

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
26. August 2010 (26.08.2010)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2010/094378 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:  
C09K 11/06 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/000330

(22) Internationales Anmeldedatum:  
20. Januar 2010 (20.01.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2009 009 277.3  
17. Februar 2009 (17.02.2009) DE

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BREUNING, Esther**  
[DE/DE]; Potsdamer Strasse 64, 64372 Ober-Ramstadt  
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

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

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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz  
3)

(54) Title: ORGANIC ELECTRONIC DEVICE

(54) Bezeichnung : ORGANISCHE ELEKTRONISCHE VORRICHTUNG

(57) Abstract: The present invention relates to organic electroluminescent devices comprising aromatic nitrogen heterocyclics, in particular in a hole injection layer and/or in a hole blocking layer and/or in an electron transport layer and/or in an emitting layer.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, welche aromatische Stickstoffheterocyclen enthalten, insbesondere in einer Lochinjektionsschicht und/oder in einer Lochblockierschicht und/oder in einer Elektronentransportschicht und/oder in einer emittierenden Schicht.



WO 2010/094378 A1

## Organische elektronische Vorrichtung

Die vorliegende Erfindung betrifft organische elektronische Vorrichtungen, insbesondere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, welche aromatische Stickstoffheterocyclen enthalten.

5

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. Allerdings sind noch weitere Verbesserungen wünschenswert, bevor diese Vorrichtungen für hochwertige und langlebige Displays verwendet werden können. So gibt es insbesondere bei der Lebensdauer, der Effizienz und der Betriebsspannung organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen derzeit noch Verbesserungsbedarf. Weiterhin ist es erforderlich, dass die Verbindungen eine hohe thermische Stabilität aufweisen und sich unzersetzt sublimieren lassen.

10

15

Insbesondere bei den Ladungsinjektions- und -transportmaterialien sind noch Verbesserungen wünschenswert, da gerade auch die Eigenschaften der Ladungstransportmaterialien einen wesentlichen Einfluss auf die oben genannten Eigenschaften der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung ausüben. Insbesondere besteht Verbesserungsbedarf bei Elektronentransportmaterialien und Lochinjektions- bzw. Lochtransportmaterialien, welche gleichzeitig zu guter Effizienz, hoher Lebensdauer und geringer Betriebsspannung führen. Gerade auch die Eigenschaften dieser Materialien sind häufig limitierend für die Lebensdauer, die Effizienz und die Betriebsspannung der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung.

20

25

AlQ<sub>3</sub> wird bereits seit langem als Elektronentransportmaterial verwendet (z. B. US 4,539,507), hat allerdings mehrere Nachteile: Es lässt sich nicht rückstandsfrei aufdampfen, da es sich bei der Sublimationstemperatur teilweise zersetzt, was insbesondere für Produktionsanlagen ein großes Problem darstellt. Dies hat zur Folge, dass die Aufdampfquellen immer wieder gereinigt oder gewechselt werden müssen. Des Weiteren gelangen Zersetzungsprodukte von AlQ<sub>3</sub> in die OLED, die dort zu einer verringerten Lebensdauer und reduzierten Quanten- und Leistungseffizienz beitragen.

30

35

- 2 -

AlQ<sub>3</sub> hat außerdem eine niedrige Elektronenbeweglichkeit, was zu höheren Spannungen und damit zu einer niedrigeren Leistungseffizienz führt. Um Kurzschlüsse im Display zu vermeiden, würde man gern die Schichtdicke erhöhen; dies ist mit AlQ<sub>3</sub> wegen der geringen Ladungsträgerbeweglichkeit und der daraus resultierenden Spannungserhöhung nicht möglich. Die  
5 Ladungsträgerbeweglichkeit anderer Elektronenleiter (US 4,539,507) ist ebenfalls zu gering, um dickere Schichten damit aufzubauen, wobei die Lebensdauer der OLED noch schlechter ist als bei Verwendung von AlQ<sub>3</sub>. Als ungünstig erweist sich auch die Eigenfarbe (im Feststoff gelb) von AlQ<sub>3</sub>, die gerade bei blauen OLEDs durch Reabsorption und schwache  
10 Reemission zu Farbverschiebungen führen kann. Hier sind blaue OLEDs nur mit starken Effizienz- bzw. Farborteinbußen darstellbar.

Als Lochinjektions- bzw. Lochtransportmaterialien in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen gemäß dem Stand der Technik werden außer  
15 verschiedenen Triarylaminderivaten bzw. Carbazolderivaten insbesondere auch Hexaazatriphenylenderivate, vor allem solche, die mit Cyanogruppen substituiert sind, verwendet (z. B. WO 01/049806). Hier besteht ebenfalls noch weiterer Verbesserungsbedarf in Bezug auf die Lebensdauer, die Effizienz und die Betriebsspannung.

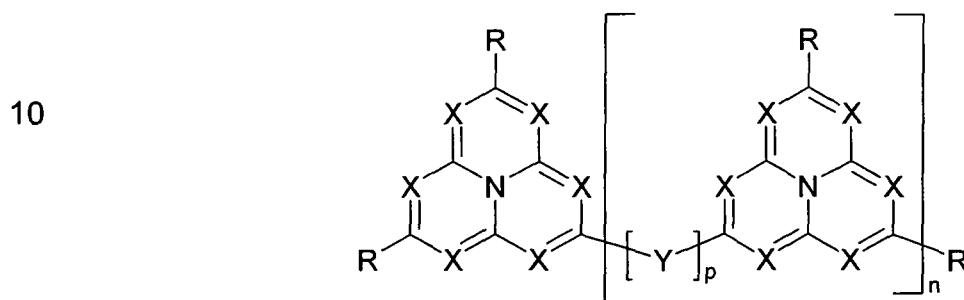
Es besteht also weiterhin Bedarf an Elektronentransportmaterialien und Lochinjektions- bzw. Lochtransportmaterialien, die in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen zu guten Effizienzen und gleichzeitig zu hohen Lebensdauern führen. Es wurde nun überraschend gefunden, dass organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, die bestimmte – im Folgenden  
25 aufgeführte – Stickstoffheteroaromaten als Elektronentransportmaterialien oder als Lochinjektions- bzw. Lochtransportmaterialien enthalten, deutliche Verbesserungen gegenüber dem Stand der Technik aufweisen. Mit diesen Materialien ist es möglich, gleichzeitig hohe Effizienzen und lange Lebensdauern zu erhalten.

Heptaazaphenalen-Derivate, insbesondere solche, welche mit aromatischen Gruppen, Alkoxygruppen oder Aminogruppen substituiert sind, sind in der Literatur bereits bekannt als Schutz gegen UV-Strahlung (z. B.  
35 WO 07/006807) oder als Flammschutzmittel (z. B. WO 01/021698). Eine

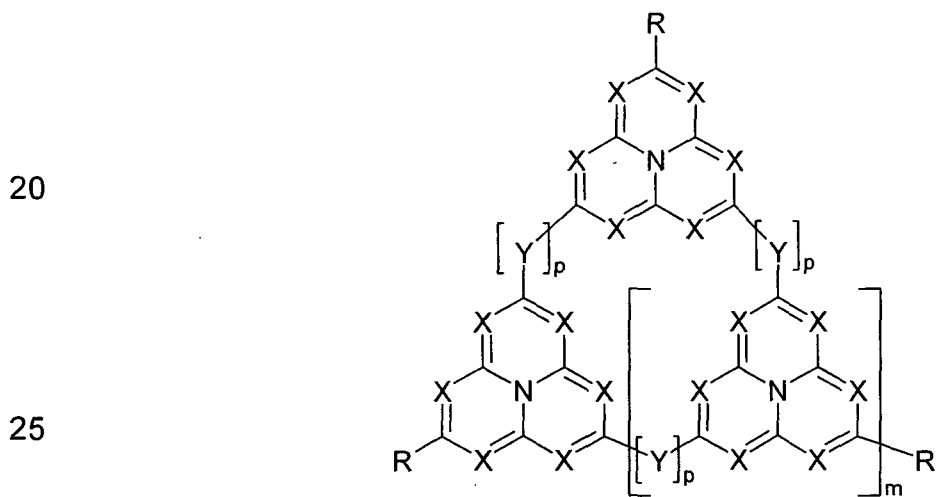
- 3 -

Verwendung derartiger Verbindungen in organischen elektronischen Vorrichtungen ist nicht bekannt.

Gegenstand der Erfindung ist somit eine organische elektronische Vorrichtung, enthaltend Kathode, Anode und mindestens eine organische Schicht, welche zwischen Kathode und Anode angeordnet ist und welche mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1) oder Formel (2) enthält,



Formel (1)



Formel (2)

30 wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR<sup>1</sup> oder N;

Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine bivalente Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus B(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>,

35

- 4 -

$\text{NR}^1$ , O, S,  $\text{C(=O)}$ ,  $\text{C(=C(R}^1)_2)$ ,  $\text{S(=O)}$ ,  $\text{S(=O)}_2$ ,  $\text{P(=O)(R}^1)_2$ , oder einem bivalenten aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 18 aromatischen Ringatomen, welches mit einem oder mehreren Resten  $\text{R}^1$  substituiert sein kann;

5 R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I,  $\text{CHO}$ ,  $\text{N(R}^1)_2$ ,  $\text{N(Ar)}_2$ ,  $\text{C(=O)Ar}$ ,  $\text{P(=O)(Ar)}_2$ ,  $\text{S(=O)Ar}$ ,  $\text{S(=O)}_2\text{Ar}$ ,  $\text{CR}^1=\text{CR}^1\text{Ar}$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{Si(R}^1)_3$ ,  $\text{B(OR}^1)_2$ ,  $\text{B(R}^1)_2$ ,  $\text{B(Ar)}_2$ ,  $\text{B(N(R}^1)_2)_2$ ,  $\text{OSO}_2\text{R}^1$ , eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit  
 10 1 bis 40 C-Atomen oder eine geradkettige Alkenyl- oder Alkynyl-  
 gruppe mit 2 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische  
 Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40  
 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten  $\text{R}^1$  substi-  
 tuiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte  $\text{CH}_2$ -  
 Gruppen durch  $\text{R}^1\text{C=CR}^1$ ,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ,  $\text{Si(R}^1)_2$ ,  $\text{Ge(R}^1)_2$ ,  $\text{Sn(R}^1)_2$ ,  $\text{C=O}$ ,  $\text{C=S}$ ,  
 15  $\text{C=Se}$ ,  $\text{C=NR}^1$ ,  $\text{P(=O)(R}^1)$ ,  $\text{SO}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NR}^1$ , O, S oder  $\text{CONR}^1$  ersetzt  
 sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br,  
 I, CN oder  $\text{NO}_2$  ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder  
 heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ring-  
 atomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste  $\text{R}^1$  substituiert  
 20 sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60  
 aromatischen Ringatomen, die jeweils durch einen oder mehrere  
 Reste  $\text{R}^1$  substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser  
 Systeme;

25  $\text{R}^1$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I,  
 $\text{CHO}$ ,  $\text{N(R}^2)_2$ ,  $\text{N(Ar)}_2$ ,  $\text{C(=O)Ar}$ ,  $\text{P(=O)(Ar)}_2$ ,  $\text{S(=O)Ar}$ ,  $\text{S(=O)}_2\text{Ar}$ ,  
 $\text{CR}^2=\text{CR}^2\text{Ar}$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{Si(R}^2)_3$ ,  $\text{B(OR}^2)_2$ ,  $\text{B(R}^2)_2$ ,  $\text{B(N(R}^2)_2)_2$ ,  $\text{OSO}_2\text{R}^2$ ,  
 eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40  
 C-Atomen oder eine geradkettige Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2  
 30 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkenyl-,  
 Alkynyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die  
 jeweils mit einem oder mehreren Resten  $\text{R}^2$  substituiert sein kann,  
 wobei eine oder mehrere nicht benachbarte  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch  
 $\text{R}^2\text{C=CR}^2$ ,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ,  $\text{Si(R}^2)_2$ ,  $\text{Ge(R}^2)_2$ ,  $\text{Sn(R}^2)_2$ ,  $\text{C=O}$ ,  $\text{C=S}$ ,  $\text{C=Se}$ ,  $\text{C=NR}^2$ ,  
 35  $\text{P(=O)(R}^2)$ ,  $\text{SO}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NR}^2$ , O, S oder  $\text{CONR}^2$  ersetzt sein können und

- 5 -

wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO<sub>2</sub> ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R<sup>2</sup> substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R<sup>2</sup> substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser Systeme;

Ar ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren nicht-aromatischen Resten R<sup>1</sup> substituiert sein kann; dabei können auch zwei Reste Ar, welche an dasselbe Stickstoff- oder Phosphoratom binden, durch eine Einfachbindung oder eine Brücke, ausgewählt aus B(R<sup>2</sup>), C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, Si(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=NR<sup>2</sup>, C=C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, O, S, S=O, SO<sub>2</sub>, N(R<sup>2</sup>), P(R<sup>2</sup>) und P(=O)R<sup>2</sup>, miteinander verknüpft sein;

R<sup>2</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D oder ein aliphatischer, aromatischer und/oder heteroaromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch H-Atome durch F ersetzt sein können; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Substituenten R<sup>2</sup> auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;

n ist 0, 1, 2, 3, 4, 5 oder 6;

m ist 0, 1, 2 oder 3;

p ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2 oder 3, wobei p = 0 bedeutet, dass zwischen den Einheiten eine Einfachbindung vorliegt.

Unter einer organischen elektronischen Vorrichtung im Sinne der vorliegenden Erfindung wird eine Vorrichtung verstanden, welche Anode und Kathode und mindestens eine zwischen Anode und Kathode angeordnete Schicht enthält, wobei diese Schicht mindestens eine organische

oder metallorganische Verbindung enthält. Es ist jedoch nicht notwendig, dass die Vorrichtung nur organische Schichten enthält. So können auch eine oder mehrere Schichten vorhanden sein, welche anorganische Materialien enthalten oder vollständig aus anorganischen Materialien bestehen. Ebenso können Anode und Kathode aus rein anorganischen Materialien bestehen oder solche enthalten.

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

Eine Arylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 60 C-Atome; eine Heteroarylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 2 bis 60 C-Atome und mindestens 1 Heteroatom, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Dabei wird unter einer Arylgruppe bzw. Heteroarylgruppe entweder ein einfacher aromatischer Cyclus, also Benzol, bzw. ein einfacher heteroaromatischer Cyclus, beispielsweise Pyridin, Pyrimidin, Thiophen, etc., oder eine kondensierte Aryl- oder Heteroarylgruppe, beispielsweise Naphthalin, Anthracen, Pyren, Chinolin, Isochinolin, etc., verstanden.

Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 60 C-Atome im Ringsystem. Ein heteroaromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 2 bis 60 C-Atome und mindestens ein Heteroatom im Ringsystem, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Unter einem aromatischen oder hetero-

aromatischen Ringsystem im Sinne dieser Erfindung soll ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur Aryl- oder Heteroarylgruppen enthält, sondern in dem auch mehrere Aryl- oder Heteroarylgruppen durch eine kurze, nicht-aromatische Einheit (bevorzugt weniger als 10 % der von H verschiedenen Atome), wie z. B. ein  $sp^3$ -hybridisiertes C-, N- oder O-Atom, unterbrochen sein können. So sollen beispielsweise auch Systeme wie 9,9'-Spirobifluoren, 9,9-Diarylfluoren, Triarylammin, Diarylether, Stilben, Benzophenon, etc. als aromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden werden. Ebenso werden unter einem aromatischen bzw. heteroaromatischen Ringsystem Systeme verstanden, in denen mehrere Aryl- bzw. Heteroarylgruppen durch Einfachbindungen miteinander verknüpft sind, beispielsweise Biphenyl, Terphenyl oder Bipyridin.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer  $C_1$ - bis  $C_{40}$ -Alkylgruppe, in der auch einzelne H-Atome oder  $CH_2$ -Gruppen durch die oben genannten Gruppen substituiert sein können, besonders bevorzugt die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, n-Heptyl, Cycloheptyl, n-Octyl, Cyclooctyl, 2-Ethylhexyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl und 2,2,2-Trifluorethyl verstanden. Unter einer Alkenylgruppe im Sinne dieser Erfindung werden insbesondere Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl und Cyclooctenyl verstanden. Unter einer Alkynylgruppe im Sinne dieser Erfindung werden insbesondere Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl, Heptinyl oder Octinyl verstanden. Unter einer  $C_1$ - bis  $C_{40}$ -Alkoxygruppe werden besonders bevorzugt Methoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy oder 2-Methylbutoxy verstanden. Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 - 60 aromatischen Ringatomen, welches noch jeweils mit den oben genannten Resten R substituiert sein kann und welches über beliebige Positionen am Aromaten bzw. Heteroaromaten verknüpft sein kann, werden insbesondere Gruppen verstanden, die abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Benzanthracen, Benzphenanthren, Pyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthren, Naphthacen, Pentacen, Benzpyren, Biphenyl, Biphenylen, Terphenyl,

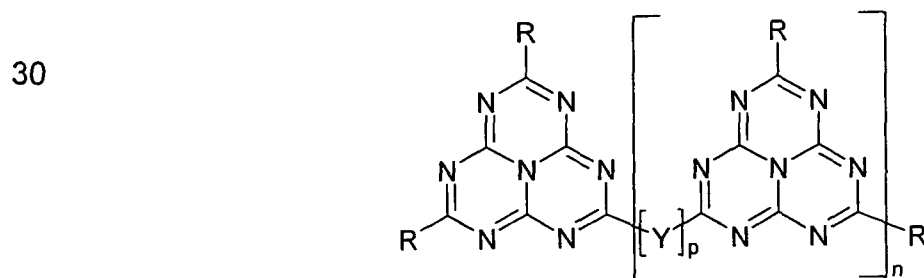


- 8 -

Terphenylen, Fluoren, Spirobifluoren, Dihydrophenanthren, Dihydropyren, Tetrahydropyren, cis- oder trans-Indenofluoren, Truxen, Isotruxen, Spirotruxen, Spiroisotruxen, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin,  
 5 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,  
 10 Pyridazin, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin, 1,5-Diazaanthracen, 2,7-Diazapyren, 2,3-Diazapyren, 1,6-Diazapyren, 1,8-Diazapyren, 4,5-Diazapyren, 4,5,9,10-Tetraazaperylen, Pyrazin, Phenazin, Phenoxazin, Phenothiazin, Fluorubin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzocarbolin, Phenanthrolin, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Benzotriazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-Thiadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin, Tetrazol, 1,2,4,5-Tetrazin, 1,2,3,4-Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin, Purin, Pteridin, Indolizin und Benzothiadiazol.

20 Bevorzugt weisen die Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. Formel (2) eine Glasübergangstemperatur  $T_G$  von größer als 70 °C auf, besonders bevorzugt größer als 100 °C, ganz besonders bevorzugt größer als 110 °C.

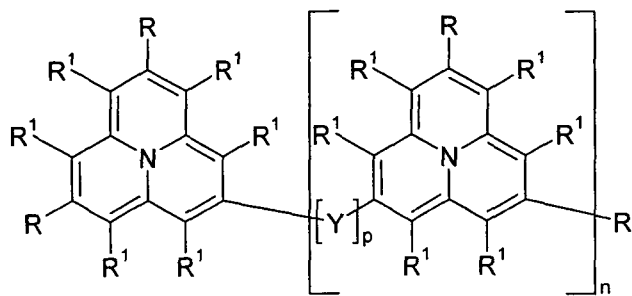
25 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung stehen in Verbindungen der Formel (1) bzw. der Formel (2) alle Symbole X für N, oder es stehen alle Symbole X für  $CR^1$ . Bevorzugt sind also die Verbindungen gemäß Formel (3), Formel (4), Formel (5) oder Formel (6),



35

Formel (3)

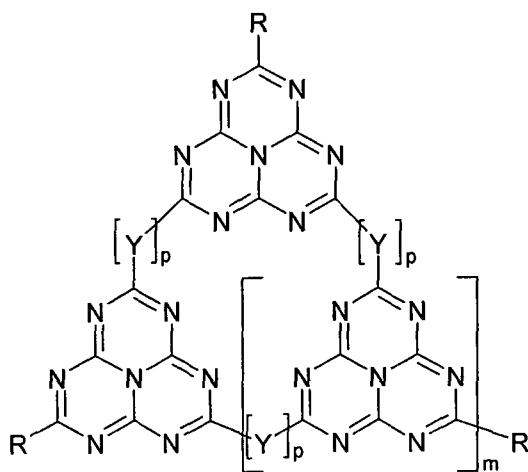
5



Formel (4)

10

15

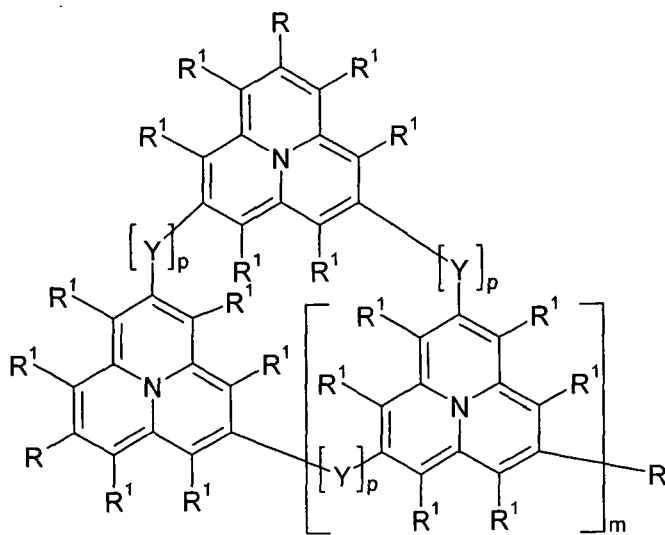


20

Formel (5)

25

30



Formel (6)

35

- 10 -

wobei die verwendeten Symbole und Indizes dieselbe Bedeutung haben, wie oben beschrieben. Besonders bevorzugt steht  $R^1$  in Formel (4) und Formel (6) für Wasserstoff oder Deuterium, insbesondere für Wasserstoff. Ganz besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formel (3).

5 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht der Index  $n$  in Verbindungen der Formel (1), (3) und (4) für 0, 1 oder 2, besonders bevorzugt für 0 oder 1, ganz besonders bevorzugt für 0.

10 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht der Index  $m$  in Verbindungen der Formel (2), (5) und (6) für 0, 1 oder 2, besonders bevorzugt für 1.

15 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht der Index  $p$  in der Formel (1), (3) und (4) gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für 0 oder 1 und in der Formel (2), (5) und (6) gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für 1 oder 2.

20 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht  $R$  in den Verbindungen der Formeln (1) bis (6) gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für  $F$ ,  $N(R^1)_2$ ,  $N(Ar)_2$ ,  $C(=O)Ar$ ,  $P(=O)(Ar)_2$ ,  $CN$ ,  $NO_2$ , eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^1$  substituiert sein kann, wobei ein oder mehrere H-Atome durch  $F$  oder  $CN$  ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^1$  substituiert sein kann. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht  $R$  in den Verbindungen der Formeln (1) bis (6) gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für  $F$ ,  $CN$ ,  $CF_3$ , oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, welches jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^1$  substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist. Besonders bevorzugte aromatische oder heteroaromatische Ringsysteme, welche die Gruppe  $R$  bilden können, sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenyl, 2-, 3- oder 4-Pyridyl, Pyrazinyl, 2-, 4- oder 5-Pyrimidinyl, 3- oder 4-Pyridazinyl,

35

- 11 -

ortho-, meta- oder para-Biphenyl, ortho-, meta- oder para-Terphenyl, 2-Fluorenyl, 2-Spirobifluorenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, Anthracenyl, Phenylanthracenyl, 1- oder 2-Naphthylanthracenyl, Binaphthyl, Pyrenyl, Fluoranthenyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzanthracenyl, N-Imidazolyl, N-Benzimidazolyl, Phenyl-N-benzimidazolyl, N-Phenylbenzimidazolyl, Phenyl-N-phenylbenzimidazolyl oder Kombinationen dieser Gruppen, welche jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^1$  substituiert sein können.

Besonders bevorzugt sind alle Reste R gleich gewählt. Dies gilt insbesondere für die oben aufgeführten bevorzugten und besonders bevorzugten Reste R. Diese Bevorzugung begründet sich in der besseren synthetischen Zugänglichkeit der Verbindungen.

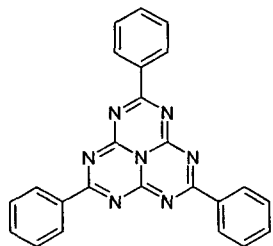
Besonders bevorzugt sind die Strukturen der oben aufgeführten Formeln (1) bis (6), in denen  $n = 0$  oder 1, insbesondere  $n = 0$ , ist und  $m = 1$  ist und in denen R die oben aufgeführte bevorzugte bzw. besonders bevorzugte Bedeutung aufweist und in denen p die oben genannte bevorzugte Bedeutung aufweist.

Bevorzugt sind weiterhin die Strukturen der oben aufgeführten Formeln (1) bis (6), in denen Y, wenn p ungleich 0 ist, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für eine bivalente Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus  $C(R^1)_2$ ,  $NR^1$  und einer bivalenten Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 14 aromatischen Ringatomen, welche mit einem oder mehreren Resten  $R^1$  substituiert sein kann. Besonders bevorzugt ist Y in den Formeln (1), (3) und (4) gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus einer Einfachbindung,  $NR^1$  oder einer bivalenten Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 10 aromatischen Ringatomen, welche mit einem oder mehreren Resten  $R^1$  substituiert sein kann. Besonders bevorzugt ist Y in den Formeln (2), (5) und (6) gleich oder verschieden bei jedem Auftreten  $NR^1$ .

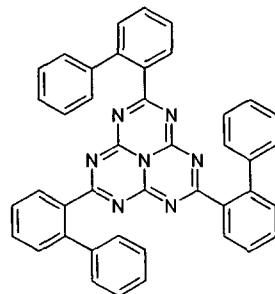
Beispiele für bevorzugte Verbindungen gemäß den Formeln (1) bis (6) sind die im Folgenden abgebildeten Strukturen (1) bis (90).

35

5

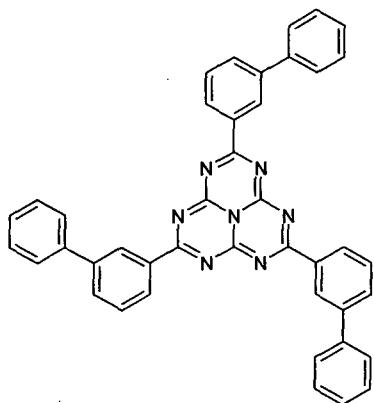


(1)

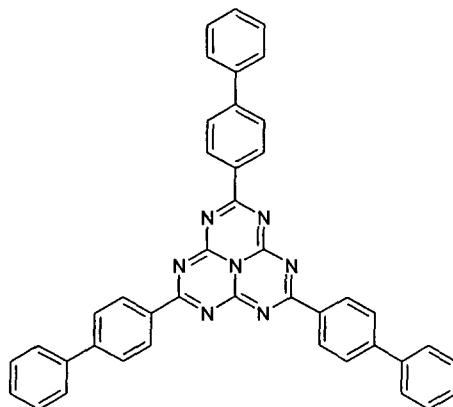


(2)

10



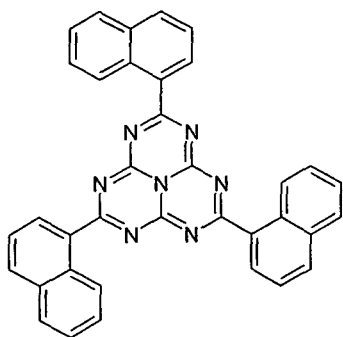
(3)



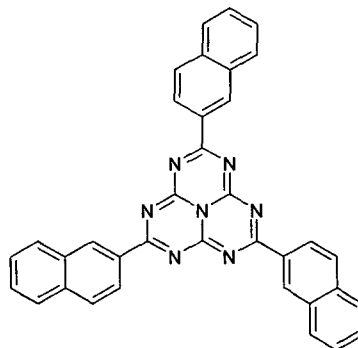
(4)

15

20



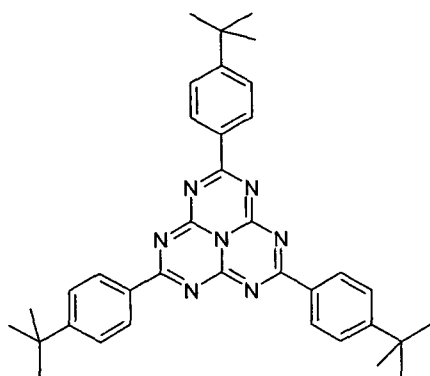
(5)



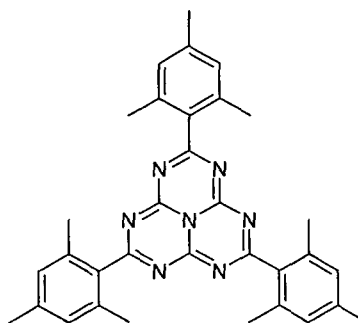
(6)

25

30



(7)



(8)

35

5

10

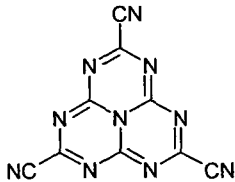
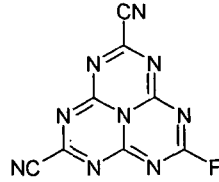
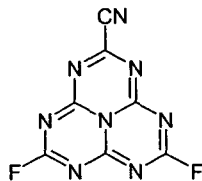
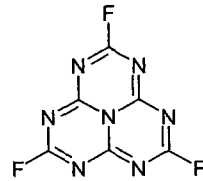
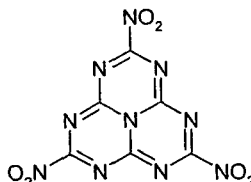
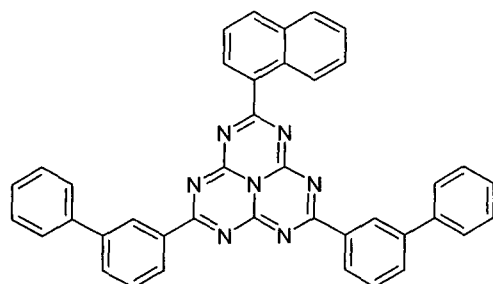
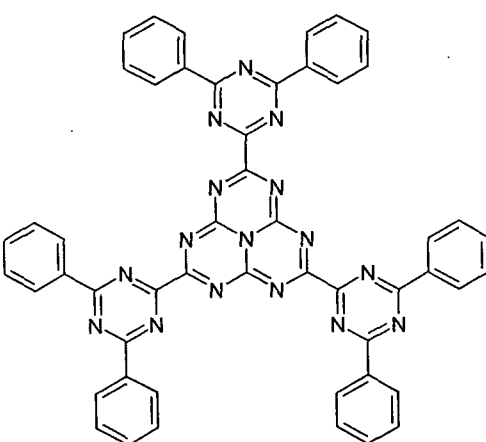
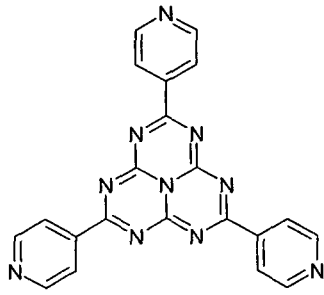
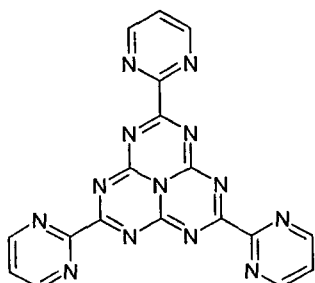
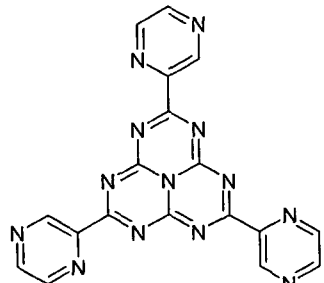
15

20

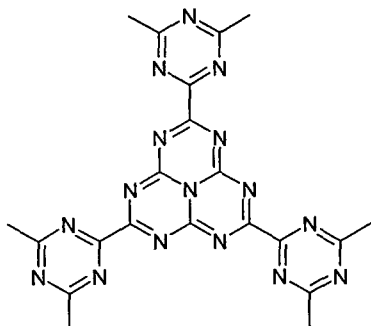
25

30

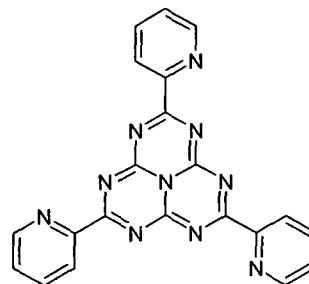
35

	
(9)	(10)
	
(11)	(12)
	
(13)	(14)
	
(15)	(16)
	
(17)	(18)

5

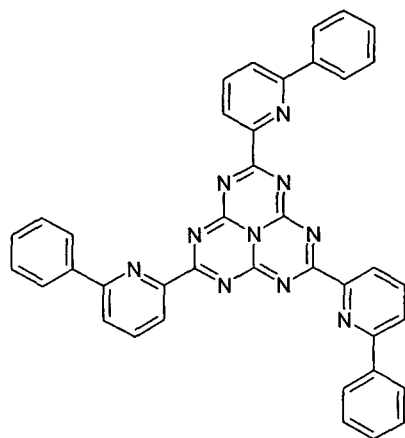


(19)

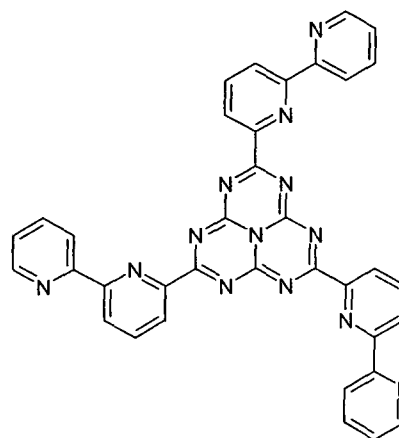


(20)

10



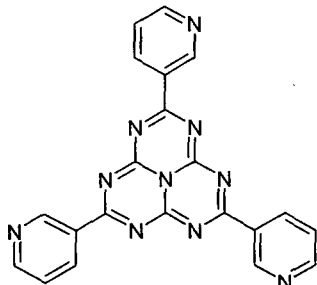
(21)



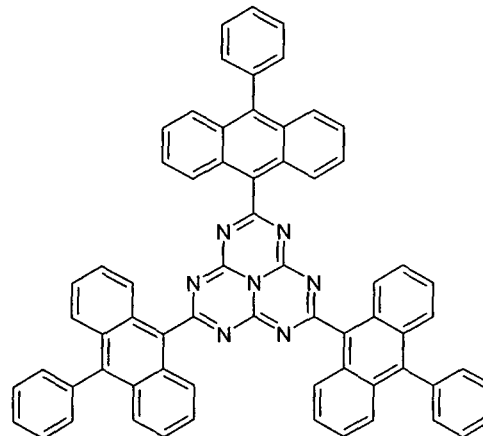
(22)

15

20



(23)

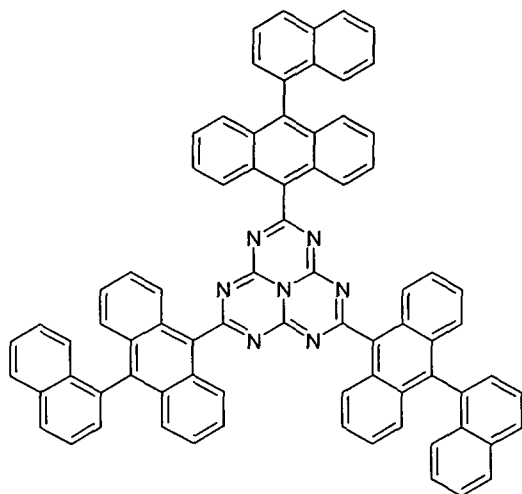


(24)

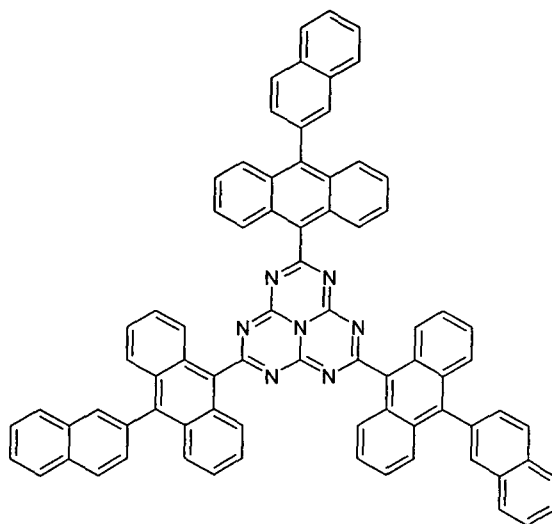
30

35

5



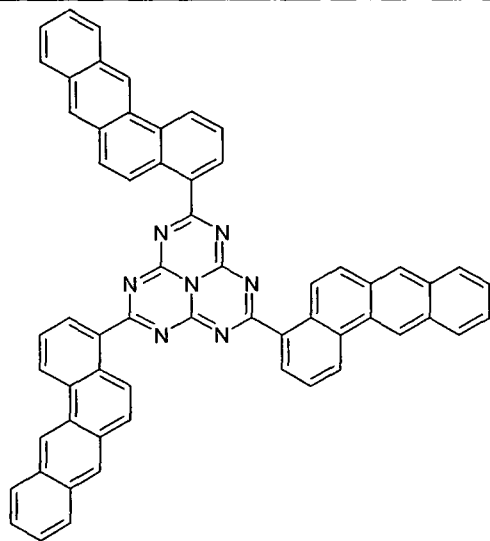
10



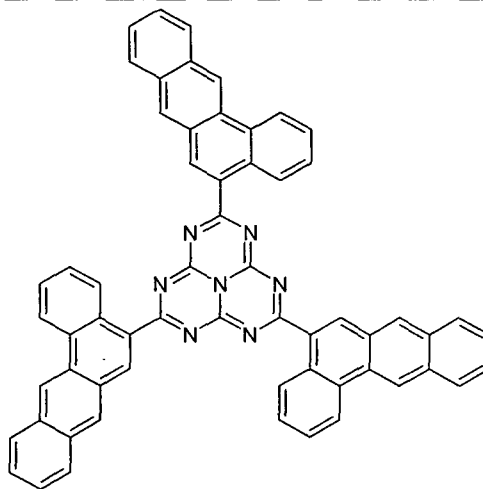
(25)

(26)

15



20

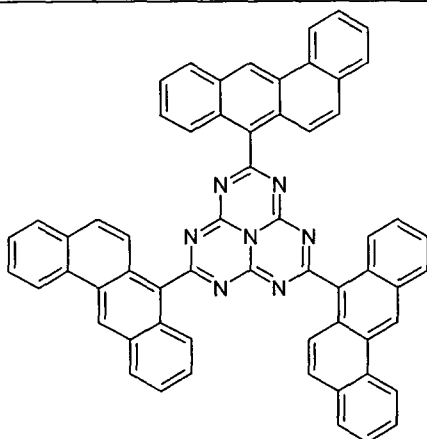


25

(27)

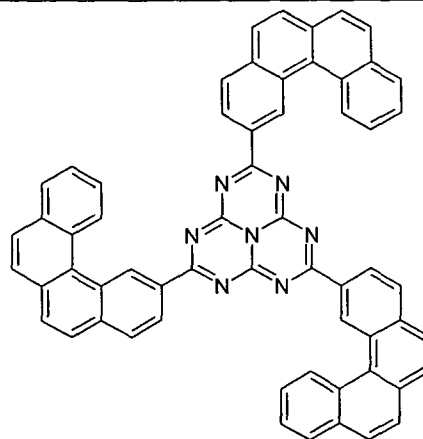
(28)

30



35

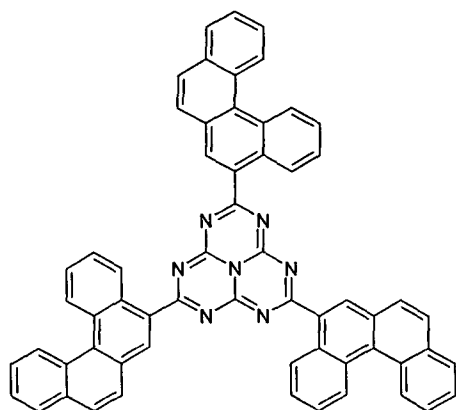
(29)



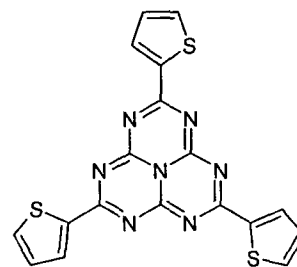
(30)



5

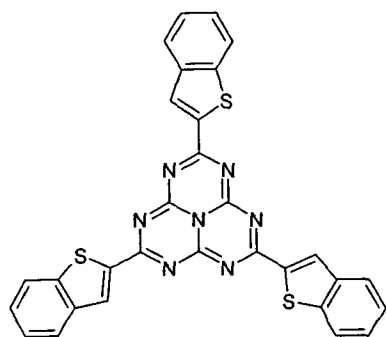


(31)

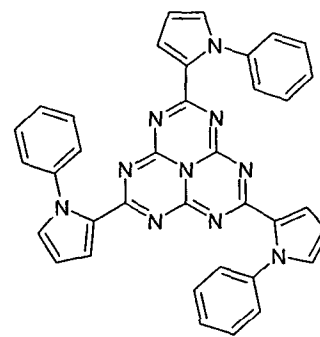


(32)

10

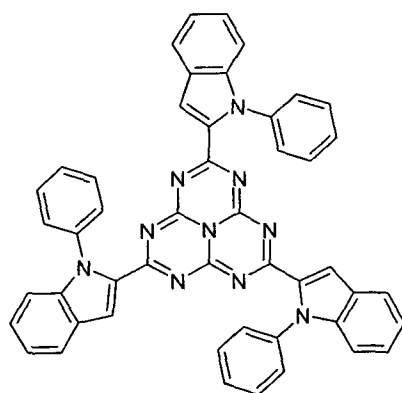


(33)

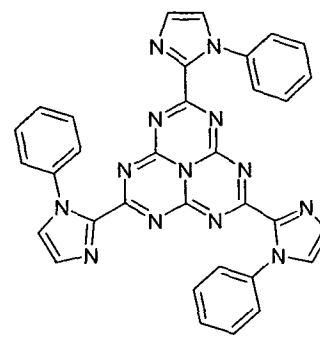


(34)

20

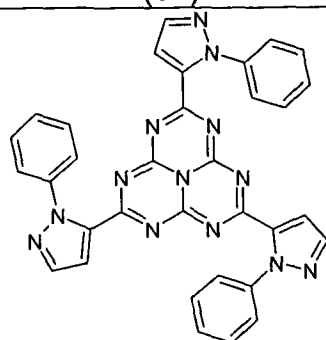


(35)

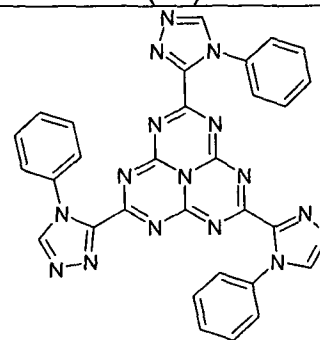


(36)

30



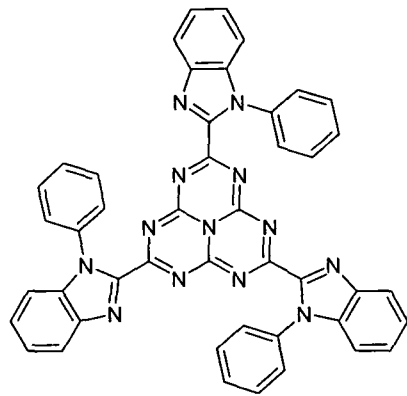
(37)



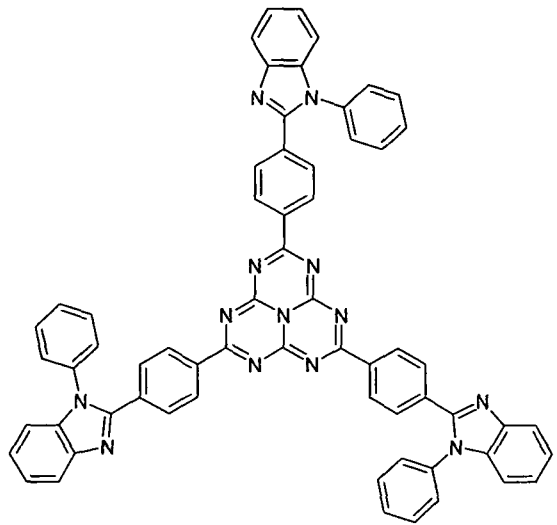
(38)

35

5



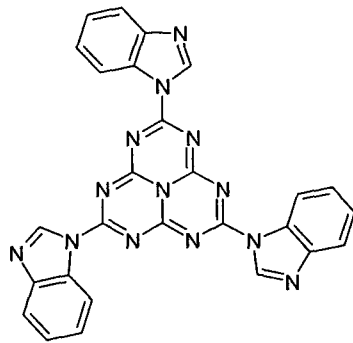
10



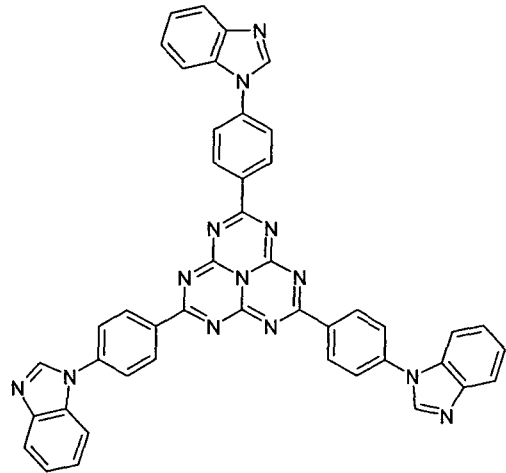
(39)

(40)

15



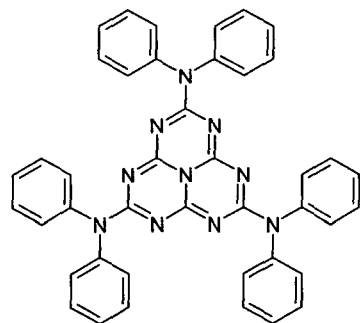
20



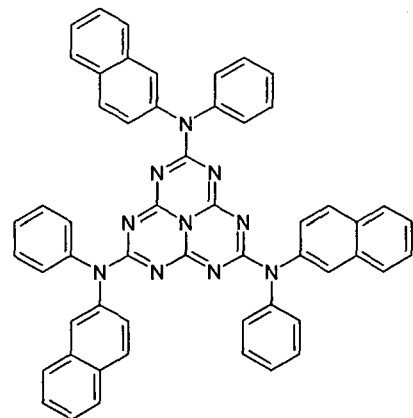
(41)

(42)

25



30

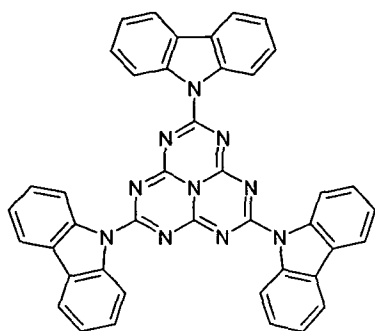


(43)

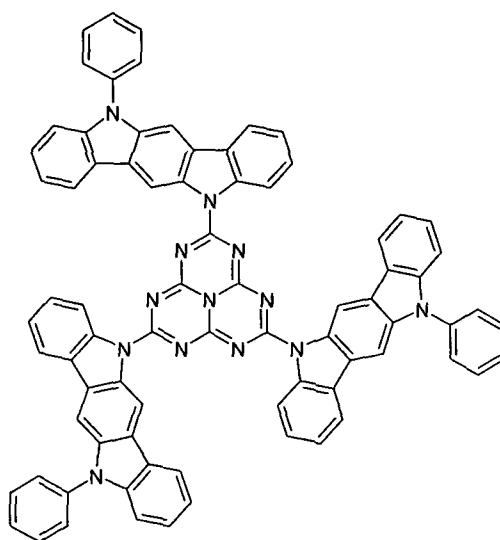
(44)

35

5



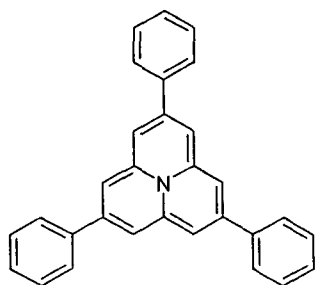
10



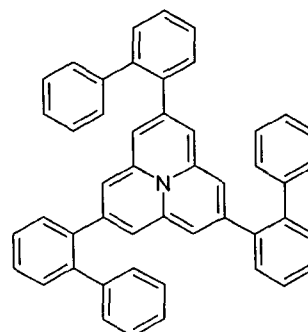
(45)

(46)

15



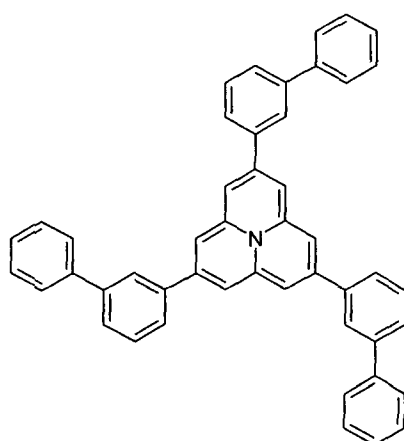
20



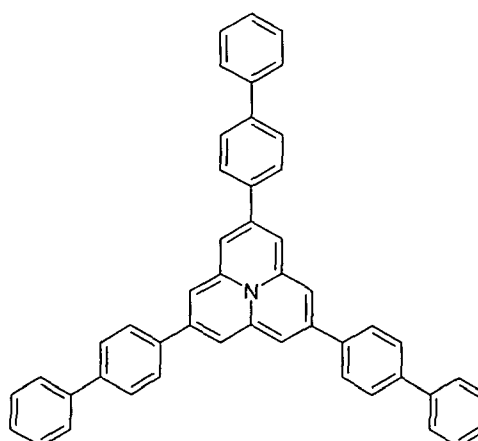
(47)

(48)

25



30

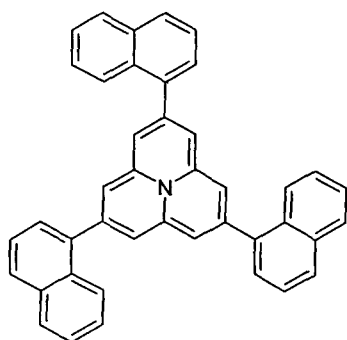


(49)

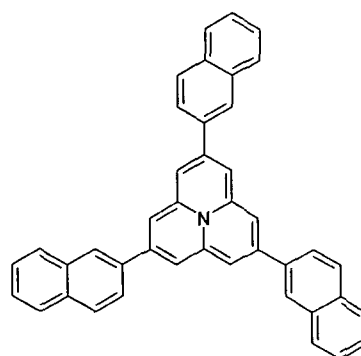
(50)

35

5

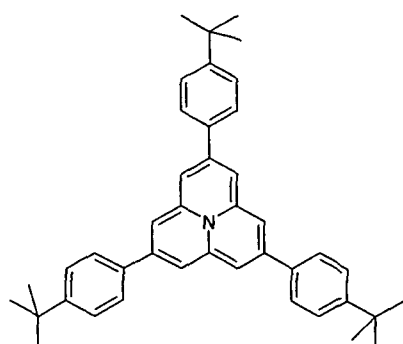


(51)

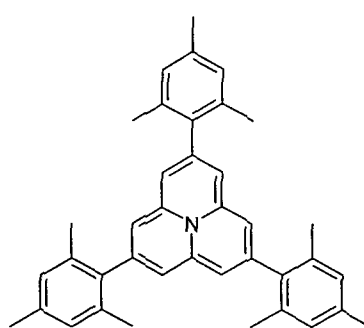


(52)

10

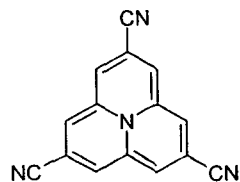


(53)

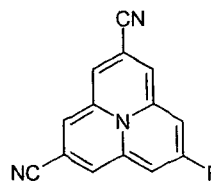


(54)

20

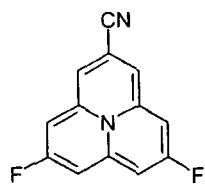


(55)

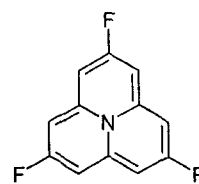


(56)

25

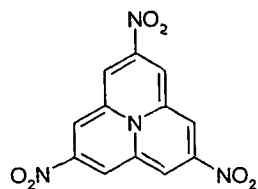


(57)

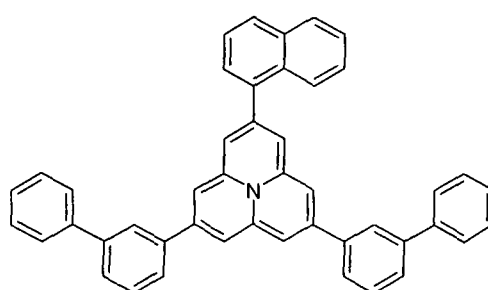


(58)

30



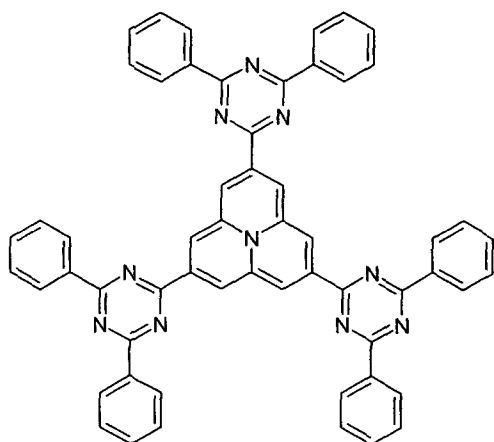
(59)



(60)

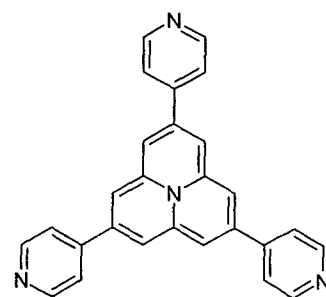
35

5



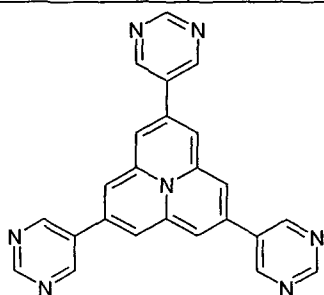
(61)

10



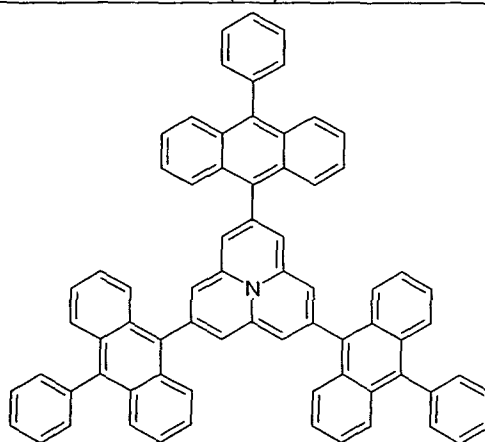
(62)

15



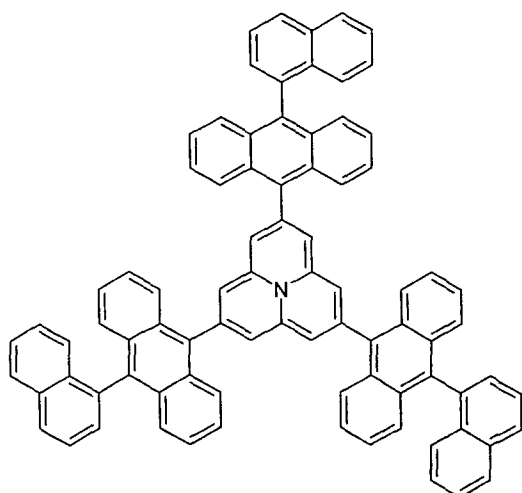
(63)

20



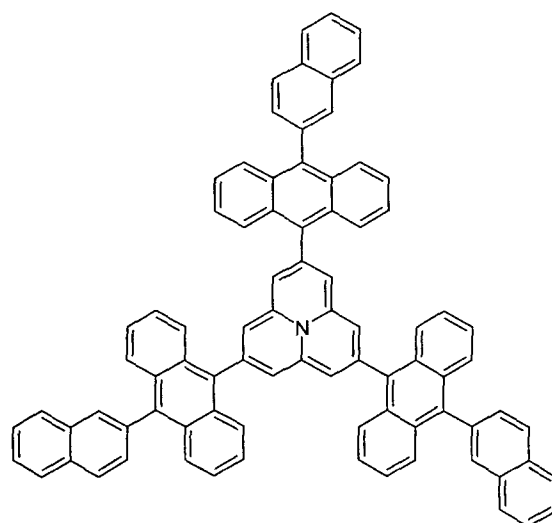
(64)

25



(65)

30

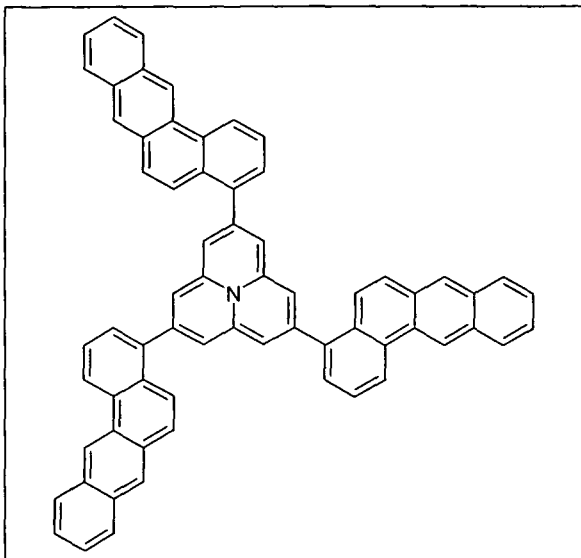


(66)

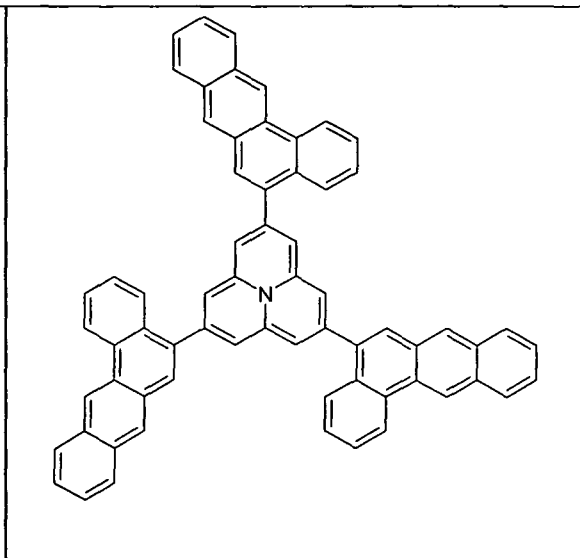
35

5

10



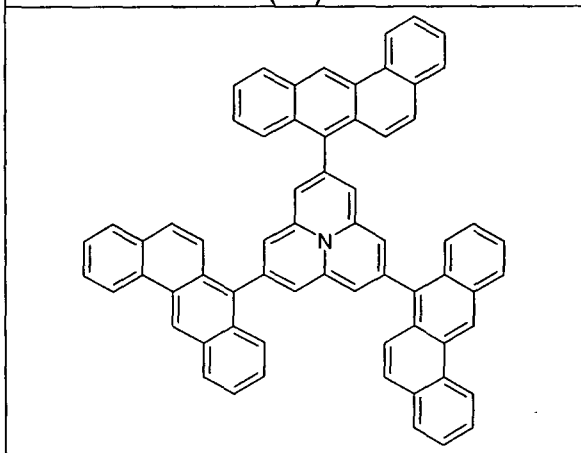
(67)



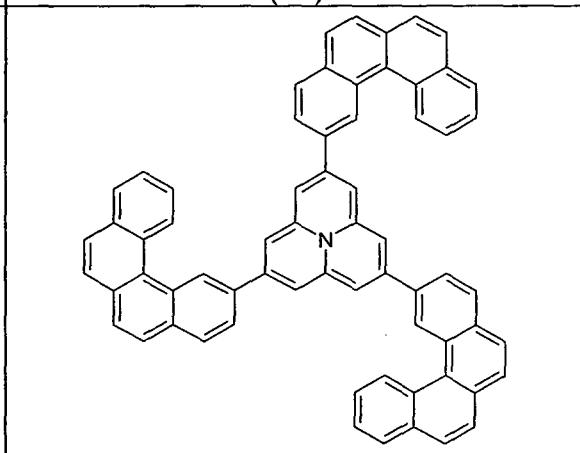
(68)

15

20



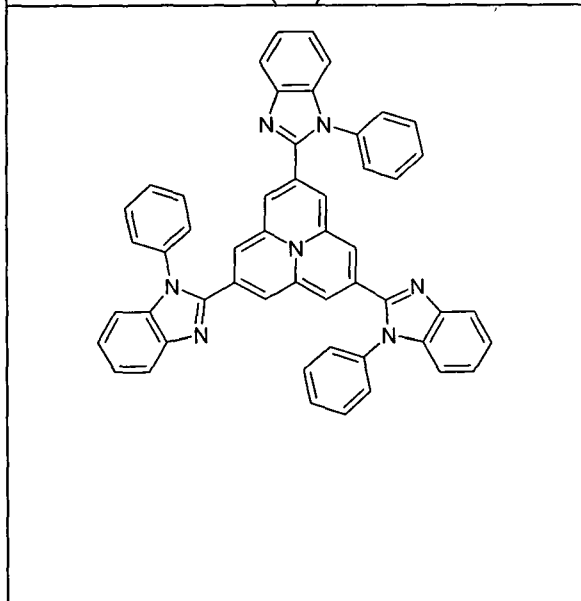
(69)



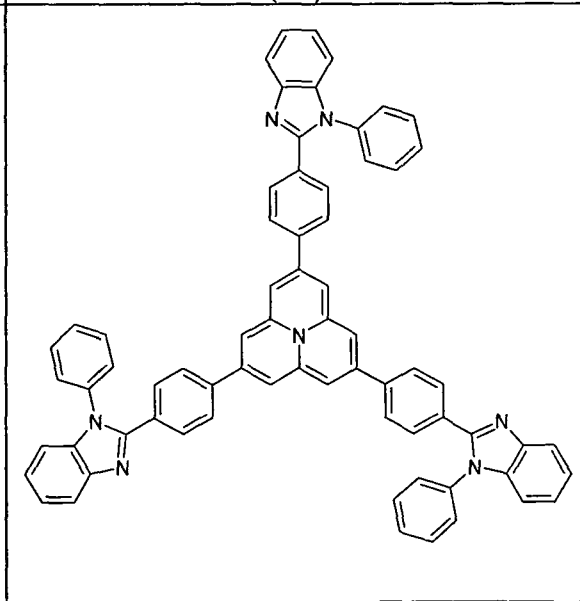
(70)

25

30



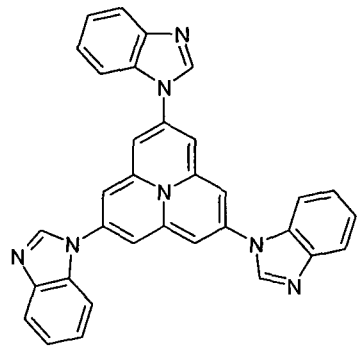
(71)



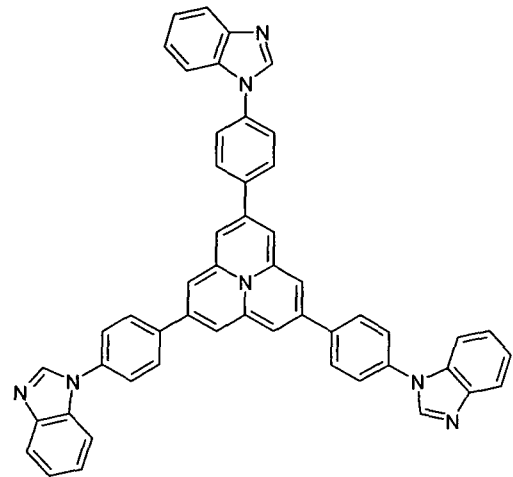
(72)

35

5



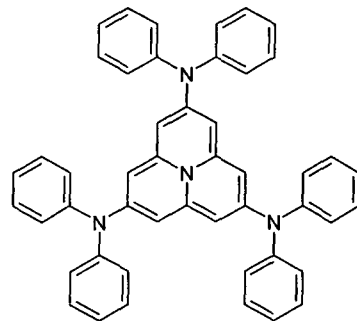
(73)



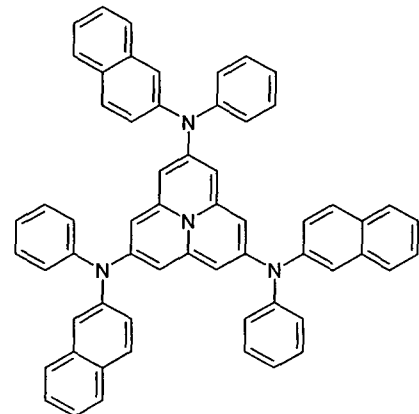
(74)

10

15



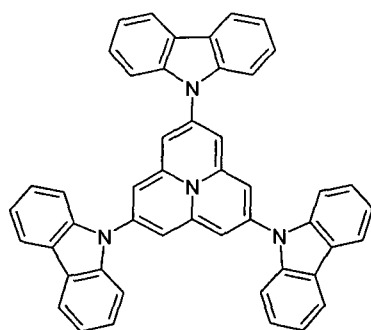
(75)



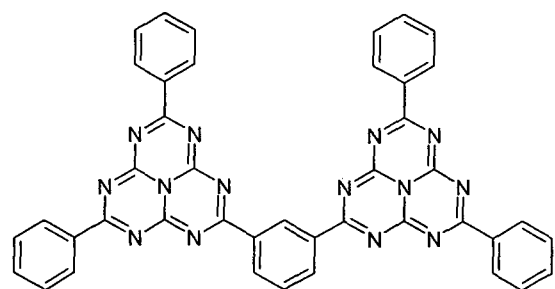
(76)

20

25



(77)

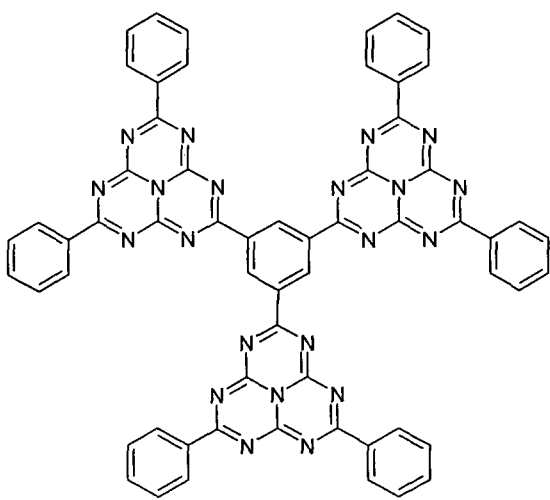


(78)

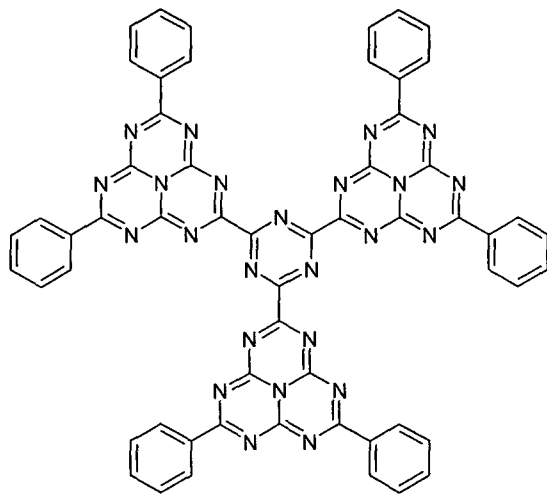
30

35

5

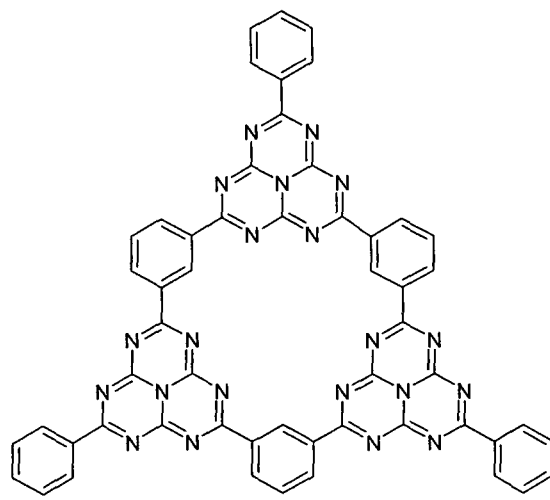


(79)

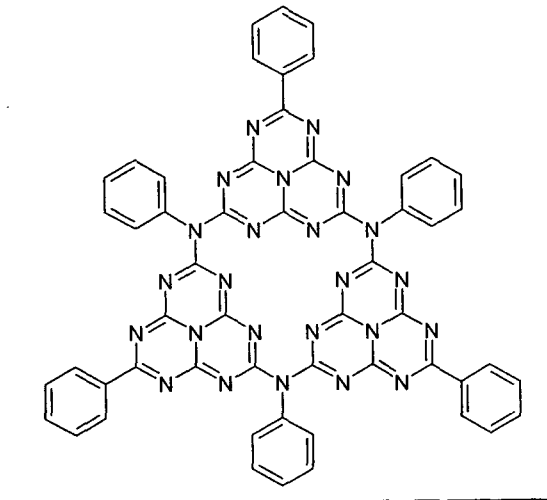


(80)

15

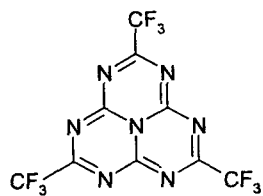


(81)

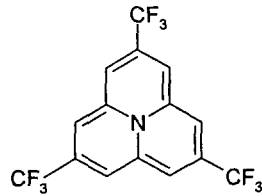


(82)

25



(83)



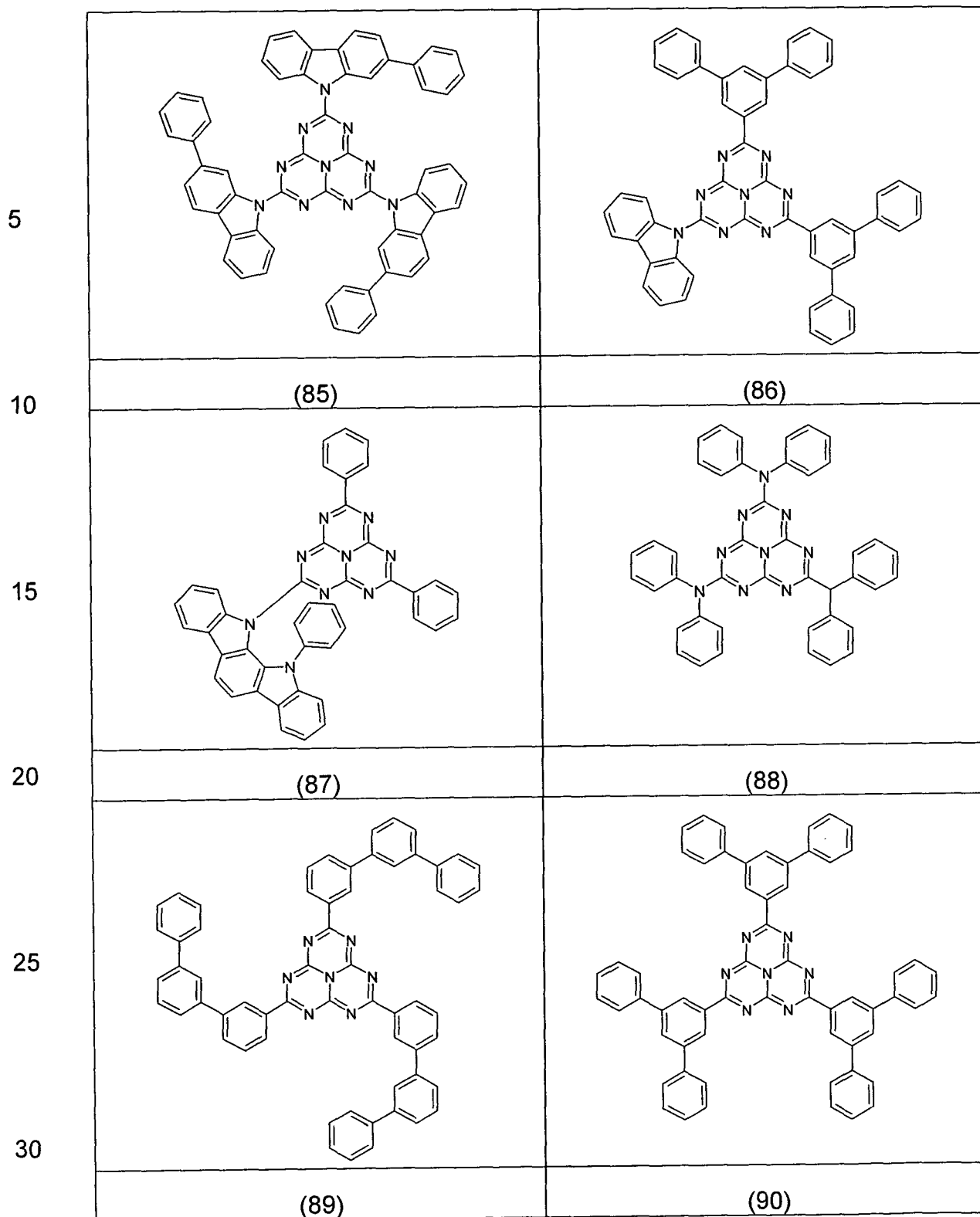
(84)

30

35



- 24 -



35 Die Synthese der Verbindungen gemäß den Formeln (1) bis (6) ist dem Fachmann der organischen Chemie bekannt. Als Ausgangsverbindung kann in allen Fällen Trihalogen-heptaazaphenalen bzw. ein

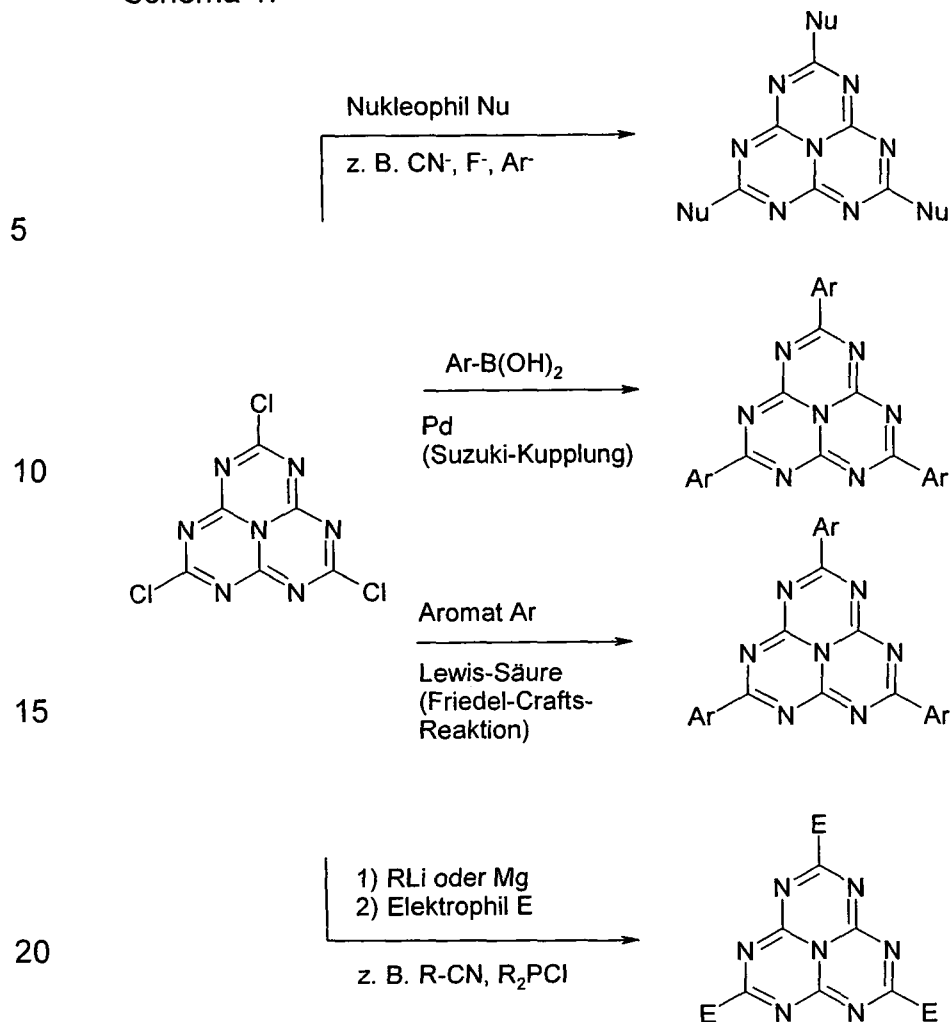
- 25 -

entsprechendes Phenalenderivat mit weniger Stickstoffatomen dienen. Insbesondere eignet sich Trichlorheptaazaphenalen. Dieses kann durch direkte Chlorierung der korrespondierenden Säure erhalten werden, beispielsweise gemäß EP 1854797. Dieses kann weiterhin durch Sandmeyer-Reaktion, also durch Diazotierung, des Triaminoheptaazaphenalens erhalten werden, welches wiederum direkt aus Melamin zugänglich ist (z. B. gemäß H. May, *J. Applied Chemistry* **1959**, *9*, 340-344). Die Chlorsubstituenten können dann durch nukleophile aromatische Substitution gegen andere Nukleophile, beispielsweise F oder CN, ausgetauscht werden, insbesondere unter Aktivierung durch eine Lewis-Säure. Auch die Einführung anderer Gruppen, beispielsweise substituierter Aminogruppen ist so möglich. Weiterhin ist die Einführung aromatischer Substituenten durch Friedel-Crafts-Reaktion möglich. Die Einführung aromatischer oder heteroaromatischer Substituenten ist ebenfalls durch Reaktion des Trichlorheptaazaphenalens mit metallorganischen Derivaten von aromatischen oder heteroaromatischen Verbindungen möglich, insbesondere mit Organolithiumverbindungen oder Grignard-Verbindungen. Weiterhin sind palladiumkatalysierte Kupplungsreaktionen, insbesondere mit Boronsäurederivaten (Suzuki-Kupplung) oder Organozinkverbindungen (Negishi-Kupplung), zur Einführung aromatischer Substituenten möglich. Diarylaminogruppen können durch palladiumkatalysierte Hartwig-Buchwald-Kupplung eingeführt werden. Die Halogenfunktion kann durch Transmetallierung mit Organolithiumverbindungen bzw. Grignardverbindungen in eine elektrophile Gruppe überführt werden, die dann mit einer Vielzahl von Elektrophilen, wie z. B. Aryl-Bor-Halogeniden, Aldehyden, Ketonen, Nitrilen, Estern, Halogenestern, Kohlendioxid, Arylphosphinhalogeniden, Halogensulfinsäuren, Halogenarylsulfonsäuren, etc., gekuppelt werden. Die Trinitroverbindung ist durch Oxidation aus dem Triaminoheptaazaphenalens zugänglich. Unsymmetrisch substituierte Verbindungen können jeweils durch Anpassung der Stöchiometrie erhalten werden. Diese Reaktionen sind schematisch im nachfolgenden Schema 1 aufgeführt.

35

- 26 -

Schema 1:



25 Weiterhin kann die entsprechende Triamino-Verbindung aus Ausgangs-  
verbindung dienen. So können die Aminogruppen durch Oxidation in die  
Nitrogruppen überführt werden. Weiterhin können die Aminogruppen,  
beispielsweise durch Hartwig-Buchwald-Reaktion, substituiert werden.

30 Cyclische Verbindungen der Formel (2) mit Y = NH sind zugänglich durch  
Erhitzen von 2,6,10-Triaminoheptaazaphenalen auf 450 bis 600 °C für 15  
bis 60 Minuten (z. B. gemäß SU 1747448 A1). Diese können, wie oben für  
die nicht-cyclischen Verbindungen beschrieben, weiter funktionalisiert  
werden.

35 Die oben genannten Reaktionen sind dem Fachmann der organischen  
Chemie generell bekannt und können von ihm ohne erfinderisches Zutun

- 27 -

auch auf die Verbindungen gemäß den Formeln (1) bis (6) angewandt werden.

Die oben beschriebenen Verbindungen der Formeln (1) bis (6), insbesondere Verbindungen, in welchen mindestens eine Gruppe R für eine reaktive Abgangsgruppe, wie Brom, Iod, Triflat, Tosylat, Boronsäure oder Boronsäureester, steht, können auch als Monomere zur Erzeugung entsprechender Oligomere, Polymere oder als Kern von Dendrimern Verwendung finden, wobei diese Oligomere, Polymere und Dendrimere sich wiederum für den Einsatz in organischen elektronischen Vorrichtungen, insbesondere in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, eignen. Die Oligomerisation bzw. Polymerisation erfolgt dabei bevorzugt über die Halogenfunktionalität bzw. die Boronsäurefunktionalität. Unter einem Oligomer im Sinne dieser Erfindung wird eine Verbindung verstanden, welche etwa 3 bis 9 Wiederholeinheiten aufweist. Ein Polymer im Sinne dieser Erfindung weist etwa 10 oder mehr Wiederholeinheiten auf.

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind daher organische elektronische Vorrichtungen, insbesondere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, enthaltend mindestens ein Oligomer, Polymer oder Dendrimer, welches eine oder mehrere Verbindungen gemäß Formel (1) bis (6) enthält, wobei ein oder mehrere Reste R Bindungen der Verbindung gemäß Formel (1) bis (6) zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer darstellen. Die Polymere, Oligomere oder Dendrimere können konjugiert, teilkonjugiert oder nicht-konjugiert sein. Die Oligomere oder Polymere können linear oder verzweigt sein. In den linear verknüpften Strukturen können die Einheiten gemäß Formel (1) bis (6) sowohl direkt miteinander verknüpft sein oder sie können über eine bivalente Gruppe, wie z. B. über eine Gruppe Y oder über eine substituierte oder unsubstituierte Alkylengruppe, über ein Heteroatom oder über eine bivalente aromatische oder heteroaromatische Gruppe, miteinander verknüpft sein. In verzweigten Strukturen können beispielsweise drei oder mehrere Einheiten gemäß Formel (1) bis (6) über eine trivalente oder höhervalente Gruppe, beispielsweise über eine trivalente oder höhervalente aromatische oder heteroaromatische Gruppe, zu einem verzweigten Oligomer oder Polymer verknüpft sein. Weiterhin eignen sich die Einheiten gemäß Formel (1) bis

- 28 -

(6) insbesondere auch als Verzweigungspunkt in Oligomeren, Polymeren und Dendrimern, da gerade die dreifach Chlor-substituierten Einheiten gut synthetisch zugänglich sind.

5 Zur Herstellung der Oligomere oder Polymere werden die entsprechenden Monomere homopolymerisiert oder mit weiteren Monomeren copolymerisiert. Geeignete und bevorzugte Comonomere sind gewählt aus Fluorenen (z. B. gemäß EP 842208 oder WO 00/22026), Spirobifluorenen (z. B. gemäß EP 707020, EP 894107 oder WO 06/061181), Para-phenylenen (z. B. gemäß WO 92/18552), Carbazolen (z. B. gemäß WO 04/070772 oder WO 04/113468), Thiophenen (z. B. gemäß EP 1028136), Dihydrophenanthrenen (z. B. gemäß WO 05/014689), cis- und trans-Indenofluorenen (z. B. gemäß WO 04/041901 oder WO 04/113412), Ketonen (z. B. gemäß WO 05/040302), Phenanthrenen (z. B. gemäß WO 05/104264 oder WO 07/017066) oder auch mehreren dieser Einheiten.

10 Die Polymere, Oligomere und Dendrimere enthalten üblicherweise noch weitere Einheiten, beispielsweise emittierende (fluoreszierende oder phosphoreszierende) Einheiten, wie z. B. Vinyltriarylamine (z. B. gemäß WO 07/068325) oder phosphoreszierende Metallkomplexe (z. B. gemäß WO 06/003000), und/oder Ladungstransporteinheiten. Dabei eignen sich die erfindungsgemäßen Wiederholeinheiten insbesondere als Ladungstransporteinheiten für Elektronen.

15

20

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Verbindungen gemäß Formel (1), (2), (3), (4), (5) oder (6) bzw. entsprechender Oligomere, Polymere oder Dendrimere in organischen elektronischen Vorrichtungen, insbesondere in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen.

25

Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung enthält Anode, Kathode und mindestens eine emittierende Schicht, wobei mindestens eine organische Schicht, die die emittierende Schicht oder eine andere Schicht sein kann, mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1) bis (6) oder ein entsprechendes Oligomer, Polymer oder Dendrimer enthält.

30

35

- 29 -

Außer Kathode, Anode und der emittierenden Schicht kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung noch weitere Schichten enthalten. Diese sind beispielsweise gewählt aus jeweils einer oder mehreren Lochinjektionsschichten, Lochtransportschichten, Lochblockierschichten, Elektronentransportschichten, Elektroneninjektionsschichten, Elektronenblockierschichten, Excitonenblockierschichten, Ladungserzeugungsschichten (Charge-Generation Layers) und/oder organischen oder anorganischen p/n-Übergängen. Weiterhin können die Schichten, insbesondere die Ladungstransportschichten, 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 und insbesondere auch von der Tatsache, ob es sich um eine fluoreszierende oder phosphoreszierende Elektrolumineszenzvorrichtung handelt.

In einer Ausführungsform der Erfindung enthält die organische Elektrolumineszenzvorrichtung mehrere emittierende Schichten, wobei mindestens eine organische Schicht, die eine emittierende Schicht oder eine andere Schicht sein kann, mindestens eine Verbindung gemäß einer der Formeln (1) bis (6) 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 einer der Formeln (1) bis (6) enthält und wobei die drei Schichten blaue, grüne und orange oder rote Emission zeigen (für den prinzipiellen Aufbau siehe z. B. WO 05/011013). Ebenso eignen sich für weiße Emission Emitter, welche breitbandige Emissionsbanden aufweisen und dadurch weiße Emission zeigen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Verbindungen gemäß Formel (1) bis (6) als Lochinjektions- bzw. Loch-

- 30 -

transportmaterial verwendet. Dies gilt insbesondere, wenn mindestens ein Substituent R, bevorzugt mindestens zwei Substituenten R, besonders bevorzugt alle drei Substituenten R für eine elektronenarme Gruppe stehen. Im Gegensatz zu Triarylaminderivaten, die üblicherweise in der Lochinjektions- bzw. Lochtransportschicht verwendet werden und bei denen der Lochtransport über das HOMO („highest occupied molecular orbital“, höchstes besetztes Molekülorbital) der entsprechenden Verbindung erfolgt, erfolgt bei Verbindungen der Formel (1) bis (6) der Lochtransport nicht über das HOMO, sondern über das LUMO („lowest unoccupied molecular orbital“, niedrigstes unbesetztes Molekülorbital). Besonders bevorzugte Substituenten R sind dann ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus CN, F, NO<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub> und substituierten oder unsubstituierten elektronenarmen Heterocyclen. Dabei sind die elektronenarmen Heterocyclen bevorzugt ausgewählt aus Pyridin, Pyrazin, Pyrimidin, Pyridazin, Triazin, Pyrazol, Imidazol, Triazol, Benzimidazol, Chinolin, Isochinolin, Chinoxalin, Thiadiazol, Thiazol oder Oxadiazol, welches jeweils durch einen oder mehrere Reste R<sup>1</sup> substituiert sein kann. Da das LUMO dieser Verbindungen gleich tief oder sogar noch tiefer liegt im Vergleich zu den Hexaazatriphenylenderivaten, die gemäß dem Stand der Technik als Lochinjektionsmaterialien verwendet werden, eignen sich die Verbindungen gemäß Formel (1) bis (6) genauso gut oder besser als die Materialien gemäß dem Stand der Technik als Lochinjektions- bzw. Lochtransportmaterialien. Dabei soll unter einem Lochinjektionsmaterial im Sinne dieser Erfindung eine Verbindung verstanden werden, welche in einer Lochinjektionsschicht eingesetzt wird. Eine Lochinjektionsschicht im Sinne dieser Erfindung ist eine Schicht, welche direkt an die Anode angrenzt. Üblicherweise folgt der Lochinjektionsschicht im Aufbau der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung eine Lochtransportschicht, so dass die Lochinjektionsschicht zwischen der Anode und einer Lochtransportschicht liegt. Eine Lochtransportschicht im Sinne der vorliegenden Erfindung ist eine Schicht, welche zwischen einer Lochinjektionsschicht und der emittierenden Schicht liegt.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung umfasst die erfindungsgemäße Elektrolumineszenzvorrichtung einen Aufbau, enthaltend in dieser Reihenfolge: Anode – Lochinjektionsschicht

- 31 -

enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß einer der Formeln (1) bis (6) – Lochtransportschicht, bevorzugt enthaltend mindestens ein Triarylamin-  
aminderivat – emittierende Schicht – Kathode. Ebenso ist es in diesem Aufbau möglich, zwei oder mehrere Lochtransportschichten zu verwenden,  
die bevorzugt alle mindestens ein Triarylamin-derivat enthalten. Ein  
5 weiterer bevorzugter Aufbau der Elektrolumineszenzvorrichtung enthält in dieser Reihenfolge: Anode – Lochinjektionsschicht, bevorzugt enthaltend  
mindestens ein Triarylamin-derivat – Lochtransportschicht, enthaltend  
mindestens eine Verbindung gemäß einer der Formeln (1) bis (6) – Loch-  
transportschicht, bevorzugt enthaltend mindestens ein Triarylamin-derivat –  
10 emittierende Schicht – Kathode. Ebenso ist in diesem Aufbau möglich, dass zwischen die Lochinjektionsschicht und die Schicht enthaltend die  
Verbindung gemäß einer der Formeln (1) bis (6) eine weitere Loch-  
transportschicht, bevorzugt enthaltend mindestens ein Triarylamin-derivat,  
eingebracht ist und/oder dass statt einer Lochtransportschicht, welche  
15 bevorzugt ein Triarylamin-derivat enthält, zwei oder mehrere Lochtransport-  
schichten, welche bevorzugt jeweils mindestens ein Triarylamin-derivat  
enthalten, zwischen der Schicht enthaltend die Verbindung gemäß einer  
der Formeln (1) bis (6) und der emittierenden Schicht verwendet werden.  
Außerdem können diese Vorrichtungen weiterhin eine oder mehrere der  
20 oben aufgeführten weiteren Schichten, beispielsweise Elektronentrans-  
portschichten etc., enthalten.

In nochmals einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden die  
Verbindungen gemäß Formel (1) bis (6) als Elektronentransportmaterial  
25 bzw. als Lochblockiermaterial in einer Elektronentransportschicht bzw.  
einer Lochblockierschicht eingesetzt. Eine Lochblockierschicht im Sinne  
dieser Erfindung ist eine Schicht, die zwischen einer emittierenden Schicht  
und einer Elektronentransportschicht liegt und direkt an die emittierende  
Schicht angrenzt. Hier ist es bevorzugt, wenn die Substituenten R gleich  
30 oder verschieden bei jedem Auftreten für ein aromatisches oder hetero-  
aromatisches Ringsystem stehen, welche bevorzugt ausgewählt sind aus  
den oben genannten Gruppen. Weiterhin kann es bevorzugt sein, wenn  
die Verbindung mit Elektronendonoverbindungen dotiert ist. Dies gilt  
insbesondere für die Verwendung in einer Elektronentransportschicht.  
35 Geeignete Dotanden sind Alkalimetalle oder Alkalimetallkomplexe bzw.



- 32 -

-verbindungen, insbesondere Lithiumverbindungen, beispielsweise Lithiumchinolinat.

5 In nochmals einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden die Verbindungen gemäß Formel (1) bis (6) als Ladungserzeugungsmaterial in einer Ladungserzeugungsschicht (charge generation layer) eingesetzt.

10 In nochmals einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden die Verbindungen gemäß Formel (1) bis (6) als Matrixmaterial für eine emittierende Verbindung, insbesondere für eine phosphoreszierende Verbindung eingesetzt. Dies gilt insbesondere für Verbindungen, in welchen R für eine Aryl- oder Heteroarylgruppe steht. Die phosphoreszierende Verbindung ist dabei bevorzugt eine rot oder grün phosphoreszierende Verbindung.

15 In den oben genannten Funktionen, also insbesondere als Lochinjektions- bzw. -transportmaterial, als Elektronentransportmaterial oder als Ladungserzeugungsmaterial, eignen sich die Materialien auch für andere organische elektronische Vorrichtungen, wie sie oben genannt wurden.

20 Als Kathode der erfindungsgemäßen elektronischen Vorrichtung sind Metalle mit geringer Austrittsarbeit, Metalllegierungen oder mehrlagige Strukturen aus verschiedenen Metallen bevorzugt, wie beispielsweise Erdalkalimetalle, Alkalimetalle, Hauptgruppenmetalle oder Lanthanoide (z. B. Ca, Ba, Mg, Al, In, Mg, Yb, Sm, etc.). Bei mehrlagigen Strukturen  
25 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. Ebenso bevorzugt sind Metalllegierungen, insbesondere Legierungen aus einem Alkalimetall oder  
30 Erdalkalimetall und Silber, besonders bevorzugt eine Legierung aus Mg und Ag. 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,  
35 aber auch die entsprechenden Oxide oder Carbonate in Frage (z. B. LiF,

- 33 -

Li<sub>2</sub>O, CsF, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, BaF<sub>2</sub>, MgO, NaF, etc.). Die Schichtdicke dieser Zwischenschicht beträgt bevorzugt zwischen 0.5 und 5 nm.

Als Anode der erfindungsgemäßen elektronischen Vorrichtung sind Materialien mit hoher Austrittsarbeit bevorzugt. Bevorzugt weist die Anode  
5 eine Austrittsarbeit größer 4.5 eV vs. Vakuum auf. Hierfür sind einerseits Metalle mit hohem Redoxpotential geeignet, wie beispielsweise Ag, Pt oder Au. Es können andererseits auch Metall/Metalloxid-Elektroden (z. B. Al/Ni/NiO<sub>x</sub>, Al/PtO<sub>x</sub>) bevorzugt sein. Für einige Anwendungen muss  
10 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  
15 leitfähige, dotierte organische Materialien, insbesondere leitfähige dotierte Polymere.

Die Vorrichtung wird entsprechend (je nach Anwendung) strukturiert, kontaktiert und schließlich hermetisch versiegelt, da sich die Lebensdauer  
20 derartiger Vorrichtungen bei Anwesenheit von Wasser und/oder Luft drastisch verkürzt.

Es können generell alle weiteren Materialien, wie sie gemäß dem Stand der Technik in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen eingesetzt  
25 werden, auch in Kombination mit den Verbindungen gemäß den Formeln (1) bis (6) eingesetzt werden. Die emittierende Schicht kann dabei fluoreszierende und/oder phosphoreszierende Dotanden, bevorzugt jeweils in Kombination mit einem Matrixmaterial (Hostmaterial), enthalten.

Geeignete fluoreszierende Dotanden sind ausgewählt aus der Klasse der  
30 Monostyrylamine, der Distyrylamine, der Tristyrylamine, der Tetrastyrylamine, der Styrylphosphine, der Styrylether und der Arylamine. Unter einem Monostyrylamin wird eine Verbindung verstanden, die eine substituierte oder unsubstituierte Styrylgruppe und mindestens ein, bevorzugt  
35 aromatisches, Amin enthält. Unter einem Distyrylamin wird eine Verbin-

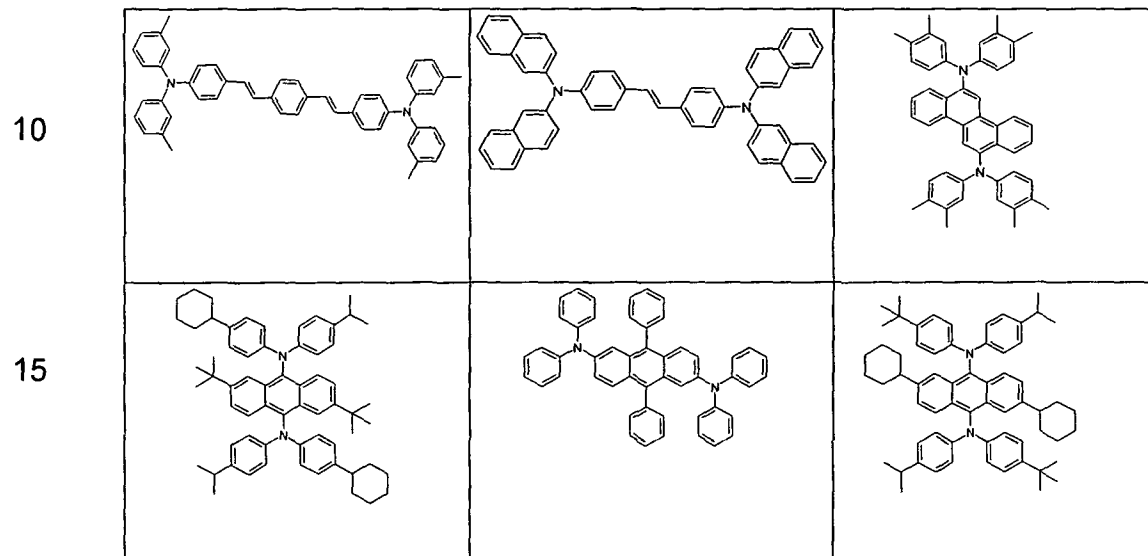
- 34 -

5            dung verstanden, die zwei substituierte oder unsubstituierte Styrylgruppen  
und mindestens ein, bevorzugt aromatisches, Amin enthält. Unter einem  
Tristyrylamin wird eine Verbindung verstanden, die drei substituierte oder  
unsubstituierte Styrylgruppen und mindestens ein, bevorzugt aroma-  
tisches, Amin enthält. Unter einem Tetrastyrylamin wird eine Verbindung  
10            verstanden, die vier substituierte oder unsubstituierte Styrylgruppen und  
mindestens ein, bevorzugt aromatisches, Amin enthält. Die Styrylgruppen  
sind besonders bevorzugt Stilbene, die auch noch weiter substituiert sein  
können. Entsprechende Phosphine und Ether sind in Analogie zu den  
Aminen definiert. Unter einem Arylamin bzw. einem aromatischen Amin im  
15            Sinne dieser Erfindung wird eine Verbindung verstanden, die drei substi-  
tuierte oder unsubstituierte aromatische oder heteroaromatische Ring-  
systeme direkt an den Stickstoff gebunden enthält. Bevorzugt ist  
mindestens eines dieser aromatischen oder heteroaromatischen Ring-  
systeme ein kondensiertes Ringsystem, besonders bevorzugt mit  
20            mindestens 14 aromatischen Ringatomen. Bevorzugte Beispiele hierfür  
sind aromatische Anthracenamine, aromatische Anthracendiamine,  
aromatische Pyrenamine, aromatische Pyrendiamine, aromatische  
Chrysenamine oder aromatische Chrysendiamine. Unter einem aroma-  
tischen Anthracenamin wird eine Verbindung verstanden, in der eine  
25            Diarylaminogruppe direkt an eine Anthracengruppe gebunden ist, vorzugs-  
weise in 9-Position. Unter einem aromatischen Anthracendiamin wird eine  
Verbindung verstanden, in der zwei Diarylaminogruppen direkt an eine  
Anthracengruppe gebunden sind, vorzugsweise in 9,10-Position. Aroma-  
tische Pyrenamine, Pyrendiamine, Chrysenamine und Chrysendiamine  
30            sind analog dazu definiert, wobei die Diarylaminogruppen am Pyren  
bevorzugt in 1-Position bzw. in 1,6-Position gebunden sind. Weitere  
bevorzugte Dotanden sind gewählt aus Indenofluorenaminen bzw.  
-diaminen, beispielsweise gemäß WO 06/122630, Benzoindenofluoren-  
aminen bzw. -diaminen, beispielsweise gemäß WO 08/006449, und  
35            Dibenzoindenofluorenaminen bzw. -diaminen, beispielsweise gemäß  
WO 07/140847. Beispiele für Dotanden aus der Klasse der Styrylamine  
sind substituierte oder unsubstituierte Tristilbenamine oder die Dotanden,  
die in WO 06/000388, WO 06/058737, WO 06/000389, WO 07/065549  
und WO 07/115610 beschrieben sind. Weiterhin bevorzugt sind die in der

- 35 -

nicht offen gelegten Anmeldung DE 102008035413.9 offenbarten kondensierten Kohlenwasserstoffe.

Weitere geeignete fluoreszierende Dotanden sind die in der folgenden Tabelle abgebildeten Strukturen, sowie die in JP 06/001973,  
 5 WO 04/047499, WO 06/098080, WO 07/065678, US 2005/0260442 und WO 04/092111 offenbarten Derivate dieser Strukturen.



20 Geeignete Hostmaterialien für die fluoreszierenden Emitter sind ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene (z. B. 2,2',7,7'-Tetraphenylspirobifluoren gemäß EP 676461 oder Dinaphthylanthracen), insbesondere der Oligoarylene enthaltend kondensierte aromatische Gruppen, der Oligoarylenvinylene (z. B. DPVBi oder Spiro-DPVBi gemäß EP 676461), der  
 25 polypodalen Metallkomplexe (z. B. gemäß WO 04/081017), der lochleitenden Verbindungen (z. B. gemäß WO 04/058911), der elektronenleitenden Verbindungen, insbesondere Ketone, Phosphinoxide, Sulfoxide, etc. (z. B. gemäß WO 05/084081 und WO 05/084082), der Atropisomere (z. B. gemäß WO 06/048268), der Boronsäurederivate (z. B. gemäß  
 30 WO 06/117052), der Benzanthracene (z. B. gemäß WO 08/145239) oder der Benzophenanthrene (z. B. gemäß der noch nicht offen gelegten Anmeldung DE 102009005746.3). Besonders bevorzugte Hostmaterialien sind ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene, enthaltend Naphthalin, Anthracen, Benzanthracen, Benzophenanthren und/oder Pyren oder  
 35 Atropisomere dieser Verbindungen, der Oligoarylenvinylene, der Ketone,

der Phosphinoxide und der Sulfoxide. Ganz besonders bevorzugte Hostmaterialien sind ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene, enthaltend Anthracen, Benzanthracen, Benzophenanthren und/oder Pyren oder Atropisomere dieser Verbindungen. Unter einem Oligoarylen im Sinne dieser Erfindung soll eine Verbindung verstanden werden, in der mindestens drei Aryl- bzw. Arylengruppen aneinander gebunden sind.

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

15			
20			
25			

Als phosphoreszierende Verbindungen 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

- 37 -

oder Europium enthalten, verwendet, insbesondere Verbindungen, die Iridium oder Platin enthalten. Im Sinne der vorliegenden Anmeldung werden alle lumineszierenden Metallkomplexe, die die oben genannten Metall enthalten, als phosphoreszierende Verbindungen bezeichnet.

5 Beispiele für geeignete phosphoreszierende Emitter können den Anmeldungen WO 00/70655, WO 01/41512, WO 02/02714, WO 02/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 04/081017, WO 05/033244, WO 05/042550, WO 05/113563, WO 06/008069, WO 06/061182, WO 06/081973 und der nicht offen gelegten Anmeldung  
10 DE 102008027005.9 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 Verbindungen verwenden.  
15

Geeignete Matrixmaterialien für den phosphoreszierenden Emitter sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus aromatischen Ketonen, Phosphinoxiden, Sulfoxiden und Sulfonen, z. B. gemäß WO 04/013080,  
20 WO 04/093207, WO 06/005627 oder der nicht offen gelegten Anmeldung DE 102008033943.1, Triarylaminen, Carbazolderivaten, z. B. CBP (N,N-Biscarbazolylbiphenyl) oder die in WO 05/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527 oder WO 08/086851 offenbarten Carbazol-  
25 derivate, cis- und trans-Indolocarbazolderivaten, z. B. gemäß WO 07/063754 oder WO 08/056746, Azacarbazolen, z. B. gemäß EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160, bipolaren Matrixmaterialien, z. B. gemäß WO 07/137725, Silanen, z. B. gemäß WO 05/111172, Azaborolen oder Boronestern, z. B. gemäß WO 06/117052, Triazinderivaten, z. B. gemäß der nicht offen gelegten Anmeldung DE  
30 102008036982.9, WO 07/063754 oder WO 08/056746, oder Zinkkomplexen, z. B. gemäß WO 09/062578.

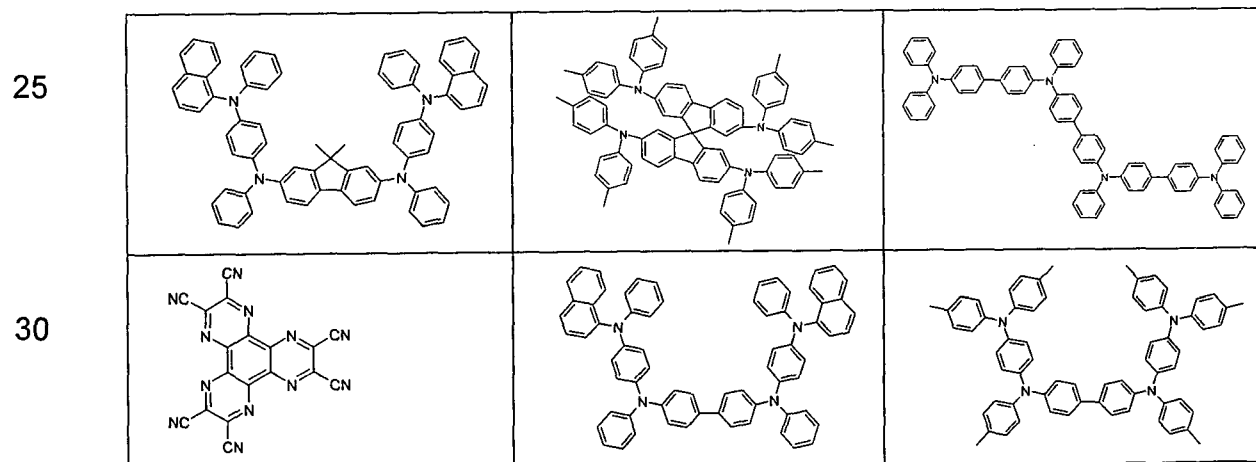
Geeignete Ladungstransportmaterialien, wie sie in der Lochinjektions- bzw. Lochtransportschicht oder in der Elektronentransportschicht der  
35 erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtung

- 38 -

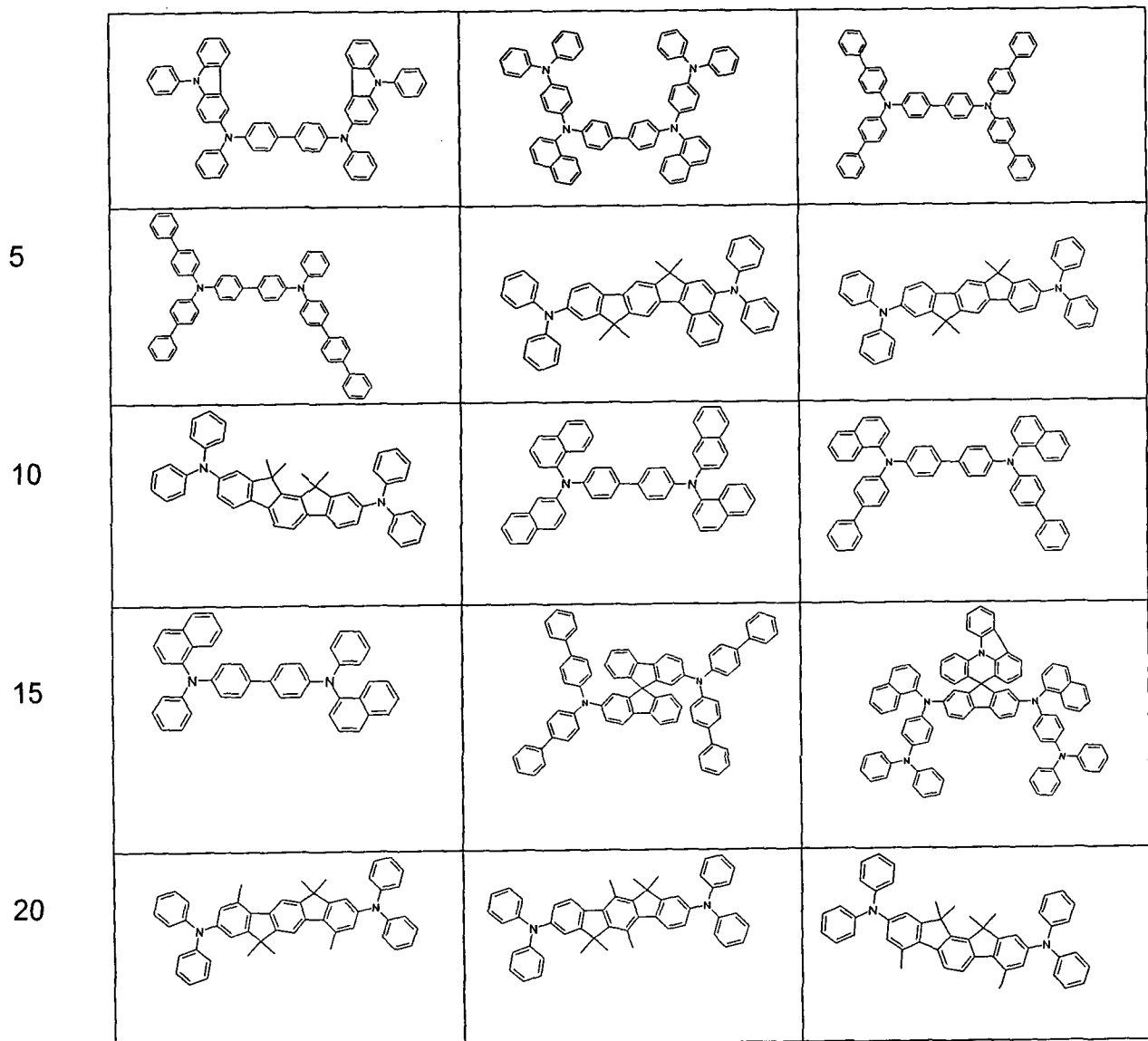
verwendet werden können, sind außer den erfindungsgemäßen Materialien beispielsweise die in Y. Shirota *et al.*, *Chem. Rev.* **2007**, 107(4), 953-1010 offenbarten Verbindungen oder andere Materialien, wie sie gemäß dem Stand der Technik in diesen Schichten eingesetzt werden.

5 Beispiele für bevorzugte Lochtransportmaterialien, die in einer Lochtransport- oder Lochinjektionsschicht in der erfindungsgemäßen Elektrolumineszenzvorrichtung verwendet werden können, sind Indenofluorenamine und Derivate (z. B. gemäß WO 06/122630, WO 06/100896 oder der  
 10 nicht offen gelegten Anmeldung DE 102008024182.2), die in EP 1661888 offenbarten Aminderivate, Hexaazatriphenylenderivate (z. B. gemäß WO 01/049806), Aminderivate mit kondensierten Aromaten (z. B. gemäß US 5,061,569), die in WO 95/09147 offenbarten Aminderivate, Monobenzoindenofluorenamine (z. B. gemäß WO 08/006449) oder  
 15 Dibenzoindenofluorenamine (z. B. gemäß WO 07/140847). Weiterhin geeignete Lochtransport- und Lochinjektionsmaterialien sind Derivate der oben genannten Verbindungen, wie sie in JP 2001/226331, EP 676461, EP 650955, WO 01/049806, US 4780536, WO 98/30071, EP 891121, EP 1661888, JP 2006/253445, EP 650955, WO 06/073054 und  
 20 US 5061569 offenbart werden.

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



35

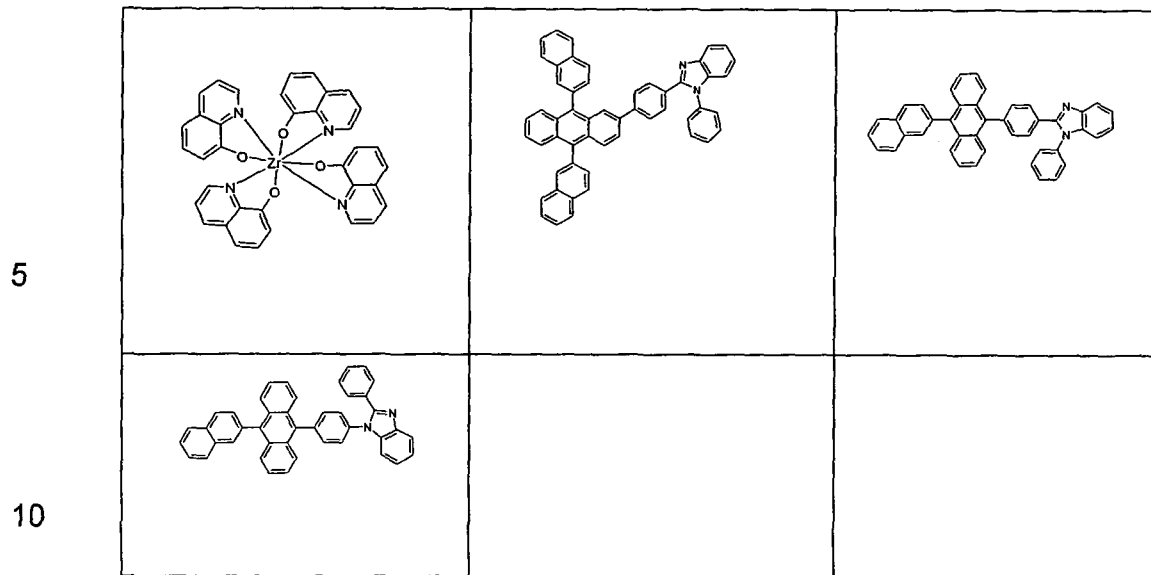


25 Geeignete Elektronentransport- oder Elektroneninjektionsmaterialien, die in der erfindungsgemäßen Elektrolumineszenzvorrichtung verwendet werden können, sind beispielsweise die in der folgenden Tabelle aufgeführten Materialien. Weiterhin geeignete Elektronentransport- und Elektroneninjektionsmaterialien sind Derivate der oben abgebildeten

30 Verbindungen, wie sie in JP 2000/053957, WO 03/060956, WO 04/028217 und WO 04/080975 offenbart werden.



- 40 -



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

Bevorzugt ist ebenfalls eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit dem OVPD (Organic Vapour Phase Deposition) Verfahren oder mit Hilfe einer Trägervassublimation 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).

Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten aus Lösung, wie z. B. durch Spincoating, oder mit einem beliebigen Druckverfahren, wie z. B. Siebdruck, Flexodruck oder Offsetdruck, besonders bevorzugt aber LITI (Light Induced Thermal Imaging, Thermotransferdruck) oder Ink-

- 41 -

5 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 Matrixmaterial und Dotand.

10 Es ist auch möglich, mehrere dieser Verfahren zu kombinieren und beispielsweise eine oder mehrere Schichten aufzudampfen und eine oder mehrere weitere Schichten aus Lösung aufzubringen.

Die oben genannten Verfahren sind ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

15 Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen bei Verwendung in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen folgende überraschende Vorteile gegenüber dem Stand der Technik auf:

- 20 1. Die Verbindungen der Formeln (1) bis (6) weisen eine hohe thermische Stabilität auf und lassen sich unzersetzt sublimieren.
- 25 2. Die Verbindungen gemäß den Formeln (1) bis (6), insbesondere Verbindungen gemäß Formel (3), welche mit elektronenarmen Substituenten, insbesondere F, CN und/oder elektronenarmen Heterocyclen, substituiert sind, eignen sich sehr gut als Lochinjektionsmaterial bzw. als Lochtransportmaterial für die Verwendung in einer Lochinjektionsschicht bzw. in einer Lochtransportschicht und führen bei dieser Verwendung zu hohen Effizienzen, insbesondere zu hohen Leistungseffizienzen, und langen Lebensdauern.
- 30 3. Die Verbindungen gemäß den Formeln (1) bis (6), insbesondere solche, welche mit aromatischen oder heteroaromatischen Gruppen substituiert sind, eignen sich sehr gut als Elektronentransportmaterial oder als Lochblockiermaterial für die Verwendung in einer Elektronentransportschicht bzw. in einer Lochblockierschicht und führen bei dieser

35

- 42 -

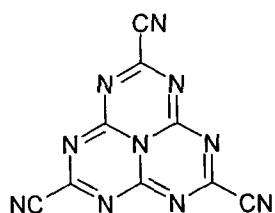
Verwendung zu hohen Effizienzen, insbesondere zu hohen Leistungseffizienzen, und langen Lebensdauern.

4. Die Verbindungen gemäß den Formeln (1) bis (6), insbesondere solche, welche mit aromatischen oder heteroaromatischen Gruppen substituiert sind, eignen sich sehr gut als Matrixmaterial für emittierende Verbindungen, insbesondere für phosphoreszierende Verbindungen, für die Verwendung in einer emittierenden Schicht.
5. Die Verbindungen gemäß den Formeln (1) bis (6) weisen eine sehr hohe Photostabilität auf, zersetzen sich also nicht unter der Einwirkung von Licht, und sind daher sehr gut für den Einsatz sowohl in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen wie auch in organischen Solarzellen geeignet.
- Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele genauer beschrieben, ohne sie dadurch einschränken zu wollen. Der Fachmann kann ohne erfinderisch tätig zu werden weitere erfindungsgemäße organische elektronische Vorrichtungen, insbesondere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, herstellen.

**Beispiele:**

Die nachfolgenden Synthesen werden - sofern nicht anders angegeben - unter einer Schutzgasatmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Lösungsmittel und Reagenzien können von den Firmen ALDRICH bzw. ABCR bezogen werden. Die Vorstufe Trichlorheptaazaphenalen kann gemäß EP 1854797 hergestellt werden. Triphenylheptaazaphenalen und Trimesitylheptaazaphenalen können gemäß H. Schröder *et al.*, *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 4262-4266 hergestellt werden.

**Beispiel 1: Synthese von Tricyanoheptaazaphenalen (HIM-1)**



- 43 -

50 g (181 mmol) Trichlorheptaazaphenalen und 53.45 g (597 mmol, 3.3 Äquivalente) Kupfer(I)cyanid werden in 750 mL DMF suspendiert und unter Argon 60 h auf 130 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung in 1000 mL konzentrierte Ammoniaklösung gegeben und 4 h an der Luft kräftig gerührt. Der dabei ausfallende organische Niederschlag wird abgesaugt und mit kaltem Ethanol gewaschen. Der Rückstand wird mit Acetonitril soxhletiert, der auskristallisierte Niederschlag wird abgesaugt, mit wenig kaltem Acetonitril gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 39.1 g (157 mmol), 87 % der Theorie; Reinheit ca. 99.8 % (HPLC).

### **Beispiel 2: Herstellung und Charakterisierung von organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen**

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

In den folgenden Beispielen 3 bis 8 werden die Ergebnisse verschiedener OLEDs vorgestellt. Glasplättchen, die mit strukturiertem ITO (Indium Zinn Oxid) beschichtet sind, bilden die Substrate der OLEDs. Zur verbesserten Prozessierung wird 20 nm PEDOT (aus Wasser aufgeschleudert; bezogen von H. C. Starck, Goslar, Deutschland; Poly(3,4-ethylendioxy-2,5-thiophen)) auf das Substrat aufgebracht. Die OLEDs bestehen aus folgender Schichtenfolge: Substrat / PEDOT 20 nm / Lochinjektionsschicht (HIL) 5 nm / Lochtransportschicht (HTL-1) 20 nm / Lochtransportschicht (HTL-2) 20 nm / Emissionsschicht (EML) 30 nm / Elektronentransportschicht (ETL) 20 nm und abschließend eine Kathode.

Die Materialien bis auf PEDOT werden in einer Vakuumkammer thermisch aufgedampft. Dabei besteht die Emissionsschicht immer aus einem Matrixmaterial (Host) und einem Dotierstoff (Dotand), der durch Coverdampfung dem Host beigemischt wird. In den unten aufgeführten Beispielen 3 bis 8 wird als Matrixmaterial die Verbindung H1 verwendet, welche jeweils mit 10 % D1 dotiert ist. Diese OLEDs zeigen grüne Emission. Als Lochtransportmaterial in der HTL-1 wird die Verbindung HTM-1 verwendet. Als

- 44 -

Lochtransportmaterial in der HTL-2 wird NPB verwendet. Die Kathode wird durch eine 1 nm dicke LiF-Schicht und eine darauf abgeschiedene 100 nm dicke Al-Schicht gebildet. Tabelle 1 zeigt die chemischen Strukturen der zum Aufbau der OLEDs verwendeten Materialien.

5 Diese OLEDs werden standardmäßig charakterisiert; hierfür werden die Elektrolumineszenzspektren, die Effizienz (gemessen in  $\text{cd/A}$ ), die Leistungseffizienz (gemessen in  $\text{lm/W}$ ) in Abhängigkeit der Helligkeit, berechnet aus Strom-Spannungs-Helligkeit-Kennlinien (IUL-Kennlinien),  
10 und die Lebensdauer bestimmt. Als Lebensdauer wird die Zeit definiert, nach der die Anfangshelligkeit von  $25000 \text{ cd/m}^2$  auf die Hälfte gesunken ist. Die Einsatzspannung ist definiert als diejenige Spannung, bei der die OLED eine Helligkeit von  $1 \text{ cd/m}^2$  erreicht.

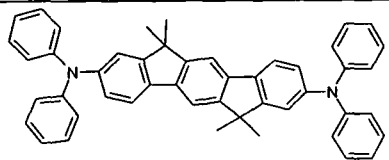
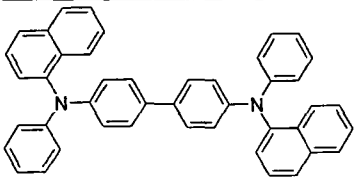
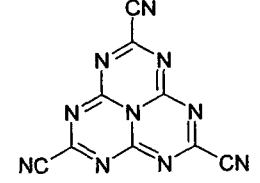
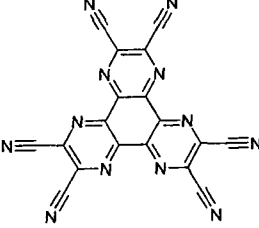
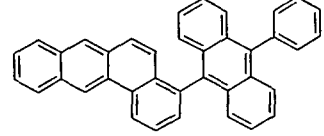
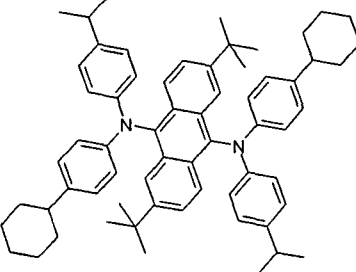
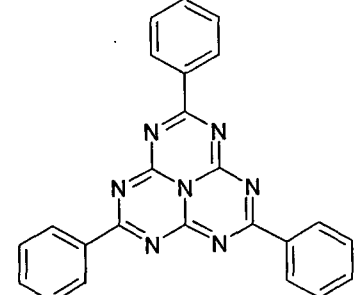
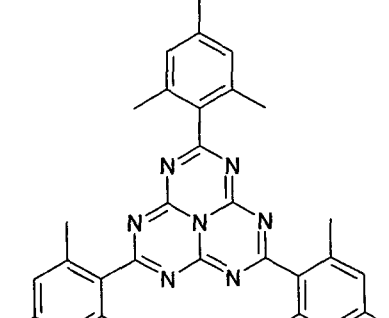
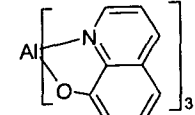
15 In Tabelle 2 sind die Ergebnisse einiger OLEDs (Beispiele 3 bis 8) zusammengefasst. Als Lochinjektionsmaterial werden in der Lochinjektionsschicht (HIL) erfindungsgemäß HIM-1 (Tricyanoheptaazaphenalen, aus Beispiel 1) oder HIM-2 (Hexacyanohexaazatriphenylen, gemäß dem Stand der Technik) verwendet. Verglichen mit dem Stand der Technik zeichnen sich OLEDs, die HIM-1 in der Lochinjektionsschicht  
20 enthalten, durch eine verbesserte Effizienz, insbesondere eine verbesserte Leistungseffizienz, und Lebensdauer gegenüber HIM-2 gemäß dem Stand der Technik aus. Die Einsatzspannung und Farbkoordinaten beim erfindungsgemäßen Einsatz von HIM-1 sind sehr ähnlich wie beim Einsatz von HIM-2 gemäß dem Stand der Technik.

25 Als Elektronentransportmaterial wird in der Elektronentransportschicht (ETL) entweder  $\text{AlQ}_3$  gemäß dem Stand der Technik oder erfindungsgemäß Triphenylheptaazaphenalen (ETM-1) oder Trimesitylheptaazaphenalen (ETM-2) eingesetzt.

30

35

Tabelle 1

5		
	<p>HTM-1</p>	<p>NPB</p>
10		
	<p>HIM-1</p>	<p>HIM-2 (Stand der Technik)</p>
15		
20	<p>H1</p>	<p>D1</p>
25		
30	<p>ETM-1</p>	<p>ETM-2</p>
35		
	<p>AIQ<sub>3</sub> (Stand der Technik)</p>	

- 46 -

Tabelle 2

Bsp.	HIL	ETL	Einsatzspannung	Spannung für 1000 cd/m <sup>2</sup>	Effizienz bei 1000 cd/m <sup>2</sup>	Leistungseffizienz bei 1000 cd/m <sup>2</sup>	CIE x/y bei 1000 cd/m <sup>2</sup>	Lebensdauer für 25000 cd/m <sup>2</sup>
3	HIM-1	AlQ <sub>3</sub>	2.7 V	4.8 V	18.9 cd/A	12.4 lm/W	0.34/0.63	410 h
4 (Vergl.)	HIM-2	AlQ <sub>3</sub>	2.8 V	5.0 V	17.1 cd/A	10.7 lm/W	0.34/0.62	355 h
5	HIM-1	ETM-1	2.8 V	5.0 V	19.2 cd/A	12.1 lm/W	0.33/0.62	445 h
6	HIM-1	ETM-2	2.6 V	4.6 V	21.3 cd/A	14.5 lm/W	0.33/0.62	440 h
7	HIM-2	ETM-1	2.8 V	5.1 V	18.2 cd/A	11.2 lm/W	0.34/0.62	390 h
8	HIM-2	ETM-2	2.7 V	4.8 V	20.2 cd/A	13.2 lm/W	0.34/0.63	375 h

5

10

15

20

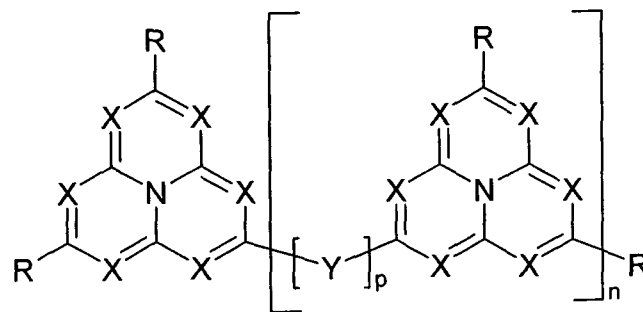
25

30

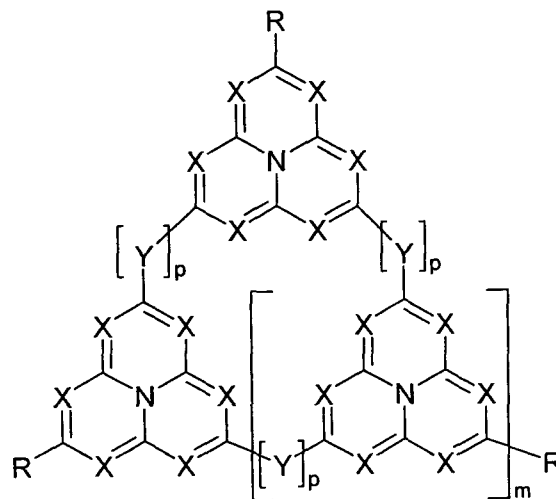
35

### Patentansprüche

1. Organische elektronische Vorrichtung, enthaltend Kathode, Anode und mindestens eine organische Schicht, welche zwischen Kathode und Anode angeordnet ist und welche mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1) oder Formel (2) enthält,



Formel (1)



Formel (2)

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR<sup>1</sup> oder N;

Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine bivalente Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus B(R<sup>1</sup>), C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, NR<sup>1</sup>, O, S, C(=O), C=C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, S(=O), S(=O)<sub>2</sub>, P(=O)(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, oder



einem bivalenten aromatischen oder heteroaromatischen Ring-system mit 5 bis 18 aromatischen Ringatomen, welches mit einem oder mehreren Resten  $R^1$  substituiert sein kann;

5 R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, CHO,  $N(R^1)_2$ ,  $N(Ar)_2$ ,  $C(=O)Ar$ ,  $P(=O)(Ar)_2$ ,  $S(=O)Ar$ ,  $S(=O)_2Ar$ ,  $CR^1=CR^1Ar$ , CN,  $NO_2$ ,  $Si(R^1)_3$ ,  $B(OR^1)_2$ ,  $B(R^1)_2$ ,  $B(Ar)_2$ ,  $B(N(R^1)_2)_2$ ,  $OSO_2R^1$ , eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine geradkettige Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder  
10 cyclische Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^1$  substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte  $CH_2$ -Gruppen durch  $R^1C=CR^1$ ,  $C\equiv C$ ,  $Si(R^1)_2$ ,  $Ge(R^1)_2$ ,  $Sn(R^1)_2$ , C=O, C=S, C=Se,  $C=NR^1$ ,  $P(=O)(R^1)$ , SO,  $SO_2$ ,  
15  $NR^1$ , O, S oder  $CONR^1$  ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder  $NO_2$  ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ring-system mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^1$  substituiert sein kann, oder eine  
20 Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^1$  substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser Systeme;

25  $R^1$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, CHO,  $N(R^2)_2$ ,  $N(Ar)_2$ ,  $C(=O)Ar$ ,  $P(=O)(Ar)_2$ ,  $S(=O)Ar$ ,  $S(=O)_2Ar$ ,  $CR^2=CR^2Ar$ , 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 geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine geradkettige Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder  
30 cyclische Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, 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,  $SO_2$ ,  
35  $NR^2$ , O, S oder  $CONR^2$  ersetzt sein können und wobei ein oder

5 mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO<sub>2</sub> ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R<sup>2</sup> substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R<sup>2</sup> substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser Systeme;

10 Ar ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren nicht-aromatischen Resten R<sup>1</sup> substituiert sein kann; dabei können auch zwei Reste Ar, welche an dasselbe Stickstoff- oder Phosphoratom binden, durch eine Einfachbindung oder eine Brücke, ausgewählt aus B(R<sup>2</sup>), C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, Si(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=NR<sup>2</sup>, C=C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, O, S, S=O, SO<sub>2</sub>, N(R<sup>2</sup>), P(R<sup>2</sup>) und P(=O)R<sup>2</sup>, miteinander verknüpft sein;

20 R<sup>2</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D oder ein aliphatischer, aromatischer und/oder heteroaromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch H-Atome durch F ersetzt sein können; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Substituenten R<sup>2</sup> auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;

25 n ist 0, 1, 2, 3, 4, 5 oder 6;

m ist 0, 1, 2 oder 3

30 p ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2 oder 3.

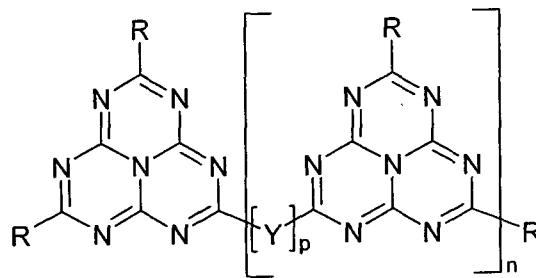
2. Organische elektronische Vorrichtung nach Anspruch 1, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren

- 50 -

(O-LETs), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs) und organischen Laserdioden (O-Laser).

- 5 3. Organische elektronische Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der Formel (1) bzw. der Formel (2) ausgewählt ist aus den Verbindungen gemäß Formel (3), Formel (4), Formel (5) oder Formel (6),

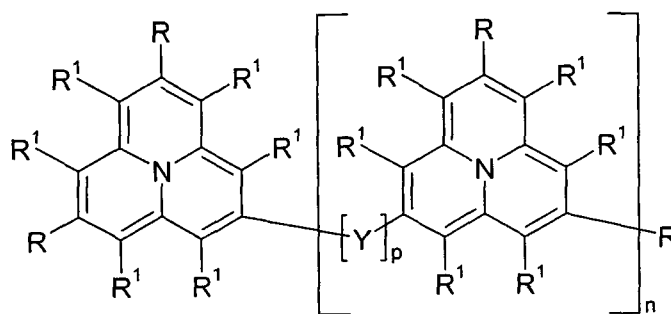
10



15

Formel (3)

20



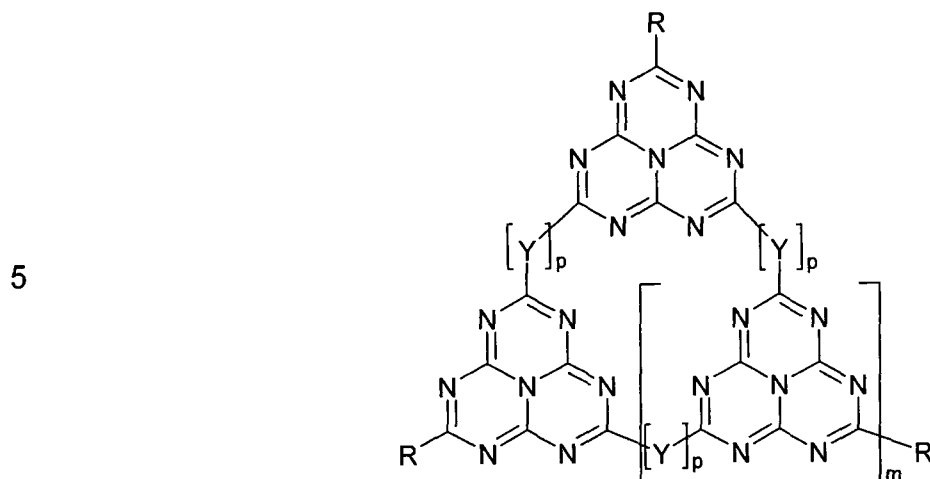
25

Formel (4)

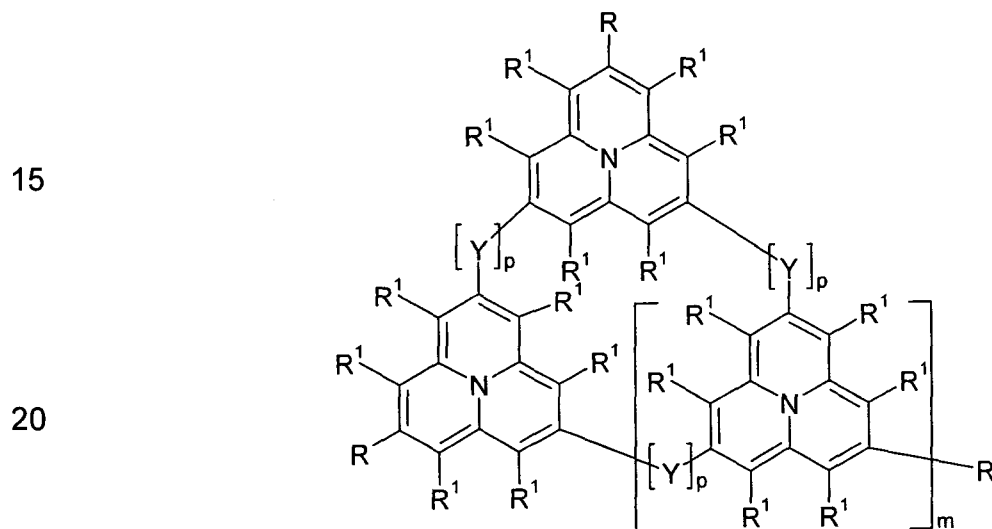
30

35

- 51 -



Formel (5)



Formel (6)

25 wobei die verwendeten Symbole und Indizes dieselbe Bedeutung haben wie in Anspruch 1 beschrieben und bevorzugt  $R^1$  in Formel (4) und Formel (6) für Wasserstoff oder Deuterium steht.

30 4. Organische elektronische Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Index n in Verbindungen der Formel (1), (3) und (4) für 0, 1 oder 2, besonders bevorzugt für 0 oder 1, ganz besonders bevorzugt für 0 steht und dass der Index m in den Verbindungen der Formel (2), (5) und (6) für 0, 1 oder 2, besonders bevorzugt für 1 steht.

35

- 52 -

5. Organische elektronische Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass R in den Verbindungen der Formeln (1) bis (6) gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für F,  $N(R^1)_2$ ,  $N(Ar)_2$ ,  $C(=O)Ar$ ,  $P(=O)(Ar)_2$ , CN,  $NO_2$ , eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^1$  substituiert sein kann, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F oder CN ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^1$  substituiert sein kann, steht.
6. Organische elektronische Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass R in den Verbindungen der Formeln (1) bis (6) gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für F, CN,  $CF_3$  oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, welches jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^1$  substituiert sein kann, steht, wobei bevorzugte aromatische oder heteroaromatische Ringsysteme ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Phenyl, 2-, 3- oder 4-Pyridyl, Pyrazinyl, 2-, 4- oder 5-Pyrimidinyl, 3- oder 4-Pyridazinyl, ortho-, meta- oder para-Biphenyl, ortho-, meta- oder para-Terphenyl, 2-Fluorenyl, 2-Spirofluorenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, Anthracenyl, Phenylanthracenyl, 1- oder 2-Naphthylanthracenyl, Binaphthyl, Pyrenyl, Fluoranthenyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzanthracenyl, N-Imidazolyl, N-Benzimidazolyl, Phenyl-N-benzimidazolyl, N-Phenylbenzimidazolyl, Phenyl-N-phenylbenzimidazolyl oder Kombinationen dieser Gruppen, welche jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^1$  substituiert sein können, bevorzugt aber unsubstituiert sind.
7. Organische elektronische Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass alle Reste R gleich gewählt sind.
8. Organische elektronische Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass in Verbindungen der

Formeln (1) bis (6) Y, wenn p ungleich 0 ist, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für eine bivalente Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus  $C(R^1)_2$ ,  $NR^1$  und einer bivalenten Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 14 aromatischen Ringatomen, welche mit einem oder mehreren Resten  $R^1$  substituiert sein kann, steht.

5

9. Organische elektronische Vorrichtung, enthaltend mindestens ein Oligomer, Polymer oder Dendrimer, welches eine oder mehrere Verbindungen gemäß Formel (1) bis (6) nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 enthält, wobei ein oder mehrere Reste R Bindungen der Verbindung gemäß Formel (1) bis (6) zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer darstellen.
10. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, enthaltend Anode, Kathode und eine oder mehrere emittierende Schichten, wobei mindestens eine organische Schicht mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1) bis (6) oder ein entsprechendes Oligomer, Polymer oder Dendrimer enthält, und weiterhin optional enthaltend weitere Schichten, ausgewählt aus jeweils einer oder mehreren Lochinjektionsschichten, Lochtransport-schichten, Lochblockierschichten, Elektronentransportschichten, Elektroneninjectionsschichten, Elektronenblockierschichten, Exzitonenblockierschichten, Ladungserzeugungsschichten und/oder organischen oder anorganischen p/n-Übergängen, wobei diese Schichten auch dotiert sein können.
11. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen gemäß Formel (1) bis (6) als Lochinjektions- bzw. Lochtransportmaterial verwendet werden, insbesondere wenn mindestens ein Substituent R, bevorzugt mindestens zwei Substituenten R, besonders bevorzugt alle drei Substituenten R für eine elektronenarme Gruppe stehen.
12. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Substituenten R ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus CN, F,  $NO_2$ ,  $CF_3$ , und substituierten

35

5 oder unsubstituierten elektronenarmen Heterocyclen, wobei die elektronenarmen Heterocyclen insbesondere ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Pyridin, Pyrazin, Pyrimidin, Pyridazin, Triazin, Pyrazol, Imidazol, Triazol, Benzimidazol, Chinolin, Isochinolin, Chinoxalin, Thiadiazol, Thiazol und Oxadiazol, welches jeweils durch eine oder mehrere Gruppen R<sup>1</sup> substituiert sein kann.

10 13. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen gemäß Formel (1) bis (6) als Elektronentransportmaterial bzw. als Lochblockiermaterial in einer Elektronentransportschicht bzw. einer Lochblockierschicht eingesetzt werden, insbesondere wenn die Substituenten R gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem stehen, wobei die Elektronentransportschicht bzw. Lochblockierschicht  
15 auch dotiert sein kann.

20 14. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen gemäß Formel (1) bis (6) als Ladungserzeugungsmaterial in einer Ladungserzeugungsschicht eingesetzt werden.

25 15. Verfahren zur Herstellung einer organischen elektronischen Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit einem Sublimationsverfahren beschichtet werden und/oder dass eine oder mehrere Schichten mit dem OVPD (Organic Vapour Phase Deposition) Verfahren oder mit Hilfe einer Trägergassublimation beschichtet werden und/oder dass eine oder mehrere Schichten aus Lösung  
30 und/oder mit einem Druckverfahren hergestellt werden.

35

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/EP2010/000330

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 INV. C09K11/06  
 ADD.

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

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 C09K

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

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

<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 01/49806 A1 (LG CHEMICAL LTD [KR]; SON SE HWAN [KR]; KIM OK HEE [KR]; YOON SEOK HEE) 12 July 2001 (2001-07-12) cited in the application claims 1-7	1-15
A	R. J. WNDGASSEN: "Cyclazines. A New Class of Aromatic Heterocycles" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 81, 6, 20 March 1959 (1959-03-20), pages 1459-1465, XP002578029 DOI: 10.1021/ja01515a045 compound II	1-15
	----- -/--	

<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.	<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
<p>* Special categories of cited documents :</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>	
Date of the actual completion of the international search  <b>16 April 2010</b>	Date of mailing of the international search report  <b>06/05/2010</b>
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  <b>Ziegler, Jan</b>



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2010/000330

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>AYUMI ISHII: "Novel emission properties of melem caused by the heavy metal effect of lanthanides(III) in a OB film"  POTOCHEMICAL &amp; PHOTOBIOLOGICAL SCIENCES, vol. 6, 23 May 2007 (2007-05-23), pages 804-809, XP002578030  London DOI: 10.1039/b703751c  page 804; compound Melem</p>	1-15
A	<p>HASEGAWA M ET AL: "Excitation energy transfer between D3h melamines and Pr(III) in the solid state"  SCIENCE AND TECHNOLOGY OF ADVANCED MATERIALS, ELSEVIER, OXFORD, GB LNKD-DOI:10.1016/J.STAM.2005.11.006, vol. 7, no. 1, 1 January 2006 (2006-01-01), pages 72-76, XP025228469  ISSN: 1468-6996  [retrieved on 2006-01-01]  figure 1b</p>	1-15
A	<p>HORVATH-BORDON ELISABETA ET AL:  "Alkalicymelurates,  M3[C6N7O3].cntdot.xH2O, M = Li, Na, K, Rb, Cs: UV- luminescent and thermally very stable ionic tri-s-triazine derivatives"  DALTON TRANSACTIONS, RSC PUBLISHING, CAMBRIDGE, GB LNKD- DOI:10.1039/B412517G, no. 22, 1 January 2004 (2004-01-01), page 3900, XP008121497  ISSN: 1477-9226  Schema 1, Schema 2, Schema 3</p>	1-15
A	<p>EP 1 854 797 A1 (ISDIN S A [ES])  14 November 2007 (2007-11-14)  paragraph [0001]</p>	1,15
A	<p>BOUDOU J P ET AL: "Organic nitrogen chemistry during low-grade metamorphism"  GEOCHIMICA ET COSMOCHIMICA ACTA, PERGAMON PRESS, NEW YORK, NY, US LNKD-DOI:10.1016/J.GCA.2007.12.004, vol. 72, no. 4, 15 February 2008 (2008-02-15), pages 1199-1221, XP023782887  ISSN: 0016-7037  [retrieved on 2008-01-15]  table 2; compound NQ1</p>	1-15
	-/--	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2010/000330

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>LOTSCH BETTINA V ET AL: "New light on an old story: Formation of melam during thermal condensation of melamine" CHEMISTRY - A EUROPEAN JOURNAL, WILEY - V C H VERLAG GMBH &amp; CO. KGAA, WEINHEIM, DE LNKD- DOI:10.1002/CHEM.200601291, vol. 13, no. 17, 1 January 2007 (2007-01-01), pages 4956-4968, XP002493551 ISSN: 0947-6539 Schema 1</p>	1-15
A	<p>WO 2007/006807 A1 (ISDIN S A [ES]; TRULLAS CARLES [ES]; PELEJERO CARLES [ES]; CORBERA JOR) 18 January 2007 (2007-01-18) claims 1-8,19-34</p>	1-15
A	<p>WO 01/21698 A1 (DSM NV [NL]; HEINEN WOUTER [NL]; TOL MAURITS FREDERIK HENDRIK V [NL];) 29 March 2001 (2001-03-29) cited in the application table 1; compound Me (melem)</p>	1-15
A	<p>WO 2008/083975 A1 (ISDIN S A [ES]; PUIG ANTONIO SA [ES]; GORCHS CAPA OLGA [ES]; JIMENEZ A) 17 July 2008 (2008-07-17) claim 1 page 2</p>	1-15
A	<p>TRABER B ET AL: "Donor-substituted heptaazaphenalene as a nonlinear optically active molecule with multiple charge-transfer transitions" EUROPEAN JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, WILEY-VCH, WEINHEIM; DE LNKD- DOI:10.1002/EJOC.200400308, no. 21, 1 January 2004 (2004-01-01), pages 4387-4390, XP002401729 ISSN: 1434-193X Scheme 1</p>	1
A	<p>US 3 089 875 A (SCHROEDER HANSJUERGEN A) 14 May 1963 (1963-05-14) claim 1</p>	1
A	<p>SCHROEDER H ET AL: "Some reactions of cyameluric chloride" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, EASTON.; US LNKD- DOI:10.1021/J001059A032, vol. 27, 1 January 1962 (1962-01-01), pages 4262-4266, XP002401728 ISSN: 0022-3263 compounds XX, XXI</p>	1-15

-/--

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2010/000330

## C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 1 333 128 A (VNII PROTIVOPZHARNOI OBORONY) 10 October 1973 (1973-10-10) page 2, line 49 - line 55 -----	1-15
A	DE 10 2004 047257 A1 (UNIV KONSTANZ [DE]) 6 April 2006 (2006-04-06) paragraph [0008] -----	1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/000330

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0149806	A1	12-07-2001	EP 1175470 A1	30-01-2002
			JP 3614405 B2	26-01-2005
			JP 2003519432 T	17-06-2003
			KR 20010062711 A	07-07-2001
			TW 506229 B	11-10-2002
			US 2002158242 A1	31-10-2002
EP 1854797	A1	14-11-2007	AR 060830 A1	16-07-2008
WO 2007006807	A1	18-01-2007	AR 054831 A1	18-07-2007
			AU 2006268582 A1	18-01-2007
			CA 2614582 A1	18-01-2007
			CN 101223174 A	16-07-2008
			EP 1904500 A1	02-04-2008
			ES 2264904 A1	16-01-2007
			JP 2009501194 T	15-01-2009
			KR 20080031388 A	08-04-2008
			US 2008193398 A1	14-08-2008
			UY 29668 A1	31-01-2007
			ZA 200800252 A	26-08-2009
WO 0121698	A1	29-03-2001	TW 272285 B	01-02-2007
WO 2008083975	A1	17-07-2008	NONE	
US 3089875	A	14-05-1963	NONE	
GB 1333128	A	10-10-1973	CS 155599 B1	30-05-1974
			DD 97224 A1	23-04-1973
			DE 2200104 A1	18-01-1973
			FR 2144641 A1	16-02-1973
			JP 48084851 A	10-11-1973
DE 102004047257	A1	06-04-2006	EP 1797105 A1	20-06-2007
			WO 2006034784 A1	06-04-2006
			JP 2008514560 T	08-05-2008
			US 2008039624 A1	14-02-2008

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C09K11/06

ADD.

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

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C09K

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

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 01/49806 A1 (LG CHEMICAL LTD [KR]; SON SE HWAN [KR]; KIM OK HEE [KR]; YOON SEOK HEE) 12. Juli 2001 (2001-07-12) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-7	1-15
A	R. J. WNDGASSEN: "Cyclazines. A New Class of Aromatic Heterocycles" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, Bd. 81, 6, 20. März 1959 (1959-03-20), Seiten 1459-1465, XP002578029 DOI: 10.1021/ja01515a045 Verbindung II	1-15
	----- -/--	

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

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. April 2010

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

06/05/2010

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Ziegler, Jan

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>AYUMI ISHII: "Novel emission properties of melem caused by the heavy metal effect of lanthanides(III) in a OB film"            POTOCHEMICAL &amp; PHOTOBIOLOGICAL SCIENCES,            Bd. 6, 23. Mai 2007 (2007-05-23), Seiten 804-809, XP002578030            London DOI: 10.1039/b703751c            Seite 804; Verbindung Melem</p>	1-15
A	<p>HASEGAWA M ET AL: "Excitation energy transfer between D3h melamines and Pr(III) in the solid state"            SCIENCE AND TECHNOLOGY OF ADVANCED MATERIALS, ELSEVIER, OXFORD, GB LNKD-            DOI:10.1016/J.STAM.2005.11.006,            Bd. 7, Nr. 1, 1. Januar 2006 (2006-01-01),            Seiten 72-76, XP025228469            ISSN: 1468-6996            [gefunden am 2006-01-01]            Abbildung 1b</p>	1-15
A	<p>HORVATH-BORDON ELISABETA ET AL:            "Alkalicyamelurates,            M3[C6N7O3].cntdot.xH2O, M = Li, Na, K, Rb,            Cs: UV- luminescent and thermally very            stable ionic tri-s-triazine derivatives"            DALTON TRANSACTIONS, RSC PUBLISHING,            CAMBRIDGE, GB LNKD- DOI:10.1039/B412517G,            Nr. 22, 1. Januar 2004 (2004-01-01), Seite            3900, XP008121497            ISSN: 1477-9226            Schema 1, Schema 2, Schema 3</p>	1-15
A	<p>EP 1 854 797 A1 (ISDIN S A [ES])            14. November 2007 (2007-11-14)            Absatz [0001]</p>	1,15
A	<p>BOUDOU J P ET AL: "Organic nitrogen chemistry during low-grade metamorphism"            GEOCHIMICA ET COSMOCHIMICA ACTA, PERGAMON            PRESS, NEW YORK, NY, US LNKD-            DOI:10.1016/J.GCA.2007.12.004,            Bd. 72, Nr. 4,            15. Februar 2008 (2008-02-15), Seiten            1199-1221, XP023782887            ISSN: 0016-7037            [gefunden am 2008-01-15]            Tabelle 2; Verbindung NQ1</p>	1-15

-/--

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>LOTSCH BETTINA V ET AL: "New light on an old story: Formation of melam during thermal condensation of melamine" CHEMISTRY - A EUROPEAN JOURNAL, WILEY - V C H VERLAG GMBH &amp; CO. KGAA, WEINHEIM, DE LNKD- DOI:10.1002/CHEM.200601291, Bd. 13, Nr. 17, 1. Januar 2007 (2007-01-01), Seiten 4956-4968, XP002493551 ISSN: 0947-6539 Schema 1</p>	1-15
A	<p>WO 2007/006807 A1 (ISDIN S A [ES]; TRULLAS CARLES [ES]; PELEJERO CARLES [ES]; CORBERA JOR) 18. Januar 2007 (2007-01-18) Ansprüche 1-8, 19-34</p>	1-15
A	<p>WO 01/21698 A1 (DSM NV [NL]; HEINEN WOUTER [NL]; TOL MAURITS FREDERIK HENDRIK V [NL];) 29. März 2001 (2001-03-29) in der Anmeldung erwähnt Tabelle 1; Verbindung Me (melem)</p>	1-15
A	<p>WO 2008/083975 A1 (ISDIN S A [ES]; PUIG ANTONIO SA [ES]; GORCHS CAPA OLGA [ES]; JIMENEZ A) 17. Juli 2008 (2008-07-17) Anspruch 1 Seite 2</p>	1-15
A	<p>TRABER B ET AL: "Donor-substituted heptaazaphenalene as a nonlinear optically active molecule with multiple charge-transfer transitions" EUROPEAN JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, WILEY-VCH, WEINHEIM; DE LNKD- DOI:10.1002/EJOC.200400308, Nr. 21, 1. Januar 2004 (2004-01-01), Seiten 4387-4390, XP002401729 ISSN: 1434-193X Scheme 1</p>	1
A	<p>US 3 089 875 A (SCHROEDER HANSJUERGEN A) 14. Mai 1963 (1963-05-14) Anspruch 1</p>	1
A	<p>SCHROEDER H ET AL: "Some reactions of cyameluric chloride" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, EASTON.; US LNKD- DOI:10.1021/JO01059A032, Bd. 27, 1. Januar 1962 (1962-01-01), Seiten 4262-4266, XP002401728 ISSN: 0022-3263 Verbindungen XX, XXI</p>	1-15

-/--

## C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB 1 333 128 A (VNII PROTIVOPOZHARNOI OBORONY) 10. Oktober 1973 (1973-10-10) Seite 2, Zeile 49 - Zeile 55 -----	1-15
A	DE 10 2004 047257 A1 (UNIV KONSTANZ [DE]) 6. April 2006 (2006-04-06) Absatz [0008] -----	1



**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/000330

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0149806 A1	12-07-2001	EP 1175470 A1	30-01-2002
		JP 3614405 B2	26-01-2005
		JP 2003519432 T	17-06-2003
		KR 20010062711 A	07-07-2001
		TW 506229 B	11-10-2002
		US 2002158242 A1	31-10-2002
		EP 1854797 A1	14-11-2007
WO 2007006807 A1	18-01-2007	AR 054831 A1	18-07-2007
		AU 2006268582 A1	18-01-2007
		CA 2614582 A1	18-01-2007
		CN 101223174 A	16-07-2008
		EP 1904500 A1	02-04-2008
		ES 2264904 A1	16-01-2007
		JP 2009501194 T	15-01-2009
		KR 20080031388 A	08-04-2008
		US 2008193398 A1	14-08-2008
		UY 29668 A1	31-01-2007
		ZA 200800252 A	26-08-2009
WO 0121698 A1	29-03-2001	TW 272285 B	01-02-2007
WO 2008083975 A1	17-07-2008	KEINE	
US 3089875 A	14-05-1963	KEINE	
GB 1333128 A	10-10-1973	CS 155599 B1	30-05-1974
		DD 97224 A1	23-04-1973
		DE 2200104 A1	18-01-1973
		FR 2144641 A1	16-02-1973
		JP 48084851 A	10-11-1973
		DE 102004047257 A1	06-04-2006
		WO 2006034784 A1	06-04-2006
		JP 2008514560 T	08-05-2008
		US 2008039624 A1	14-02-2008