

(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  
19. März 2020 (19.03.2020)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2020/053314 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:  
H01L 51/50 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2019/074290

(22) Internationales Anmeldedatum:  
12. September 2019 (12.09.2019)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
18194110.5 12. September 2018 (12.09.2018) EP

(71) Anmelder: MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder: STENGEL, Ilona; Heinrich-Delp-Strasse 277, 64297 DARMSTADT (DE). MORHERR, Antonia; Buchrainweg 38, 63069 OFFENBACH (DE). MAY, Falk; Am Bornwald 10b, 55124 MAINZ (DE). LACKNER, Aaron; Bassermannstrasse 35, 68165 MANNHEIM (DE). PFLUMM, Christof; Birngartenweg 131, 64291 DARMSTADT (DE). MEKIC, Amel; Adelongstrasse 44, 64283 DARMSTADT (DE). HAASE, Nils; Herdweg 88, 64285 DARMSTADT (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: ELECTROLUMINESCENT DEVICES

(54) Bezeichnung: ELEKTROLUMINESZIERENDE VORRICHTUNGEN

(57) Abstract: The present invention describes electronic devices and compositions which can be used in electronic devices.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung beschreibt elektronische Vorrichtungen und Zusammensetzungen, die in elektronischen Vorrichtungen eingesetzt werden können.



WO 2020/053314 A1

## Elektrolumineszierende Vorrichtungen

Die vorliegende Erfindung betrifft organische Elektrolumineszierende Vorrichtungen sowie Zusammensetzungen enthaltend unterschiedliche organische funktionelle Materialien.

5

Der Aufbau organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen, insbesondere von OLEDs (organische lichtemittierende Dioden), in denen organische Halbleiter als funktionelle Materialien eingesetzt werden, ist beispielsweise in US 4539507, US 5151629, EP 0676461 und WO 98/27136 beschrieben. Als emittierende Materialien werden häufig metallorganische Komplexe, die Phosphoreszenz zeigen, und fluoreszierende Emitter eingesetzt. Aus quantenmechanischen Gründen ist unter Verwendung metallorganischer Verbindungen als Phosphoreszenzemitter eine bis zu vierfache Energie- und Leistungseffizienz möglich. Generell gibt es bei OLEDs, insbesondere auch bei OLEDs, die Phosphoreszenz zeigen, immer noch Verbesserungsbedarf, beispielsweise im Hinblick auf Effizienz, Betriebsspannung und Lebensdauer. Ferner sind organische Elektrolumineszenzvorrichtungen bekannt, die fluoreszierende Emitter oder Emitter umfassen, die TADF (thermally activated delayed fluorescence) zeigen.

10

15

20

25

Die Eigenschaften organischer elektrolumineszierender Vorrichtungen werden nicht nur durch die eingesetzten Emitter bestimmt. Hier sind insbesondere auch die anderen verwendeten Materialien, wie Host-/Matrixmaterialien, Lochblockiermaterialien, Elektronentransportmaterialien, Lochtransportmaterialien und Elektronen- bzw. Exzitonenblockiermaterialien von besonderer Bedeutung. Verbesserungen dieser Materialien können zu deutlichen Verbesserungen elektrolumineszierender Vorrichtungen führen.

30

Gemäß dem Stand der Technik gibt es unterschiedliche Ansätze, die Leistungsdaten organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen weiter zu verbessern. In WO 2015/091716 A1 und in WO 2016/193243 A1 werden OLEDs offenbart, die in der Emissionsschicht sowohl eine phosphoreszierende Verbindung als auch einen fluoreszierenden Emitter enthalten, wobei die Energie von der phosphoreszierenden Verbindung auf den

- 2 -

fluoreszierenden Emitter übertragen wird. Die phosphoreszierende Verbindung verhält sich in diesem Zusammenhang demnach wie ein Host-Material. Wie der Fachmann weiß, haben Hostmaterialien höhere Singulett und Triplett-Energien im Vergleich zu dem Emittlern, damit die Energie des Host-Materials auch möglichst optimal auf den Emitter übertragen werden.  
5 Die im Stand der Technik offenbarten Systeme weisen genau solch eine Energierelation auf.

Die vorliegende Erfindung betrifft fluoreszierende elektronische Vorrichtung enthaltend einen Sensitizer und einen fluoreszierenden Emitter, wobei der Sensitizer eine phosphoreszierende Verbindung ist und wobei wenigstens  
10 eine der beiden folgenden Bedingungen (I) oder (II) erfüllt sein muss, wobei bevorzugt ist, wenn Bedingung (I) erfüllt ist:

$$S_1^K(FE) - S_1^K(S) \geq X \quad (I)$$

$$S_1^{max}(FE) - S_1^{max}(S) \geq Y \quad (II)$$

15 wobei für die verwendeten Parameter gilt:

X, Y, sind jeweils -0.5 eV;

$S_1^K(FE)$  ist die Energie des ersten angeregten Singulett-Zustandes des fluoreszierenden Emitters, die aus der Kante auf der Seite der kurzen  
20 Wellenlänge des normierten Photolumineszenzspektrums des fluoreszierenden Emitters ermittelt wird;

$S_1^K(S)$  ist die Energie des ersten angeregten Zustandes des Sensitizers, die aus der Kante auf der Seite der kurzen Wellenlänge des normierten  
25 Photolumineszenzspektrums des Sensitizers ermittelt wird;

$S_1^{max}(FE)$  ist die Energie des ersten angeregten Singulett-Zustandes des fluoreszierenden Emitters, die aus der Lage des ersten Maximums bei kurzen Wellenlängen des Photolumineszenzspektrums des fluoreszierenden Emitters ermittelt wird;  
30

- 3 -

$S_1^{\max}(S)$  ist die Energie des ersten angeregten Zustandes des Sensitizers, die aus der Lage des ersten Maximums bei kurzen Wellenlängen des Photolumineszenzspektrums des Sensitizers ermittelt wird;

5 wobei die Photolumineszenzspektren des Sensitizers und des fluoreszierenden Emitters bei einer Konzentration von 1 mg in 100 ml Toluol bei Raumtemperatur aus Lösung bestimmt werden.

Weitere Einzelheiten zur Bestimmung der angegebenen Parameter können dem Beispielteil der vorliegenden Erfindung entnommen werden.

10 Die experimentelle Bestimmung der Energiewerte ist in den Beispielen offenbart. Die Energien sind nach diesem Verfahren zu bestimmen.

15 Wellenlängen haben in der vorliegenden Erfindung immer in der Einheit nm. Eine Formulierung wie „auf der Seite der kurzen Wellenlänge des normierten Photolumineszenzspektrums“ bedeutet also, dass man sich von kleinen Wellenlängen in nm (z.B. von 300nm) zu größeren Wellenlängen in nm (z.B. 700nm) bewegt. Kürzere Wellenlängen bedeuten also immer auch höhere Energie. Für die hierin angegebenen Bedingungen werden die Wellenlängen von der Einheit nm in die Einheit eV umgerechnet.

20 Es hat sich gezeigt, dass solche erfindungsgemäßen Vorrichtungen besonders gute Leistungsdaten aufweisen, insbesondere sehr gute Effizienzen, Lebensdauern und auch niedrige Spannungen.

25 In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei dem fluoreszierenden Emitter um einen sterisch abgeschirmten fluoreszierenden Emitter.

Die sterische Abschirmung wird über den Parameter „Shielding Faktor (SF)“ bestimmt. In der vorliegenden Erfindung wird der Shielding-Faktor (SF), auch Abschirmparameter genannt, nach dem folgenden Verfahren ermittelt.

30 Für den fluoreszierenden Emitter (auch fluoreszierende Verbindung genannt) wird eine quantenchemische Rechnung durchgeführt, z.B. mit



- 5 -

5 Im nächsten Schritt wird auf der solvent-excluded surface der vorzeichenbehaftete Abstand  $d$  zwischen Tripletfläche und solvent-excluded surface berechnet. Die Vorzeichenkonvention ist wie folgt: Liegt die solvent-excluded surface außerhalb der Tripletfläche (vom Schwerpunkt der fluoreszierenden Verbindung aus betrachtet), so ist das Vorzeichen positiv, ansonsten negativ.

10 Im Anschluss wird das Oberflächenintegral  $I$  der skalaren Funktion  $e^{-d/0.2\text{nm}}$  über die solvent-excluded surface gebildet. Weiterhin wird die Gesamtfläche  $A$  der solvent-excluded surface bestimmt. Der Abschirmparameter  $SF$  ist definiert als  $SF=1-I/A$ .

Der Fachmann kann das Verfahren ohne Schwierigkeiten mit Hilfe kommerzieller Software in den Routineprozess zur Bestimmung molekülrelevanter Parameter implementieren.

15 Der Faktor  $SF$  ist dabei bevorzugt größer oder gleich 0.45, bevorzugt größer oder gleich 0.5, ganz bevorzugt größer oder gleich 0.6 und besonders bevorzugt größer oder gleich 0.65.

Es hat sich gezeigt, dass der Shielding Faktor einen signifikanten Einfluss auf die Effizienz der elektronischen Vorrichtung hat.

20 Weiterhin bevorzugt im Sinne der Erfindung ist, wenn  $X$  und/oder  $Y$   $-0.4$  eV sind, bevorzugt  $-0.3$  eV, ganz bevorzugt  $-0.2$  eV, ganz besonders bevorzugt  $-0.1$  eV, insbesondere bevorzugt  $0.0$  eV und am meisten bevorzugt  $0.1$  eV sind.

25 Es ist ferner bevorzugt wenn  $X$  größer oder gleich  $-0.2\text{eV}$  ist, ganz bevorzugt größer oder gleich  $-0.15\text{eV}$ , besonders bevorzugt größer oder gleich  $-0.1\text{eV}$ , ganz besonders bevorzugt größer oder gleich  $-0.05\text{eV}$  und am meisten bevorzugt größer oder gleich  $0.00\text{eV}$ .

30 Es ist ferner bevorzugt wenn  $Y$  größer oder gleich  $0.00\text{eV}$  ist, ganz bevorzugt größer als  $0.00\text{eV}$ , ganz besonders bevorzugt größer oder gleich  $0.01\text{eV}$ , insbesondere bevorzugt größer oder gleich  $0.02\text{eV}$ ,

außerordentlich bevorzugt größer oder gleich 0.03eV, ganz außerordentlich bevorzugt größer oder gleich 0.05eV, noch mehr bevorzugt größer oder gleich 0.07 und am meisten bevorzugt größer oder gleich 0.10eV.

5 In einer bevorzugten Ausführungsform ist X größer oder gleich -0.2eV und Y ist größer oder gleich 0.00eV, ganz bevorzugt größer als 0.00eV, ganz besonders bevorzugt größer oder gleich 0.01eV, insbesondere bevorzugt größer oder gleich 0.02eV, außerordentlich bevorzugt größer oder gleich 0.03eV, ganz außerordentlich bevorzugt größer oder gleich 0.05eV, noch mehr bevorzugt größer oder gleich 0.07 und am meisten bevorzugt größer oder gleich 0.10eV.

10 In einer bevorzugten Ausführungsform ist X größer oder gleich -0.1eV und Y ist größer oder gleich 0.00eV, ganz bevorzugt größer als 0.00eV, ganz besonders bevorzugt größer oder gleich 0.01eV, insbesondere bevorzugt größer oder gleich 0.02eV, außerordentlich bevorzugt größer oder gleich 0.03eV, ganz außerordentlich bevorzugt größer oder gleich 0.05eV, noch mehr bevorzugt größer oder gleich 0.07 und am meisten bevorzugt größer oder gleich 0.10eV.

20 In einer bevorzugten Ausführungsform ist X größer oder gleich -0.05eV und Y ist größer oder gleich 0.00eV, ganz bevorzugt größer als 0.00eV, ganz besonders bevorzugt größer oder gleich 0.01eV, insbesondere bevorzugt größer oder gleich 0.02eV, außerordentlich bevorzugt größer oder gleich 0.03eV, ganz außerordentlich bevorzugt größer oder gleich 0.05eV, noch mehr bevorzugt größer oder gleich 0.07 und am meisten bevorzugt größer oder gleich 0.10eV.

25 In einer bevorzugten Ausführungsform ist X größer oder gleich 0.0eV und Y ist größer oder gleich 0.00eV, ganz bevorzugt größer als 0.00eV, ganz besonders bevorzugt größer oder gleich 0.01eV, insbesondere bevorzugt größer oder gleich 0.02eV, außerordentlich bevorzugt größer oder gleich 0.03eV, ganz außerordentlich bevorzugt größer oder gleich 0.05eV, noch mehr bevorzugt größer oder gleich 0.07 und am meisten bevorzugt größer oder gleich 0.10eV.

30

- 7 -

Es ist ferner bevorzugt, wenn Bedingung (I) erfüllt ist. Weiterhin bevorzugt ist, wenn Bedingung (II) erfüllt ist. Schließlich ist bevorzugt, wenn sowohl Bedingung (I) als auch Bedingung (II) erfüllt sind.

5 Es ist bevorzugt wenn der Sensitizer seine Energie, die er in der elektronischen Vorrichtung aufnimmt direkt auf den fluoreszierenden Emitter überträgt und der fluoreszierende Emitter vom Sensitizer aufgenommene Anregungsenergie durch Fluoreszenz emittiert.

10 Die Energieübertragung vom Sensitizer auf den fluoreszierenden Emitter kann über verschiedene Mechanismen erfolgen. Ein wichtiger Weg zur Übertragung der Energie scheint der Förster Resonanz Energietransfer (FRET oder auch FET) zu sein.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung überlappt das Absorptionsspektrum des fluoreszierenden Emitters mit dem Photolumineszenz(emissions)spektrum des Sensitizers.

20 Weiterhin ist bevorzugt, wenn das Absorptionsspektrum des fluoreszierenden Emitters mit dem Photolumineszenzspektrum des Sensitizers überlappt und der Betrag des Abstands der Triplett-*Metal-to-Ligand-Charge-Transfer* (<sup>3</sup>MLCT)-Bande des Photolumineszenzspektrums des Sensitizers und dem Absorptionsmaximum des fluoreszierenden Emitters die folgende Bedingung (III) erfüllt

$$|\lambda_{em}^{3MLCT}(S) - \lambda_{abs}^{max}(FE)| \leq V \quad (III)$$

25 wobei V gleich 0.5 eV ist, bevorzugt ist eine V von 0.4 eV, ganz bevorzugt ist ein V von 0.3 eV, besonders bevorzugt ist ein V von 0.2 eV, ganz besonders bevorzugt ist ein V von 0.15 eV und insbesondere bevorzugt ist ein V von 0.1 eV.

30 Die Triplett-*Metal-to-Ligand-Charge-Transfer* (<sup>3</sup>MLCT)-Bande, charakterisiert durch die Größe  $\lambda_{em}^{3MLCT}(S)$ , des Photolumineszenzspektrums des Sensitizers ergibt sich dabei aus der Kante bei kleinen Wellenlängen im Photolumineszenzspektrum des Sensitizers. Der Wert  $\lambda_{em}^{3MLCT}(S)$  ist also

- 8 -

identisch mit dem bereits genannten Wert  $S_1^K(S)$ .  $\lambda_{abs}^{max}(FE)$  ist die Peakabsorptionswellenlänge des ersten Maximums bei langen Wellenlängen des fluoreszierenden Emitters. Beide Werte sind jeweils in Elektronenvolt berechnet.

5 Besonders bevorzugt ist, wenn die Bedingung (IV) erfüllt ist

$$\lambda_{em}^{3MLCT}(S) - \lambda_{abs}^{max}(FE) \leq W \quad (IV)$$

wobei W gleich 0.5 ist, bevorzugt ist W gleich 0.4 eV, ganz bevorzugt ist W gleich 0.3 eV, besonders bevorzugt ist W gleich 0.2 eV, ganz besonders  
10 bevorzugt ist W gleich 0.15 eV und insbesondere bevorzugt ist W gleich 0.1eV.

Der Förster Resonanz Energietransfer zwischen dem Sensitizer und dem fluoreszierenden Emitter kann mit Hilfe des Försterradius,  $R_{FRET}^6$ ,  
15 beschrieben werden, der durch folgende Gleichung gegeben ist:

$$R_{FRET}^6 = \frac{9 \ln(10) \kappa^2 \phi_S}{128 \pi^5 N_A n^4} J(\lambda)$$

wobei  $\kappa$  der Dipol-Orientierungsfaktor,  $\phi_S$  die Quantenausbeute des Sensitizers, n der Brechungsindex des Mediums,  $N_A$  die Avogadrokonstante  
20 und  $J(\lambda)$  das spektrale Überlappungsintegral ist. Das spektrale Überlappungsintegral ist durch die folgende Gleichung definiert:

$$J(\lambda) = \int_0^{\infty} F_S(\lambda) \varepsilon_{FE}(\lambda) \lambda^4 d\lambda$$

25 wobei  $\lambda$  die Wellenlänge,  $F_S(\lambda)$  die normalisierte Strahlungsintensität des Photolumineszenzspektrums des Sensitizers und  $\varepsilon_{FE}$  der molare Absorptionskoeffizient des fluoreszierenden Emitters ist. Sowohl das Photolumineszenzspektrum zur Bestimmung von  $F_S(\lambda)$  als auch das Absorptionsspektrum zur Bestimmung von  $\varepsilon_{FE}$  werden aus Lösung der  
30 jeweiligen Verbindungen in Toluol gemessen. Um den Försterradius zu berechnen werden  $n=1.7$  und  $\kappa^2=2/3$  gesetzt.

5 Ein kleiner Försterradius ist dabei bevorzugt. Es ist bevorzugt, wenn der Försterradius kleiner ist als 3 nm, ganz bevorzugt ist er kleiner oder gleich 2.5 nm, ganz besonders bevorzugt ist er kleiner oder gleich 2.3 nm und insbesondere bevorzugt ist er kleiner oder gleich 2.1 nm. Es hat sich gezeigt, dass sich mit kleiner werdenden Försterradius die Lebensdauer elektronische Vorrichtungen deutlich verbessert.

10 In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist ein größerer Försterradius bevorzugt. Dieser führt zu einer größeren Effizienz der elektronischen Vorrichtung. Es ist bevorzugt, wenn der Försterradius größer oder gleich 2.5 nm, ganz bevorzugt größer oder gleich 2.7 nm, ganz besonders bevorzugt größer oder gleich 2.8 nm und insbesondere bevorzugt größer oder gleich 3.0 nm ist.

15 Der Sensitizer kann im Grunde jede beliebige phosphoreszierende Verbindung sein, solange die Intersystem-Crossing (ISC) Raten nur schnell genug sind. Ein Fachmann auf dem Gebiet hat keine Schwierigkeiten aus einer Vielzahl ihm bekannter, geeigneter Verbindungen die geeigneten Verbindungen für den vorliegenden Zweck auszuwählen.

20 Eine phosphoreszierende Verbindung im Sinne der vorliegenden Erfindung ist vorzugsweise eine Verbindung, die in der Lage ist, unter optischer oder elektro-chemischer Anregung in einer Umgebung, wie sie in der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung vorliegt, bei Raumtemperatur Licht zu emittieren, wobei die Emission aus einem spin-verbotenen Übergang erfolgt, beispielsweise einem Übergang aus einem angeregten Triplett-Zustand oder einem gemischten Singulett-/Triplett-Zustand.

25 Als phosphoreszierende Verbindungen (im Folgenden auch kurz Triplett-emitter genannt) 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  
30 kleiner 80 enthalten, insbesondere ein Metall mit dieser Ordnungszahl.

- 10 -

Vorzugsweise handelt es sich bei dem Sensitizer um eine phosphoreszierende Verbindung aus der Gruppe der Organometallkomplexe, insbesondere aus der Gruppe der Übergangsmetallkomplexe.

5 Bevorzugt werden als phosphoreszierende Verbindungen, Organometallkomplexe die Kupfer, Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Silber, Gold oder Europium enthalten, verwendet, insbesondere Verbindungen, die Kupfer, Iridium oder Platin, und ganz bevorzugt Iridium und Platin enthalten. Im Sinne der vorliegenden Erfindung werden alle lumineszierenden Verbindungen, die die oben genannten Metalle enthalten, als phosphoreszierende Verbindungen  
10 angesehen.

Besonders bevorzugt werden phosphoreszierende Organometallkomplexe die in der Patentanmeldung WO2015/091716 beschrieben sind.  
Insbesondere phosphoreszierende Organometallkomplexe die beschrieben  
15 sind in WO00/70655, WO2001/41512, WO2002/02714, WO2002/15645, EP1191612, WO2005/033244, WO2005/019373, US2005/0258742, WO2006/056418, WO2007/115970, WO2007/115981, WO2008/000727, WO2009/050281, WO2009/050290, WO2011/051404, WO2011/073149, WO2012/121936, US2012/0305894, WO2012/170571, WO2012/170461, WO2012/170463, WO2006/121811, WO2007/095118, WO2008/156879,  
20 WO2008/156879, WO2010/068876, WO2011/106344, WO2012/172482, EP3126371, WO2015/014835, WO2015/014944, WO2016/020516, US2016/0072081, WO2010/086089, WO2011/044988, WO2014/008982, WO2014/023377, WO2014/094961, WO2010/069442, WO2012/163471, WO2013/020631, US2015/0243912, WO2008/000726, WO2010/015307,  
25 WO2010/054731, WO2010/054728, WO2010/099852, WO2011/032626, WO2011/157339, WO2012/007086, WO2015/036074, WO2015/104045, WO2015/117718, WO2016/015815, wobei es sich vorzugsweise um Iridium und Platinkomplexe handelt.

30 Dazu gehören insbesondere auch Organometallkomplexe mit polypodalen Liganden wie sie beschrieben sind in WO2004081017, WO2005042550,

- 11 -

US20050170206, WO2009/146770, WO2010/102709, WO2011/066898,  
WO2016124304, WO2017032439, WO2018019688, EP3184534,  
WO2018/011186, WO 2016/193243 und WO 2015/091716A1.

5 Des Weiteren gehören dazu auch binucleare Organometallkomplexe wie  
sie beschrieben sind in WO2011/045337, US2015/0171350,  
WO2016/079169, WO2018/019687, WO2018/041769, WO2018/054798,  
WO2018/069196, WO2018/069197, WO2018/069273.

10 Des Weiteren gehören dazu auch Kupferkomplexe wie sie beschrieben  
sind in WO2010/031485, US2013/150581, WO2013/017675,  
WO2013/007707, WO2013/001086, WO2012/156378, WO2013/072508,  
EP2543672.

15 Beispiele für geeignete phosphoreszierende Palladiumkomplexe sind  
beschrieben in WO2014/109814.

20 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 Elektro-  
lumineszenz bekannt sind, und der Fachmann kann ohne erfinderisches  
Zutun weitere phosphoreszierende Komplexe verwenden.

25 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt bei Herstellung  
der emittierenden Schicht durch Aufdampfen die phosphoreszierende  
Verbindung in einer Konzentration von 5 bis 99.9 Vol.-% in der emittieren-  
den Schicht vor, bevorzugt von 5 bis 60 Vol.-%, besonders bevorzugt von  
10 bis 50 Vol.-%, ganz besonders bevorzugt 20 bis 40 Vol.-%, wobei sich  
die angegebenen Volumen-% (Vol.-%) auf das Gesamtvolumen der  
emittierenden Schicht beziehen.

30 In einer weiterhin bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt bei  
Herstellung der emittierenden Schicht durch Aufdampfen die

phosphoreszierende Verbindung in einer Konzentration von 5 bis 99.9 Vol.-% in der emittierenden Schicht vor, bevorzugt von 5 bis 60 Vol.-%, besonders bevorzugt von 5 bis 45 Vol.-%, ganz besonders bevorzugt 5 bis 30 Vol.-%, wobei sich die angegebenen Volumen-% (Vol.-%) auf das Gesamtvolumen der emittierenden Schicht beziehen.

5

In noch einer weiterhin bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt bei Herstellung der emittierenden Schicht durch Aufdampfen die phosphoreszierende Verbindung in einer Konzentration von 1 bis 50 Vol.-% in der emittierenden Schicht vor, bevorzugt von 2 bis 40 Vol.-%, besonders bevorzugt von 3 bis 30 Vol.-%, ganz besonders bevorzugt 4 bis 25 Vol.-%, wobei sich die angegebenen Volumen-% (Vol.-%) auf das Gesamtvolumen der emittierenden Schicht beziehen.

10

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt bei Herstellung der emittierenden Schicht aus Lösung die phosphoreszierende Verbindung in einer Konzentration von 5 bis 99.9 Gew.-% in der emittierenden Schicht vor, bevorzugt von 5 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt von 10 bis 50 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 20 bis 40 Gew.-%, wobei sich die angegebenen Massen-% (Gew.-%) auf die Gesamtmasse der emittierenden Schicht beziehen.

15

In einer weiterhin bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt bei Herstellung der emittierenden Schicht aus Lösung die phosphoreszierende Verbindung in einer Konzentration von 5 bis 99.9 Gew.-% in der emittierenden Schicht vor, bevorzugt von 5 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt von 5 bis 45 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 5 bis 30 Gew.-%, wobei sich die angegebenen Massen-% (Gew.-%) auf die Gesamtmasse der emittierenden Schicht beziehen.

20

25

In noch einer weiterhin bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt bei Herstellung der emittierenden Schicht aus Lösung die phosphoreszierende Verbindung in einer Konzentration von 1 bis 50 Gew.-% in der emittierenden Schicht vor, bevorzugt von 2 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt von 3 bis 30 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 4 bis

30

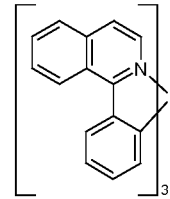
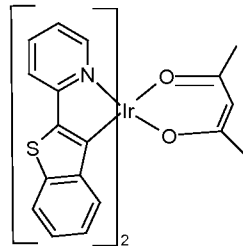
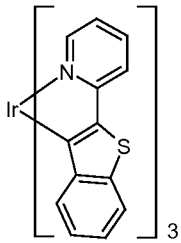
- 13 -

25 Gew.-%, wobei sich die angegebenen Massen-% (Gew.-%) auf die Gesamtmasse der emittierenden Schicht beziehen.

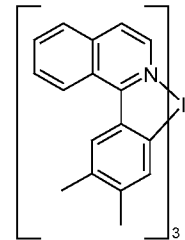
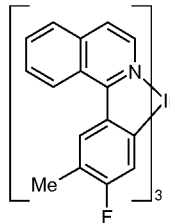
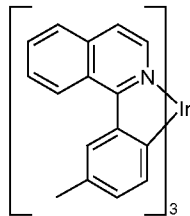
Explizite Beispiele für phosphoreszierende Sensitizer sind  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  und dessen Derivate sowie die in der folgenden Übersicht aufgeführten Strukturen.

5

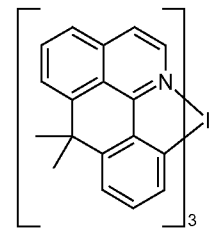
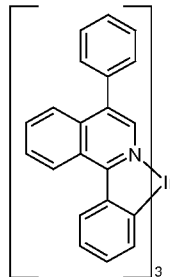
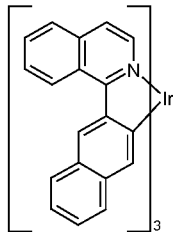
10



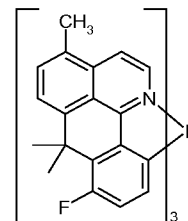
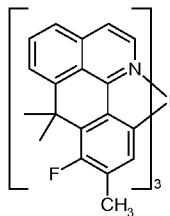
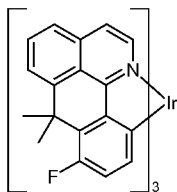
15



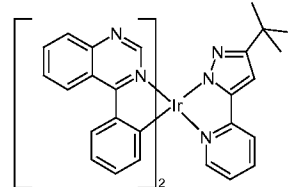
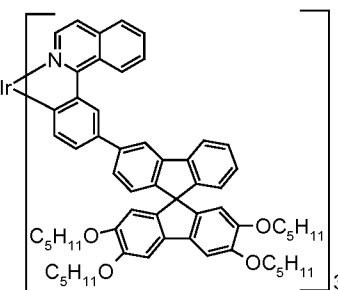
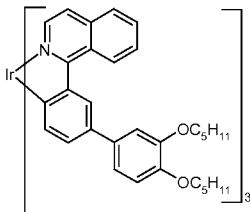
20

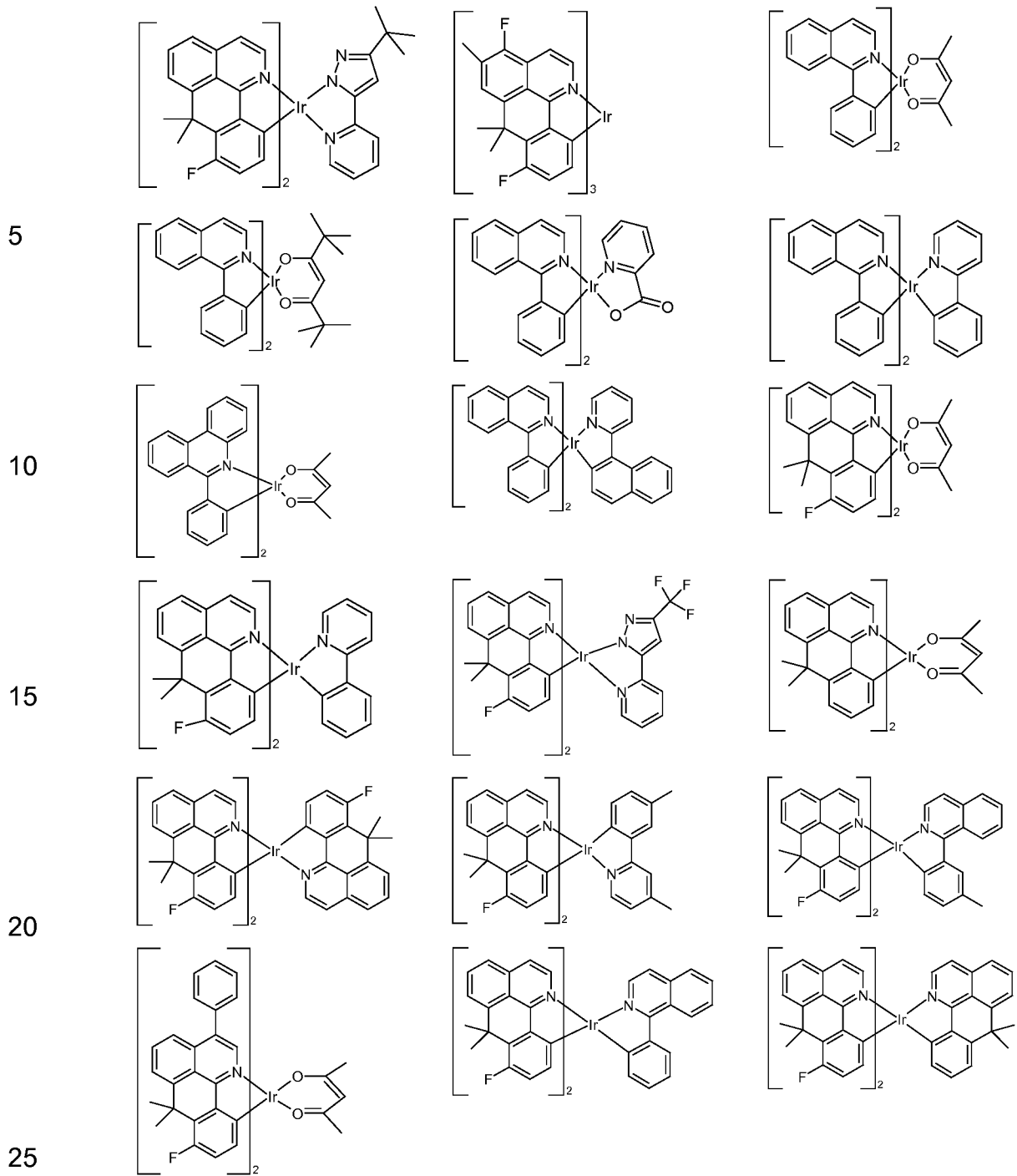


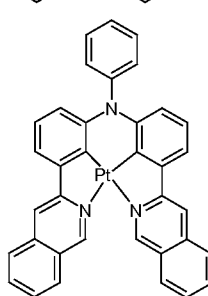
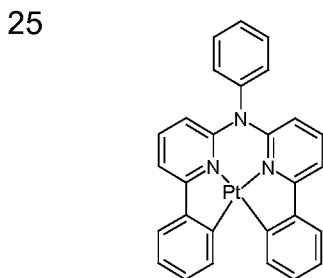
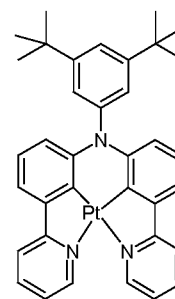
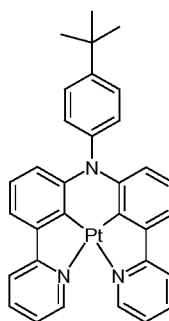
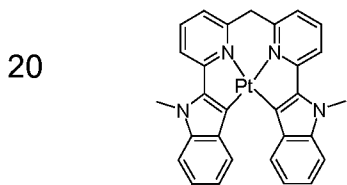
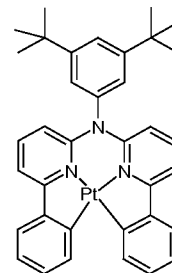
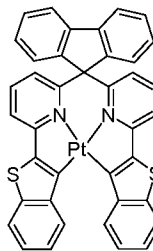
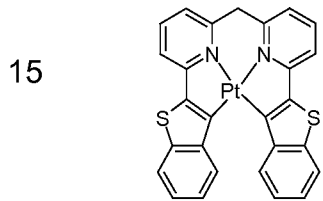
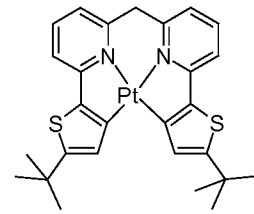
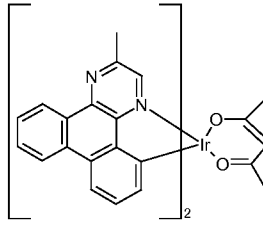
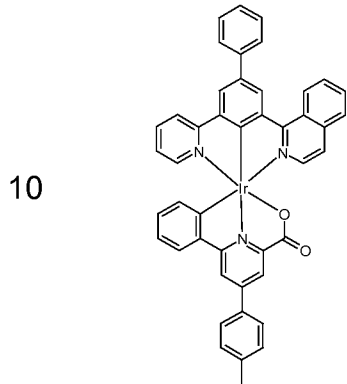
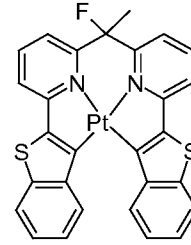
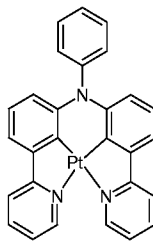
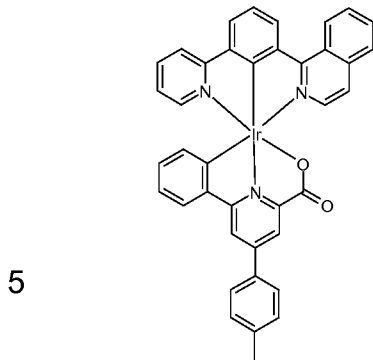
25



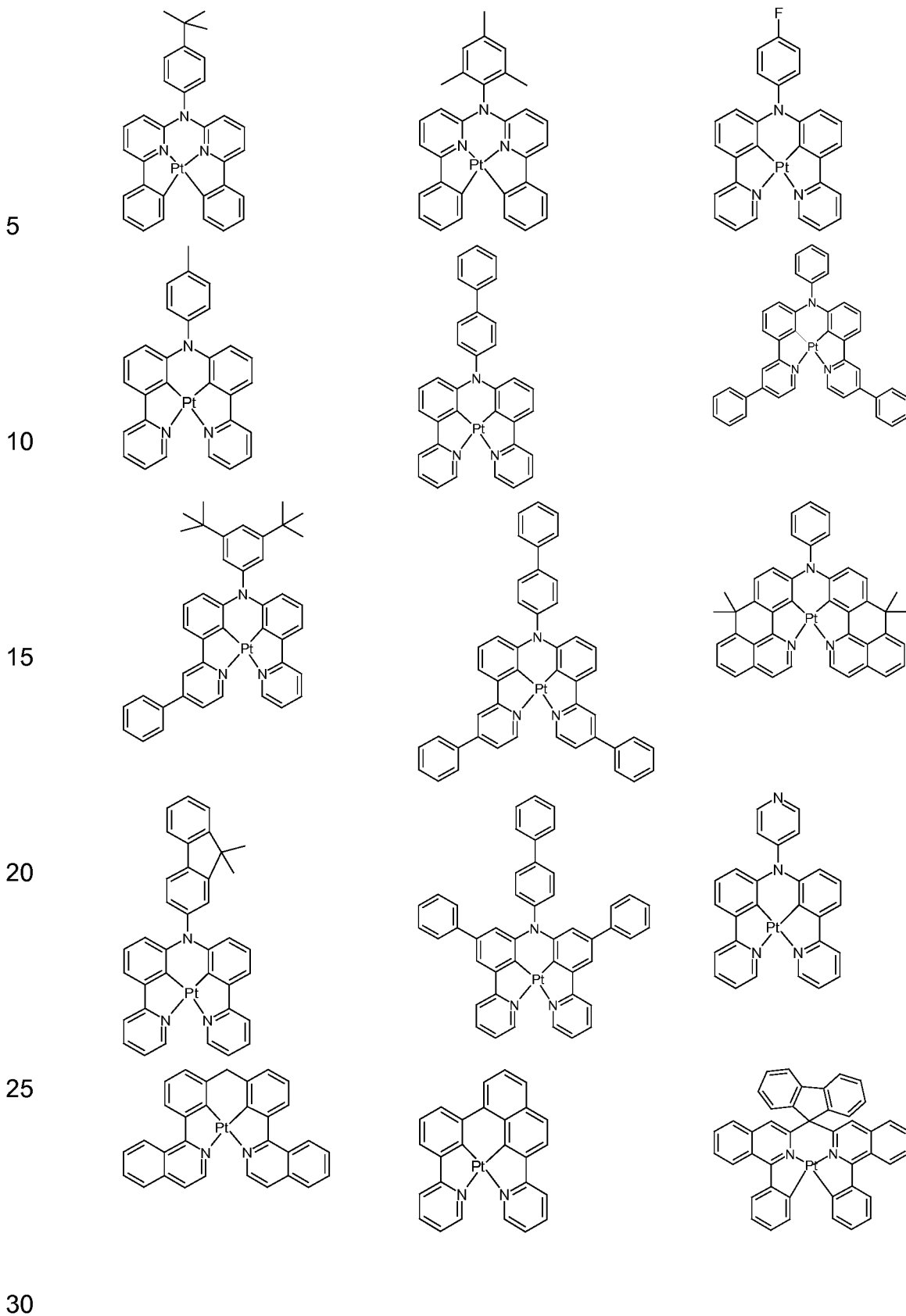
30

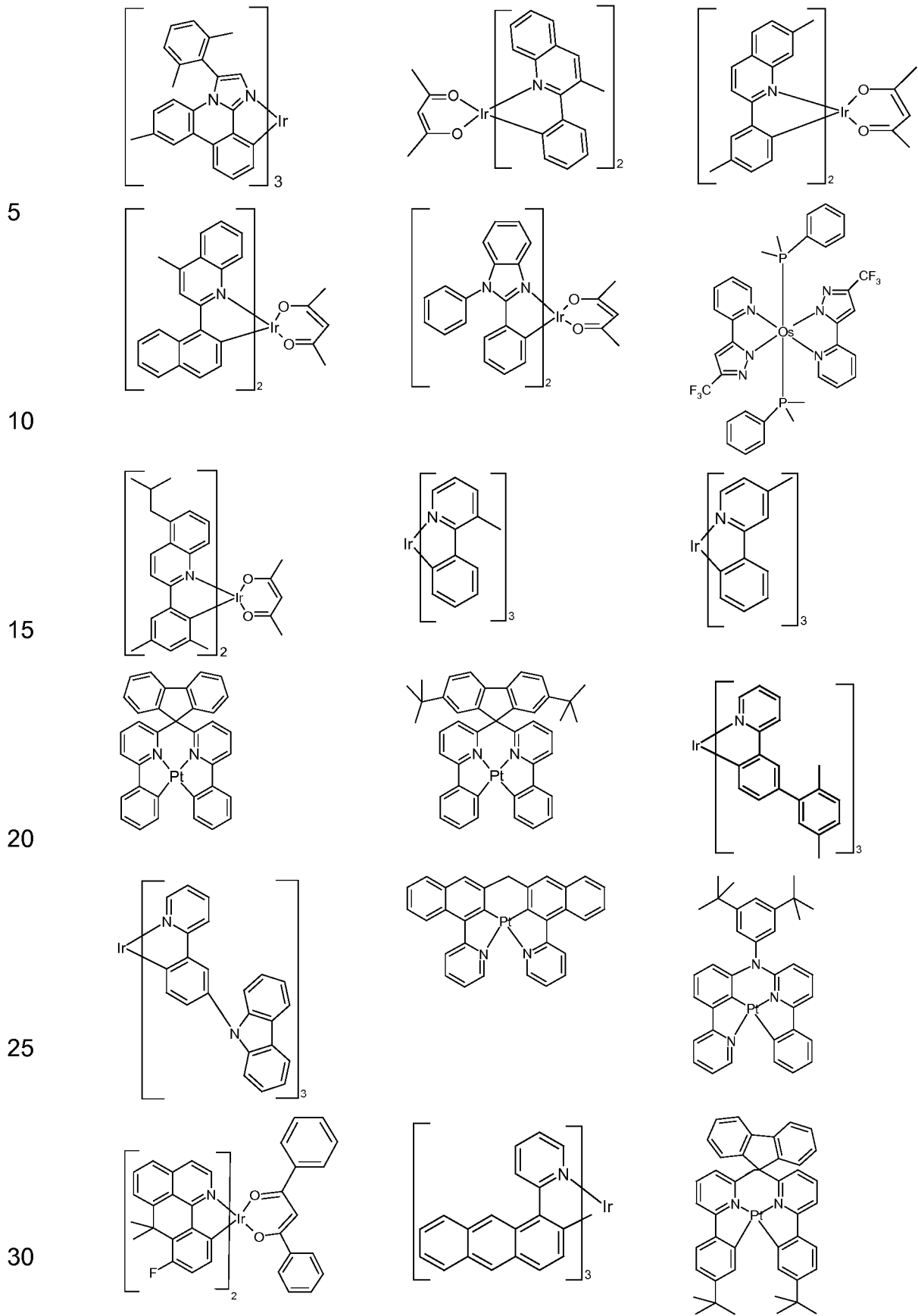


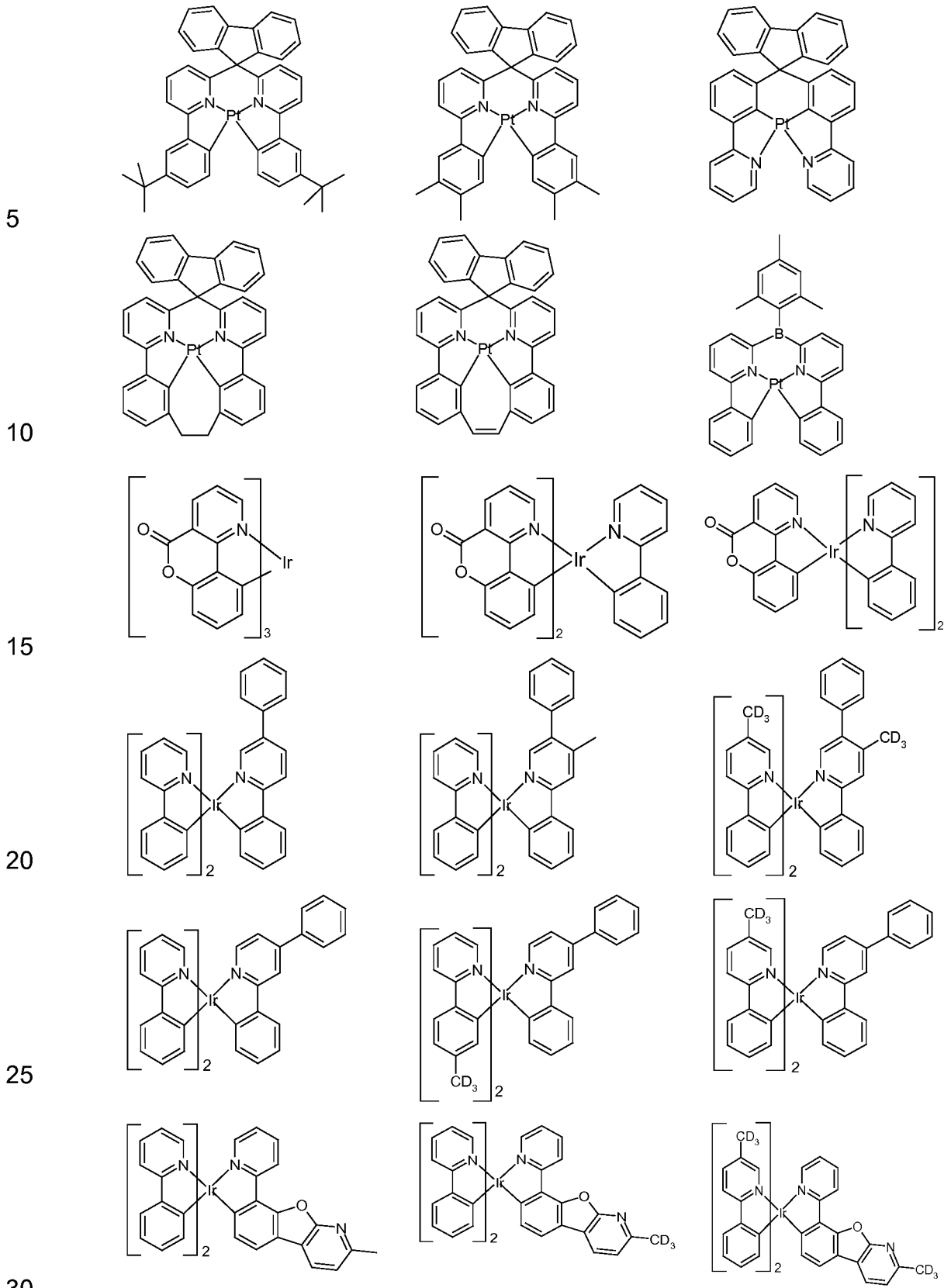




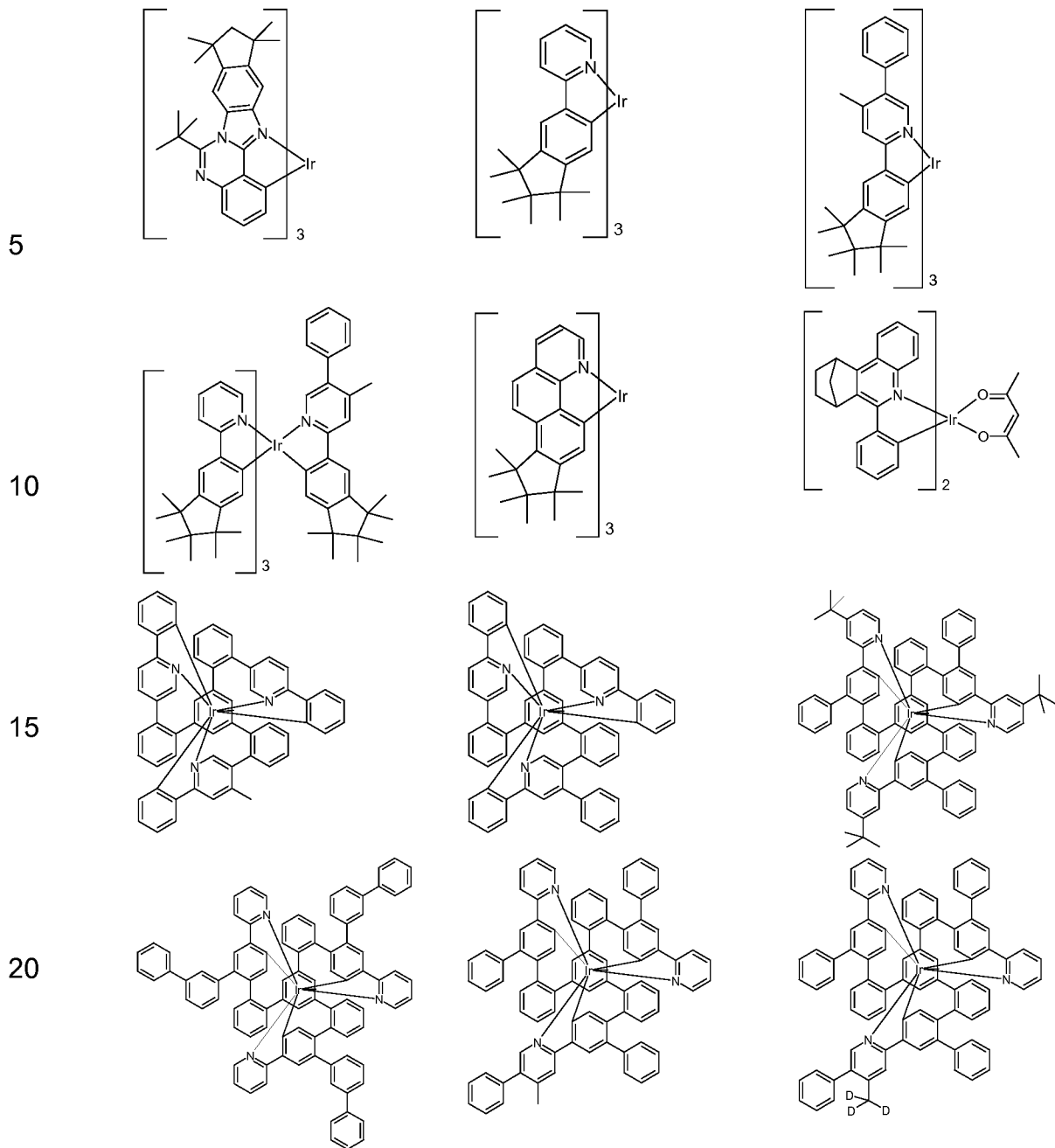
30





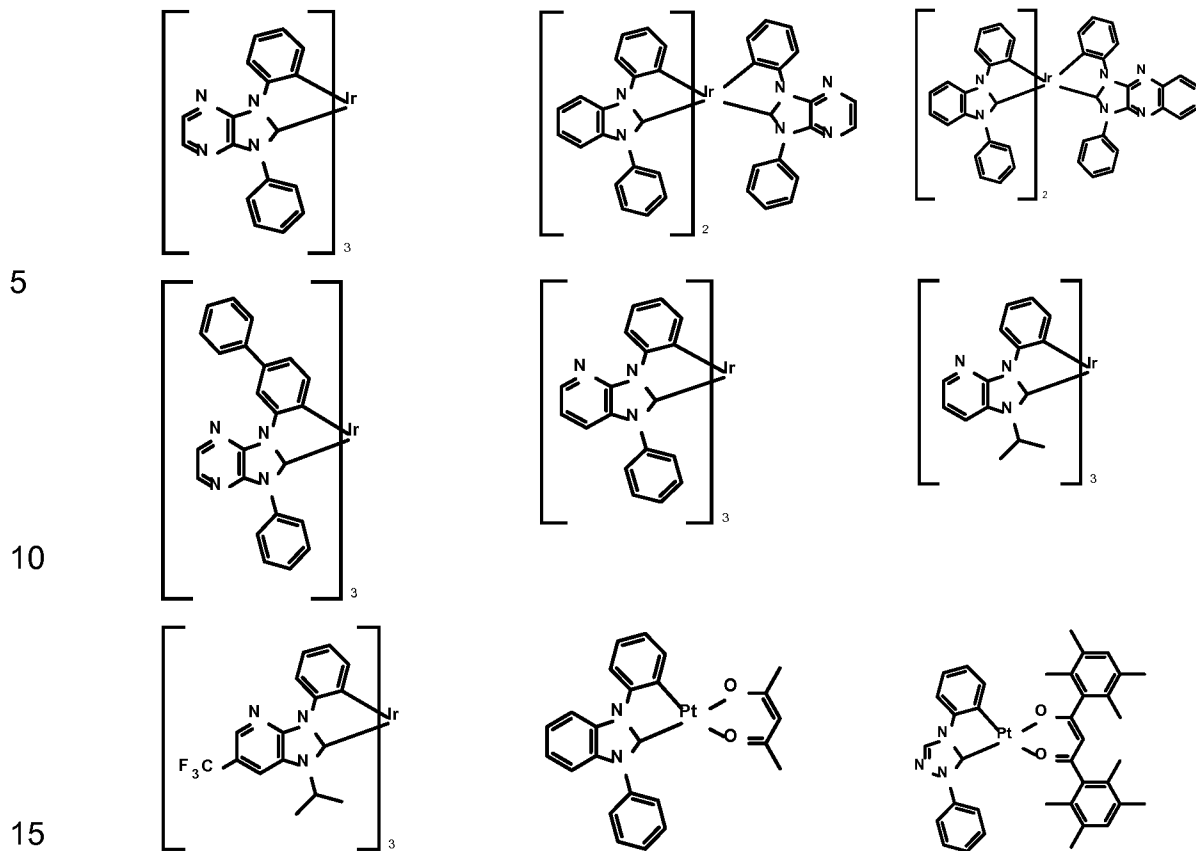


- 19 -

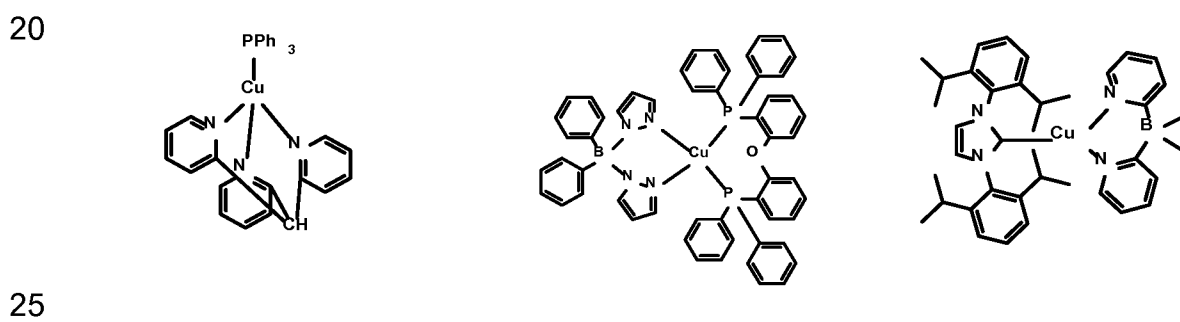


Weitere explizite Beispiele für phosphoreszierende Sensitizer sind Iridium- und Platinkomplexe enthaltend Carbeneliganen sowie die in der folgenden Übersicht aufgeführten Strukturen, wobei homoleptische sowie heteroleptische Komplexe und meridionale sowie faciale Isomere geeignet sind:

- 20 -



Weitere explizite Beispiele für phosphoreszierende Sensitizer sind Kupferkomplexe sowie die in der folgenden Übersicht aufgeführten Strukturen:



Der fluoreszierende Emitter der vorliegenden Erfindung kann grundsätzlich jede fluoreszierende Verbindung sein. Der Fachmann hat keine Schwierigkeiten, ohne großen Aufwand aus einer Vielzahl fluoreszierender Emitter die geeigneten Emitter auszuwählen.

30

Die fluoreszierenden Emitter sind vorzugsweise rein organische Verbindungen, die kein Metall oder Metallion enthalten oder fluoreszierende Metallkomplexe. Sofern es sich bei den fluoreszierenden Emittern um fluoreszierende Metallkomplexe handelt, sind solche die Aluminium- oder Kupferkomplexe besonders bevorzugt.

5

In einer Ausführungsform handelt es sich bei den fluoreszierenden Emittern um einen fluoreszierenden Kupfer- oder Aluminiumkomplex, der in einer weiteren Bevorzugung sterisch abgeschirmt ist.

10

Ganz bevorzugt handelt es sich bei den fluoreszierenden Emittern um rein organische Verbindungen ohne Metalle oder Metallionen, die in einer weiteren Bevorzugung sterisch abgeschirmt ist.

Im Folgenden wird der fluoreszierende Emitter, auch fluoreszierende Verbindung genannt, genauer beschrieben.

15

Bei dem fluoreszierenden Emitter handelt es sich bevorzugt um eine organische Verbindung. Eine organische Verbindung im Sinne der vorliegenden Erfindung ist eine kohlenstoffhaltige Verbindung, die keine Metalle enthält. Insbesondere ist die organische Verbindung aus den Elementen C, H, D, B, Si, N, P, O, S, F, Cl, Br und I aufgebaut. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann der fluoreszierende Emitter auch ein fluoreszierender Metallkomplex sein, beispielsweise ein Aluminium- oder Kupferkomplex.

20

25

Eine fluoreszierende Verbindung im Sinne der vorliegenden Erfindung ist eine Verbindung, die in der Lage ist, unter optischer Anregung in einer Umgebung, wie sie in der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung vorliegt, bei Raumtemperatur Licht zu emittieren, wobei die Emission aus einem angeregten Singulettzustand erfolgt. Dabei weist die Verbindung bevorzugt eine Lumineszenzquanteneffizienz von mindestens 60 % auf, besonders bevorzugt von mindestens 80 %, ganz besonders bevorzugt von mindestens 90 % und insbesondere bevorzugt von mindestens 95 %. Dabei wird die Lumineszenzquanteneffizienz in einer Lösung in Toluol bestimmt. Wie die Bestimmung der Lumineszenzquantenausbeute im Sinne der

30

- 22 -

vorliegenden Erfindung durchgeführt wird, ist im Teil „Allgemeine Beschreibung der Bestimmung der relevanten Parameter Teil 4“ von WO 2015/135624 A1 ausführlich allgemein beschrieben.

5 In einer bevorzugten Ausführungsform liegt die Peakemissionswellenlänge der fluoreszierenden Verbindung zwischen 430 und 650 nm. Wie die Bestimmung der Peakemissionswellenlänge im Sinne der vorliegenden Erfindung durchgeführt wird, ist in den Beispielen der vorliegenden Erfindung beschrieben.

10 Aufgrund der unterschiedlichen Herstellung der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung wird die Dotierkonzentration der fluoreszierenden Verbindung bei Herstellung der emittierenden Schicht durch Aufdampfen in Vol.-% und bei Herstellung der emittierenden Schicht aus Lösung in Gew.-% angegeben.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt bei Herstellung der emittierenden Schicht durch Aufdampfen die fluoreszierende Verbindung in einer Dotierkonzentration von 0.1 bis 25 Vol.-% in der emittierenden Schicht vor, bevorzugt von 1 bis 20 Vol.-%, besonders bevorzugt von 3 bis 10 Vol.-%.

20 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt bei Herstellung der emittierenden Schicht aus Lösung die fluoreszierende Verbindung in einer Dotierkonzentration von 0.1 bis 25 Gew.-% in der emittierenden Schicht vor, bevorzugt von 1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt von 3 bis 10 Gew.-%.

25 Dabei ist es möglich, dass insbesondere bei einer geringen Dotierkonzentration der fluoreszierenden Verbindung die OLED eine Mischemission aus der fluoreszierenden Verbindung und einer Restemission der phosphoreszierenden Verbindung zeigt. Dies kann auch gezielt zur Erzeugung von Mischfarben genutzt werden.

30

Als Grundgerüste für die fluoreszierende Verbindung können alle Verbindungen verwendet werden, wie sie gemäß dem Stand der Technik für fluoreszierende OLEDs eingesetzt werden.

5 Der fluoreszierende Emitter wird vorzugsweise ausgewählt aus den folgenden Gruppe der fluoreszierenden Verbindungen: Styrylamine, Indenofluorene, polyaromatische Verbindungen, Anthracene, Tetracene, Xanthene, Perylene, Phenylene, Fluorene, Arylpyrene, Arylenevinylene, Rubrene, Coumarine, Rhodamine, Chinacridone, Dicyanomethylenpyrane, Thiopyrane, Polymethine, Pyrylium und Thiapyrylium Salze, Periflanthene, Indenoperylene, Bis(azinyl)imineborone, Bis(azinyl)methine, Carbostyryle, 10 Monostyrylamine, Distyrylamine, Tristyrylamine, Tetrastyrylamine, Styrylphosphine, Styrylether, Arylamine, Indenofluorenamine und Indenofluorendiamines, Benzoindenofluorenamine, Benzoindenofluorendiamine, Dibenzoidenofluorenamine, Dibenzoidenofluorendiamine, substituierte oder unsubstituierte Tristilbenamine, Distyrylbenzene und Distyrylbiphenyle, Triarylamine, Triazolo Verbindungen, Naphthalene, Phenanthrene, Pyrene, 15 Triazine, Chrysene, Decacyclene, Coronene, Tetraphenylcyclopentadiene, Pentaphenylcyclopentadiene, Spirofluorene, Pyrane, Oxazone, Benzoxazole, Benzothiazole, Benzimidazole, Pyrazine, Zimtsäureester, Diketo-pyrrolopyrrole und Acridone.

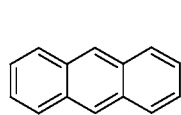
20 Weitere bevorzugte fluoreszierende Emitter werden bspw. in C. H. Chen et al.: "Recent developments in organic electroluminescent materials" Macromol. Symp. 125, (1997), 1-48 und "Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices" Mat. Sci. and Eng. R, 39 (2002), 143-222 offenbart.

25 Die sterische Abschirmung dieser Verbindungen erfolgt dabei durch elektronisch inerte, sterisch anspruchsvolle Substituenten, die den elektronisch aktiven Kern der fluoreszierenden Verbindung umgeben und so weitgehend vom Kontakt zu benachbarten Molekülen in der Schicht abschirmen.

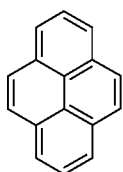
30 Der Grad der sterischen Abschirmung kann durch einen Abschirmparameter  $SF$  bestimmt werden.

Wie oben beschrieben, können als fluoreszierender Kern der fluoreszierenden Verbindung alle Grundstrukturen eingesetzt werden, wie sie üblicherweise als fluoreszierende Emittoren in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen eingesetzt werden. Bevorzugt als fluoreszierende Verbindungen sind steife  $\pi$ -Systeme, die mit großen aliphatischen oder cycloaliphatischen Resten substituiert sind. Weiterhin kommen auch aromatische Substituenten, die durch aliphatische oder cycloaliphatische Reste substituiert sein können, in Frage, wenn diese sterisch so angeordnet sind, dass es sich nicht um aktive Gruppen im Sinne der vorliegenden Erfindung handeln, dass deren Anteil an den relevanten Molekülorbitalen also unter einem Grenzwert, wie hinten beschrieben, liegt. Dagegen sind beispielsweise Arylaminosubstituenten oder Heteroarylgruppen zu stark an HOMO (highest occupied molecular orbital) oder LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) beteiligt und eignen sich somit nicht als abschirmende Gruppen.

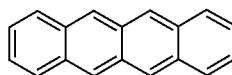
Beispiele für geeignete aromatische Grundkörper fluoreszierender Verbindungen sind die im Folgenden aufgeführten Gruppen der Formeln (1) bis (50),



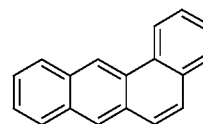
Formel (1)



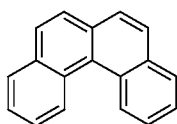
Formel (2)



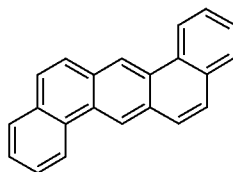
Formel (3)



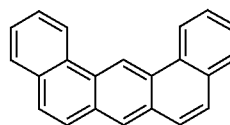
Formel (4)



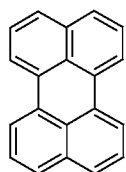
Formel (5)



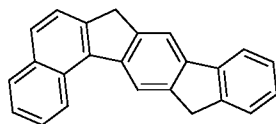
Formel (6)



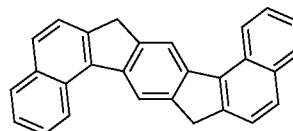
Formel (7)



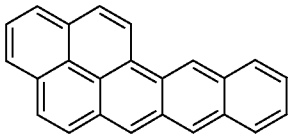
Formel (8)



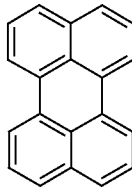
Formel (9)



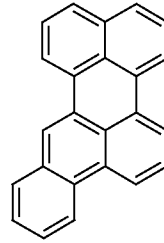
Formel (10)



Formel (11)

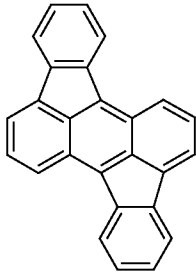


Formel (12)

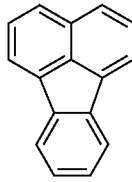


Formel (13)

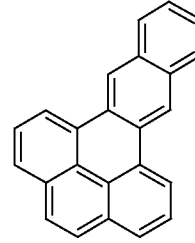
5



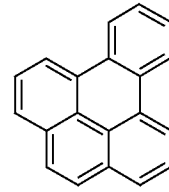
Formel (14)



Formel (15)

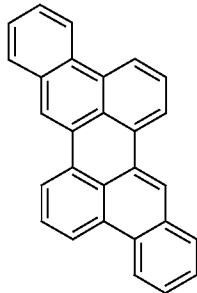


Formel (16)

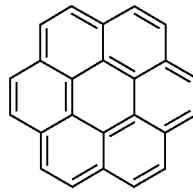


Formel (17)

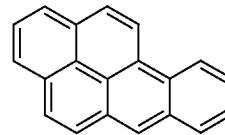
10



Formel (18)

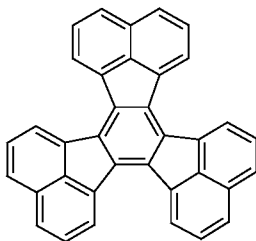


Formel (19)

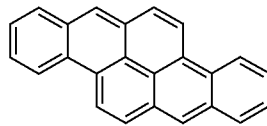


Formel (20)

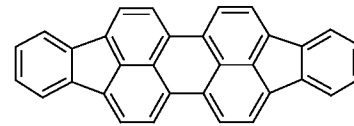
15



Formel (21)

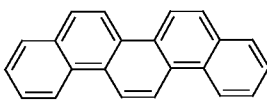


Formel (22)

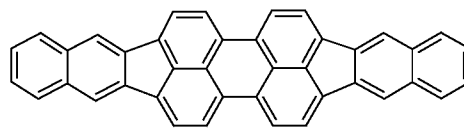


Formel (23)

20

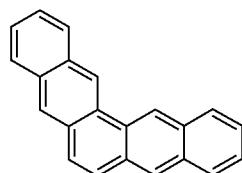


Formel (24)

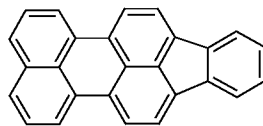


Formel (25)

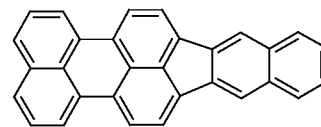
25



Formel (26)

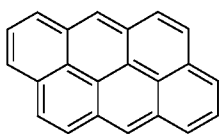


Formel (27)

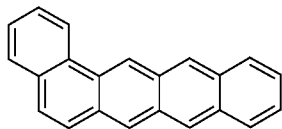


Formel (28)

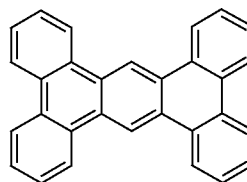
30



Formel (29)

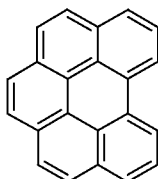


Formel (30)

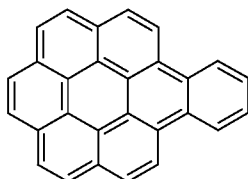


Formel (31)

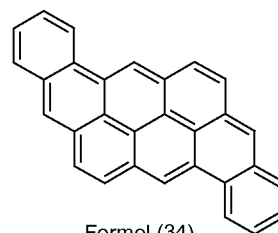
5



Formel (32)

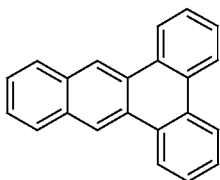


Formel (33)

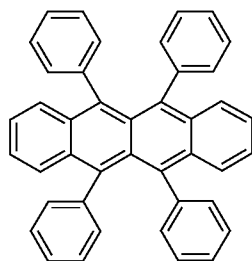


Formel (34)

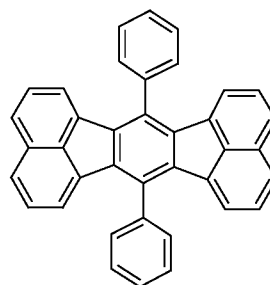
10



Formel (35)

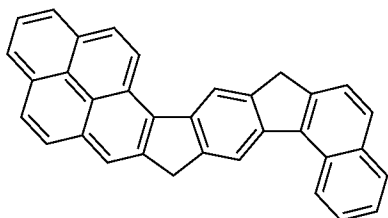


Formel (36)

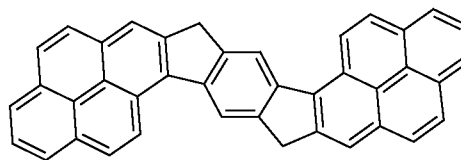


Formel (37)

15

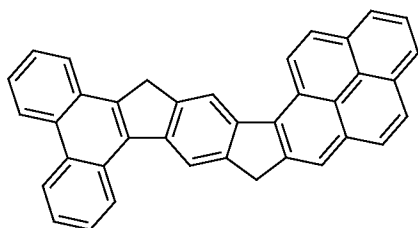


Formel (38)

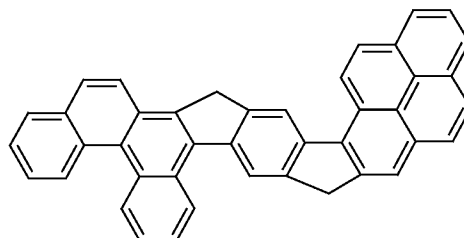


Formel (39)

20

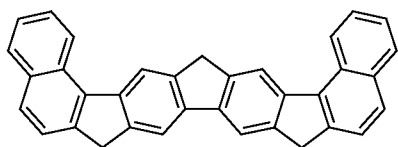


Formel (40)



Formel (41)

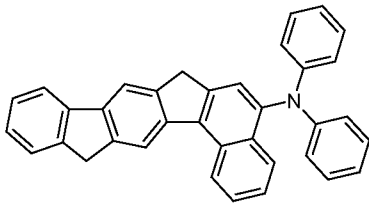
25



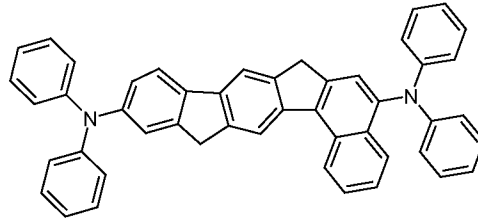
Formel (42)

30

- 27 -

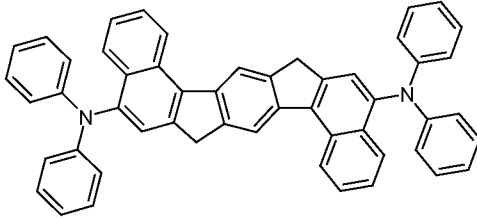


Formel (43)

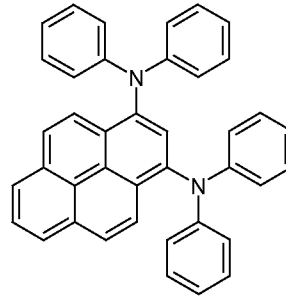


Formel (44)

5

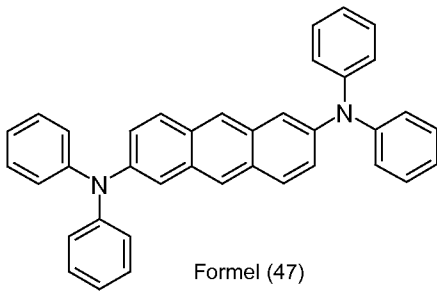


Formel (45)

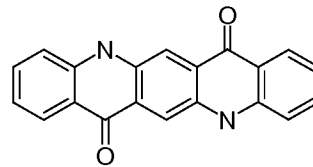


Formel (46)

10

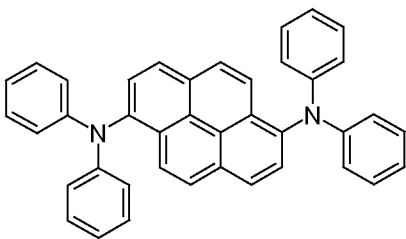


Formel (47)

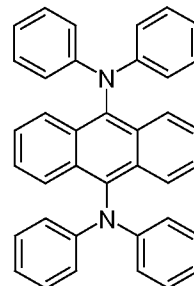


Formel (48)

15



Formel (49)



Formel (50)

20

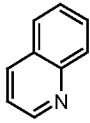
25

Beispiele für geeignete heteroaromatische Grundkörper fluoreszierender Verbindungen sind die oben genannten Gruppen der Formeln (1) bis (50), in denen ein, zwei, drei oder vier Kohlenstoffatome des kondensierten aromatischen Kerns durch Stickstoff ersetzt sind. Bevorzugt sind ein, zwei oder drei Kohlenstoffatome durch Stickstoff, Sauerstoff oder Bor ersetzt, besonders bevorzugt ein oder zwei Kohlenstoffatome und ganz besonders bevorzugt genau ein Kohlenstoffatom.

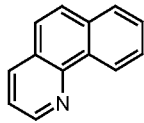
30

Beispiele für geeignete heteroaromatische Grundkörper fluoreszierender Verbindungen sind weiterhin die im Folgenden aufgeführten Gruppen der Formeln (51) bis (73),

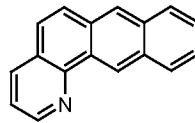
5



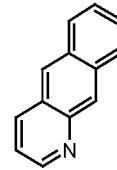
Formel (51)



Formel (52)

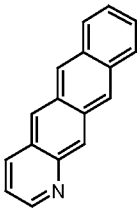


Formel (53)

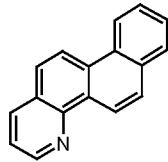


Formel (54)

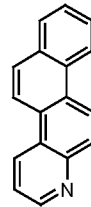
10



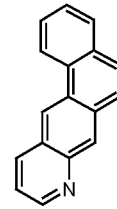
Formel (55)



Formel (56)

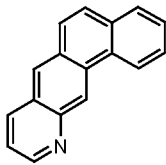


Formel (57)

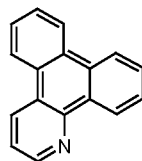


Formel (58)

15

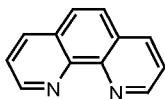


Formel (59)

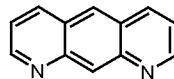


Formel (60)

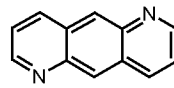
20



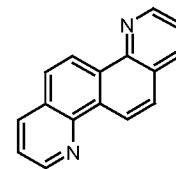
Formel (61)



Formel (62)

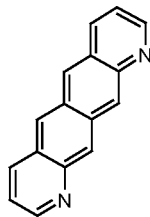


Formel (63)

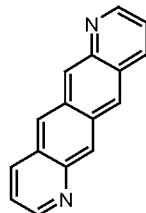


Formel (64)

25



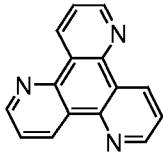
Formel (65)



Formel (66)

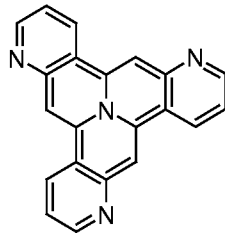
30

- 29 -

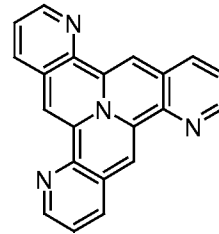


Formel (67)

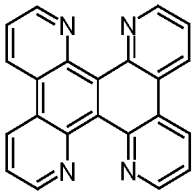
5



Formel (68)

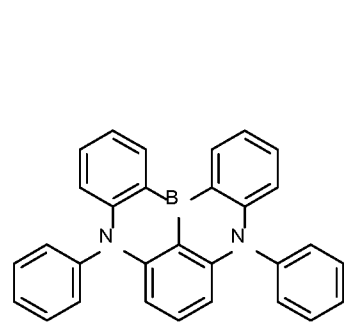


Formel (69)



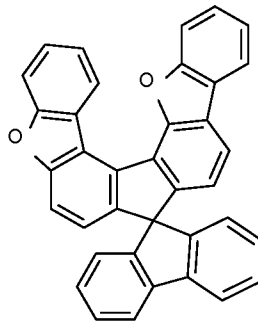
Formel (70)

10



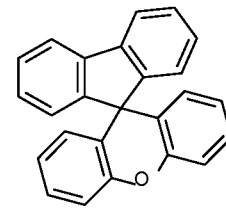
Formel (71)

15



Formel (72)

20



Formel (73)

25

Dabei sind diese Strukturen, wie oben beschrieben, durch sterisch anspruchsvolle Substituenten substituiert und können auch durch weitere Substituenten, die nicht als sterisch anspruchsvoll angesehen werden können, substituiert sein, sofern diese Substituenten nicht elektronisch aktiv sind bzw. wiederum durch sterisch abgeschirmte Substituenten substituiert sind.

30

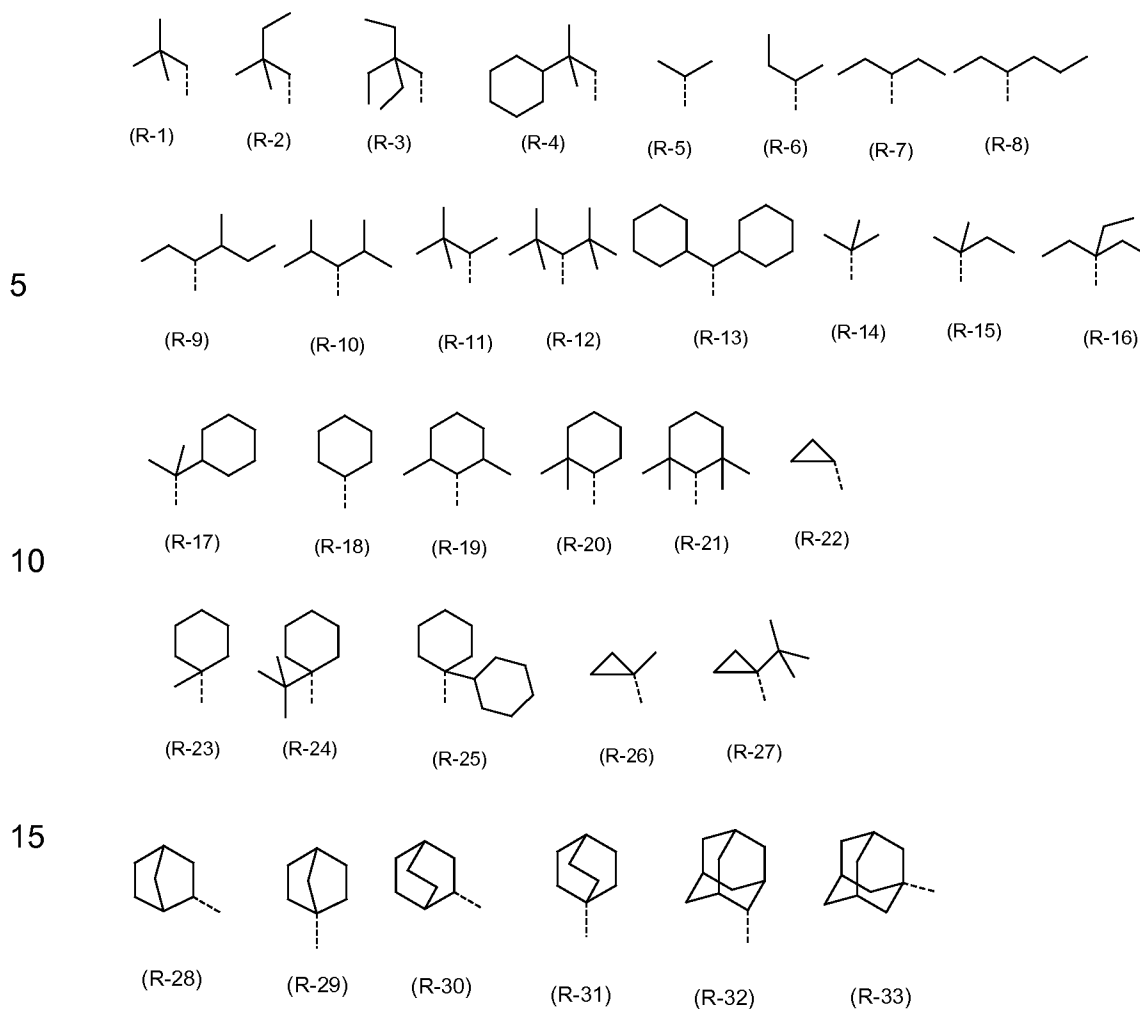
Im Folgenden werden geeignete, sterisch anspruchsvolle Substituenten beschrieben, die verwendet werden können, um die fluoreszierenden Kerne, z. B. die oben genannten Aromaten und Heteroaromaten, zu substituieren und so zu sterisch abgeschirmten fluoreszierenden Verbindungen zu gelangen.

5 Geeignete sterisch anspruchsvolle Substituenten sind beispielsweise Alkylgruppen, insbesondere mit 3 bis 20 C-Atomen, bevorzugt mit 4 bis 10 C-Atomen, in denen auch H-Atome durch F ersetzt sein können, Alkoxygruppen, insbesondere mit 3 bis 20 C-Atomen, bevorzugt mit 4 bis 10 C-Atomen, Aralkylgruppen, insbesondere mit 7 bis 30 C-Atomen, und aromatische Ringsysteme, insbesondere mit 6 bis 30 C-Atomen, wobei in den Aralkylgruppen und aromatischen Ringsystemen die Arylgruppen auch durch ein oder mehrere Alkylgruppen mit 1 bis 10 C-Atomen substituiert sein können. Dabei können auch mehrere benachbarte Substituenten ein Ringsystem miteinander bilden.

10 Wenn es sich bei dem Substituenten um eine Aralkylgruppe oder ein aromatisches Ringsystem handelt, so ist es bevorzugt, wenn diese keine kondensierten Arylgruppen mit mehr als 10 Kohlenstoffatomen aufweisen, in denen Arylgruppen über eine gemeinsame Kante direkt aneinander ankondensiert sind. Besonders bevorzugt weist dieses überhaupt keine kondensierten Arylgruppen auf, in denen Arylgruppen über eine gemeinsame  
15 Kante direkt aneinander ankondensiert sind. So ist es also bevorzugt, wenn das aromatische Ringsystem beispielsweise keine Anthracen- oder Pyrengruppen aufweist, und besonders bevorzugt, wenn das aromatische Ringsystem auch keine Naphthalingruppen aufweist. Dagegen kann es beispielsweise Biphenyl- oder Terphenylgruppen aufweisen, da diese keine kondensierten Arylgruppen aufweisen. Weiterhin kann es auch bei-  
20 spielsweise Fluoren- oder Spirobifluorengruppen aufweisen, da in diesen Gruppen keine Arylgruppen direkt über eine gemeinsame Kante aneinander ankondensiert sind.

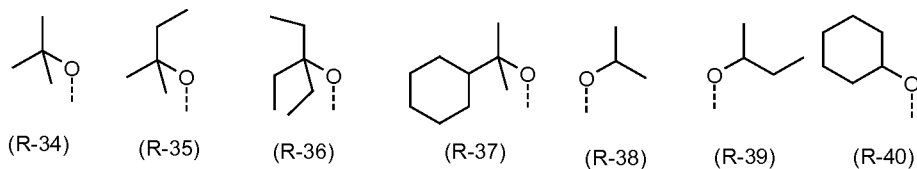
25 Wenn der sterisch anspruchsvolle Substituent für eine Alkylgruppe steht, dann weist diese Alkylgruppe bevorzugt 4 bis 10 C-Atome auf. Bevorzugt handelt es sich um eine sekundäre, tertiäre oder cyclische Alkylgruppe, bei der das sekundäre oder tertiäre C-Atom entweder direkt an den fluoreszierenden Grundkörper gebunden ist oder über eine CH<sub>2</sub>-Gruppe an den fluoreszierenden Grundkörper gebunden ist. Besonders bevorzugt ist diese Alkylgruppe ausgewählt aus den Strukturen der folgenden Formeln (R-1)  
30 bis (R-33):

- 31 -



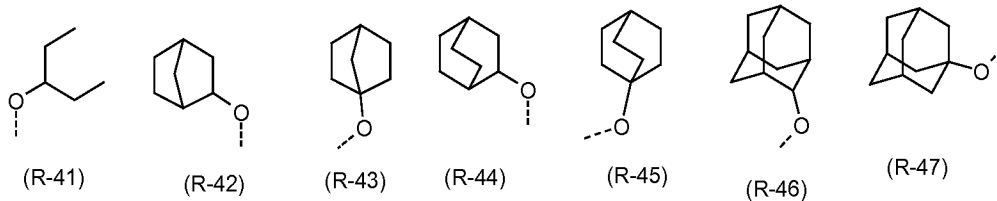
20 wobei die gestrichelte Bindung die Anknüpfung dieser Gruppen an den fluoreszierenden Grundkörper kennzeichnet.

25 Wenn der sterisch anspruchsvolle Substituent für eine Alkoxygruppe steht, dann weist diese Alkoxygruppe bevorzugt 3 bis 10 C-Atome auf und ist bevorzugt verzweigt oder cyclisch. Bevorzugt ist diese Alkoxygruppe ausgewählt aus den Strukturen der folgenden Formeln (R-34) bis (R-47):



30

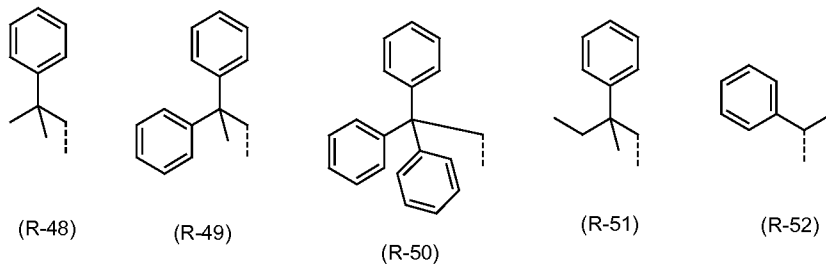
- 32 -



5 wobei die gestrichelte Bindung die Anknüpfung dieser Gruppen an den fluoreszierenden Grundkörper kennzeichnet.

Wenn der sterisch anspruchsvolle Substituent für eine Aralkylgruppe steht, dann ist diese Aralkylgruppe bevorzugt ausgewählt aus den Strukturen der folgenden Formeln (R-48) bis (R-61):

10



15

wobei die gestrichelte Bindung die Anknüpfung dieser Gruppen an den fluoreszierenden Grundkörper kennzeichnet und die Phenylgruppen jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^a$  substituiert sein können, wobei gilt:

20

$R^a$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^b$  substituiert sein kann, einem aromatischen Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^b$  substituiert sein kann, oder einer Aralkylgruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten  $R^b$  substituiert sein kann, wobei optional zwei oder mehr benachbarte Substituenten  $R^a$  ein Ringsystem bilden können, das mit einem oder mehreren Resten  $R^b$  substituiert sein kann;

25

30

- 33 -

$R^b$  ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, einem aliphatischem Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, einem aromatischem Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, wobei zwei oder mehr benachbarte Substituenten  $R^b$  miteinander ein Ringsystem bilden können;

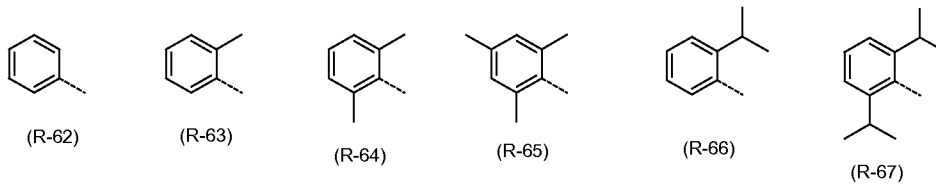
5

Besonders gute Leistungsdaten elektronischer Vorrichtungen, insbesondere sehr gute Effizienzen, werden erreicht, wenn die fluoreszierenden Verbindung mit einem aromatischen Ringsystem sterisch abgeschirmt wird.

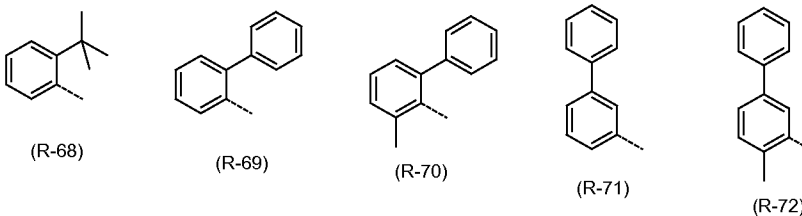
10

Wenn der sterisch anspruchsvolle Substituent für ein aromatisches Ringsystem steht, dann weist dieses aromatische Ringsystem 6 bis 60 und bevorzugt 6 bis 30 aromatische Ringatome auf, besonders bevorzugt 6 bis 24 aromatische Ringatome. Weiterhin enthält dieses aromatische Ringsystem bevorzugt nur Phenylgruppen. Dabei ist das aromatische Ringsystem bevorzugt ausgewählt aus den Strukturen der folgenden Formeln (R-62) bis (R-76):

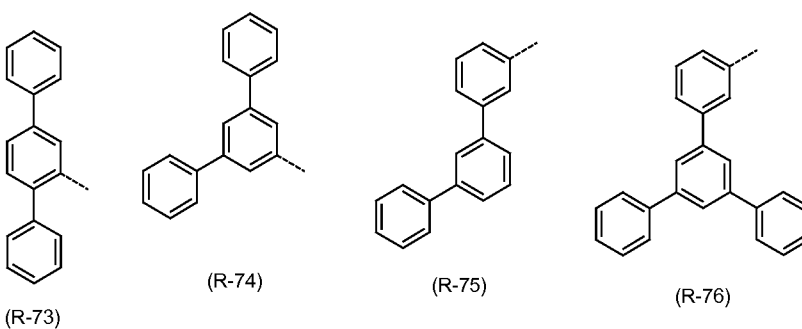
15



20

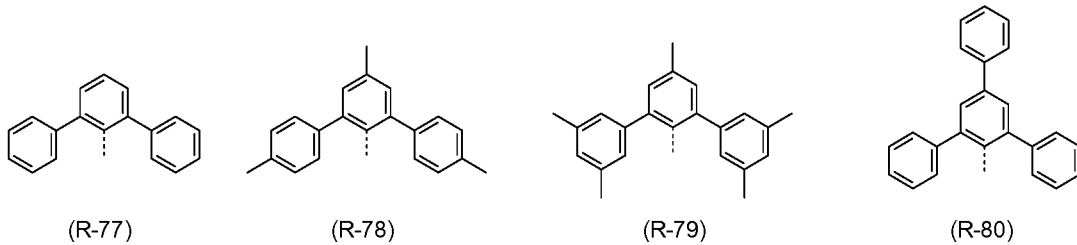


25



30

- 34 -



5

wobei die gestrichelte Bindung die Anknüpfung dieser Gruppen an den fluoreszierenden Grundkörper kennzeichnet und die Phenylgruppen jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^a$  substituiert sein können, wobei  $R^a$  wie oben angegeben definiert ist.

10

Weitere Beispiele für Gruppen, die sich zur sterischen Abschirmung der fluoreszierenden Verbindung eignen sowie bevorzugte Ausführungsformen für die Substituenten  $R^a$  und  $R^b$  sind in WO 2015/135624 offenbart.

15

In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei dem fluoreszierenden Emitter um eine rein organische Verbindung ohne Metalle oder Metallionen, die aus der Gruppe der polycyclischen, kondensierten Aromaten mit 6 bis 60 aromatischen Ringatomen.

20

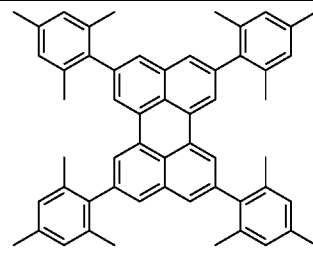
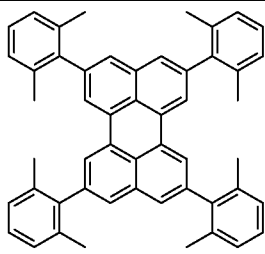
Unter den polycyclischen, kondensierten Aromaten sind dabei Pyrene, Perylene, Rubrene, Anthracene, Tetracene, Phenanthrene, Fluorene und Indenofluorene insbesondere bevorzugt, wobei die Aromaten vorzugsweise, wie bereits ausführlich an anderer Stelle dargelegt, mit aromatischen Ringsystemen substituiert sein können. Die Perylene und Rubrene sind im Sinne der vorliegenden Erfindung am meisten bevorzugt.

25

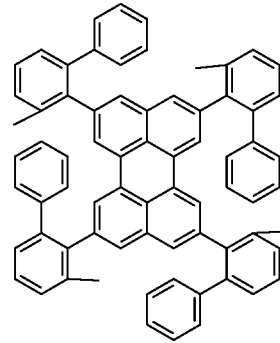
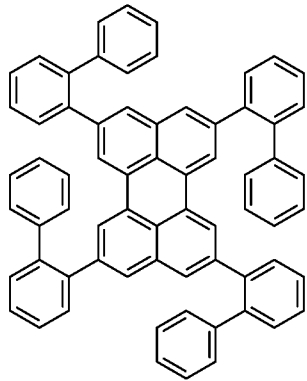
Im Folgenden sind exemplarisch einige bevorzugte substituierte Perylene gezeigt, die sich besonders für den Einsatz als abgeschirmte fluoreszierende Emitter eignen:

30

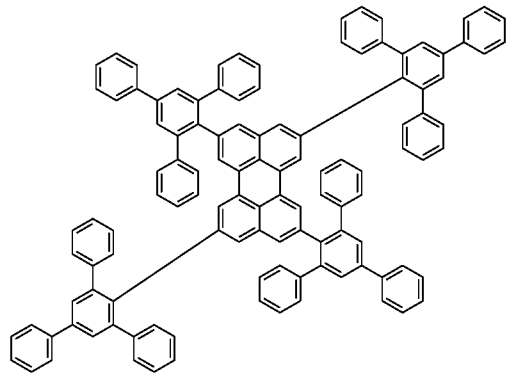
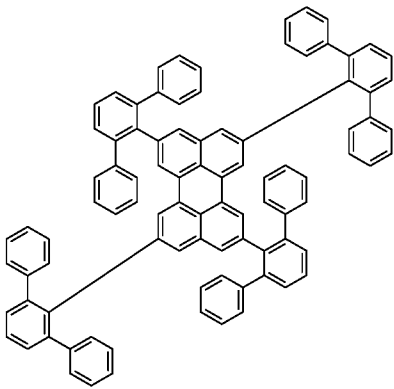
5



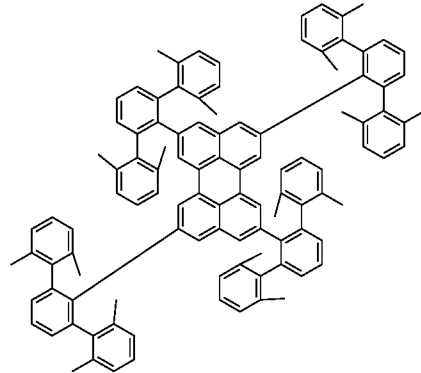
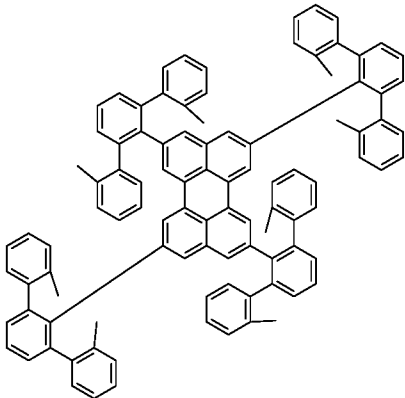
10



15



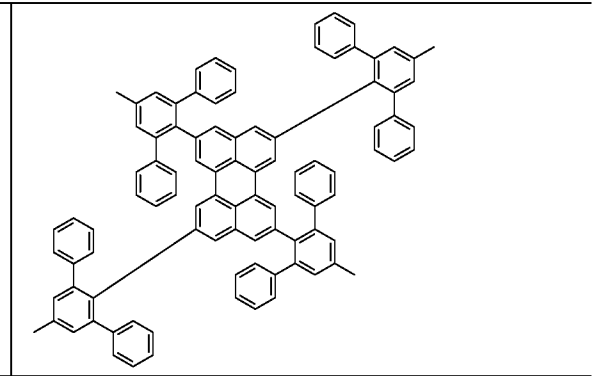
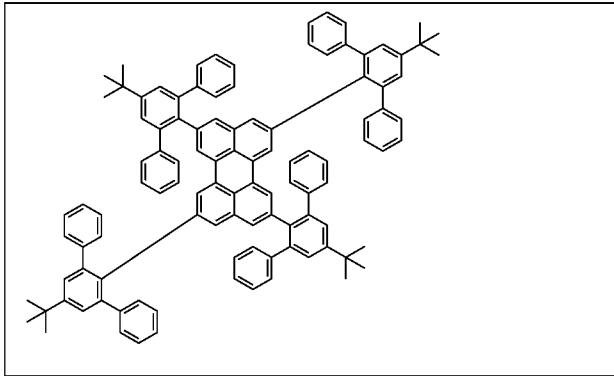
20



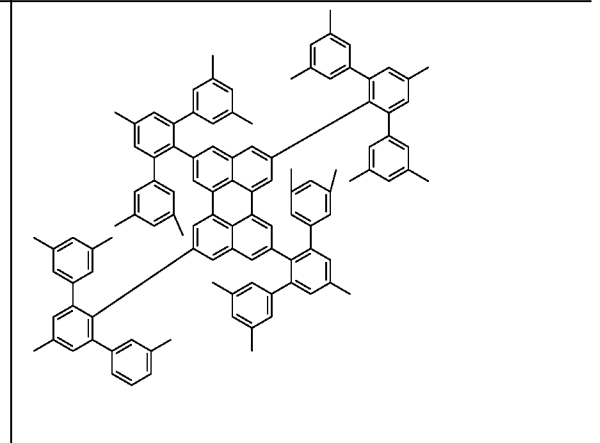
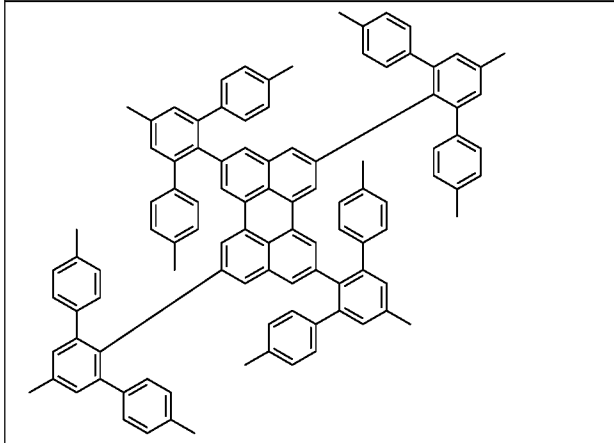
25

30

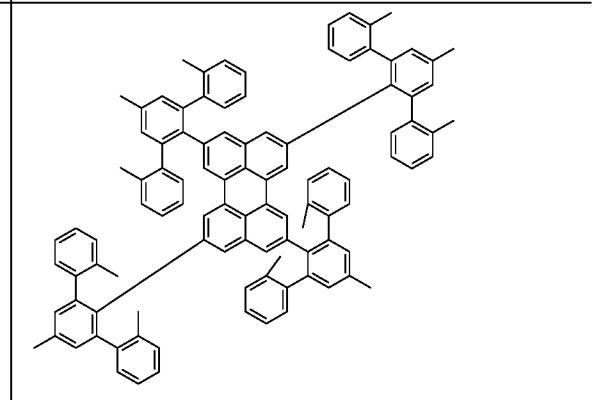
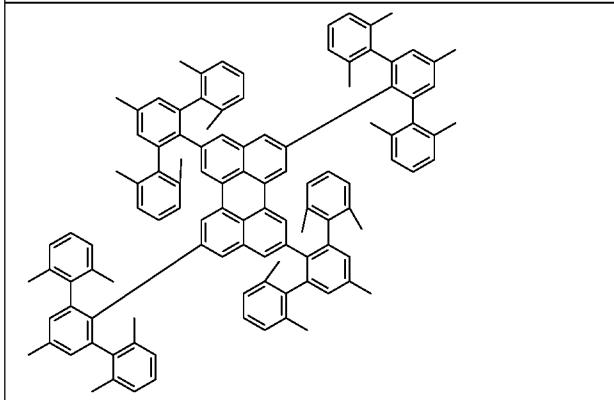
5



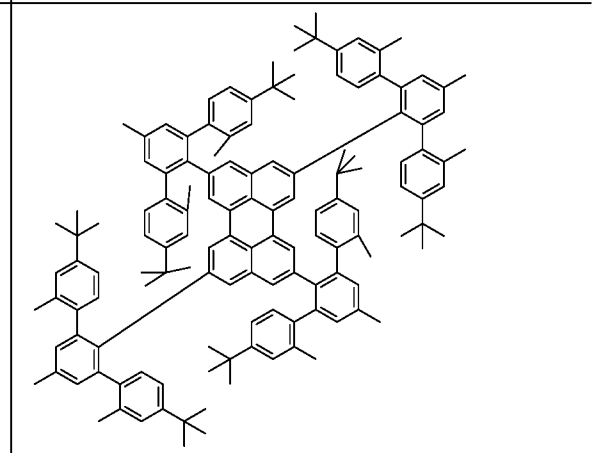
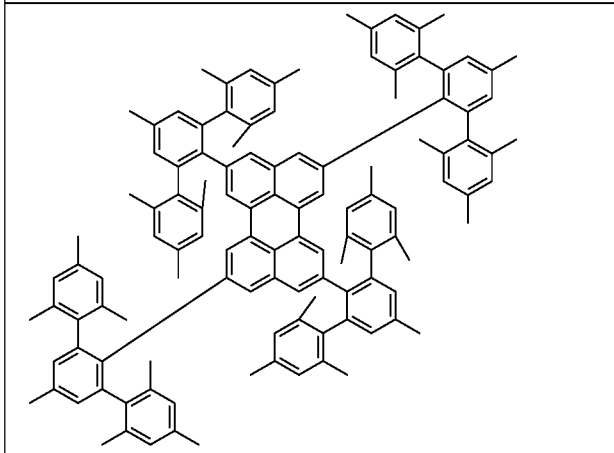
10



15



20

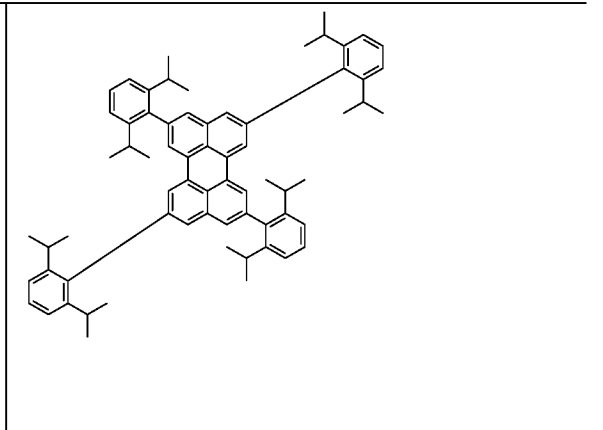
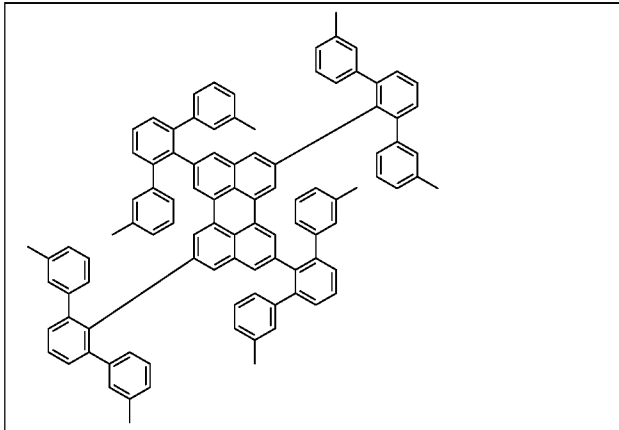


25

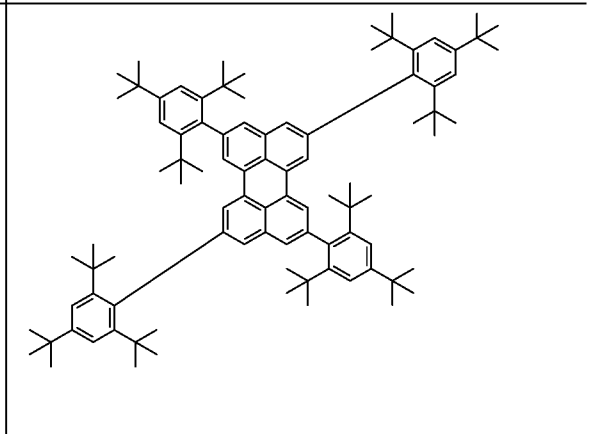
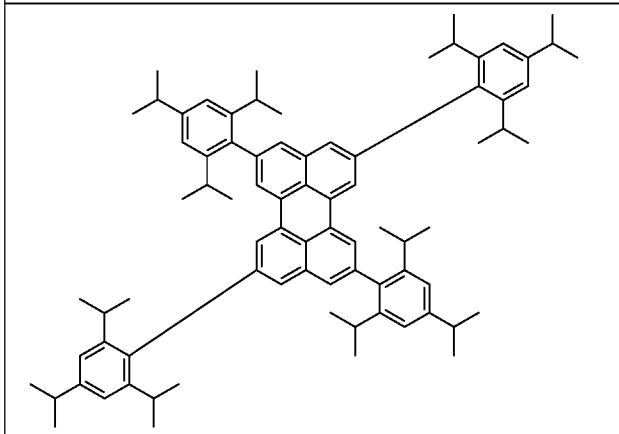


30

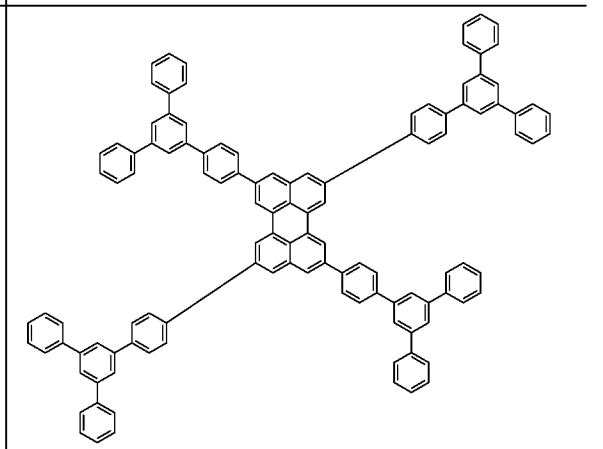
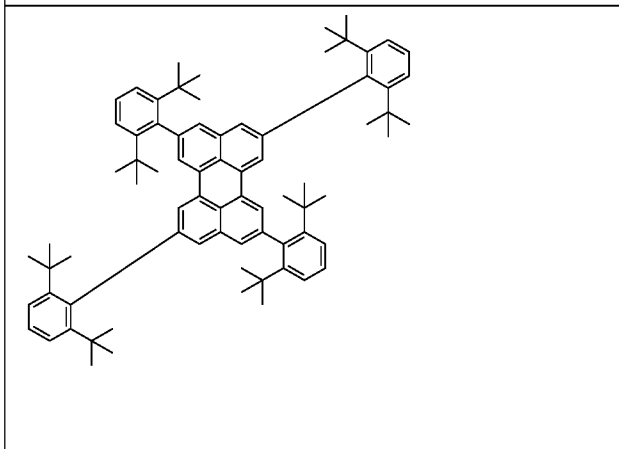
5



10



15

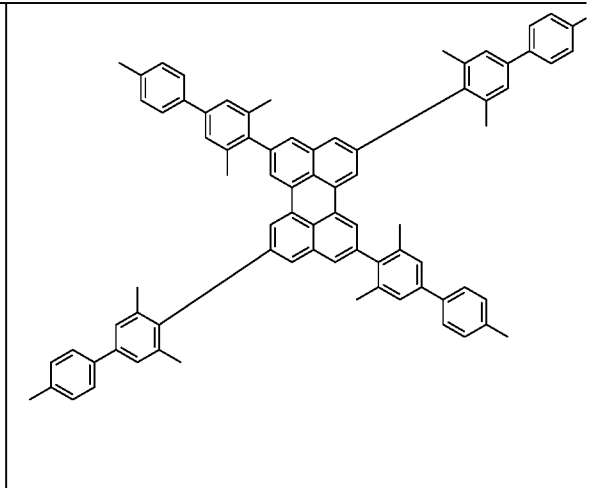
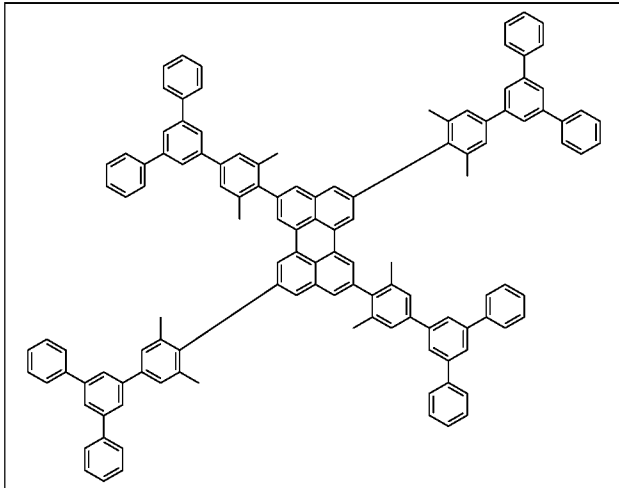


20

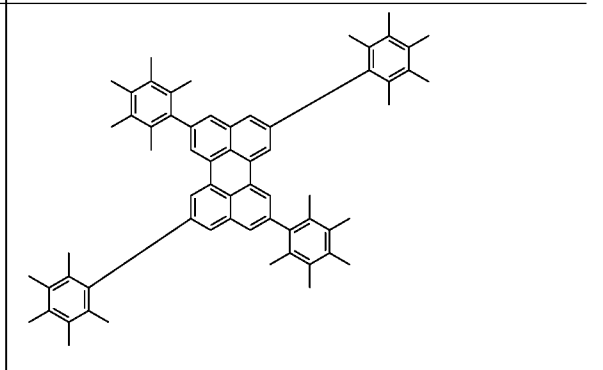
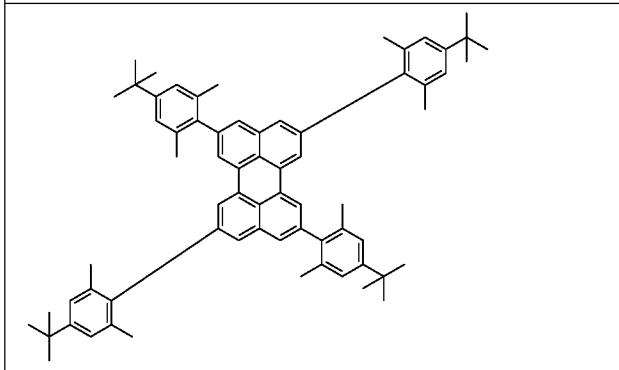
25

30

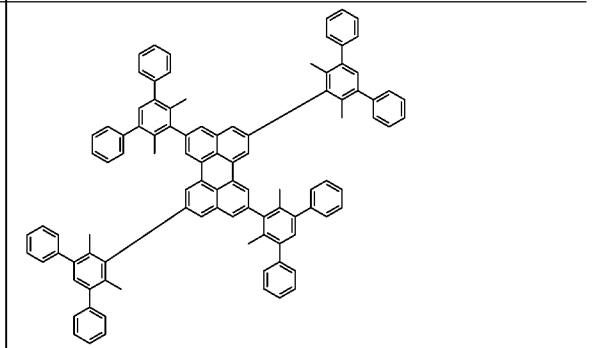
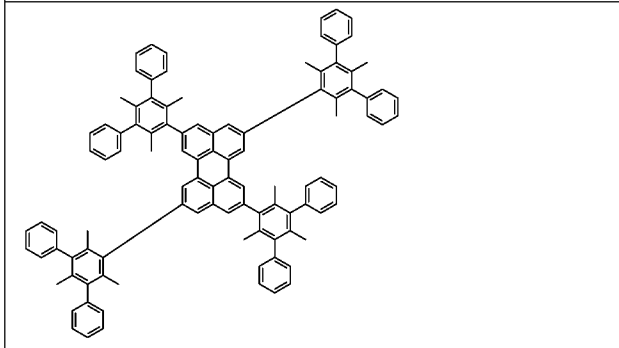
5



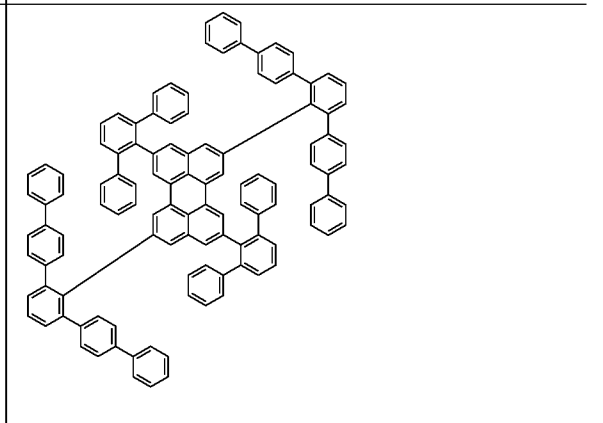
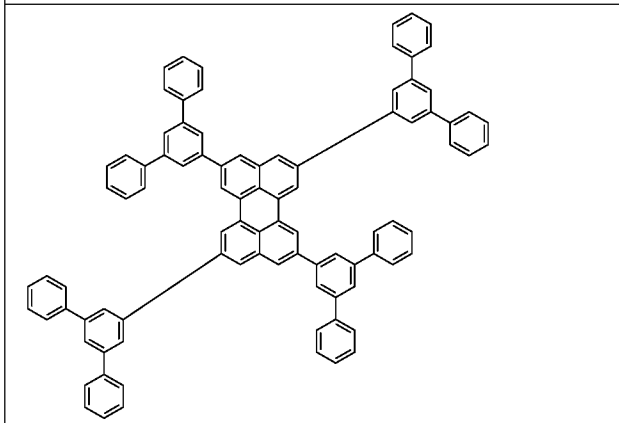
10



15



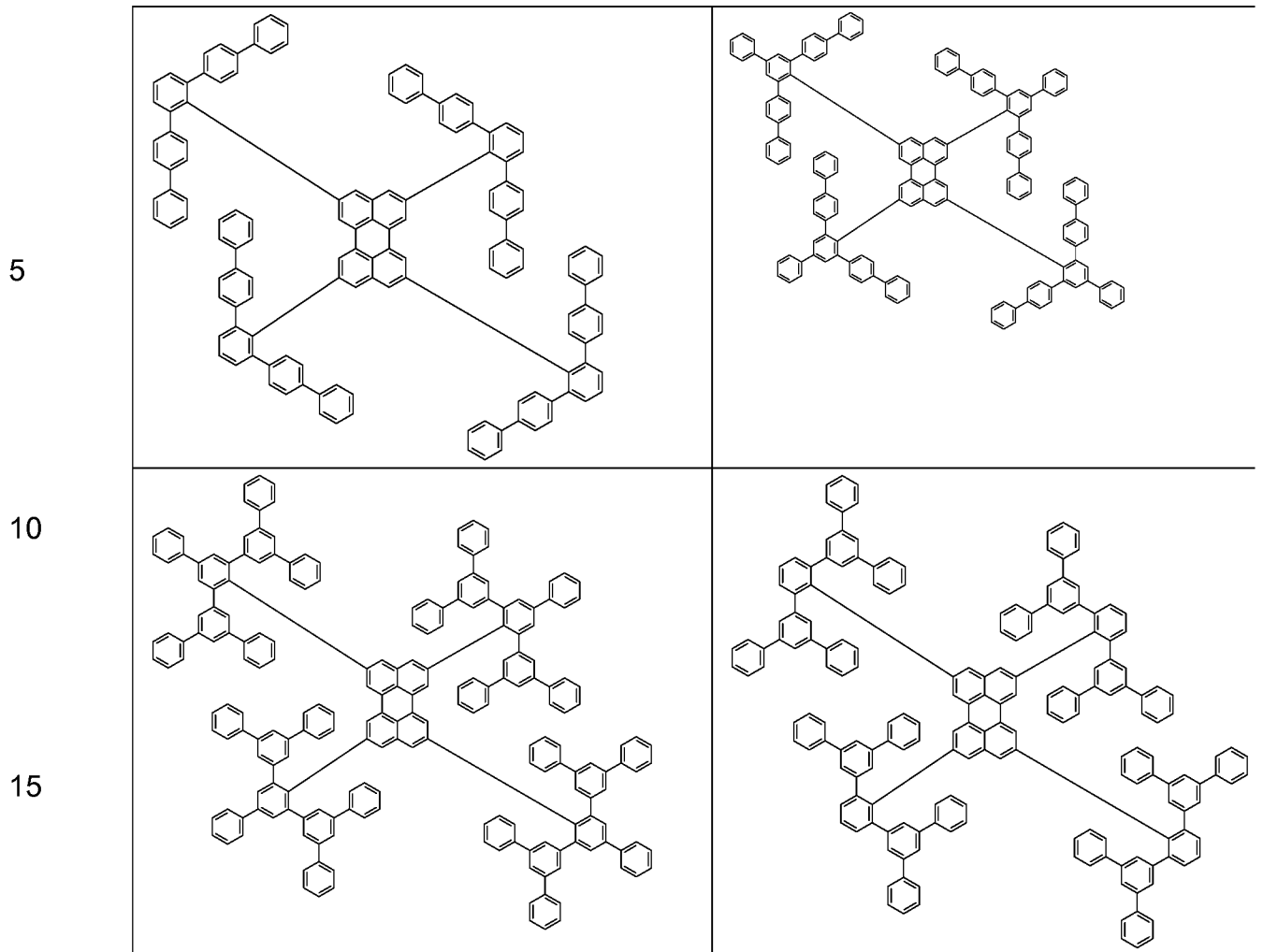
20



25



30



20 Einzelheiten zu den Perylenen als fluoreszierende Emitter können auch der Patentanmeldung EP18194083.4 entnommen werden.

Die erfindungsgemäße Lehre deckt die gesamte Farbpalette an Emissionen ab, sowohl hinsichtlich der fluoreszierenden Emitter (im Photolumineszenzspektrum) als auch die Emission der erfindungsgemäßen elektronischen Vorrichtung (im Elektrolumineszenzspektrum).

25

Es ist bevorzugt, wenn die fluoreszierenden Emitter eine blaue Emission aufweisen, wobei unter blauer Emission des fluoreszierenden Emitters vorzugsweise eine Emission verstanden wird, bei der das globale Emissionsmaximum im Photolumineszenzspektrum der fluoreszierenden Emitter im Bereich von 380 bis 500 nm liegt.

30

5 Es ist auch bevorzugt, wenn die erfindungsgemäße elektronische Vorrichtungen eine blaue Emission aufweist, wobei unter blauer Emission der elektronischen Vorrichtung vorzugsweise eine Emission verstanden wird, bei der das globale Emissionsmaximum im Elektrolumineszenzspektrum der erfindungsgemäßen elektronischen Vorrichtung im Bereich von 380 bis 500 nm liegt.

10 Es ist ferner bevorzugt, wenn die fluoreszierenden Emitter eine grüne Emission aufweisen, wobei unter grüner Emission des fluoreszierenden Emitters vorzugsweise eine Emission verstanden wird, bei der das globale Emissionsmaximum im Phololumineszenzspektrum der fluoreszierenden Emitter im Bereich von 501 bis 570 nm liegt.

15 Es ist auch bevorzugt, wenn die erfindungsgemäße elektronische Vorrichtungen eine grüne Emission aufweist, wobei unter grüner Emission der elektronischen Vorrichtung vorzugsweise eine Emission verstanden wird, bei der das globale Emissionsmaximum im Elektrolumineszenzspektrum der erfindungsgemäßen elektronischen Vorrichtung im Bereich von 501 bis 570 nm liegt.

20 Es ist weiterhin bevorzugt, wenn die fluoreszierenden Emitter eine gelbe Emission aufweisen, wobei unter gelber Emission des fluoreszierenden Emitters vorzugsweise eine Emission verstanden wird, bei der das globale Emissionsmaximum im Phololumineszenzspektrum der fluoreszierenden Emitter im Bereich von 571 bis 590 nm liegt.

25 Es ist auch bevorzugt, wenn die erfindungsgemäße elektronische Vorrichtungen eine gelbe Emission aufweist, wobei unter gelber Emission der elektronischen Vorrichtung vorzugsweise eine Emission verstanden wird, bei der das globale Emissionsmaximum im Elektrolumineszenzspektrum der erfindungsgemäßen elektronischen Vorrichtung im Bereich von 571 bis 590 nm liegt.

30 Schließlich ist auch bevorzugt, wenn die fluoreszierenden Emitter eine rote Emission aufweisen, wobei unter roter Emission des fluoreszierenden Emitters vorzugsweise eine Emission verstanden wird, bei der das globale

- 41 -

Emissionsmaximum im Phololumineszenzspektrum der fluoreszierenden Emitter im Bereich von 591 bis 750 nm liegt.

5 Es ist auch bevorzugt, wenn die erfindungsgemäße elektronische Vorrichtungen eine rote Emission aufweist, wobei unter roter Emission der elektronischen Vorrichtung vorzugsweise eine Emission verstanden wird, bei der das globale Emissionsmaximum im Elektrolumineszenzspektrum der erfindungsgemäßen elektronischen Vorrichtung im Bereich von 591 bis 750 nm liegt.

10 Der Sensitizer und der fluoreszierende Emitter können sich in derselben Schicht einer elektronischen Vorrichtung oder in unterschiedlichen Schichten befinden.

15 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung befinden sich Sensitizer und fluoreszierender Emitter in der selben Schicht, wobei diese Schicht vorzugsweise die Emissionsschicht einer elektrolumineszierenden Vorrichtung ist.

20 Die Schicht oder die unten genannte erfindungsgemäße Zusammensetzung enthaltend den Sensitizer und den fluoreszierenden Emitter enthält vorzugsweise wenigstens ein weiteren Material aus der Gruppe der Elektronentransportmaterialien, Lochleitermaterialien, Quantenmaterialien (vorzugsweise Quantenpunkten), bipolaren Hosts, Host Materialien mit großer Bandlücke (wide band gap Materialien), phosphoreszierenden Verbindungen, fluoreszierenden Verbindungen und Materialien, die eine verzögerte Fluoreszenz aufweisen.

25 Mit wide band gap Materialien sind hierbei solche Materialien gemeint, die eine große Bandlücke zwischen dem HOMO und dem LUMO Energieniveau aufweisen. Besonders bevorzugt sind solche Materialien, die eine Bandlücke von 2.5 eV oder mehr, ganz besonders bevorzugt von 3.0 eV oder mehr und insbesondere bevorzugt von 3.5 eV oder mehr aufweisen. Die HOMO- und LUMO-Werte sind dabei nach dem im  
30 Folgenden angegeben quantenchemischen Verfahren zu berechnen.

Materialien mit verzögerter Fluoreszenz sind vorzugsweise solche, die eine thermisch induzierte zeitlich verzögerte Fluoreszenz (TADF) aufweisen. TADF-Materialien weisen einen kleinen Abstand zwischen dem S<sub>1</sub> und T<sub>1</sub>-Energieniveau auf, der bevorzugt 0.3 eV oder kleiner, ganz bevorzugt 0.2 eV oder kleiner und ganz besonders bevorzugt 0.1 eV oder kleiner ist. Die S<sub>1</sub>- und T<sub>1</sub>-Energien sind dabei nach dem im Folgenden angegeben quantenchemischen Verfahren zu berechnen. Beispiele gängiger TADF-Materialien können dem Stand der Technik entnommen werden (z.B. Y. Liu et al., Nature Reviews Materials, Vol. 3, 18020, 2018; Z. Yang et al., Chem. Soc. Rev., 2017, 46, 915).

Energieniveaus sowie die Energie des niedrigsten Triplettzustands T<sub>1</sub> bzw. des niedrigsten angeregten Singulettzustands S<sub>1</sub> der Materialien werden, sofern nicht anderweitig angegeben, über quantenchemische Rechnungen bestimmt. Zur Berechnung organischer Substanzen ohne Metalle wird zuerst eine Geometrieoptimierung mit der Methode „Ground State/Semi-empirical/Default Spin/AM1/Charge 0/Spin Singlet“ durchgeführt. Im Anschluss erfolgt auf Grundlage der optimierten Geometrie eine Energierechnung. Hierbei wird die Methode „TD-SCF/DFT/Default Spin/B3PW91“ mit dem Basissatz „6-31G(d)“ verwendet (Charge 0, Spin Singlet). Für metallhaltige Verbindungen wird die Geometrie über die Methode „Ground State/Hartree-Fock/Default Spin/LanL2MB/Charge 0/Spin Singlet“ optimiert. Die Energierechnung erfolgt analog zu der oben beschriebenen Methode für die organischen Substanzen mit dem Unterschied, dass für das Metallatom der Basissatz „LanL2DZ“ und für die Liganden der Basissatz „6-31G(d)“ verwendet wird. Aus der Energierechnung erhält man das HOMO-Energieniveau HE<sub>h</sub> bzw. LUMO-Energieniveau LE<sub>h</sub> in Hartree-Einheiten. Daraus werden die anhand von Cyclovoltammetermessungen kalibrierten HOMO- und LUMO-Energieniveaus in Elektronenvolt wie folgt bestimmt:

$$\text{HOMO(eV)} = ((\text{HE}_h * 27.212) - 0.9899) / 1.1206$$

$$\text{LUMO(eV)} = ((\text{LE}_h * 27.212) - 2.0041) / 1.385$$

Diese Werte sind im Sinne dieser Anmeldung als HOMO- bzw. LUMO-Energieniveaus der Materialien anzusehen.

Der niedrigste Triplettzustand  $T_1$  ist definiert als die Energie des Triplettzustands mit der niedrigsten Energie, der sich aus der beschriebenen quantenchemischen Rechnung ergibt.

- 5 Der niedrigste angeregte Singulettzustand  $S_1$  ist definiert als die Energie des angeregten Singulettzustands mit der niedrigsten Energie, der sich aus der beschriebenen quantenchemischen Rechnung ergibt.

Geeignete, bevorzugte Matrixmaterialien, welche in Kombination mit dem Sensitizer und dem fluoreszierenden Emitter in der Emissionsschicht der elektronischen Vorrichtung oder den unten genannten erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eingesetzt werden können, sind aromatische Ketone, aromatische Phosphinoxide oder aromatische Sulfoxide oder Sulfone, z. B. gemäß WO 2004/013080, WO 2004/093207, WO 2006/005627 oder WO 2010/006680, Triarylamine, insbesondere Monoamine, z. B. gemäß WO 2014/015935, Carbazolderivate, z. B. CBP (N,N-Biscarbazolylbiphenyl) oder die in WO 2005/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527 oder WO 2008/086851 offenbarten Carbazolderivate, Indolocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Indenocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2010/136109 und WO 2011/000455, Azacarbazolderivate, z. B. gemäß EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160, bipolare Matrixmaterialien, z. B. gemäß WO 2007/137725, Silane, z. B. gemäß WO 005/111172, Azaborole oder Boronester, z. B. gemäß WO 2006/117052, Triazinderivate, z. B. gemäß WO 2010/015306, WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Zinkkomplexe, z. B. gemäß EP 652273 oder WO 2009/062578, Diazasilol- bzw. Tetraazasilol-Derivate, z. B. gemäß WO 2010/054729, Diazaphosphol-Derivate, z. B. gemäß WO 2010/054730, überbrückte Carbazol-Derivate, z. B. gemäß US 2009/0136779, WO 2010/050778, WO 2011/042107, WO 2011/088877 oder WO 2012/143080, Triphenylenderivate, z. B. gemäß WO 2012/048781, Lactame, z. B. gemäß WO 2011/116865, WO 2011/137951 oder WO 2013/064206, 4-Spirocarbazol-Derivate, z. B. gemäß WO 2014/094963 oder WO 2015/192939, oder Dibenzofuran-Derivate, z. B. gemäß WO 2015/169412, WO 2016/015810, WO 2016/023608 oder den noch nicht offen gelegten Anmeldungen EP 16158460.2 und EP

16159829.7. Ebenso kann ein weiterer phosphoreszierender Emitter, welcher kürzerwellig als der eigentliche Emitter emittiert, in der Emissionsschicht oder der Zusammensetzung vorhanden sein.

5 Das weitere Material ist dabei bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Elektronentransportmaterialien und hieraus insbesondere aus der Gruppe der Pyridine, Pyrimidine, Pyrazine, Pyridazine, Triazine, Chinazoline, Chinoxaline, Chinoline, Isochinoline, Imidazole, Lactame, Dibenzofurane, Dibenzothiophene und/oder Benzimidazole ausgewählt ist, wobei Pyrimidine und Triazine ganz besonders bevorzugt sind.

10 Es ist ferner bevorzugt, wenn das weitere Material aus der Gruppe der Lochleittransportmaterialien ausgewählt ist, wobei hierbei die Carbazole, Biscarbazole, Arylamine, Triarylamine, Indenocarbazole und Indolocarbazole ganz besonders bevorzugt sind.

15 Es ist ferner bevorzugt, wenn die Schicht enthaltend den Sensitizer und den fluoreszierenden Emitter und dem weiteren Material wenigstens ein viertes Material enthält, wobei das wieder ausgewählt werden kann aus der Gruppe der oben bereits genannten bevorzugten weiteren Materialien.

20 In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung befinden besteht die Schicht, die den Sensitizer und den fluoreszierenden Emitter enthält, ausschließlich aus dem Sensitizer und dem fluoreszierenden Emitter, wobei die Schicht vorzugsweise die Emissionsschicht ist.

25 In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung befinden sich Sensitizer und fluoreszierender Emitter in unterschiedlichen Schichten, wobei die beiden Schichten direkt aneinander grenzen.

30 Es können auch mehrere Schichten enthaltend jeweils einen Sensitizer und jeweils einen fluoreszierenden Emitter in alternierender Form aneinander grenzen. Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch eine elektronische Vorrichtung die einen Bereich mit der Schichtenfolge [SL/FEL]<sub>n</sub>-SL enthält, wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist, SL ist eine Schicht enthaltend den Sensitizer und FEL ist Schicht enthaltend den

- 45 -

fluoreszierenden Emitter, und wobei die Sensitizer in den unterschiedlichen Schichten SL verschieden voneinander sein können und wobei die die fluoreszierenden Emitter in unterschiedlichen Schichten FEL verschieden voneinander sein können.

5 Bei der erfindungsgemäßen elektronischen Vorrichtung handelt es sich bevorzugt um eine organische elektronische Vorrichtung und ganz bevorzugt um eine organische elektronisch Vorrichtung aus der Gruppe der organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, organischen integrierten Schaltungen, organischen Feld-Effekt-Transistoren, organischen Dünnschichttransistoren, organischen lichtemittierenden Transistoren,  
10 organischen Solarzellen, organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices, lichtemittierenden elektrochemischen Zellen oder organischen Laser-dioden.

Ganz besonders bevorzugt ist die elektronische Vorrichtung eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung. Noch mehr bevorzugt ist, wenn  
15 die elektronische Vorrichtung eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung aus der Gruppe der OLEDs oder OLECs ist, wobei die OLEDs am meisten bevorzugt sind.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sind organische Elektrolumineszenzvorrichtungen. Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung enthält Kathode, Anode und mindestens eine emittierende Schicht. Außer diesen Schichten kann sie noch weitere Schichten enthalten, beispielsweise jeweils eine oder mehrere Lochinjektionsschichten, Lochtransportschichten, Lochblockierschichten, Elektronentransportschichten, Elektroneninjektionsschichten, Exzitonenblockierschichten, Elektronenblockierschichten, Ladungserzeugungsschichten und/oder organische oder  
20 anorganische p/n-Übergänge. Dabei ist es möglich, dass eine oder mehrere Lochtransportschichten p-dotiert sind, beispielsweise mit Metalloxiden, wie MoO<sub>3</sub> oder WO<sub>3</sub> oder mit (per)fluorierten elektronenarmen Aromaten, und/oder dass eine oder mehrere Elektronentransportschichten n-dotiert sind. Ebenso können zwischen zwei emittierende Schichten Interlayers  
25 eingebracht sein, welche beispielsweise eine Exzitonen-blockierende Funktion aufweisen und/oder die Ladungsbalance in der Elektrolumines-

30

zenzvorrichtung steuern. Es sei aber darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss.

5 Dabei kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung eine emittierende Schicht enthalten, oder sie kann mehrere emittierende Schichten enthalten. Wenn mehrere Emissionsschichten vorhanden sind, weisen diese bevorzugt insgesamt mehrere Emissionsmaxima zwischen 380 nm und 750 nm auf, so dass insgesamt weiße Emission resultiert, d. h. in den emittierenden Schichten werden verschiedene emittierende Verbindungen verwendet, die fluoreszieren oder phosphoreszieren können. Insbesondere bevorzugt sind Dreischichtsysteme, wobei die drei Schichten 10 blaue, grüne und orange oder rote Emission zeigen (für den prinzipiellen Aufbau siehe z. B. WO 2005/011013) bzw. Systeme, welche mehr als drei emittierende Schichten aufweisen. Weiterhin bevorzugt sind auch Tandem-OLEDs. Es kann sich auch um ein Hybrid-System handeln, wobei eine oder mehrere Schichten fluoreszieren und eine oder mehrere andere Schichten phosphoreszieren.

15 Als Kathode 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.). Weiterhin eignen sich Legierungen aus einem Alkali- oder Erdalkalimetall und Silber, 20 beispielsweise eine Legierung aus Magnesium und Silber. Bei mehrlagigen Strukturen können auch zusätzlich zu den genannten Metallen weitere Metalle verwendet werden, die eine relativ hohe Austrittsarbeit aufweisen, wie z. B. Ag, wobei dann in der Regel Kombinationen der Metalle, wie beispielsweise Mg/Ag, Ca/Ag oder Ba/Ag verwendet werden. Es kann auch 25 bevorzugt sein, zwischen einer metallischen Kathode und dem organischen Halbleiter eine dünne Zwischenschicht eines Materials mit einer hohen Dielektrizitätskonstante einzubringen. Hierfür kommen beispielsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallfluoride, aber auch die entsprechenden Oxide oder Carbonate in Frage (z. B. LiF, Li<sub>2</sub>O, BaF<sub>2</sub>, MgO, NaF, CsF, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, etc.). Ebenso kommen hierfür organische Alkalimetallkomplexe in 30 Frage, z. B. Liq (Lithiumchinolinat). Die Schichtdicke dieser Schicht beträgt bevorzugt zwischen 0.5 und 5 nm.

Als Anode sind Materialien mit hoher Austrittsarbeit bevorzugt. Bevorzugt weist die Anode 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 mindestens eine der Elektroden transparent oder teiltransparent sein, um entweder die Bestrahlung des organischen Materials (O-SC) oder die Auskopplung von Licht (OLED/PLED, O-LASER) zu ermöglichen. Bevorzugte Anodenmaterialien sind hier leitfähige gemischte Metalloxide. Besonders bevorzugt sind Indium-Zinn-Oxid (ITO) oder Indium-Zink-Oxid (IZO). Bevorzugt sind weiterhin leitfähige, dotierte organische Materialien, insbesondere leitfähige dotierte Polymere, z. B. PEDOT, PANI oder Derivate dieser Polymere. Bevorzugt ist weiterhin, wenn auf die Anode ein p-dotiertes Lochtransportmaterial als Lochinjektionsschicht aufgebracht wird, wobei sich als p-Dotanden Metalloxide, beispielsweise MoO<sub>3</sub> oder WO<sub>3</sub>, oder (per)fluorierte elektronenarme Aromaten eignen. Weitere geeignete p-Dotanden sind HAT-CN (Hexacyano-hexaazatriphenylen) oder die Verbindung NPD9 von Novaled. Eine solche Schicht vereinfacht die Lochinjektion in Materialien mit einem tiefen HOMO, also einem betragsmäßig großen HOMO.

In den weiteren Schichten können generell alle Materialien verwendet werden, wie sie gemäß dem Stand der Technik für die Schichten verwendet werden, und der Fachmann kann ohne erfinderisches Zutun jedes dieser Materialien in einer elektronischen Vorrichtung mit den erfindungsgemäßen Materialien kombinieren.

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung eine Zusammensetzung enthaltend wenigstens einen Sensitizer sowie wenigstens einen fluoreszierenden Emitter, wobei der Sensitizer und der fluoreszierende Emitter die in der vorliegenden Erfindung genannten Verbindungen sind. Ferner gelten für die im Sinne der vorliegenden Erfindung bevorzugten Ausführungsformen der beiden Komponenten der Zusammensetzung, d.h. für den Sensitizer und den fluoreszierender Emitter, dieselben hierin bereits

offenbarten Bevorzugungen, die im Zusammenhang mit der elektronischen Vorrichtung beschrieben wurden.

5 So ist bevorzugt, wenn der fluoreszierende Emitter und der Sensitizer der Zusammensetzung wenigstens eine der oben genannten Bedingungen (I) oder (II) erfüllt sein muss, wobei bevorzugt ist, wenn Bedingung (I) erfüllt ist, und wobei auch hier die oben genannten Bevorzugungen, beispielsweise, hinsichtlich X und Y gelten.

10 Ferner bevorzugt ist daher auch, wenn der fluoreszierenden Emitter der Zusammensetzung eine sterisch abgeschirmte Verbindung ist, die einen *Shielding Factor* (SF) von größer oder gleich 0.45, bevorzugt größer oder gleich 0.5, ganz bevorzugt größer oder gleich 0.6 und besonders bevorzugt größer oder gleich 0.65 aufweist.

15 In diesem Sinne ganz bevorzugt ist daher, beispielsweise, auch eine Zusammensetzung enthaltend wenigstens einen Sensitizer, der einen phosphoreszierenden Organometallkomplex enthaltend Ir oder Pt sowie einen sterisch abgeschirmten fluoreszierenden Emitter mit einem der oben aufgeführten Shielding Faktoren.

20 In diesem Sinne ganz bevorzugt ist daher auch eine Zusammensetzung enthaltend wenigstens einen Sensitizer, der einen phosphoreszierenden Organometallkomplex enthaltend Ir oder Pt sowie einen fluoreszierenden Emitter, wobei wenigstens eine der beiden Bedingungen (I) oder (II) erfüllt sein müssen.

25 Die genannten Zusammensetzungen enthalten vorzugsweise wenigstens ein weiteres Material, das bevorzugt ausgewählt ist aus der Gruppe der Elektronentransportmaterialien, Elektroneninjektionsmaterialien, Elektronenblockiermaterialien, Lochtransportmaterialien, Lochinjektionsmaterialien, Lochblockiermaterialien, n-Dotanden, p-Dotanden,, Quantenmaterialien (vorzugsweise Quantenpunkte), Host- oder Matrixmaterialien, wide band gap Materialien, phosphoreszierenden  
30 Emittern, fluoreszierenden Emittern oder Emittern, die eine verzögerte

Fluoreszenz, wobei die Materialien die im Zusammenhang der elektronischen Vorrichtung genannten Materialien sind.

5 Die genannten Materialien sind dem Fachmann gut bekannt. Er kann dabei aus einer Vielzahl ihm bekannter und gut zugänglicher Materialien auswählen.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält den Sensitizer bevorzugt in einer Konzentration von 5 bis 99.9 Gew.-%, ganz bevorzugt von 5 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt von 10 bis 50 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 20 bis 40 Gew.-%, wobei sich die Angaben auf die gesamte  
10 Zusammensetzung beziehen.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält den fluoreszierenden Emitter bevorzugt in einer Konzentration von 0.1 bis 25 Gew.-%, ganz bevorzugt von 1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt von 3 bis 10 Gew.-%, wobei sich die Angaben auf die gesamte Zusammensetzung beziehen.  
15

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch eine Formulierung enthaltend die genannte Zusammensetzung sowie wenigstens ein Lösungsmittel.

20 Geeignete Lösungsmittel sind bevorzugt organische Lösungsmittel, wie beispielsweise Alkohole, Aldehyde, Ketone, Ether, Ester, Amide, Di C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkylformamide, Schwefelverbindungen, Stickstoffverbindungen, Kohlenwasserstoffe, halogenierte Kohlenwasserstoffe (z.B. chlorierte Kohlenwasserstoffe), aromatische oder heteroaromatische Kohlenwasserstoffe und halogenierte aromatische oder heteroaromatische  
25 Kohlenwasserstoffe.

Bevorzugte Lösungsmittel können aus der folgenden Gruppe ausgewählt werden: substituierte und nicht substituierte aromatische oder lineare Esther, z.B. Ethylbenzoat, Butylbenzoat, Octyloctanoat, Diethylsebacat; substituierte und unsubstituierte aromatische oder lineare Esther, z.B. 3-Phenoxytoluol, 3,4-Dimethylanisol, Phenetol oder Anisol; substituierte und  
30 unsubstituierte Arene wie Toluol, Xylen, Pentylbenzen, Hexylbenzen,

- 50 -

Cyclohexylbenzen, 2-Methylbiphenyl, 2,2'-Dimethylbiphenyl; Indane, z.B. Hexamethylindan; substituierte und unsubstituierte aromatische oder lineare Ketone; substituierte und unsubstituierte Heterocyclen, z.B. Pyrrolidinone, cyclische oder nicht-cyclische Siloxane, Pyridine, Pyrazine; oder andere fluorierte oder chlorierte aromatische Kohlenwasserstoffe.

5

Besonders bevorzugte Lösungsmittel sind, z.B., 1,2,3,4-Tetramethylbenzen, 1,2,3,5-Tetramethylbenzen, 1,2,3-Trimethylbenzen, 1,2,4,5-Tetramethylbenzen, 1,2,4-Trichlorobenzen, 1,2,4-Trimethylbenzen, 1,2-Dihydronaphthalen, 1,2-Dimethylnaphthalen, 1,3-Benzo-dioxolan, 1,3-Diisopropylbenzen, 1,3-Dimethylnaphthalen, 1,4-Benzo-dioxan, 1,4-Diisopropylbenzen, 1,4-Dimethylnaphthalen, 1,5-Dimethyl-tetralin, 1

10

Benzothiophen, Thianaphthalen, 1 Bromonaphthalen, 1-Chloromethylnaphthalen, 1 Ethylnaphthalen, 1 Methoxynaphthalen, 1 Methylnaphthalen, 1 Methylindol, 2,3-Benzofuran, 2,3-Dihydrobenzofuran, 2,3-Dimethylanisole, 2,4-Dimethylanisol, 2,5-Dimethylanisol, 2,6-Dimethylanisol, 2,6-Dimethylnaphthalene, 2 Bromo-3-bromomethylnaphthalen, 2 Bromomethylnaphthalen, 2 Bromonaphthalen, 2 Ethoxynaphthalen, 2 Ethylnaphthalen, 2 Isopropylanisol, 2 Methylanisol, 2 Methylindol, 3,4-Dimethylanisol, 3,5-Dimethylanisol, 3 Bromoquinolin, 3-Methylanisol, 4

15

Methylanisol, 5 Decanolid, 5 Methoxyindan, 5-Methoxyindol, 5 Tert-butylmxylen, 6 Methylquinolin, 8 Methylquinolin, Acetophenon, Anisol, Benzonitril, Benzothiazol, Benzylacetat, Bromobenzen, Butylbenzoat, Butylphenylether, Cyclohexylbenzen, Decahydronaphthol, Dimethoxytoluen, 3-Phenoxytoluen, Diphenylether, Propiophenon, Ethylbenzen, Ethylbenzoat, Hexylbenzen, Indan, Hexamethylindan, Inden, Isochroman, Cumen, m Cymen, Mesitylen, Methylbenzoat, o, m, p Xylen, Propylbenzoat, Propylbenzen, o Dichlorobenzen, Pentylbenzen, Phenetol, Ethoxybenzen, Phenylacetat, p Cymol, Propiophenon, sec-Butylbenzen, t

20

Butylbenzen, Thiophen, Toluol, Veratrol, Monochlorobenzen, o Dichlorobenzen, Pyridin, Pyrazin, Pyrimidin, Pyrrolidinon, Morpholin, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid, Decalin und/oder Mischungen dieser Lösungsmittel.

25

30

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch eine elektronische Vorrichtung, vorzugsweise die oben genannten elektronischen

Vorrichtungen und deren Bevorzugungen, enthaltend die Zusammensetzung, insbesondere in der Emissionsschicht einer organischen elektrolumineszierenden Vorrichtung.

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung einer elektronischen Vorrichtung, wobei die erfindungsgemäße Formulierung verwendet wird, um wenigstens eine Schicht der elektronischen Vorrichtung aus Lösung herzustellen.

10 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist außerdem ein Verfahren zur Herstellung einer elektronischen Vorrichtung, wobei die erfindungsgemäße Zusammensetzung verwendet wird, um wenigstens eine Schicht der elektronischen Vorrichtung aus dem Vakuum aufzudampfen.

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

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

25 Bevorzugt ist ebenfalls eine elektronischen Vorrichtung, insbesondere eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, welche dadurch gekennzeichnet ist, dass eine oder mehrere Schichten mit dem OVPD (Organic Vapour Phase Deposition) Verfahren oder mit Hilfe einer Trägergassublimation beschichtet werden. Dabei werden die Materialien bei einem Druck zwischen  $10^{-5}$  mbar und 1 bar aufgebracht. Ein Spezialfall dieses  
30 Verfahrens ist das OVJP (Organic Vapour Jet Printing) Verfahren, bei dem

- 52 -

die Materialien direkt durch eine Düse aufgebracht und so strukturiert werden (z. B. M. S. Arnold *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 92, 053301).

5 Weiterhin bevorzugt ist eine elektronischen Vorrichtung, insbesondere eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, welche dadurch gekennzeichnet ist, dass eine oder mehrere Schichten aus Lösung, wie z. B. durch Spincoating, oder mit einem beliebigen Druckverfahren, wie z. B. Siebdruck, Flexodruck, Offsetdruck oder Nozzle-Printing, besonders bevorzugt aber LITI (Light Induced Thermal Imaging, Thermotransferdruck) oder Ink-Jet Druck (Tintenstrahldruck), hergestellt werden. Hierfür sind lösliche Verbindungen nötig, welche beispielsweise durch geeignete  
10 Substitution erhalten werden.

Die elektronischen Vorrichtung, insbesondere die organische Elektrolumineszenzvorrichtung kann auch als Hybridsystem hergestellt werden, indem eine oder mehrere Schichten aus Lösung aufgebracht werden und eine oder mehrere andere Schichten aufgedampft werden. So  
15 ist es beispielsweise möglich, eine emittierende Schicht enthaltend eine erfindungsgemäße Zusammensetzung aus Lösung aufzubringen und darauf eine Lochblockierschicht und/oder eine Elektronentransportschicht im Vakuum aufzudampfen.

20 Diese Verfahren sind dem Fachmann generell bekannt und können von ihm ohne Probleme auf die erfindungsgemäßen elektronischen Vorrichtungen, insbesondere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen angewandt werden.

25

30

**Abbildungen:**

Abbildung 1 zeigt die Photolumineszenzspektren der Verbindungen FE-03 und PS-01.

5      Abbildung 2 zeigt das Elektrolumineszenzspektrum aus Experiment 6.

Die erfindungsgemäßen Vorrichtungen und Vorrichtungen enthaltend die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zeichnen sich durch folgende überraschende Vorteile gegenüber dem Stand der Technik aus:

10      1. Die erfindungsgemäßen Vorrichtungen und die Vorrichtungen enthaltend die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen weisen verbesserte Leistungsdaten, insbesondere Effizienz, Lebensdauer und Betriebsspannung gegenüber Verbindungen und Zusammensetzungen aus dem Stand der Technik.

15      2. Die erfindungsgemäßen Vorrichtungen und die Vorrichtungen enthaltend die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ermöglichen es eine praktikable bzw. etwas erhöhte Konzentration des fluoreszierenden Emitters einzusetzen, im Vergleich zum Stand der Technik, was den Vorteil einer besseren Prozessierbarkeit der emittierenden Schicht hat.

20      3. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen und Formulierungen erlauben eine einfache, kostengünstige Prozessierung elektronischer Vorrichtungen, beispielsweise auch eine einfach Prozessierung aus Lösung. Sie eignen sich daher für die kommerzielle Nutzung und die Massenproduktion.

25      4. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen und erfindungsgemäßen Formulierungen weisen eine verbesserte Stabilität auf, was das Lagern der Zusammensetzungen und Formulierungen erleichtert.

30      Es sei darauf hingewiesen, dass Variationen der in der vorliegenden Erfindung beschriebenen Ausführungsformen unter den Umfang dieser

5 Erfindung fallen. Jedes in der vorliegenden Erfindung offenbarte Merkmal kann, sofern dies nicht explizit ausgeschlossen wird, durch alternative Merkmale, die demselben, einem äquivalenten oder einem ähnlichen Zweck dienen, ausgetauscht werden. Somit ist jedes in der vorliegenden Erfindung offenbarte Merkmal, sofern nichts anderes gesagt wurde, als Beispiel einer generischen Reihe oder als äquivalentes oder ähnliches Merkmal zu betrachten.

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

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

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

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

25 Der Fachmann kann aus den Schilderungen ohne erfinderisches Zutun weitere erfindungsgemäße elektronische Vorrichtungen herstellen und somit die Erfindung im gesamten beanspruchten Bereich ausführen.

30

## Beispiele

### **Beispiel 1: Photophysikalische Messungen**

#### **1.1) Bestimmung von $S_1^{\max}$ aus der Peakemissionswellenlänge $\lambda_{\max}$**

5

Zur Bestimmung der Peakemissionswellenlänge des Sensitizers und des fluoreszierenden Emitters wird das jeweilige Material in Toluol gelöst. Hierbei wird eine Konzentration von 1 mg/100 ml verwendet. Die Lösung wird in einem Fluoreszenzspektrometer Hitachi F-4500 mit einer auf das jeweilige zu untersuchende Material angepassten Wellenlänge angeregt.

10

Die Messung erfolgt bei Raumtemperatur. Die Peakemissionswellenlänge  $\lambda_{\max}$  ist die Wellenlänge, bei der das dabei erhaltene Emissionsspektrum sein erstes Maximum, ausgehend von kleinen Wellenlängen, erreicht (Abbildung 1). Dabei ist das erste Maximum typischerweise auch das globale Maximum des Spektrums. Sofern das erste Maximum des

15

Emissionsspektrums jedoch nicht dem globalen Maximum entspricht, weist das erste Maximum allerdings eine hohe Intensität im normierten Emissionsspektrum auf, wobei die Intensität des ersten Maximums dann wenigstens 0.5 oder mehr beträgt.

#### **1.2) Bestimmung von $S_1^K$ aus der Emissionskante**

20

Zur Bestimmung der Emissionskante des Sensitizers und des fluoreszierenden Emitters wird eine Tangente an das normierte Photolumineszenzspektrum bei steilstem Anstieg vor dem ersten Maximum bei kleinen Wellenlängen angelegt. Der Schnittpunkt dieser Tangente mit der x-Achse liefert die Wellenlänge der Emissionskante  $\lambda_{\text{kante}}$  (wie in

25

Abbildung 1 gezeigt).

Nach den oben beschriebenen photophysikalischen Messungen ergeben sich die Peakemissionswellenlängen und Emissionskanten für die Sensitizer und fluoreszenten Emitter in Tabelle 1. Für die fluoreszierenden Emitter ist ebenfalls der Shielding-Faktor (SF) aufgelistet.

30

- 56 -

5

10

Sensitizer	$\lambda_{\max}$ [nm]	$\lambda_{\text{Kante}}$ [nm]	$S_1^{\max}$ (eV)	$S_1^{\text{K}}$ (eV)	SF
PS-01	465	442	2.67	2.81	
PS-02	473	458	2.62	2.71	
PS-03	509	486	2.44	2.55	
PS-04	494	448	2.51	2.77	
PS-05	460	408	2.70	3.04	
FE-01	459	441	2.70	2.81	0.41
FE-02	457	443	2.71	2.8	0.55
FE-03	469	455	2.64	2.73	0.72
FE-04	556	527	2.23	2.35	0.47
FE-05	566	529	2.19	2.34	0.60
FE-06	575	535	2.16	2.32	0.67
FE-07	573	535	2.16	2.32	0.65

Tabelle 1: Emissionswellenlängen, Energien der angeregten Zustände und Shielding Faktoren

15

### Beispiel 2: Synthese fluoreszierender Emitter

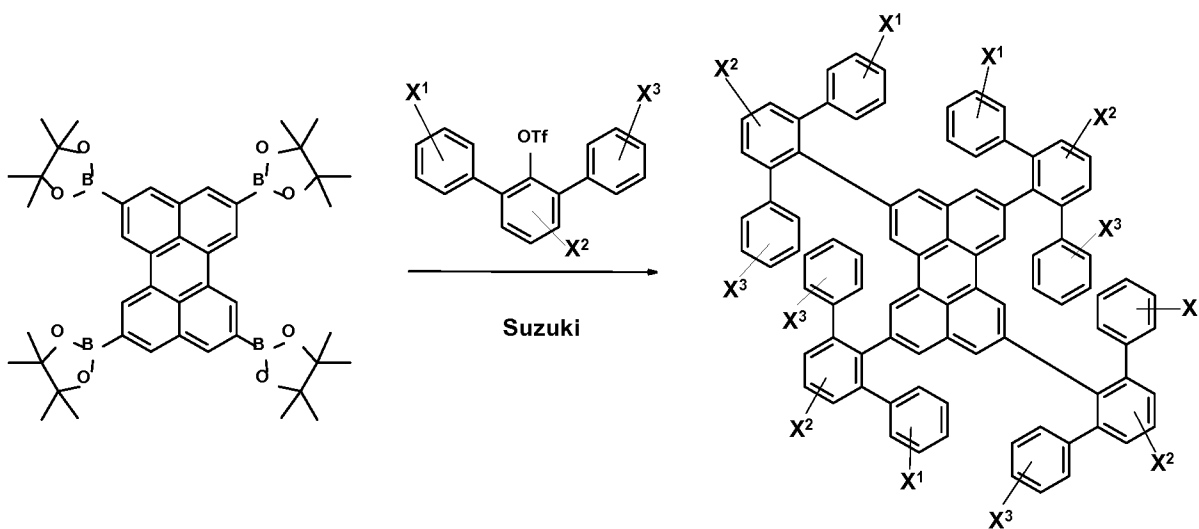
Die hierin verwendeten Perylene können nach dem im Folgenden dargestellten Prinzip hergestellt werden.

#### Syntheschema:

20

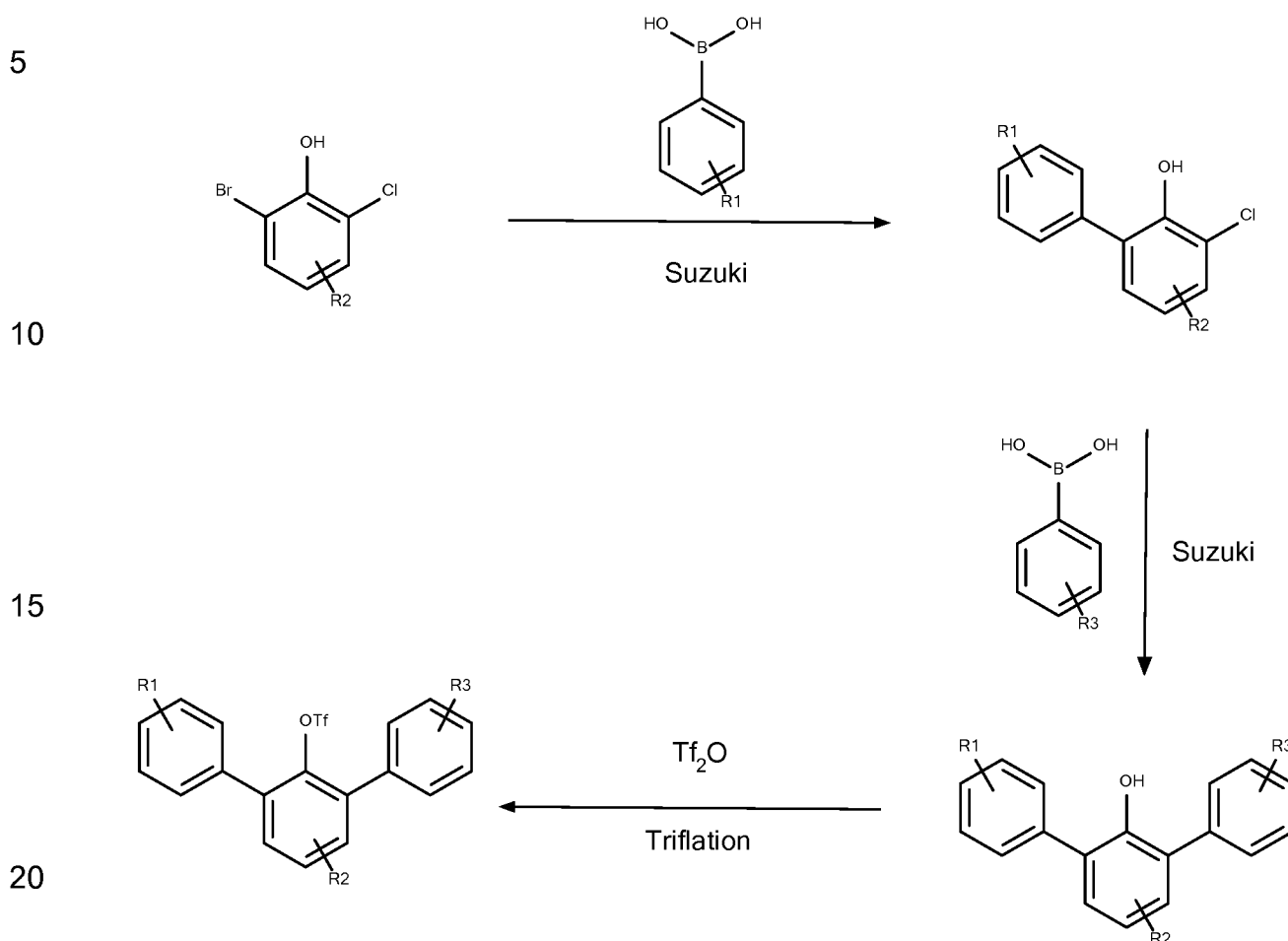
25

30



wobei X<sup>1</sup> bis X<sup>3</sup> für beliebige Substituenten stehen.

- 57 -

**Synthese des Triflats:**

wobei die Gruppen R<sup>1</sup> bis R<sup>3</sup> die gleiche Bedeutung haben wie die Gruppen X<sup>1</sup> bis X<sup>3</sup>.

25

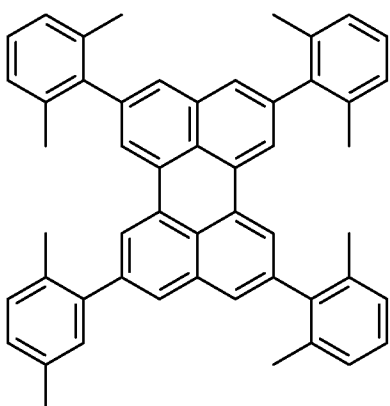
In einem ausgeheizten, mit Ar gefluteten und mit einem KPG-Rührer ausgestatteten Kolben wird 2,5,8,11-Tetra-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-Dioxaborolan-2-yl)-Perylen (38.0 g, 50.3 mmol, 1.0 equiv.), 3-Phenyl-[1,1'-Biphenyl]-2-yl-Trifluoromethanesulfonat (95.1 g, 251.3 mmol, 5.0 equiv.), Tetrakis-(triphenylphosphin)-Palladium (5.81 g, 5.0 mmol, 0.1 equiv.) und Natrium-Metaborate-tetrahydrate (69.3 g, 502.5 mmol, 10.0 equiv.)

30

- 58 -

vorgelegt. THF (1500 mL) und Wasser (500 mL) werden hinzugegeben und die Reaktionsmischung für 3d unter Reflux gerührt. Das Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie gereinigt. Das gewünschte Produkt wird als gelber Feststoff isoliert (16 g, 13.7 mmol, 27.3 %).

5 **Synthese von 2,5,8,11-Tetrakis(2,6-dimethyl-phenyl)-perylene [FE-02]**



15

In einem ausgeheizten, mit Ar gefluteten und mit einem KPG-Rührer ausgestatteten Vierhalskolben wird 2,5,8,11-tetra-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-perylene (40.0 g, 52.9 mmol, 1.0 equiv.), 2-Bromo-1,3-dimethyl-benzol (293.7 g, 212.8 mL, 1587.0 mmol, 30.0 equiv.) und Cäsiumcarbonat (137.9 g, 423.2 mmol, 8.0 equiv.) vorgelegt. Toluol (2000 mL) wird zugegeben und die Reaktionsmischung wird 20 min lang mit Ar entgast. Anschließend wird Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (6.11 g, 5.3 mmol, 0.1 equiv.) zugeben und die Reaktionsmischung wird für weitere 20 min entgast. Anschließend wird die Reaktion 72 h lang unter Rückfluss gerührt. Die Reaktionsmischung wird abfiltriert. Die Mutterlauge wird eingengt, die daraus resultierende Suspension wird filtriert und zu der daraus entstehenden Mutterlauge wird Methanol (1000 mL) zugegeben. Dabei fällt ein Feststoff aus. Alle Feststoffe werden kombiniert und dreimal über AlOx mit Toluol heiß extrahiert. Noch eine weitere Heißextraktion wird über AlOx mit einem Gemisch aus Toluol und Heptan (1:1) durchgeführt.

20

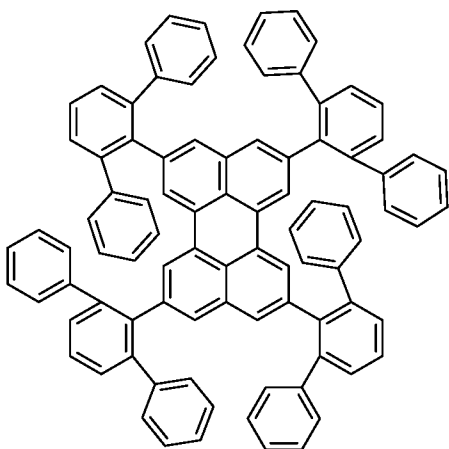
25

30

- 59 -

Der resultierende Feststoff wird zweimal aus Toluol und einmal aus 1-4-Dioxan umkristallisiert. Das gewünschte Produkt wird als gelber Feststoff (5.0 g, 7.47 mmol, 14.1 %) isoliert. Anschließend wird der Feststoff sublimiert (4.5 g, 6.73 mmol, 12.7%).

5 **Synthese von 2,5,8,11-Tetrakis(2,6-diphenyl-phenyl)-perylene [FE-03]**



15

In einem ausgeheizten, mit Ar gefluteten und mit einem KPG-Rührer  
ausgestatteten Vierhalskolben wird 2,5,8,11-Tetra-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-  
dioxaborolan-2-yl)-perylene (38.0 g, 50.3 mmol, 1.0 equiv.), 1,3-Diphenyl-  
phenyl Triflat (95.1 g, 251.3 mmol, 5.0 equiv.) und Natriummetaborat  
20 Tetrahydrat (69.3 g, 502.5 mmol, 10.0 equiv.) vorgelegt. THF (1500 mL) und  
Wasser (500 mL) werden zugegeben und die Reaktionsmischung wird 20  
min lang mit Ar entgast. Anschließend wird Tetrakis(triphenylphosphin)-  
palladium (5.81g, 5.0 mmol, 0.1 equiv.) zugegeben und die Reaktions-  
mischung für weitere 20 min mit Ar entgast. Anschließend wird die Reaktion  
25 für 72h unter Rückfluss gerührt. Die Reaktionsmischung wird abgekühlt und  
mit Toluol über AlOx heiß extrahiert. Dieser Vorgang wird noch zweimal  
wiederholt, bevor der Feststoff aus Toluol (700mL) umkristallisiert wird. Die  
Umkristallisation wird noch weitere fünf Mal durchgeführt, bevor das  
gewünschte Produkt als gelber Feststoff (16 g, 13.7 mmol, 27.3%) isoliert  
30 werden kann. Anschließend wird der Feststoff sublimiert (6.8 g, 5.8 mmol,  
11.6%).

### Beispiel 3: Organische Elektrolumineszenzvorrichtungen

#### 5 Herstellung der OLEDs

Glasplättchen, die mit strukturiertem ITO (Indium Zinn Oxid) der Dicke 50 nm beschichtet sind, werden nass gereinigt (Spülmaschine, Reiniger Merck Extran). Die Substrate werden darauf 15 Minuten mit UV/Ozon behandelt. Eine 20 nm PEDOT:PSS-Schicht wird danach auf die Substrate  
10 aufgeschleudert (2800 U/min). Die Substrate werden nochmal für 10 Minuten auf der Heizplatte bei 180°C ausgeheizt. Nach der Herstellung werden die OLEDs zum Schutz gegen Sauerstoff und Wasserdampf verkapselt. Der genaue Schichtaufbau der elektrolumineszierenden OLEDs (*organic light emitting diodes*) ist den Beispielen zu entnehmen. Die zur Herstellung der OLEDs benötigten Materialien sind in Tabelle 4 gezeigt.

15 Alle Materialien werden in einer Vakuumkammer thermisch aufgedampft. Dabei besteht die Emissionsschicht bzw. die Emissionsschichten immer aus mindestens einem Matrixmaterial (Hostmaterial), einem (phosphoreszierenden) Sensitizer (PS) und einem fluoreszierenden Emitter (FE). Sensitizer und fluoreszierender Emitter (FE) werden dem Hostmaterial  
20 (H) durch Coverdampfung in einem bestimmten Volumenanteil beigemischt. Eine Angabe wie H-01:PS-01 (5%):FE-01(3%) bedeutet hierbei, dass das Material H-01 in einem Volumenanteil von 92%, PS-01 in einem Anteil von 5% und FE-01 in einem Anteil von 3% in der Schicht vorliegt. Analog kann auch die Elektronentransportschicht aus einer Mischung von zwei  
25 Materialien bestehen.

Die OLEDs werden standardmäßig charakterisiert. Hierfür werden die Elektrolumineszenzspektren (EL), sowie Spannungs-Strom-Leuchtdichte (UIL) Kennlinien gemessen, woraus sich unter Annahme einer lambertschen Abstrahlcharakteristik die externe Quanteneffizienz (EQE, gemessen in Prozent) bestimmen lässt. Die Angabe U100 bezeichnet die  
30 Spannung, die für eine Leuchtdichte von 100 cd/m<sup>2</sup> benötigt wird. EQE100

- 61 -

bezeichnet die externe Quanteneffizienz bei einer Betriebsleuchtdichte von 100 cd/m<sup>2</sup>.

5 Als Lebensdauer LD wird die Zeit definiert, nach der die Leuchtdichte bei Betrieb mit konstantem Strom von der Startleuchtdichte auf einen gewissen Anteil L1 absinkt. Eine Angabe von  $j_0 = 10 \text{ mA/cm}^2$ , L1 = 80% bedeutet, dass die Leuchtdichte bei Betrieb mit 10 mA/cm<sup>2</sup> nach der Zeit LD auf 80% ihres Anfangswertes absinkt.

10 Als phosphoreszierende Sensitizer werden die Verbindungen PS-01, PS-02, PS-03, PS-04 und PS-05 eingesetzt. Als fluoreszierende Emitter werden die Materialien FE-01, FE-02, FE-03, FE-04, FE-05, FE-06 und FE-07 verwendet.

#### **OLEDs mit blauer Emission:**

15 Die OLEDs bestehen aus folgender Schichtabfolge, die nach der PEDOT:PSS-Behandlung auf das Substrat aufgebracht wird:  
Für Exp. 1-16: 20 nm HTM:p-D (95%:5%), 30nm HTM, 10 nm H-02, 25 nm H-01:PS:FE, 10 nm H-01, 20 nm ETM:LiQ (50%:50%), Aluminium (100 nm).

20 Für Exp. 17-22: 20 nm HTM:p-D (95%:5%), 20nm HTM, 10 nm H-03, 30 nm H-01:PS:FE, 10 nm H-01, 20 nm ETM:LiQ (50%:50%), 3nm LiQ, Aluminium (100 nm).

25 Für Exp. 23-28 werden Substrate mit 50nm ITO verwendet, die nass gereinigt werden (Spülmaschine, Reiniger Merck Extran). Danach werden die Substrate für 15min bei 250° in einer Stickstoffatmosphäre ausgeheizt. Die OLEDs bestehen aus folgender Schichtabfolge, die nach dem Ausheizen auf das Substrat aufgebracht werden: 20 nm HTM:p-D (95%:5%), 180nm HTM, 20 nm H-03, 25 nm H-01:PS-04:FE, 10 nm H-01, 20 nm ETM:LiQ (50%:50%), Aluminium (100 nm).

30 In Tabelle 2 sind die Ergebnisse für verschiedene Kombinationen von Host, Sensitizer und fluoreszente Emitter aufgeführt. Die EQE und Spannung

- 62 -

bei 100 cd/m<sup>2</sup> sind für die entsprechenden Versuche angegeben. X steht dabei für  $S_1^K(\text{FE})-S_1^K(\text{S})$  und Y für  $S_1^{\text{max}}(\text{FE})-S_1^{\text{max}}(\text{S})$ .

Exp.	Host	Sensitizer	FE	EQE100 [%]	U100 [V]	LD [h]	X [eV]	Y [eV]	SF	
5	1	H-01	PS-01 (15%)	FE-01 (1%)	10.16	3.78	3.5	0.0	0.03	0.41
	2	H-01	PS-01 (15%)	FE-01 (2%)	6.77	3.91	7	0.0	0.03	0.41
	3	H-01	PS-01 (15%)	FE-01 (3%)	5.34	4	12.5	0.0	0.03	0.41
	4	H-01	PS-01 (15%)	FE-02 (2%)	9.32	3.89	3.5	-0.1	0.04	0.55
	5	H-01	PS-01 (15%)	FE-02 (3%)	7.7	4.06	4	-0.1	0.04	0.55
	6	H-01	PS-01 (15%)	FE-03 (1%)	19.67	3.63	1.8	-0.08	-0.03	0.72
	7	H-01	PS-01 (15%)	FE-03 (2%)	17.93	3.67	2.75	-0.08	-0.03	0.72
	8	H-01	PS-01 (15%)	FE-03 (3%)	14.77	3.68	4	-0.08	-0.03	0.72
10	9	H-01	PS-02 (5%)	FE-01 (1%)	13	3.33	12.5	0.1	0.08	0.41
	10	H-01	PS-02 (5%)	FE-01 (2%)	9.5	3.37	26	0.1	0.08	0.41
	11	H-01	PS-02 (5%)	FE-01 (3%)	8.4	3.4	34	0.1	0.08	0.41
	12	H-01	PS-02 (5%)	FE-02 (2%)	12.3	3.28	12	0.09	0.09	0.55
	13	H-01	PS-02 (5%)	FE-02 (3%)	11.2	3.28		0.09	0.09	0.55
	14	H-01	PS-02 (5%)	FE-03 (1%)	18.7	3.23	8.5	0.02	0.02	0.72
	15	H-01	PS-02 (5%)	FE-03 (2%)	15.8	3.24	38	0.02	0.02	0.72
	16	H-01	PS-02 (5%)	FE-03 (3%)	13.5	3.28	16	0.02	0.02	0.72
15	17	H-01	PS-05 (20%)	FE-01 (1%)	4.43	2.70	2.5	-0.23	0.00	0.41
	18	H-01	PS-05 (20%)	FE-01 (2%)	3.52	2.78	4.5	-0.23	0.00	0.41
	19	H-01	PS-05 (20%)	FE-01 (3%)	3.10	2.78	6.5	-0.23	0.00	0.41
	20	H-01	PS-05 (20%)	FE-03 (1%)	8.14	2.56	1.4	-0.31	-0.06	0.72
	21	H-01	PS-05 (20%)	FE-03 (2%)	7.46	2.58	1.9	-0.31	-0.06	0.72
	22	H-01	PS-05 (20%)	FE-03 (3%)	7.01	2.59	2.5	-0.31	-0.06	0.72
	23	H-01	PS-04 (20%)	FE-01 (1%)	10.17	2.79	39	0.04	0.19	0.41
	24	H-01	PS-04 (20%)	FE-01 (2%)	7.42	2.85	72	0.04	0.19	0.41
20	25	H-01	PS-04 (20%)	FE-01 (3%)	5.68	2.92	119	0.04	0.19	0.41
	26	H-01	PS-04 (20%)	FE-03 (1%)	15.54	2.73	29	-0.04	0.13	0.72
	27	H-01	PS-04 (20%)	FE-03 (2%)	14.14	2.73	40	-0.04	0.13	0.72
	28	H-01	PS-04 (20%)	FE-03 (3%)	12.95	2.75	54	-0.04	0.13	0.72

Tabelle 2: Experimente mit blau emittierenden OLEDs

25

### Fluoreszente Verbindungen mit höherem Abschirmparameter SF in der Emissionsschicht enthaltend einen phosphoreszierenden Sensitizer

30

Im Vergleich mit FE-01, das einen SF-Wert von nur 0.41 aufweist erhält man mit dem fluoreszierenden Emitter FE-02 (SF=0.55) eine deutlich höhere Effizienz (Exp. 4 mit EQE100 = 9.32% vs. Exp. 2 mit

- 63 -

EQE100 = 6.77%). Noch stärker steigt die Effizienz bei der Verwendung des fluoreszierenden Emitters FE-03 (SF=0.72) an (Exp. 7 mit EQE100 = 17.9%).

5 In einem Referenzexperiment mit PS-01 und ohne Einsatz von FE erhält man eine phosphoreszierende Vorrichtung mit EQE100 = 21.72% und U100 = 3.67 V. Erstaunlicherweise ist die Effizienz der erfindungsgemäßen Vorrichtung nur etwas geringer als die der phosphoreszierenden Vorrichtung. Außerdem kann die Lebensdauer mit einem FE allerdings deutlich verbessert werden. In Experiment 6 erzielt man mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung eine um den Faktor 2 verbesserte  
10 Lebensdauer als die Vorrichtung ohne fluoreszenten Emitter bei  $j_0 = 10 \text{ mA/cm}^2$ , L1 = 80%.

Man erhält eine höhere Effizienz bei höherem Shielding Factor auch bei Verwendung von PS-05 als Sensitizer. Vergleicht man die Beispiele 17 und 20 bzw. 18 und 21 bzw. 19 und 22, so sieht man, dass man mit FE-03 in  
15 gleichem Aufbau deutlich bessere EQE100 Werte erhält als mit FE-01.

### **Einfluss der Konzentration des fluoreszierenden Emitters**

Mit steigender Konzentration des fluoreszierenden Emitters steigt die Lebensdauer der OLED signifikant an (bspw. Exp. 8 vs. Exp. 6)

20 Verwendet man FE-01 als Emitter zusammen mit einem anderen phosphoreszenten Sensitizer (PS-02) wie in Experiment 9, so erhält man eine EQE100 = 13%, U100 = 3.33 V.

Die Ergebnisse aus Tabelle 2 machen deutlich, dass die Effizienz (EQE)  
25 unerwartet, physikalisch und statistisch signifikant steigt, wenn der Shielding Faktor (Tabelle 1) steigt. Ferner kann überraschend festgestellt werden, dass die Effizienz (EQE) noch immer auf einem sehr hohen Niveau liegt, obwohl der Wert X bzw. der Wert Y größer und sogar positiv wird. Ferner steigt die Lebensdauer mit zunehmenden X- bzw. Y-Werten. Dies kann auch bei Einsatz der Sensitizer / Emitter Kombinationen PS-04 mit  
30 FE-01 und FE-03 (Exp. 23-28) gezeigt werden.

### OLEDs mit gelber Emission

Die OLEDs bestehen aus folgender Schichtabfolge, die auf das Substrat aufgebracht wird: 20 nm HTM:p-D (95%:5%), 30nm HTM, 10 nm H-02, 15 nm H-01:PS-03:FE, 10 nm H-01, 40 nm ETM:LiQ (50%:50%), Aluminium (100 nm). Die unterschiedlichen Kombinationen in der Emissionsschicht sind in Tabelle 3 zusammengefasst:

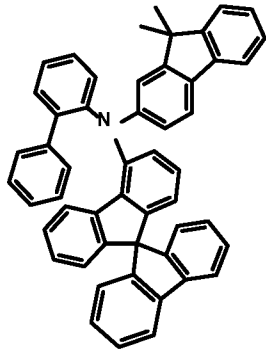
Exp.	Host	Sensitizer	FE	EQE100 [%]	U100 [V]	LD [h]	X [eV]	Y [eV]	SF
17	H-01	PS-03 (10%)	FE-04 (1%)	11.15	3.8	238	-0.2	-0.21	0.47
18	H-01	PS-03 (10%)	FE-04 (2%)	7.44	3.86	509	-0.2	-0.21	0.47
19	H-01	PS-03 (10%)	FE-04 (3%)	5.92	4	772	-0.2	-0.21	0.47
20	H-01	PS-03 (10%)	FE-05 (1%)	20.17	3.75	207	-0.21	-0.25	0.6
21	H-01	PS-03 (10%)	FE-05 (2%)	18.5	3.72	270	-0.21	-0.25	0.6
22	H-01	PS-03 (10%)	FE-05 (3%)	18.7	3.79	302	-0.21	-0.25	0.6
23	H-01	PS-03 (10%)	FE-06 (1%)	19.59	3.52	17	-0.23	-0.28	0.67
24	H-01	PS-03 (10%)	FE-06 (2%)	19.17	3.75	26	-0.23	-0.28	0.67
25	H-01	PS-03 (10%)	FE-06 (3%)	18.8	3.68	31	-0.23	-0.28	0.67
26	H-01	PS-03 (10%)	FE-07 (1%)	23.1	3.73	90	-0.23	-0.28	0.65
27	H-01	PS-03 (10%)	FE-07 (2%)	21.06	3.75	27	-0.23	-0.28	0.65
28	H-01	PS-03 (10%)	FE-07 (3%)	19.6	3.75	25	-0.23	-0.28	0.65

Tabelle 3: Experimente mit gelb emittierenden OLEDs

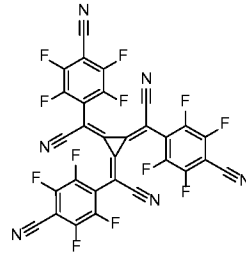
Ganz analog zu den blau emittierenden OLEDs kann man die gleichen Effekte bei den gelb emittierenden OLEDs, die eine andere Klasse von fluoreszierenden Emittlern enthalten, beobachten.

Tabelle 4: Strukturformeln der Materialien für die OLEDs

5



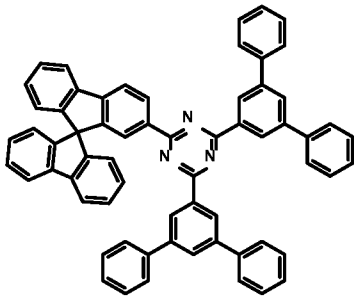
HTM



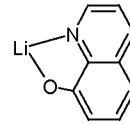
[US2010102709A1; WO2015007729A1]

p-D

10

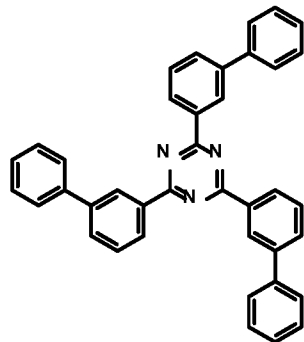


ETM

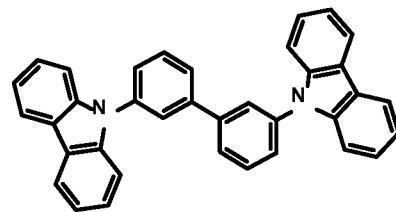


LiQ

15



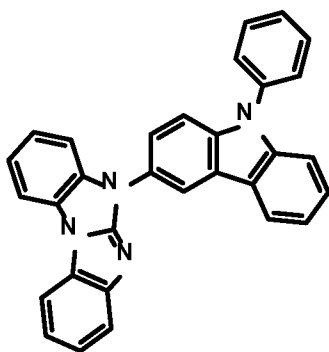
H-01



H-02

20

25

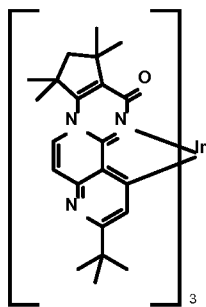


US2012241681A

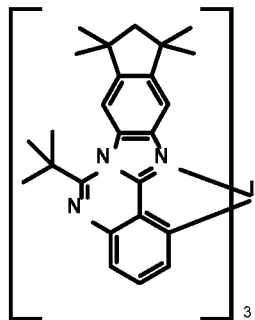
H-03

30

5



WO2014094961

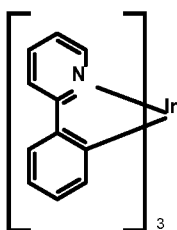


WO2014008982

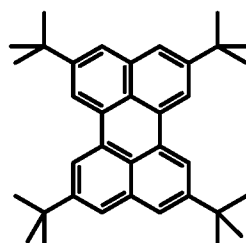
PS-01

PS-02

10



CAS [94928-86-6]

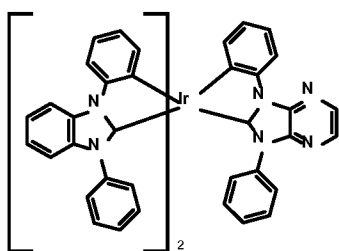


CAS [80663-92-9]

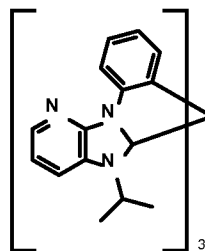
PS-03

FE-01

15



WO11073149A1



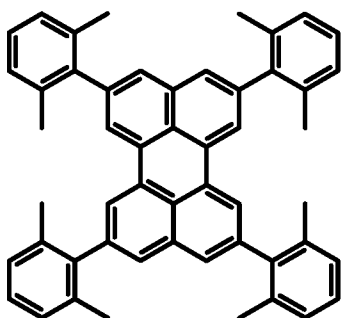
WO12172482A1

20

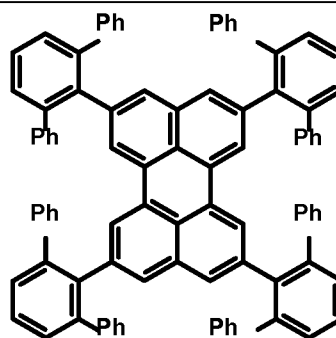
PS-04

PS-05

25



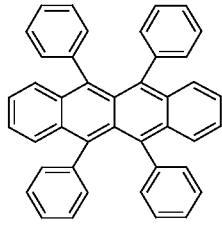
FE-02



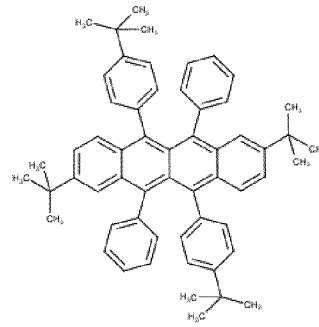
FE-03

30

5



CAS [517-51-1]  
US2006/0025642

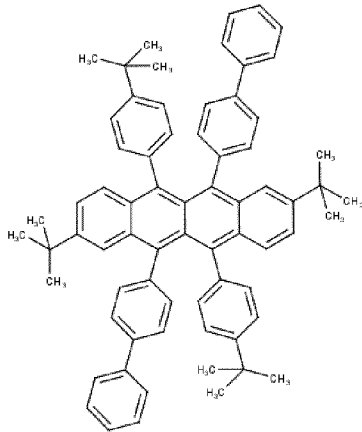


CAS [682806-51-5]  
Synthese analog zu der in Eur. J. Org. Chem.  
2011, 4160, aus kommerziell erhältlichen  
Ausgangsmaterialien.

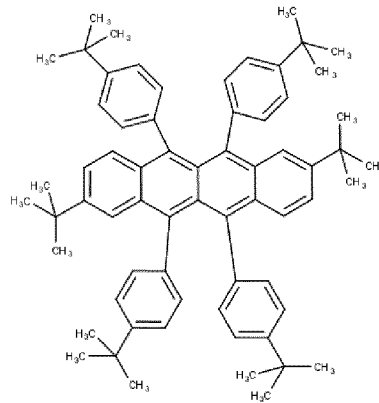
FE-04

FE-05

10



CAS [850797-15-8]  
US2006/0025617



CAS [850797-14-7]  
US2006/0025617

15

FE-06

FE-07

20

25

30

**Patentansprüche**

1. Fluoreszierende elektronische Vorrichtung enthaltend einen Sensitizer und einen fluoreszierenden Emitter, wobei der Sensitizer eine phosphoreszierende Verbindung ist und wobei wenigstens eine der beiden folgenden Bedingungen (I) oder (II) erfüllt sein muss, wobei bevorzugt ist, wenn Bedingung (I) erfüllt ist:

$$S_1^K(FE) - S_1^K(S) \geq X \quad (I)$$

$$S_1^{max}(FE) - S_1^{max}(S) \geq Y \quad (II)$$

wobei für die verwendeten Parameter gilt:

X, Y, sind jeweils -0.5 eV

$S_1^K(FE)$  ist die Energie des ersten angeregten Singulett-Zustandes des fluoreszierenden Emitters, die aus der Kante des ersten Maximums auf der Seite der kurzen Wellenlänge des normierten Photolumineszenzspektrums des fluoreszierenden Emitters ermittelt wird;

$S_1^K(S)$  ist die Energie des ersten angeregten Zustandes des Sensitizers, die aus der Kante des ersten Maximums auf der Seite der kurzen Wellenlänge des normierten Photolumineszenzspektrums des Sensitizers ermittelt wird;

$S_1^{max}(FE)$  ist die Energie des ersten angeregten Singulett-Zustandes des fluoreszierenden Emitters, die aus der Lage des ersten Maximums bei kleinen Wellenlängen des Photolumineszenzspektrums des fluoreszierenden Emitters ermittelt wird;

$S_1^{max}(S)$  ist die Energie des ersten angeregten Zustandes des Sensitizers, die aus der Lage des ersten Maximums bei kleinen Wellenlängen des Photolumineszenzspektrums des Sensitizers ermittelt wird;

wobei die Photolumineszenzspektren des Sensitizers und des fluoreszierenden Emitters bei einer Konzentration von 1 mg in 100 ml Toluol bei Raumtemperatur aus Lösung bestimmt werden.

- 5 2. Die elektronische Vorrichtung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem fluoreszierenden Emitter um eine sterisch abgeschirmte Verbindung handelt, die einen *Shielding Factor* (SF) von größer oder gleich 0.45, bevorzugt größer oder gleich 0.5, ganz bevorzugt größer oder gleich 0.6 und besonders bevorzugt größer oder gleich 0.65 aufweist.
- 10 3. Die Vorrichtung gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, X und Y -0.4 eV sind, bevorzugt -0.3 eV, ganz bevorzugt -0.2 eV, ganz besonders bevorzugt -0.1 eV, insbesondere bevorzugt 0.0 eV und am meisten bevorzugt 0.1 eV sind.
- 15 4. Die Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die beiden Bedingung (I) und (II) erfüllt sind.
- 20 5. Die Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch charakterisiert, dass Anregungsenergie von dem Sensitizer auf den fluoreszierenden Emitter übertragen wird und der fluoreszierende Emitter vom Sensitizer aufgenommene Anregungsenergie durch Fluoreszenz emittiert.
- 25 6. Die Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Photolumineszenzemissionsspektrum des Sensitizers mit dem Absorptionsspektrum des fluoreszierenden Emitters überlappt.
- 30 7. Die Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die *Metal-to-Ligand-Charge-Transfer (MLCT)* Bande des Photolumineszenzspektrums des Sensitizers mit dem Absorptionsspektrum des fluoreszierenden Emitters überlappt.

8. Die Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Betrag der Triplett-*Metal-to-Ligand-Charge-Transfer* (<sup>3</sup>MLCT)-Bande des Photolumineszenzspektrums des Sensitizers und dem Absorptionsmaximum des fluoreszierenden Emitters die folgende Bedingung (III) erfüllt

5

$$|\lambda_{em}^{3MLCT}(S) - \lambda_{abs}^{max}(FE)| \leq V \quad (III)$$

wobei V gleich 0.5 eV ist, bevorzugt ist ein V von 0.4 eV, ganz bevorzugt ist ein V von 0.3 eV, besonders bevorzugt ist ein V von 0.2 eV und ganz besonders bevorzugt ist ein V von 0.15 eV.;

10

und wobei  $\lambda_{em}^{3MLCT}(S)$  die Triplett-*Metal-to-Ligand-Charge-Transfer* (<sup>3</sup>MLCT)-Bande des Photolumineszenzspektrums des Sensitizers ist und sich aus der Kante im Photolumineszenzspektrum des Sensitizers ergibt und  $\lambda_{abs}^{max}(FE)$  die Peakabsorptionswellenlänge des ersten Maximums bei langen Wellenlängen des fluoreszierenden Emitters darstellt, wobei die Werte jeweils in Elektronenvolt berechnet sind.

15

9. Die Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die folgende Bedingung (IV) erfüllt ist

20

$$\lambda_{em}^{3MLCT}(S) - \lambda_{abs}^{max}(FE) \leq W \quad (IV)$$

wobei W gleich 0.5 eV ist, bevorzugt ist W kleiner oder gleich 0.4 eV, ganz bevorzugt ist W gleich 0.3 eV, insbesondere bevorzugt ist W gleich 0.2 eV;

25

und wobei  $\lambda_{em}^{3MLCT}(S)$  die Triplett-*Metal-to-Ligand-Charge-Transfer* (<sup>3</sup>MLCT)-Bande des Photolumineszenzspektrums des Sensitizers ist und sich aus der Kante im Photolumineszenzspektrum des Sensitizers ergibt und  $\lambda_{abs}^{max}(FE)$  die Peakabsorptionswellenlänge des ersten Maximums bei langen Wellenlängen des fluoreszierenden Emitters darstellt, wobei die Werte jeweils in Elektronenvolt berechnet sind.

30

10. Die Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Sensitizer um eine phosphoreszierende Verbindung aus der Gruppe der Organometallkomplexe handelt.
- 5
11. Die Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Sensitizer um eine phosphoreszierende Verbindung aus der Gruppe der Organometallkomplexe handelt, die Cu, Ir, Pt, Rh, Ru, Os, oder Pd und bevorzugt Ir und Pt enthalten.
- 10
12. Die Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem fluoreszierenden Emitter um eine rein organische Verbindung ohne Metalle oder Metallionen handelt.
- 15
13. Die Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem fluoreszierenden Emitter um eine rein organische Verbindung ohne Metalle oder Metallionen handelt, die aus der Gruppe der kondensierten Aromaten mit 6 bis 60 aromatischen Ringatomen handelt.
- 20
14. Die Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem fluoreszierenden Emitter um eine rein organische Verbindung ohne Metalle oder Metallionen handelt, die aus der Gruppe der Pyrene, Perylene, Rubrene, Anthracene, Fluorene und Indenfluorene ausgewählt ist.
- 25
15. Die Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem fluoreszierenden Emitter um eine rein organische Verbindung ohne Metalle oder Metallionen handelt, mit aromatischen Gruppen substituiert vorliegen.
- 30

- 72 -

16. Die Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass sich sowohl der Sensitizer als auch der fluoreszierende Emitter in derselben Schicht befinden.
- 5 17. Die Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass sich der Sensitizer und der fluoreszierende Emitter in der Emissionsschicht befinden.
- 10 18. Die Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht, in der sich der Sensitizer und der fluoreszierende Emitter befinden, ein weiteres Material enthält, die ausgewählt ist aus der Gruppe der Elektronentransportmaterialien, Lochleitermaterialien, Quantenmaterialien (vorzugsweise Quantenpunkte), bipolaren Hosts, Wide Band Gap Materialien, phosphoreszierende Emitter, fluoreszierende Emitter, Materialien, die eine verzögerte Fluoreszenz aufweisen.
- 15 19. Die Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht, in der sich der Sensitizer und der fluoreszierende Emitter befinden kein weiteres Material enthält.
- 20 20. Die Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass sich der Sensitizer und der fluoreszierende Emitter in unterschiedlichen Schichten befindend, die aneinandergrenzen.
- 25 21. Die Vorrichtung gemäß Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorrichtung einen Bereich mit der Schichtenfolge [SL/FEL]<sub>n</sub>-SL enthält, wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist, SL ist eine Schicht enthaltend den Sensitizer und FEL ist Schicht enthaltend den fluoreszierenden Emitter, und wobei die Sensitizer in den unterschiedlichen Schichten SL verschieden voneinander sein können und wobei die die fluoreszierenden Emitter in
- 30

unterschiedlichen Schichten FEL verschieden voneinander sein können.

- 5 22. Zusammensetzung enthaltend wenigstens einen Sensitizer sowie wenigstens einen fluoreszierenden Emitter, wobei der Sensitizer eine phosphoreszierende Verbindung ist und wobei wenigstens eine der beiden folgenden Bedingungen (I) oder (II) erfüllt sein muss, wobei bevorzugt ist, wenn Bedingung (I) erfüllt ist:

$$S_1^K(FE) - S_1^K(S) \geq X \quad (I)$$

$$S_1^{max}(FE) - S_1^{max}(S) \geq Y \quad (II)$$

10

und wobei die verwendeten Symbole die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

- 15 23. Die Zusammensetzung gemäß Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung wenigstens ein weiteres Material enthält, das ausgewählt ist aus der Gruppe der Elektronentransportmaterialien, Elektroneninjektionsmaterialien, Elektronenblockiermaterialien, Lochtransportmaterialien, Lochinjektionsmaterialien, Lochblockiermaterialien, n-Dotanden, p-Dotanden,, Quantenmaterialien (vorzugsweise Quantenpunkte), Host- oder Matrixmaterialien, wide band gap Materialien, phosphoreszierenden Emittern, fluoreszierenden Emittern oder
- 20 Emittern, die eine verzögerte Fluoreszenz zeigen.

24. Formulierung enthaltend eine Zusammensetzung gemäß Anspruch 22 oder 23 sowie wenigstens ein Lösungsmittel.

25

25. Elektronische Vorrichtung enthaltend wenigstens eine Zusammensetzung gemäß Anspruch 22 oder 23.

30

Abbildung 1: PL Spektren in Lösung (Toluol) von FE-03 und PS-01

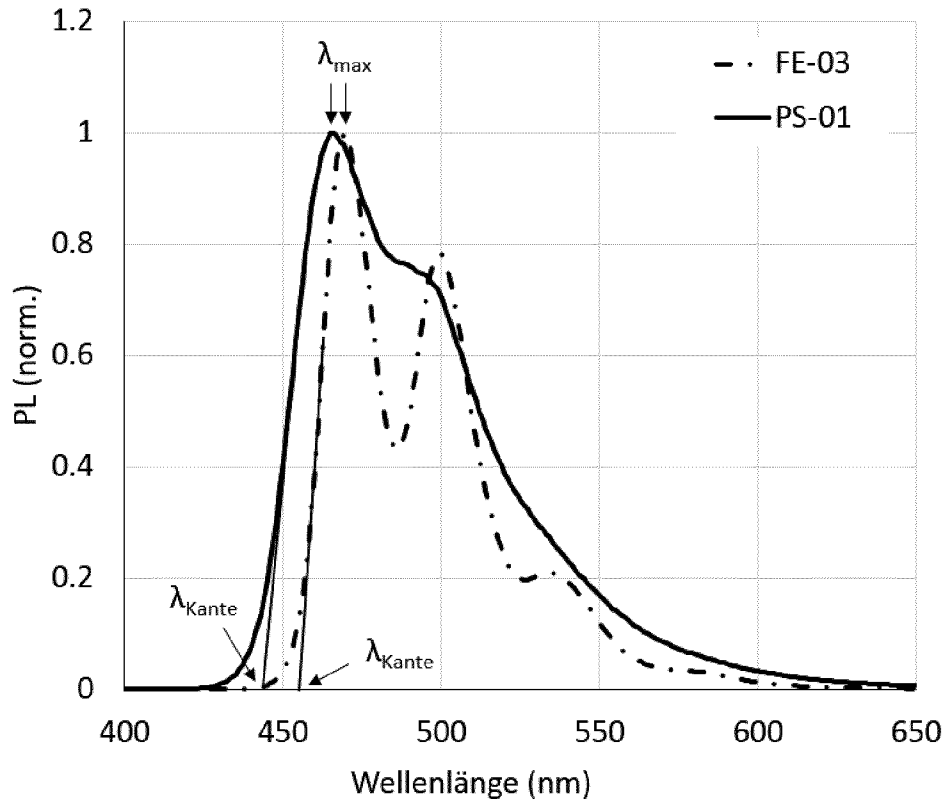
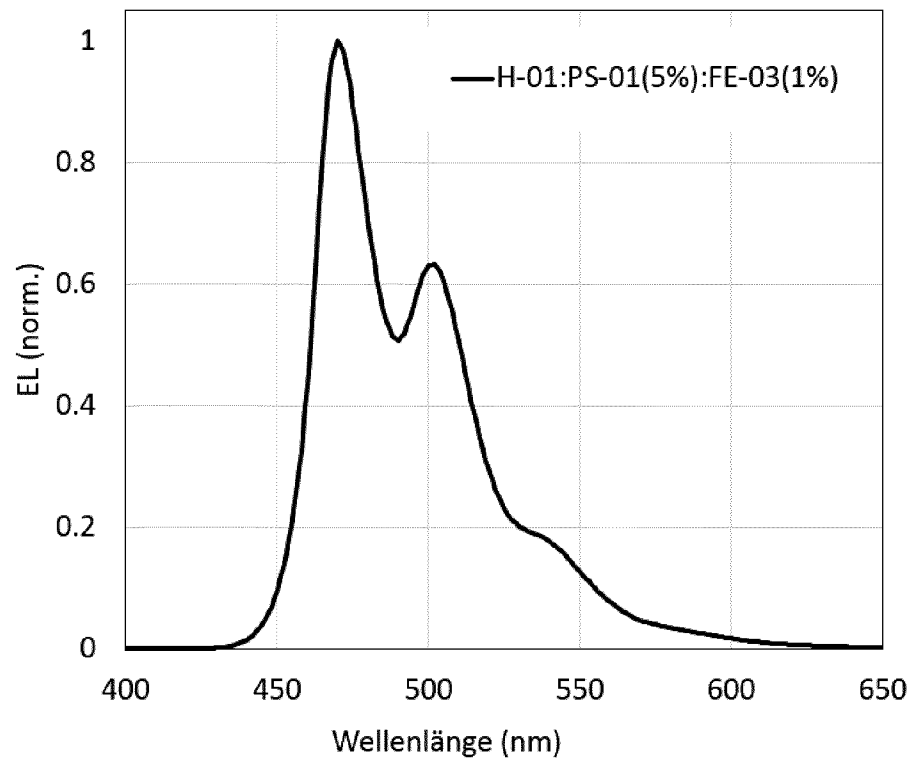


Abbildung 2: EL Spektrum von Experiment 6



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/EP2019/074290**

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> <i>H01L 51/50</i> (2006.01)i  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>  Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01L  Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, COMPENDEX, INSPEC, 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.
X	US 2011303903 A1 (YOSHINAGA TADAHIKO [JP] ET AL) 15 December 2011 (2011-12-15) claims 1-12; examples 1-3; table 1	1-25
X	CHENG G ET AL. "Highly efficient white organic light-emitting devices based on a multiple-emissive-layer structure" <i>THIN SOLID FILMS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL</i> , Vol. 516, No. 15, 02 June 2008 (2008-06-02), pages 5133-5136, [retrieved on 2007-12-03] DOI: 10.1016/J.TSF.2007.10.115 ISSN: 0040-6090, XP022622360 page 5134; figure 1	1-25
X	FREITAG P ET AL. "Lambertian white top-emitting organic light emitting device with carbon nanotube cathode" <i>JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, US</i> , Vol. 112, No. 11, 01 December 2012 (2012-12-01), pages 114505-114505, [retrieved on 2012-12-04] DOI: 10.1063/1.4767439 ISSN: 0021-8979, XP012167226 pages 114505-2; figure 1	1-25
<input 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 application or patent 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>05 November 2019</b>		Date of mailing of the international search report <b>12 November 2019</b>
Name and mailing address of the ISA/EP <b>European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands</b> Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer <b>Mehdaoui, Imed</b>  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/EP2019/074290**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	2011303903	A1	15 December 2011	CN	102113146	A	29 June 2011
				JP	2010040735	A	18 February 2010
				KR	20110044213	A	28 April 2011
				US	2011303903	A1	15 December 2011
				WO	2010016454	A1	11 February 2010
.....							

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 INV. H01L51/50  
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
 H01L

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

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

EPO-Internal, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2011/303903 A1 (YOSHINAGA TADAHIKO [JP] ET AL) 15. Dezember 2011 (2011-12-15) Ansprüche 1-12; Beispiele 1-3; Tabelle 1 -----	1-25
X	CHENG G ET AL: "Highly efficient white organic light-emitting devices based on a multiple-emissive-layer structure", THIN SOLID FILMS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, Bd. 516, Nr. 15, 2. Juni 2008 (2008-06-02), Seiten 5133-5136, XP022622360, ISSN: 0040-6090, DOI: 10.1016/J.TSF.2007.10.115 [gefunden am 2007-12-03] Seite 5134; Abbildung 1 ----- -/--	1-25



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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. November 2019

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

12/11/2019

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

Mehdaoui, Imed

## C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>FREITAG P ET AL: "Lambertian white top-emitting organic light emitting device with carbon nanotube cathode", JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, US, Bd. 112, Nr. 11, 1. Dezember 2012 (2012-12-01), Seiten 114505-114505, XP012167226, ISSN: 0021-8979, DOI: 10.1063/1.4767439 [gefunden am 2012-12-04] Seiten 114505-2; Abbildung 1 -----</p>	1-25

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2019/074290

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2011303903 A1	15-12-2011	CN 102113146 A	29-06-2011
		JP 2010040735 A	18-02-2010
		KR 20110044213 A	28-04-2011
		US 2011303903 A1	15-12-2011
		WO 2010016454 A1	11-02-2010
-----			