Hautporen, Cellulite, ölige/fettige Haut, Follikulitis, aktinische Keratose, precanceröse aktinische Keratose, Hautläsionen, sonnengeschädigte und sonnengestresste Haut, Krähfüße, Hautulkus, Akne, Akne rosacea, Narben durch Akne, Akne Bakterien, Photomodulierung fettiger/ölicher Talgdrüsen sowie deren umgebende Gewebe, Ikterus, Neugeborenenikterus, Vitiligo, Hautkrebs, Hauttumore, Crigler Najjar, Dermatitis, atopische Dermatitis, diabetische Hautgeschwüre sowie Desensibilisierung der Haut.

[0112] Besonders bevorzugt im Sinne der Erfindung sind die Behandlung und/oder Prophylaxe von Psoriasis, Akne, Cellulite, Hautfaltenbildung, Hautalterung, Ikterus und Vitiligo.

[0113] Weitere erfindungsgemäße Anwendungsgebiete für die Zusammensetzungen und/oder Vorrichtungen enthaltend die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind ausgewählt aus der Gruppe der Entzündungserkrankungen, rheumatoide Arthritis, Schmerztherapie, Behandlung von Wunden, neurologische Erkrankungen und Umstände, Ödeme, Paget's Erkrankung, primäre und metastasierende Tumoren, Bindegewebserkrankungen bzw. -veränderungen, Veränderungen des Kollagens, Fibroblasten und von Fibroblasten stammende Zellspiegel in Geweben von Säugetieren, Bestrahlung der Retina, neovasculare und hypertrophe Erkrankungen, allergische Reaktionen, Bestrahlung der Atemwege, Schwitzen, okulare neovasculare Erkrankungen, virale Infektionen besonders Infektionen durch Herpes Simplex oder HPV (Humane Papillomviren) zur Behandlung von Warzen und Genitalwarzen.

[0114] Besonders bevorzugt im Sinne der Erfindung sind die Behandlung und/oder Prophylaxe von rheumatoider Arthritis, viraler Infektionen, und Schmerzen.

[0115] Weitere erfindungsgemäße Anwendungsgebiete für die Verbindungen und/oder Vorrichtungen enthaltend die Verbindungen sind ausgewählt aus der Winterdepression, Schlafkrankheit, Bestrahlung zur Verbesserung der Stimmung, Linderung von Schmerzen besonders Muskelschmerzen durch bspw. Verspannungen oder Gelenkschmerzen, Beseitigung der Steifheit von Gelenken und das Aufhellen der Zähne (Bleaching).

[0116] Weitere erfindungsgemäße Anwendungsgebiete für die Verbindungen und/oder Vorrichtungen enthaltend die Verbindungen sind ausgewählt aus der Gruppe der Desinfektionen. Mit den Verbindungen und/oder mit den erfindungsgemäßen Vorrichtungen können jegliche Art von Objekten (unbelebte Materie) oder Subjekten (lebende Materie wie bspw. Mensch und Tier) zum Zweck der Desinfektion behandelt werden. Hierzu zählt, zum Beispiel, die Desinfektion von Wunden, die Reduktion von Bakterien, das Desinfizieren chirurgischer Instrumente oder anderer Gegenstände, das Desinfizieren von Nahrungs- und Lebensmitteln, von Flüssigkeiten, insbesondere Wasser, Trinkwasser und andere Getränke, das Desinfizieren von Schleimhäuten und Zahnfleisch und Zähnen. Unter Desinfektion wird hierbei die Reduktion lebender mikrobiologischer Verursacher unerwünschter Effekte, wie Bakterien und Keime, verstanden.

[0117] Zu dem Zweck der oben genannten Phototherapie, emittieren die erfindungsgemäßen Vorrichtungen bevorzugt Licht der Wellenlänge zwischen 250 and 1250 nm, besonders bevorzugt zwischen 300 and 1000 nm und insbesondere bevorzugt zwischen 400 and 850 nm.

[0118] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die Verbindungen der Formeln (1) oder (9) in einer organischen lichtemittierenden Diode (OLED) oder einer organischen lichtemittierenden elektrochemischen Zelle (OLEG) zum Zwecke der Phototherapie eingesetzt. Sowohl die OLED als auch die OLEC können dabei einen planaren oder Fiber- bzw. Faser-artigen Aufbau mit beliebigem Querschnitt (z. B. rund, oval, polygonal, quadratisch) mit einem ein- oder mehrschichtigen Aufbau aufweisen. Diese OLECs und/oder OLEDs können in andere Vorrichtungen eingebaut werden, die weitere mechanische, adhäsive und/oder elektronische Bausteine (z. B. Batterie und/oder Steuerungseinheit zur Einstellung der Bestrahlungszeiten, -intensitäten und -wellenlängen) enthalten. Diese Vorrichtungen enthaltend die erfindungsgemäßen OLECs und/oder OLEDs sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Pflaster, Pads, Tapes, Bandagen, Manschetten, Decken, Hauben, Schlafsäcken, Textilien und Stents.

[0119] Die Verwendung von den genannten Vorrichtungen zu dem genannten therapeutischen und/oder kosmetischen Zweck ist besonders vorteilhaft gegenüber dem Stand der Technik, da mit Hilfe der erfindungsgemäßen Vorrichtungen unter Verwendung der OLEDs und/oder OLECs homogene Bestrahlungen geringerer Bestrahlungsintensitäten an nahezu jedem Ort und zu jeder Tageszeit möglich sind. Die Bestrahlungen können stationär, ambulant und/oder selbst, d. h., ohne Einleitung durch medizinisches oder kosmetisches Fachpersonal durchgeführt werden. So können, bspw., Pflaster unter der Kleidung getragen werden, so dass eine Bestrahlung auch während der Arbeitszeit, in der Freizeit oder während des Schlafes möglich ist. Auf aufwendige stationäre/ambulante Behandlungen mit kann in vielen Fällen verzichtet bzw. deren Häufigkeit reduziert werden. Die erfindungsgemäßen Vorrichtungen können zum Wiedergebrauch gedacht sein oder Wegwerfartikel darstellen, die nach ein-, zwei oder dreimaligem Gebrauch entsorgt werden können.

[0120] Weitere Vorteile gegenüber dem Stand der Technik sind bspw. eine geringere Wärmeentwicklung und emotionale Aspekte. So werden Neugeborene, die aufgrund einer Gelbsucht (Ikterus) therapiert werden müssen typischerweise mit verbundenen Augen in einem Brutkasten, ohne körperlichen Kontakt zur den Eltern bestrahlt, was eine emotionale Stresssituation für Eltern und Neugeborene darstellt. Mit Hilfe einer erfindungsgemäßen Decke enthaltend die erfindungsgemäßen OLEDs und/oder OLECs kann der emotionale Stress signifikant vermindert werden. Zudem ist eine bessere Temperierung des Kindes durch eine verringerte Wärmeproduktion der erfindungsgemäßen Vorrichtungen gegenüber herkömmlicher Bestrahlungsgeräte möglich.

[0121] Es sei darauf hingewiesen, dass Variationen der in der vorliegenden Erfindung beschriebenen Ausführungsformen unter den Umfang dieser Erfindung fallen. Jedes in der vorliegenden Erfindung offenbarte Merkmal kann, sofern dies nicht explizit ausgeschlossen wird, durch alternative Merkmale, die demselben, einem äquivalenten oder einem ähnlichen Zweck dienen, ausgetauscht werden. Somit ist jedes in der vorliegenden Erfindung offenbarte Merkmal, sofern nichts anderes gesagt wurde, als Beispiel einer generischen Reihe oder als äquivalentes oder ähnliches Merkmal zu betrachten.

[0122] Alle Merkmale der vorliegenden Erfindung können in jeder Art miteinander kombiniert werden, es sei denn dass sich bestimmte Merkmale und/oder Schritte sich gegenseitig ausschließen. Dies gilt insbesondere für bevorzugte Merkmale der vorliegenden Erfindung. Gleichermaßen können Merkmale nicht wesentlicher Kombinationen separat verwendet werden (und nicht in Kombination).

[0123] Es sei ferner darauf hingewiesen, dass viele der Merkmale, und insbesondere die der bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung selbst erfinderisch und nicht lediglich als Teil der Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung zu betrachten sind. Für diese Merkmale kann ein unabhängiger Schutz zusätzlich oder alternativ zu jeder gegenwärtig beanspruchten Erfindung begehrt werden.

[0124] Die mit der vorliegenden Erfindung offengelegte Lehre zum technischen Handeln kann abstrahiert und mit anderen Beispielen kombiniert werden.

[0125] Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie dadurch einschränken zu wollen.

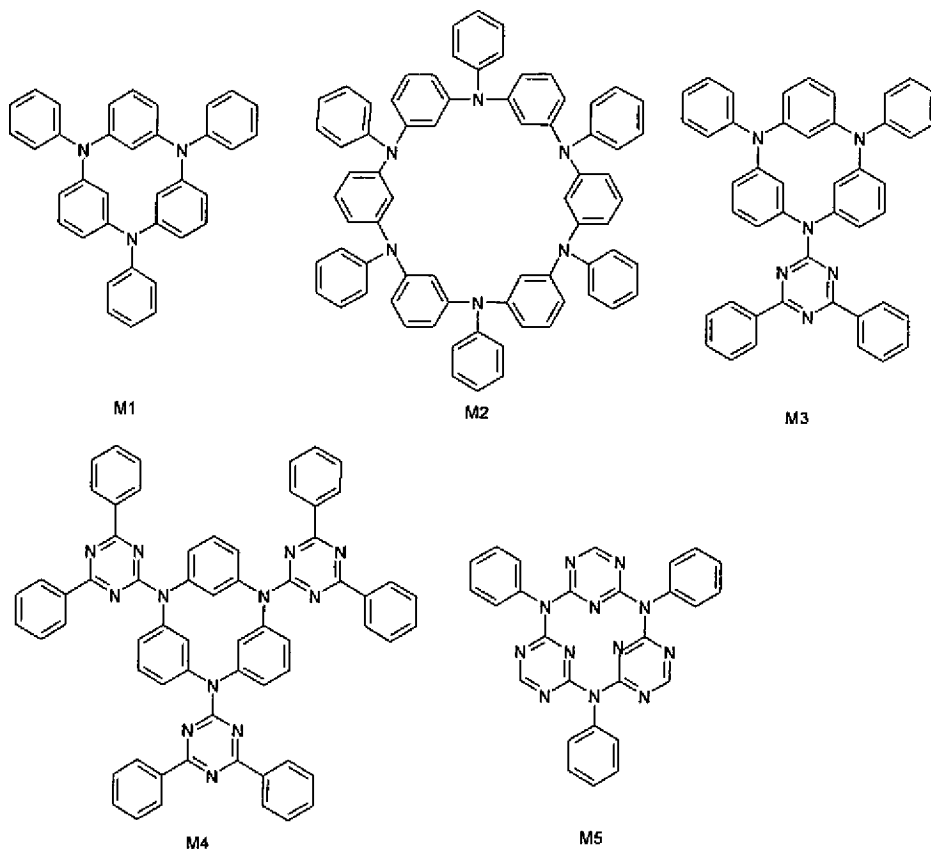
[0126] Der Fachmann kann, ohne erfinderisch tätig zu werden, weitere erfindungsgemäße Verbindungen herstellen und diese in organischen elektronischen Vorrichtungen verwenden.

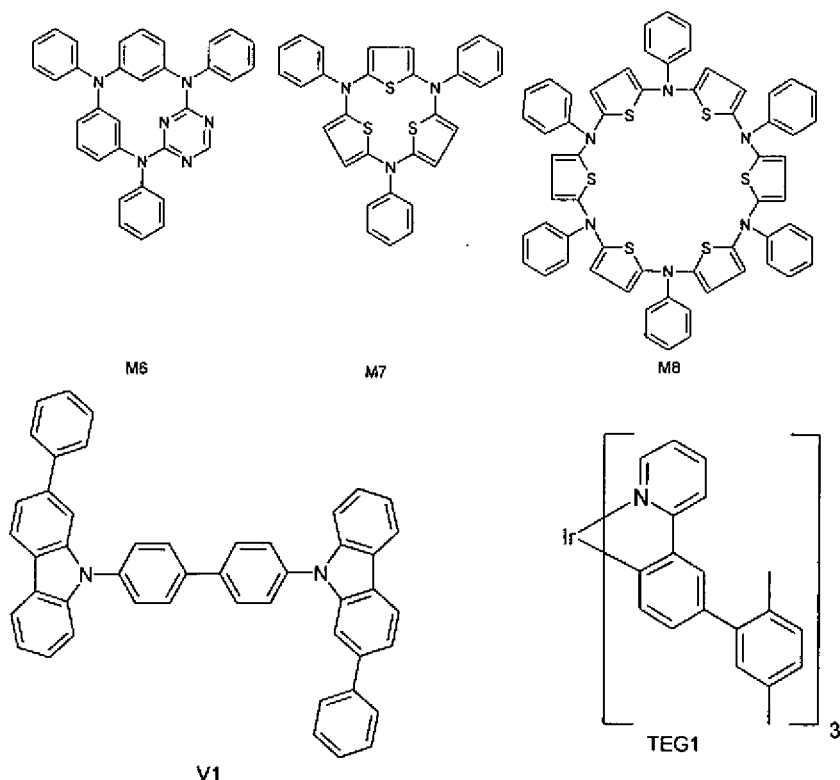
Beispiele

Beispiele 1

Quantenchemische Berechnungen zu M1–M8, V1 und TEG1

[0127] Zuerst werden die folgenden organischen Verbindungen durch die Quantum Chemie Simulation untersucht, wobei die Verbindungen M3 bis M8 die erfindungsgemäßen Verbindungen sind, M1 und M2 in den erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen verwendet werden können, V1 eine Vergleich-Matrix-Material, und TEG1 ein grüner Triplet-Emitter ist.





[0128] HOMO- und LUMO-Lagen sowie das Triplett/Singulett Niveau organischer Verbindungen lassen sich mittels quanten-chemischer Rechnungen bestimmen. Hierzu wird die Software „Gaussian03W“ (Gaussian Inc.) verwendet. Zur Berechnung organischer Substanzen ohne Metalle wird zuerst eine Geometrieoptimierung mit einer Semi-empirischen Methode „Ground State/Semi-empirical/ Default Spin/AM1“ (Charge 0/Spin Singlet) durchgeführt. Im Anschluss hierzu erfolgt auf Grundlage der optimierten Geometrie eine Energierechnung. Hierbei wird die Methode „TD-SCF/DFT/Default Spin/B3PW91“ (TD-SCF/DFT – time dependent-self consistent field/density functional theory) mit dem Basissatz „6-31 G(d)“ verwendet (Charge 0/Spin Singlet). Für metall-organische Verbindungen wird die Geometrie über die Methode „Ground State/Hartree-Fock/Default Spin/LanL2MB“ (Charge 0/Spin Singlet) optimiert. Die Energierechnung erfolgt analog zu den organischen Substanzen wie oben beschrieben mit dem Unterschied, dass für das Metallatom der Basissatz „LanL2DZ“ (pseudo=LanL2) und für die Liganden der Basissatz „6-31 G(d)“ verwendet wird. Die wichtigsten Ergebnisse aus solchen Rechnungen sind die HOMO/LUMO-Niveaus und die Energien angeregter Triplett- und Singulett-Zustände. Die ersten angeregten Zustände (Singulett und Triplett) sind hierbei am wichtigsten. Sie werden als T1 (erster angeregter Triplett-Zustand) und S1 (erster angeregter Singulett-Zustand) bezeichnet. Aus der Energierechnung erhält man das HOMO HEh bzw. LUMO LEh in Hartree-Einheiten. Daraus werden die HOMO- und LUMO-Werte in Elektronenvolt wie folgt bestimmt, wobei sich diese Beziehungen aus der Kalibrierung anhand von Cyclovoltammetriemessungen (CV) ergeben:

$$\text{HOMO(eV)} = ((\text{HEh} \cdot 27.212) - 0.9899) / 1.1206$$

$$\text{LUMO(eV)} = ((\text{LEh} \cdot 27.212) - 2.0041) / 1.385$$

[0129] Diese Werte sind im Sinne dieser Anmeldung als energetische Lage des HOMO-Niveaus bzw. des LUMO-Niveaus der Materialien anzusehen. Als Beispiel erhält man für die Verbindung M1 (siehe auch Tabelle 1) aus der Rechnung ein HOMO von -0.17968 Hartrees und ein LUMO von -0.02961 Hartrees, was einem kalibrierten HOMO von -5.25 eV, einem kalibrierten LUMO von -2.03 eV entspricht.

[0130] Die berechneten Energieniveaus sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die T1-Niveaus von M1 bis M6 und M8 sind höher als die von TEG1, was darauf hindeutet, dass alle diese Materialien geeignete Matrixmaterialien für TEG1 sind.

Tabelle 1: Zusammenfassung der Energieniveaus von M1 bis M8, V1 und TEG1

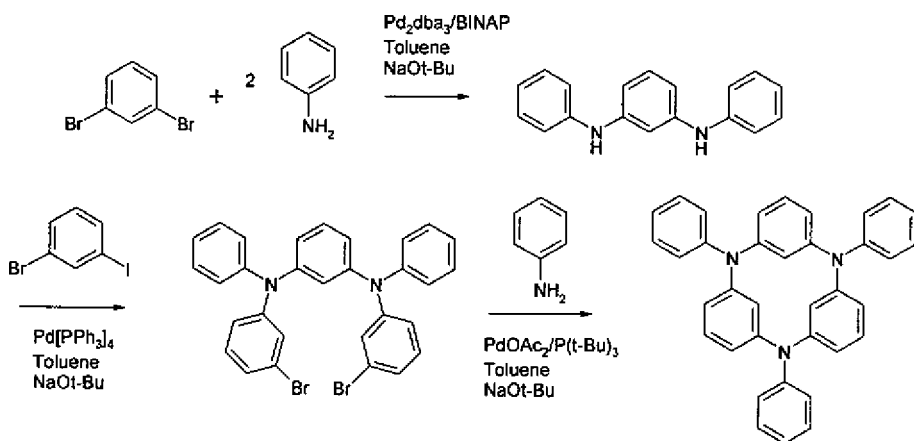
	TD-DFT			
	Homo Corr. [eV]	Lumo Corr. [eV]	T1 [eV]	S1 [eV]
M1	-5.25	-2.03	2.80	3.17
M2	-5.69	-2.16	3.22	3.75
M3	-5.36	-2.68	2.74	2.92
M4	-5.90	-2.75	2.80	3.04
M5	-6.55	-2.88	3.02	3.41
M6	-5.36	-2.18	2.94	3.45
M7	-5.35	-2.62	2.06	2.63
M8	-5.79	-2.28	2.96	3.08
V1	-5.69	-2.39	2.85	3.28
TEG1	-5.33	-2.41	2.68	2.91

[0131] Wie man auch aus Tabelle 1 entnehmen kann, haben die Verbindungen M6 und M7 ein sehr hoch liegendes HOMO und sind folglich sehr gut als HTM geeignet. Man kann diese Verbindungen als HTM in HTL in OLED oder in organischen Solarzellen oder in einem p-Transport Kanal in organic field effect transistor einsetzen.

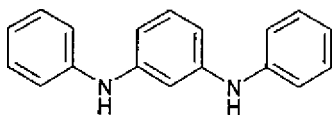
Beispiele 2

Synthese von M1

[0132] Die Verbindung M1 wird nach dem folgenden Schema synthetisiert.



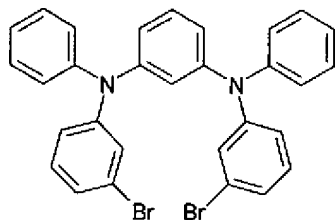
a) Synthese von N,N-Diphenyl-1,3-diaminobenzol



[0133] 23.1 g (100 mmol) 1,3-Dibrombenzol [108-36-1], 23.3 g (250 mmol) Anilin [62-53-3] und 28.8 g (300 mmol) Na-tert.-Butylat [865-45-5] werden in 300 ml Toluol gelöst. Die Reaktionslösung wird sorgfältig entgast, auf 80°C erwärmt und mit 183.2 mg (0.2 mmol) Pd₂(dba)₃ und 373.6 mg (0.6 mmol) rac-BINAP als Katalysator versetzt. Der Reaktionsfortschritt wird mittels DC kontrolliert. Die Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt mit 150 ml H₂O versetzt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit Toluol extrahiert, anschließend die vereinigten organischen Phasen zweimal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat ge-

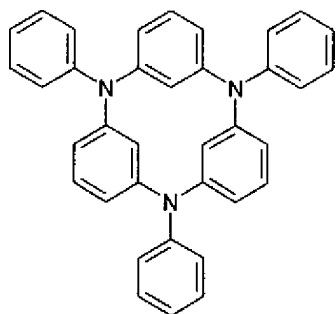
trocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert. Man erhält 19.3 g (74 mmol) (74%) eines weißen Feststoffes in einer von Reinheit 99.2%.

b) Synthese von N,N-Diphenyl-N,N-bis-3-Bromphenyldiaminobenzol



[0134] 18 g (69 mmol) 1.3-Diphenyldiaminobenzol, 14 g (139.4 mmol) Bromiodbenzol [591-81-4] und 20.2 g (210 mmol) Na-tert.-Butylat [865-45-5] werden in 100 ml Toluol gelöst. Die Reaktionslösung wird sorgfältig entgast, auf 80°C erwärmt und mit 31 mg (0.14 mmol) Pd(OAc)₂ und 127.8 mg P(t-Bu)₃ als (0.42 mmol) Katalysator versetzt. Der Reaktionsfortschritt wird mittels DC kontrolliert. Die Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt mit 50 ml H₂O versetzt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit Toluol extrahiert, anschließend die vereinigten organischen Phasen zweimal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert. Man erhält 26.8 g (47 mmol) (68%) eines weißen Feststoffes in einer von Reinheit 99.3%.

c) Synthese von Cyclophan M1

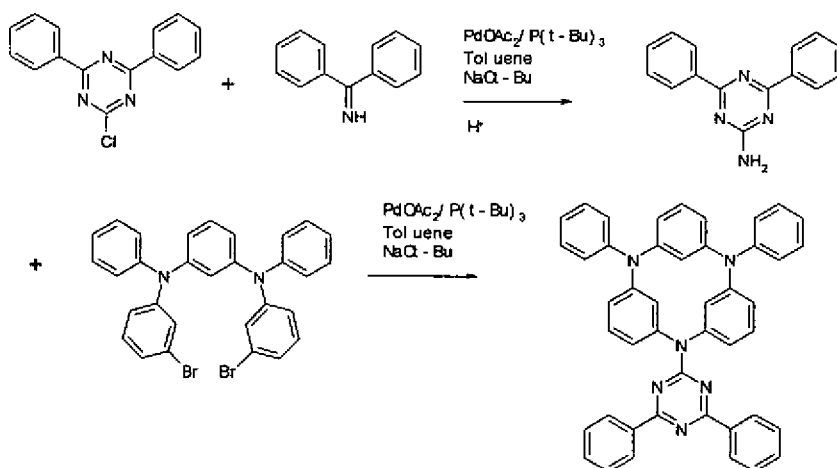


[0135] 25 g (44 mmol) Dibromid, 4.08 g (44 mmol) Anilin [62-53-3] und 12.7 g (132 mmol) Na-tert.-Butylat [865-45-5] werden in 500 ml Toluol gelöst. Die Reaktionslösung wird sorgfältig entgast, auf 80°C erwärmt und mit 16 mg (0.07 mmol) Pd(OAc)₂ und 64 mg P(t-Bu)₃ als (0.21 mmol) als Katalysator versetzt. Der Reaktionsfortschritt wird mittels DC kontrolliert. Die Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt mit 100 ml H₂O versetzt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit Toluol extrahiert, anschließend die vereinigten organischen Phasen zweimal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird mehrfach aus Ethanol umkristallisiert. Man erhält 9.3 g (18.5 mmol) (42%) eines weißen Feststoffes in einer von Reinheit 99.9%.

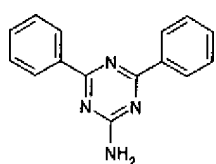
Beispiele 3

Synthese von M3

[0136] Die Verbindung M3 wird nach dem folgenden Schema synthetisiert.

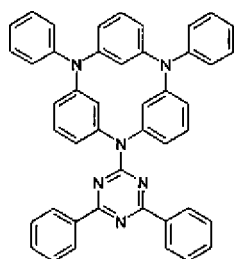


a) Synthese von 2-Amino-4,6-Diphenyl-1,3,5 Triazin



[0137] 25 g (93.4 mmol) Diphenylchlortriazin [3842-55-5], 18.1 g (100 mmol) Benzophenonimid [1013-88-3] und 14.4 g (150 mmol) Na-tert.-Butylat [865-45-5] werden in 200 ml Toluol gelöst. Die Reaktionslösung wird sorgfältig entgast, auf 80°C erwärmt und 16 mg (0.07 mmol) Pd(OAc)₂ und 64 mg P(t-Bu)₃ als (0.21 mmol) als Katalysator versetzt. Der Reaktionsfortschritt wird mittels DC kontrolliert. Die Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt mit 100 ml H₂O versetzt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit Toluol extrahiert, anschließend die vereinigten organischen Phasen zweimal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der Rückstand in Essigester aufgenommen und mit 10 ml Trifluoressigsäure versetzt um das Imid zu hydrolisieren. Der Rückstand wird aus Toluol/Ethanol 1:1 umkristallisiert. Man erhält 18.8 g (75.6 mmol) (81%) eines weißen Feststoffes in einer von Reinheit 99.3%.

b) Synthese von Cyclophan M3

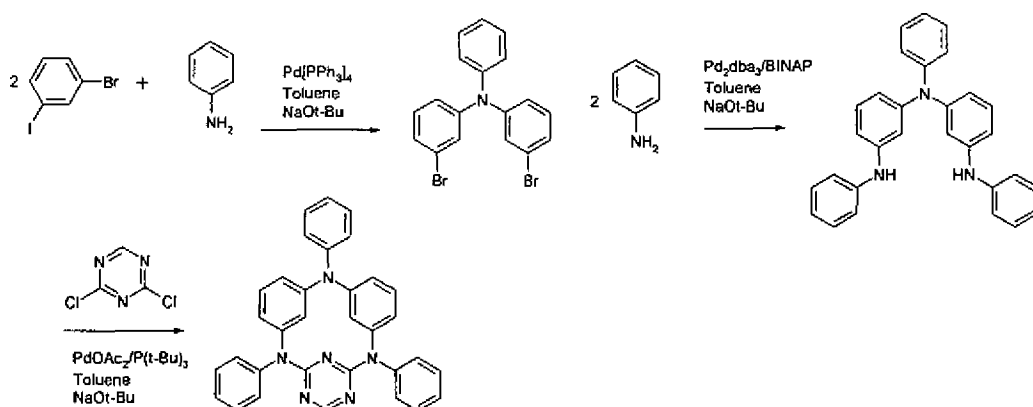


[0138] 10 g (17.5 mmol) Dibromid, 4.3 g (17.5 mmol) Aminotriazin und 2.88 g (30 mmol) Na-tert.-Butylat [865-45-5] werden in 300 ml Toluol gelöst. Die Reaktionslösung wird sorgfältig entgast, auf 80°C erwärmt 20 mg (0.09 mmol) Pd(OAc)₂ und 82 mg P(t-Bu)₃ als (0.27 mmol) als Katalysator versetzt. Der Reaktionsfortschritt wird mittels DC kontrolliert. Die Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt mit 100 ml H₂O versetzt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit Toluol extrahiert, anschließend die vereinigten organischen Phasen zweimal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und mehrfach aus Isopropanol umkristallisiert. Man erhält 4.4 g (6.65 mmol) (38%) eines weißen Feststoffes in einer von Reinheit 99.9%.

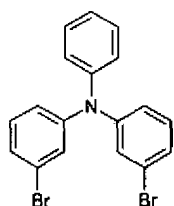
Beispiele 4:

Synthese von M6

[0139] Die Verbindung M6 wird nach dem folgenden Schema synthetisiert.

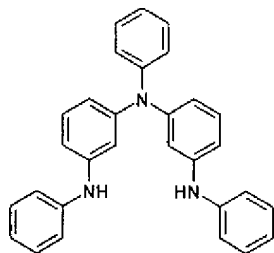


a) Synthese von 3,3'-Dibromtriarylamin



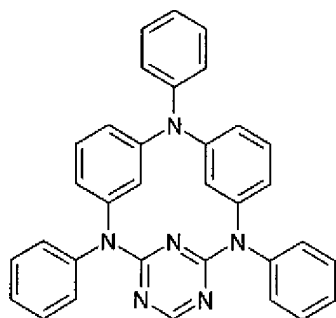
[0140] 50 g (177 mmol) Bromiodbenzol [591-81-4], 8.2 g (88 mmol) Anilin [62-53-3] und 28.8 g (300 mmol) Na-tert.-Butylat [865-45-5] werden in 300 ml Toluol gelöst. Die Reaktionslösung wird sorgfältig entgast, auf 110°C erwärmt und mit 40 mg (0.18 mmol) Pd(OAc)₂ und 164 mg P(t-Bu)₃ als (0.54 mmol) als Katalysator versetzt. Der Reaktionsfortschritt wird mittels DC kontrolliert. Die Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt mit 50 ml H₂O versetzt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit Toluol extrahiert, anschließend die vereinigten organischen Phasen zweimal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird aus Hexan umkristallisiert. Man erhält 23.4 g (58 mmol) (66%) eines weißen Feststoffes in einer von Reinheit 99.7%.

b) Synthese von -N,N-diphenyl-3,3'-Diaminotriarylamin



[0141] 15 g (372 mmol) Dibromtriarylamin, 6.9 g (74.4 mmol) Anilin [62-53-3] und 9.6 g (100 mmol) Na-tert.-Butylat [865-45-5] werden in 200 ml Toluol gelöst. Die Reaktionslösung wird sorgfältig entgast, auf 100°C erwärmt und mit 92 mg (0.1 mmol) Pd₂(dba)₃ und 187 mg (0.3 mmol) rac-BINAP als Katalysator versetzt. Der Reaktionsfortschritt wird mittels DC kontrolliert. Die Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt mit 50 ml H₂O versetzt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit Toluol extrahiert, anschließend die vereinigten organischen Phasen zweimal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird aus Hexan umkristallisiert. Man erhält 8.2 g (19.3 mmol) (52%) eines weißen Feststoffes in einer von Reinheit 99.1%.

c) Synthese von Cyclophan M6



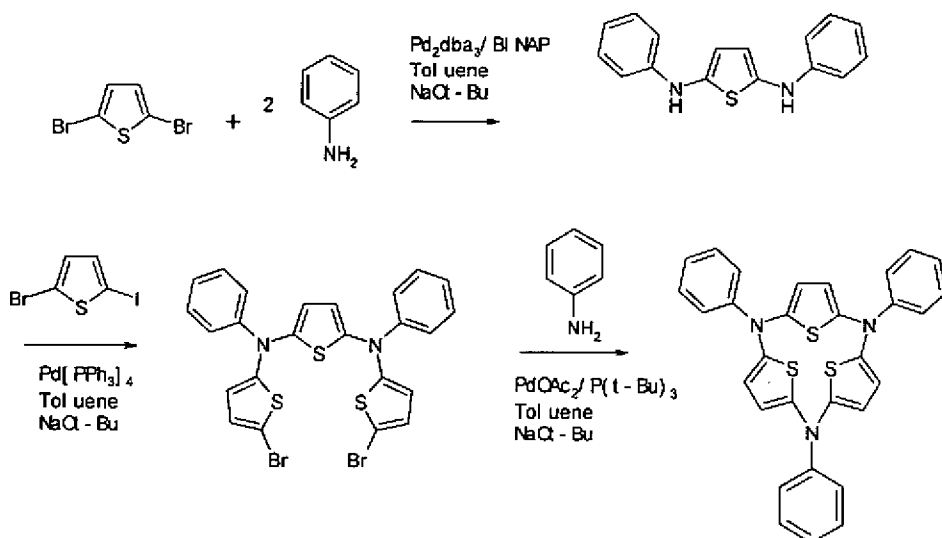
[0142] 7 g (16.4 mmol) Diamin, 2.5 g (16.4 mmol) Dichlortriazin [2831-66-5] und 4.8 g (50 mmol) Na-tert.-Butylat [865-45-5] werden in 500 ml Toluol gelöst.

[0143] Die Reaktionslösung wird sorgfältig entgast, auf 80°C erwärmt und mit 40 mg (0.18 mmol) Pd(OAc)₂ und 164 mg (0.54 mmol) P(t-Bu)₃ als Katalysator versetzt. Der Reaktionsfortschritt wird mittels DC kontrolliert. Die Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt mit 100 ml H₂O versetzt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit Toluol extrahiert, anschließend die vereinigten organischen Phasen zweimal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und mehrfach aus Ethanol umkristallisiert. Man erhält 3.1 g (6.2 mmol) (38%) eines weißen Feststoffes in einer von Reinheit 99.9%.

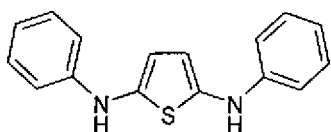
Beispiele 5

Synthese von M7

[0144] Die Verbindung M7 wird nach dem folgenden Schema synthetisiert.



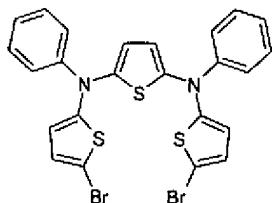
a) Synthese von N,N-Diphenyl-1,3-diaminothiophen



[0145] 50 g (207 mmol) 1,3-Dibromthiophen [3141-27-4], 39.1 g (420 mmol) Anilin und 57.7 g (600 mmol) Na-tert.-Butylat [865-45-5] werden in 1000 ml Toluol gelöst. Die Reaktionslösung wird sorgfältig entgast, auf 90°C erwärmt und mit 276 mg (0.3 mmol) Pd₂(dba)₃ und 561 mg (0.9 mmol) rac-BINAP als Katalysator versetzt. Der Reaktionsfortschritt wird mittels DC kontrolliert. Die Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt mit 50 ml H₂O versetzt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit Toluol extrahiert, anschließend die

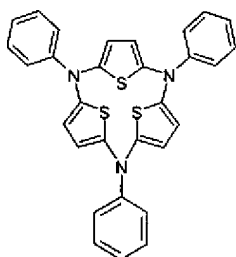
vereinigten organischen Phasen zweimal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird aus 1-Propanol umkristallisiert. Man erhält 40.8 g (153 mmol) (74%) eines weißen Feststoffes in einer von Reinheit 99.8%.

b) Synthese von N,N-Diphenyl-N,N-bis-3-Bromthiophendiaminothiophen



[0146] 30 g (112.6 mmol) 1,3-Diphenyldiaminothiophen, 65.1 g (225 mmol) Bromiodthiophen [29054-81-2] und 28.8 g (300 mmol) Na-tert.-Butylat [865-45-5] werden in 500 ml Toluol gelöst. Die Reaktionslösung wird sorgfältig entgast, auf 90°C erwärmt und mit 80 mg (0.36 mmol) Pd(OAc)₂ und 328 mg (0.108 mmol) P(t-Bu)₃ als Katalysator versetzt. Der Reaktionsfortschritt wird mittels DC kontrolliert. Die Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt mit 50 ml H₂O versetzt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit Toluol extrahiert, anschließend die vereinigten organischen Phasen zweimal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird aus Buthanol umkristallisiert. Man erhält 44.8 g (76.6 mmol) (68%) eines weißen Feststoffes in einer von Reinheit 99.4%.

d) Synthese von Cyclophan M7



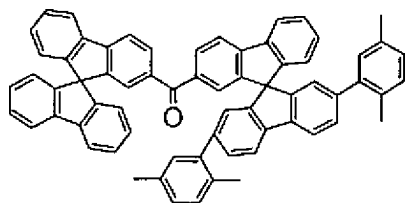
[0147] 30 g (51.2 mmol) Dibromid, 4.8 g (51.2 mmol) Anilin [62-53-3] und 14.4 g (150 mmol) Na-tert.-Butylat [865-45-5] werden in 300 ml Toluol gelöst. Die Reaktionslösung wird sorgfältig entgast, auf 80°C erwärmt und mit 40 mg (0.18 mmol) Pd(OAc)₂ und 164 mg (0.54 mmol) P(t-Bu)₃ als Katalysator versetzt. Der Reaktionsfortschritt wird mittels DC kontrolliert. Die Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt mit 100 ml H₂O versetzt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit Toluol extrahiert, anschließend die vereinigten organischen Phasen zweimal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird mehrfach aus Buthanol umkristallisiert. Man erhält 7.4 g (14.3 mmol) (28%) eines weißen Feststoffes in einer von Reinheit 99.9%.

Beispiele 6

Verwendete Materialien in organischen elektronisch Vorrichtungen

[0148] Die folgenden Materialien werden in der vorliegenden Erfindung verwendet: V1 ist ein Referenz-Matrixmaterial gemäß dem Stand der Technik (WO 2008/086851). M1, M3 und M6 sind erfindungsgemäße Matrixmaterialien, deren Synthesen in den Beispielen 2 bis 4 beschrieben sind. Und M6 und M7 können als HTM oder HIM verwendet werden. TEG1 ist ein phosphoreszierender Emitter, wobei TEG für Tripletemitter Grün steht. TEG1 wurde nach WO 2004/026886 synthetisiert. Die Synthese von V1 erfolgt nach WO 2008/086851.

[0149] Das Matrixmaterial TMM1 wird nach WO 2004/093207 synthetisiert, und wird im Folgenden als Co-Matrix verwendet.



TMM1

[0150] Das Polymer HIL-012 (Merck KGaA) wird als Interlayer verwendet.

Beispiel 7

Lösungen und Zusammensetzungen enthaltend TMM1, V1, M1, M3, M6 und TEG1

[0151] Lösungen, wie sie in Tabelle 2 zusammengefasst sind, werden wie folgt hergestellt: Zunächst werden 250 mg des Kompositionen in 10 ml Chlorbenzol gelöst und so lange gerührt, bis die Lösung klar ist. Die Lösung wird unter Verwendung eines Filters (Millipore Millex LS, Hydrophobic PTFE 5.0 µm) filtriert.

Tabelle 2: Zusammensetzung der Lösungen

Lösung	Zusammensetzung	Verhältnis (bezogen auf Gewicht)	Lösemittel	Konzentration
1	TMM1 + M1 + TEG1	45:45:10	Chlorbenzol	25 mg/ml
2	TMM1 + M3 + TEG1	45:45:10	Chlorbenzol	25 mg/ml
3	M3 + TEG1	80:20	Chlorbenzol	25 mg/ml
4	TMM1 + M6 + TEG1	45:45:10	Chlorbenzol	25 mg/ml
5	TMM1 + V1 + TEG1	45:45:10	Chlorbenzol	25 mg/ml
6	M7	100%	Chlorbenzol	20 mg/ml

[0152] Die Lösungen 1 bis 5 werden verwendet, um die emittierende Schicht von OLEDs zu beschichten. Die entsprechende Feststoffzusammensetzung kann erhalten werden, indem das Lösemittel der Lösungen verdampft wird. Diese kann für die Herstellung weiterer Formulierungen verwendet werden.

Beispiel 8

Herstellung der OLEDs

[0153] OLED1 bis OLED5 mit einer Struktur gemäß dem Stand der Technik, Anode(ITO)/PEDOT/Interlayer/EML/Kathode (EML = Emissionslayer; ITO = Indiumzinnoxid), werden unter Verwendung der entsprechenden Lösungen 1 bis 5, wie in Tabelle 2 zusammengefasst, gemäß der folgenden Vorschrift hergestellt:

1. Beschichtung von 80 nm PEDOT (Baytron P AI 4083) auf ein ITO-beschichtetes Glassubstrat durch Spin-Coating.
2. Beschichtung eines 20 nm Interlayers durch Spin-Coating einer Toluollösung von HIL-012 (Konzentration 0.5 Gew.%) in einer Glovebox.
3. Ausheizen der Interlayer bei 180°C für 1 h in einer Glovebox.
4. Beschichtung einer 80 nm emittierenden Schicht (EML) durch Spin-Coating einer Lösung gemäß Tabelle 2.
5. Ausheizen der Vorrichtung bei 120°C für 20 min.
6. Aufdampfen einer Ba/Al-Kathode (3 nm + 150 nm).
7. Verkapselung der Vorrichtung.

Beispiel 8

Messungen den OLEDs und Vergleich der Ergebnisse

[0154] Die so erhaltenen OLEDs werden nach Standardmethoden charakterisiert. Dabei werden die folgenden Eigenschaften gemessen: UIL-Charakteristik, Elektrolumineszenzspektrum, Farbkoordinaten, Effizienz, Betriebsspannung und Lebensdauer. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst, wobei OLED5 als Vergleich gemäß dem Stand der Technik dient. In Tabelle 3 steht U_{on} für die Einsatzspannung, $U(100)$ für die Spannung bei 100 cd/m² und $U(1000)$ für die Spannung bei 1000 cd/m².

Tabelle 3: Messergebnisse mit OLED1 bis OLED5

	Max. Eff. [cd/A]	U_{on} [V]	$U(100)$ [V]	$U(1000)$ [V]	CIE @ 100 cd/m ²
OLED1	27.2	2.80	3.78	6.10	0.34/0.62
OLED2	29.3	2.78	3.90	5.38	0.35/0.61
OLED3	25.3	2.84	4.10	5.97	0.35/0.62
OLED4	28.1	2.73	3.61	5.65	0.34/0.62
OLED5 (Vergleich)	18.3	3.60	5.70	7.40	0.35/0.61

[0155] Wie aus Tabelle 3 ersichtlich ist, zeigen die erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen mit M1, M3 und M6 als Co-Matrixmaterialien oder Matrixmaterial deutlich verbesserte phosphoreszierende OLEDs in Bezug auf Betriebsspannung und Effizienz erhalten. Es kann daran liegen, dass die M1, M3 und M6 alle hohe T1 Level haben, und auch ein günstiges HOMO Level haben, sodass es eine bessere Lochtransport ermöglichen kann. Alle OLEDs zeigen vergleichbare Farbkoordinaten.

[0156] Auf der Grundlage der vorliegenden erfindungsgemäßen technischen Lehre können weitere Optimierungen mittels unterschiedlicher Möglichkeiten realisiert werden ohne dabei erfinderisch zu sein. So kann eine weitere Optimierung bspw. durch die Verwendung andere Co-Matrix oder andere Emitter in der gleichen oder einer anderen Konzentration erreicht werden.

Beispiel 9

OFET basierende auf M7

[0157] Dünnschicht-Bottom-Gate organischen Feldeffekt-Transistoren (OFETs) sind in einer trockenen Stickstoffatmosphäre Glovebox auf hochdotierten Silizium-Substrate gefertigt, mit thermisch gewachsenen Siliziumoxid (SiO₂) Isolierschicht (Dicke 230 nm), wobei das Substrat dienten als gemeinsame Gate-Elektrode. Transistor-Source-Drain-Gold-Kontakte sind photolithographisch auf der SiO₂-Schicht definiert. FET Substrate sind Lösungsmittel gereinigt und anschließend Ozon behandelt für 10 min. in einem speziell angefertigten Quecksilber-Niederdruck-Lampe-Setup. Die Devices werden dann so behandelt, zuerst mit Octyltrichlorsilan durch Eintauchen des Substrats in 10 mM Lösungen in Toluol (erhitzt bei 60°C) für 15 min., und dann ein gründliches Waschen mit Hexan, Aceton und Isopropanol. Die dünnen Halbleiterschichten werden anschließend durch Spin-Coating die Lösung 6 bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit von ca. 3.000 U/min.. Die Devices werden dann getrocknet und ausgeheizt bei 100°C für 10 min. und unter Ausschluss von Licht gemessen. Feldeffekt-Mobilität μ^{sat} wird in dem Sättigungsregime ($V_d > (V_g - V_0)$) unter Verwendung von Gleichung (1) berechnet:

$$\left(\frac{dI_d^{sat}}{dV_g} \right)_{V_d} = \frac{WC_i}{L} \mu^{sat} (V_g - V_0)$$

Gleichung (1)

wobei W die Kanalbreite, L die Kanallänge, C_i die Kapazität der Isolierschicht, V_d die Drain-Spannung, V_g die Gate-Spannung, V_0 die Schaltspannung und I_d der Drain-Strom ist.

[0158] Die OFETs zeigen eine Mobilität von $0.005 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, und eine On/Off Ratio von 3×10^5 . Somit sind die erfindungsgemäßen Materialien zum Einsatz in OFETs geeignet.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

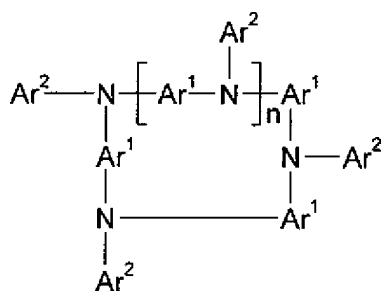
- US 4539507 [0002]
- US 5151629 [0002]
- EP 0676461 [0002]
- WO 98/27136 [0002]
- WO 2004/093207 [0005, 0075, 0149]
- WO 2005/003253 [0005, 0075]
- WO 2007/063754 [0005]
- WO 2008/056746 [0005]
- WO 2005/011013 [0030, 0070]
- WO 00/7065 [0046]
- WO 01141512 [0046, 0050]
- WO 02/02714 [0046]
- WO 02/15645 [0046]
- EP 1191613 [0046, 0050]
- EP 1191612 [0046, 0050]
- EP 1191614 [0046, 0050]
- WO 2005/033244 [0046, 0050]
- WO 00/70655 [0050]
- WO 02102714 [0050]
- WO 02115645 [0050]
- WO 2007/050301 [0057]
- WO 2007/050334 [0057]
- EP 1144543 [0057]
- WO 2005/039246 [0074]
- US 2005/0069729 [0074]
- JP 2004/288381 [0074]
- EP 1205527 [0074]
- WO 08/086851 [0074]
- EP 1617710 [0074]
- EP 1617711 [0074]
- EP 1731584 [0074]
- JP 2005/347160 [0074]
- WO 2007/137725 [0074]
- DE 102008017591 [0074, 0075]
- WO 07/137725 [0075]
- WO 05/111172 [0075]
- WO 06/117052 [0075]
- WO 02/072714 [0100]
- WO 2003/019694 [0100]
- WO 2008/086851 [0148, 0148]
- WO 2004/026886 [0148]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- M. A. Baldo et al., Appl. Phys. Lett. 1999, 75, 4–6 [0002]
- „Organic light emitting diode“ (OLED) wie von R. Friend et al., in Nature 397, 121–128 (1999) [0011]
- „Organic light emitting electrochemical cell“ (OLEC) wie von Pei et al., in Science, (1995) Vol269 p1086 [0011]
- „Organic light emitting field effect transistor“ wie beschrieben von Fabio in Cicoira and Clara Santato, in Adv. Funct. Mater. 2007, 17, 3421–3434 [0011]
- „Organic light emitting electrochemical transistor“ wie von C. Yumusak and N. S. Sariciftci, in Appl. Phys. Lett. 97, 033302 (2010) [0011]
- IDMC 2003, Taiwan; Session 21 OLED (5), T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi, J. Kido, Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer [0069]
- D. M. Koller et al., Nature Photonics 2008, 1–4 [0092]
- M. S. Arnold et al., Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 053301 [0095]

Patentansprüche

1. Organische elektronische Vorrichtung, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie in wenigstens einer Schicht eine Verbindung gemäß der folgenden Formel (1) enthält:



Formel (1)

wobei die verwendeten Symbole und Indizes die folgenden Bedeutungen aufweisen:

n ist eine ganze Zahl im Bereich von 0 bis 8; bevorzugt von 0 bis 6, ganz bevorzugt von 0 bis 4, ganz besonders bevorzugt gleich 3, 1 oder 0, und insbesondere bevorzugt gleich 0;

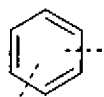
Ar^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein substituiertes oder unsubstituiertes bivalentes monocyclisches oder polycyclisches aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem;

Ar^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein substituiertes oder unsubstituiertes monovalentes monocyclisches oder polycyclisches aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem.

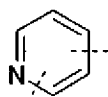
2. Organische elektronische Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine Schicht eine Elektronentransportsschicht, Elektroneninjectionsschicht, Lochblockierschicht, Exzitonenblockierschicht oder eine emittierende Schicht, bevorzugt eine emittierende Schicht ist.

3. Organische elektronische Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in der Verbindung nach Formel (1) wenigstens ein Vertreter der Ar^1 und/oder Ar^2 ein heteroaromatisches Ringsystem darstellt.

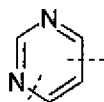
4. Organische elektronische Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens ein Vertreter der Ar^1 eine bivalente Gruppe gemäß einer der folgenden Formeln (2) bis (8) ist:



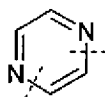
Formel (2)



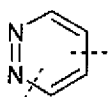
Formel (3)



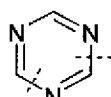
Formel (4)



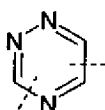
Formel (5)



Formel (6)



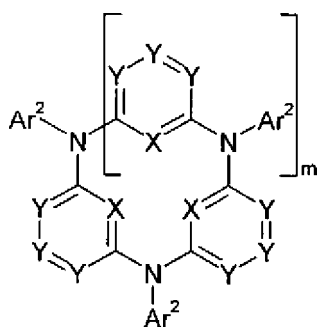
Formel (7)



Formel (8)

wobei die gestrichelten Linien die Bindungen zu den Ringstickstoffatomen in Formel (1) darstellen und diese Bindungen über Kohlenstoffatome in den Positionen 1 und 3 der Verbindungen der Formeln (2) bis (8) geknüpft sind.

5. Organische elektronische Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der Formel (1) eine Verbindung gemäß der folgenden Formel (9) ist:



Formel (9)

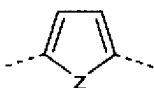
wobei X und Y gleich CR^1 sind oder N und m eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist, mit der Maßgabe, dass entweder 1.) mindestens ein Vertreter der X oder Y gleich N ist, oder 2.) ein Vertreter der Ar^2 ein heteroaromatisches Ringsystem;

wobei R_1 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus folgendem besteht: H, D, Halogen, CHO, $N(Ar)_2$, $C(=O)Ar$, $P(=O)(Ar)_2$, $S(=O)Ar$, $S(=O)_2Ar$, $CR^2=CR^2Ar$, CN, NO_2 , $Si(R^2)_3$, $B(OR^2)_2$, $B(R^2)_2$, $B(N(R^2)_2)_2$, OSO_2R^2 , eine Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^2C=CR^2$, $C\equiv C$, $Si(R^2)_2$, $Ge(R^2)_2$, $Sn(R^2)_2$, C=O, C=S, C=Se, C=NR², $P(=O)(R^2)$, SO, SO_2 , NR², O, S oder CONR² ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können, oder ein mono- oder polycyclisches aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe, die durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser Systeme; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Substituenten R^1 auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;

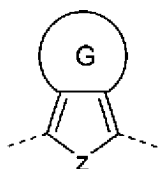
Ar bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem, das mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, ist; dabei können auch zwei Reste Ar, welche an dasselbe Stickstoff-, Phosphor- oder Boratom binden, durch eine Einfachbindung oder eine Brücke, ausgewählt aus $B(R^2)$, $C(R^2)_2$, $Si(R^2)_2$, C=O, C=NR², $C=C(R^2)_2$, O, S, S=O, SO_2 , $N(R^2)$, $P(R^2)$ und $P(=O)R^2$, miteinander verknüpft sein;

R^2 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D oder ein aliphatischer, aromatischer und/oder heteroaromatischer Kohlenwasserstoffrest ist, in dem auch H-Atome durch F ersetzt sein können; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Substituenten R^2 auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden.

6. Organische elektronische Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens ein Vertreter der Ar^1 eine bivalente Gruppe gemäß einer der folgenden Formeln (100) oder (101) ist:



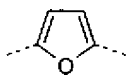
Formel (100)



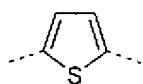
Formel (101)

wobei Z gleich O, S, SO_2 oder NH und G zusammen mit den zwei Kohlenstoffatomen des 5-Rings ein aromatisches oder heteroaromatisches mono- oder polycyclisches Ringsystem ist, und die gestrichelten Linien Bindungen zu den Ringstickstoffatomen der Verbindung der Formel (1) darstellen.

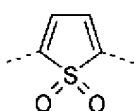
7. Organische elektronische Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 und 6, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens ein Vertreter der Ar^1 eine bivalente Gruppe gemäß einer der folgenden Formeln (102) bis (110) ist:



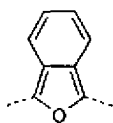
Formel (102)



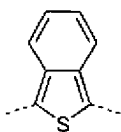
Formel (103)



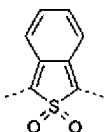
Formel (104)



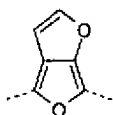
Formel (105)



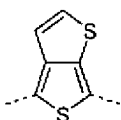
Formel (106)



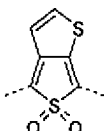
Formel (107)



Formel (108)



Formel (109)



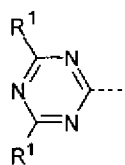
Formel (110)

wobei die gestrichelten Linien Bindungen zu den Ringstickstoffatomen der Verbindung der Formel (1) darstellen.

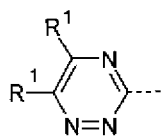
8. Organische elektronische Vorrichtung nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine Schicht eine Lochtransportsschicht, Lochinjektionsschicht oder Elektronenblockierschicht ist, und dass wenigstens ein Vertreter aus Ar^1 eine Verbindung gemäß einer von Formeln (100) bis (110) ist.

9. Organische elektronische Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine Schicht eine Lochtransportsschicht oder Lochinjektionsschicht ist, und dass die Verbindung der Formel (1) eine Verbindung gemäß der Formel (9) ist, wobei X und Y gleich CR^1 oder N und m eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist, mit der Maßgabe, dass mindestens ein Vertreter der X oder Y gleich N ist

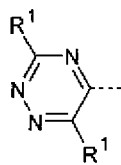
10. Organische elektronische Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens ein Ar^2 ein monovalenter Rest ist, der aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus den Verbindungen der folgenden Formeln (144) bis (156) und einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit einer Ketogruppe besteht:



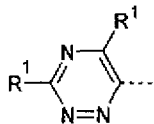
Formel (144)



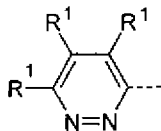
Formel (145)



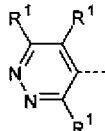
Formel (146)



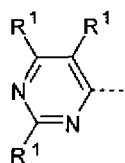
Formel (147)



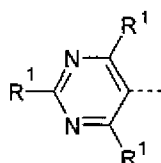
Formel (148)



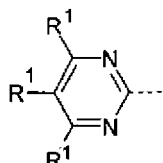
Formel (149)



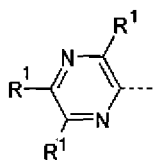
Formel (150)



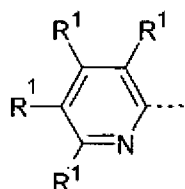
Formel (151)



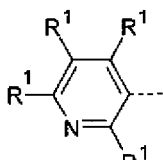
Formel (152)



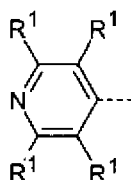
Formel (153)



Formel (154)



Formel (155)



Formel (156)

wobei die gestrichelte Linie jeweils eine Bindung zum Ringstickstoffatom der Verbindung der Formel (1) darstellt; und die Reste R¹ die gleiche Bedeutung wie in Anspruch 5 definiert haben.

11. Organische elektronische Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 und 10, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine Schicht eine emittierende Schicht ist, die zusätzlich eine phosphoreszierende Emitterverbindung enthält.

12. Organische elektronische Vorrichtung nach Anspruch 11, worin die phosphoreszierende Emitterverbindung eine Verbindung ist, die Kupfer, Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Silber, Gold oder Europium enthält. insbesondere eine Verbindung, die Iridium oder Platin enthält.

13. Organische elektronische Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 und 10, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine Schicht eine ETL oder EIL ist, die zusätzlich eine phosphoreszierende Emitterverbindung enthält.

14. Organische elektronische Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, worin die Vorrichtung eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung ist.

15. Organische elektronische Vorrichtung nach Anspruch 14, die eine OLED, OLEC, ein „organic light emitting field effect transistor“ oder eine „organic light emitting electrochemical cell“ ist.
16. Verwendung einer Verbindung gemäß Formel (1), wie in einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 und 10 definiert, als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emitterverbindungen oder als Elektronentransportmaterialien in einer organischen elektronischen Vorrichtung.
17. Zusammensetzung enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1), wie in einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 und 10 definiert, und mindestens eine phosphoreszierende Emitterverbindung.
18. Verbindung der Formel (9) wie in Anspruch 5 definiert, mit der Maßgabe, dass wenigstens ein Vertreter der Y gleich N und wenigstens ein Vertreter der X gleich CR^1 ist, oder Verbindung der Formel (1) wie in Anspruch 1 definiert, mit der Maßgabe, dass wenigstens ein Vertreter der Ar^1 eine bivalente Gruppe gemäß einer der Formeln (100) bis (110) wie in Anspruch 6 und 7 definiert ist.
19. Verwendung einer Verbindung nach Anspruch 18 in einer organischen elektronischen Vorrichtung.
20. Organische elektronische Vorrichtung enthaltend mindestens eine Verbindung nach Anspruch 18, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (organischen Leuchtdioden (OLEDs), organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organisch lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (OLECs) und organisch lichtemittierenden elektrochemischen Transistoren), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organischen Solarzellen (O-SCs), farbstoffsensibilisierten organischen Solarzellen (ODSSCs), organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), organischen Laserdioden (O-Laser) und organic plasmon emitting devices.
21. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung nach Anspruch 18 als Matrixmaterial für fluoreszierende oder phosphoreszierende Emittler und/oder in einer Lochblockierschicht und/oder in einer Elektronentransportschicht und/oder in einer elektronenblockierenden bzw. exzitonblockierenden Schicht und/oder in einer Lochtransportschicht verwendet werden.
22. Formulierung, insbesondere eine Lösung, Dispersion oder Miniemulsion, enthaltend mindestens eine Verbindung nach Anspruch 18, und mindestens ein Lösungsmittel.
23. Mischung enthaltend mindestens eine Verbindung nach Anspruch 18 und mindestens eine weitere Verbindung.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen