

(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
5. Februar 2015 (05.02.2015)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2015/014429 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
H01L 51/50 (2006.01) *H01L 51/54* (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2014/001803
- (22) Internationales Anmeldedatum:
1. Juli 2014 (01.07.2014)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
13003772.4 29. Juli 2013 (29.07.2013) EP
- (71) Anmelder: **MERCK PATENT GMBH** [DE/DE];
Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).
- (72) Erfinder: **PAN, Junyou**; Hansaallee 130, 60320 Frankfurt
am Main (DE). **MEYER, Frank Egon**;
Margarethenstrasse 10, 61476 Kronberg (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,

DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, 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, 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).

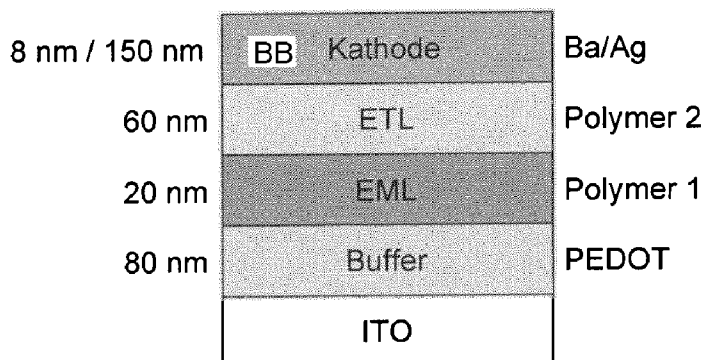
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: ELECTROLUMINESCENCE DEVICE

(54) Bezeichnung : ELEKROLUMINESZENZVORRICHTUNG

Figur 1 OLED mit ETL AA



AA OLED with ETL
BB Cathode

(57) Abstract: The present application relates to an electroluminescence device containing a) an anode, b) a cathode, c) at least one emitter layer containing at least one electroluminescent material and arranged between the anode and the cathode, and d) at least one electron transport layer containing at least one material having electron-conducting or predominantly electron-conducting properties and arranged between the at least one emitter layer and the cathode, said device being characterized in that the at least one emitter layer contains a polymer having hole-conducting or predominantly hole-conducting properties. The electroluminescence device according to the invention is distinguished by a high lifetime and a high radiation efficiency.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Anmeldung betrifft eine Elektrolumineszenzvorrichtung enthaltend a) eine Anode, b) eine Kathode, c) mindestens eine Emitterschicht, die mindestens ein elektrolumineszierendes Material enthält und die zwischen der Anode und der Kathode angeordnet ist, und d) mindestens eine Elektronentransportschicht, die mindestens ein Material mit elektronenleitenden oder überwiegend

elektronenleitenden Eigenschaften enthält und die zwischen der mindestens einen Emitterschicht und der Kathode angeordnet ist, die dadurch gekennzeichnet ist, dass die mindestens eine Emitterschicht ein Polymer mit lochleitenden oder überwiegend lochleitenden Eigenschaften enthält. Die erfindungsgemäße Elektrolumineszenzvorrichtung zeichnet sich durch eine hohe Lebensdauer sowie eine hohe Strahlungsausbeute aus.

WO 2015/014429 A1

Elektrolumineszenzvorrichtung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Elektrolumineszenzvorrichtung, die ein Polymer mit lochleitenden oder überwiegend lochleitenden Eigenschaften in der Emitterschicht enthält.

In einer Reihe von unterschiedlichen Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zugerechnet werden können, ist der Einsatz organischer Halbleiter als Funktionsmaterialien seit geraumer Zeit Realität bzw. wird in naher Zukunft erwartet.

So finden schon seit etlichen Jahren lichtsensitive organische Materialien (z.B. Phthalocyanine) sowie organische Ladungstransportmaterialien (z.B. Lochtransporter auf Triarylaminbasis) Verwendung in Kopiergeräten.

Spezielle halbleitende organische Verbindungen, die zum Teil auch zur Emission von Licht im sichtbaren Spektralbereich befähigt sind, werden z.T. bereits heute in kommerziell erhältlichen Vorrichtungen eingesetzt, z.B. in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen.

Deren Einzelbauteile, organische lichtemittierende Dioden (OLED), besitzen ein sehr breites Anwendungsspektrum. OLEDs finden bereits Verwendung z.B. als:

- weiße oder farbige Hinterleuchtungen für monochrome oder mehrfarbige Anzeigeelemente (wie z.B. in Taschenrechnern, Mobiltelefonen und anderen tragbaren Anwendungen),
- großflächige Anzeigen (wie z.B. als Verkehrsschilder oder Plakate),
- Beleuchtungselemente in verschiedensten Farben und Formen,
- monochrome oder vollfarbige Passiv-Matrix-Displays für tragbare Anwendungen (wie z.B. für Mobiltelefone, PDA und Camcorder),

- vollfarbige großflächige und hochauflösende Aktiv-Matrix-Displays für verschiedenste Anwendungen (wie z.B. für Mobiltelefone, PDA, Laptop und Fernseher).

5 Bei diesen Anwendungen ist die Entwicklung teilweise bereits sehr weit fortgeschritten. Dennoch besteht immer noch ein großer Bedarf an technischen Verbesserungen.

10 Die operative Lebensdauer von OLEDs ist in der Regel immer noch vergleichsweise gering. Dies führt insbesondere bei Vollfarb-Anwendungen ("full-color-displays", d.h. bei Displays, welche keine Segmentierungen aufweisen, sondern über die ganze Fläche alle Farben darstellen können) zu einer unterschiedlich schnellen Alterung der einzelnen Farben. Das hat zur Folge, dass es schon vor Ende der eigentlichen Lebensdauer des
15 Displays (die in der Regel durch einen Abfall auf 50% der Anfangshelligkeit definiert ist) zu einer deutlichen Verschiebung des Weiß-Punktes kommt, d.h. die Farbechtheit der Darstellung im Display sehr schlecht wird. Um dies zu umgehen, definieren einige Displayanwender die Lebensdauer als 70%- oder 90%-Lebensdauer (d.h. Abfall der Anfangshelligkeit auf 70%
20 bzw. auf 90% des Anfangswertes). Dies führt aber dazu, dass die Lebensdauer noch kürzer ist.

25 Die Effizienzen von OLEDs sind zwar akzeptabel, aber auch hier sind natürlich, gerade für tragbare Anwendungen ("portable applications"), immer noch Verbesserungen erwünscht.

30 Die Farbkoordinaten von OLEDs, speziell von breitbandig weiß emittierenden OLEDs, bestehend aus allen drei Grundfarben, sind für vielen Anwendungen noch nicht gut genug. Besonders die Kombination von guten Farbkoordinaten mit hoher Effizienz ist noch verbesserungsbedürftig.

Die oben genannten Gründe, machen Verbesserungen bei der Herstellung von OLEDs erforderlich.

5 Der allgemeine Aufbau von organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen wird z.B. in der US 4,539,507 sowie der EP 1202358 A beschrieben. Üblicherweise besteht eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung aus mehreren Schichten, die mittels Vakuummethoden oder unterschiedlicher Druckmethoden, insbesondere lösungsbasierten Druckmethoden, wie Tintenstrahldruck, oder lösungsmittelfreien Druckmethoden, wie
10 Thermotransfer-Druck oder LITI (Laser Induced Thermal Imaging) aufeinander aufgebracht werden.

Ein typisches, hauptsächlich aus Lösung prozessiertes, also unter Verwendung von löslichen Materialien hergestelltes OLED weist in der
15 Regel folgende Schichten auf:

- eine Trägerplatte oder Substrat, vorzugsweise aus Glas oder aus Kunststoff;
- eine transparente Anode, vorzugsweise aus Indium-Zinn-Oxid ("ITO");
- 20 - mindestens eine Lochinjektionsschicht ("Hole Injection Layer" oder "HIL"), z.B. auf der Basis von leitfähigen Polymeren mit Lochleitereigenschaften, wie z.B. Polyanilin (PANI) oder Polythiophen-Derivaten (wie PEDOT);
- gegebenenfalls eine Zwischenschicht („Interlayer“ oder „IL“) oder eine
25 Löcher transportierende Schicht ("Hole Transport Layer" oder "HTL"), z.B. auf der Basis von Triarylamineinheiten enthaltenden Polymeren (WO 2004/084260 A);
- mindestens eine Emissionsschicht ("Emission Layer" oder "EML"), wobei
30 diese Schicht teilweise mit den zuvor bzw. nachstehend genannten Schichten zusammenwirkt; ein EML weist vorzugsweise Fluoreszenzfarbstoffe, z.B. N,N'-Diphenylchinacridon (QA), oder Phosphoreszenzfarbstoffe, z.B. Tris-(phenyl-pyridyl)-iridium (Ir(PPy)₃)

- oder Tris-(2-benzothienphenyl-pyridyl)-iridium ($\text{Ir}(\text{BTP})_3$), sowie dotierte Matrixmaterialien, z.B. 4,4'-Bis(carbazol-9-yl)-biphenyl (CBP), auf. Eine EML kann aber auch aus Polymeren, Mischungen von Polymeren, Mischungen von Polymeren mit niedermolekularen Verbindungen oder
- 5 Mischungen verschiedener niedermolekularer Verbindungen bestehen;
- gegebenenfalls eine Loch-Blockier-Schicht ("Hole-Blocking-Layer" oder "HBL"), wobei diese Schicht teilweise mit den nachstehend genannten ETL- oder EIL-Schichten zusammenfallen kann; ein HBL enthält vorzugsweise Materialien, welche ein tief liegendes HOMO aufweisen
- 10 und den Transport von Löchern blockieren, z.B. BCP (2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin oder Bathocuproin) oder Bis-(2-methyl-8-chinolinolato)-4-(phenyl-phenolato)-aluminium-(III) (BAIq);
- gegebenenfalls eine Elektronentransport-Schicht ("Electron Transport Layer" oder "ETL"), die z.B. aus Aluminium-tris-8-hydroxy-chinoxalinat (AlQ_3) bestehen kann;
- 15
- gegebenenfalls eine Elektroneninjectionsschicht ("Electron Injection Layer" oder "EIL"), die teilweise mit den vorstehend genannten EML, HBL- oder ETL-Schichten zusammenfallen kann bzw. ein kleiner Teil der Kathode wird speziell behandelt bzw. speziell abgeschieden; wobei
- 20 diese EIL-Schicht eine dünne Schicht sein kann, die aus einem Material mit einer hohen Dielektrizitätskonstanten besteht, z.B. eine Schicht aus LiF , Li_2O , BaF_2 , MgO oder NaF ;
- eine Kathode, wobei hier vorzugsweise Metalle, Metallkombinationen oder Metalllegierungen mit niedriger Austrittsarbeit verwendet werden,
- 25 wie z.B. Ca, Ba, Cs, Mg, Al, In oder Mg/Ag.

Einzelne Schichten, wie HBL-, ETL- und/oder EIL-Schichten können bei Bedarf anstelle durch Auftrag aus Lösung auch durch Aufdampfen im Vakuum erzeugt werden, wodurch sogenannte Hybridvorrichtungen erzeugt

30 werden.

Die ganze Vorrichtung wird entsprechend (je nach Anwendung) strukturiert, kontaktiert und schließlich üblicherweise auch hermetisch versiegelt, da sich die Lebensdauer derartiger Vorrichtungen bei Anwesenheit von Wasser und/oder Luft drastisch verkürzen kann. Das Gleiche gilt auch für sog. invertierte Strukturen, bei denen das Licht aus der Kathode ausgekoppelt wird, sog. Top-Emission. Bei invertierten OLED ist die Anode z.B. aus Al/Ni/NiO_x oder aus Al/Pt/PtO_x oder aus anderen Metall/Metalloxid-Kombinationen aufgebaut, die eine Austrittsarbeit größer 5 eV besitzen. Die Kathode ist dabei aus den gleichen Materialien aufgebaut, die weiter oben beschrieben sind, wobei allerdings das Metall bzw. die Metallegierung sehr dünn aufgetragen wird und damit transparent ist. Die Schichtdicke liegt vorzugsweise unter 50 nm, besonders bevorzugt unter 30 nm, und ganz besonders bevorzugt unter 10 nm, wobei immer ein Anteil des emittierten Lichts dadurch absorbiert wird. Auf diese transparente Kathode kann noch ein weiteres transparentes Material aufgebracht werden, z.B. ITO oder IZO ("Indium-Zink-Oxid").

Herkömmliche OLED weisen dabei mindestens folgenden Schichtaufbau auf:

20 Anode / Lochinjektionsschicht / Emitterschicht / Kathode. Bei Strukturen dieses Typs findet die Rekombination der Elektronen mit den Löchern und somit die Strahlungserzeugung in der Emitterschicht statt. Löcher wandern in die Emitterschicht, die neben den Emittermolekülen üblicherweise mindestens ein überwiegend elektronenleitendes Material enthält, und

25 rekombinieren dort unter Anregung der Emittermoleküle mit den Elektronen. Die meisten heute in OLED verwendeten Polymeren weisen eine höhere Beweglichkeit für Elektronen als für Löcher auf (vergl. dazu Friend et al. in Nature, Vol. 434, pp. 194.).

30 Überwiegend lochleitende, konjugierte elektrolumineszierende Polymermaterialien sind bislang nicht beschrieben worden und auch in Emitterschichten bislang nicht eingesetzt worden. Der Einsatz dieser Materialien in

Emitterschichten würde neben der einfachen Herstellungsweise der Schicht die Auswahlmöglichkeiten entscheidend verbessern und die Konstruktion neuer OLEDs ermöglichen.

5 Aus der WO 2008/034758 A ist eine OLED mit höherer Lebensdauer bekannt, die eine lichtemittierende Schicht mit einem Phosphoreszenz-emitter und mit einem lochleitenden Material umfasst. Zwischen Licht emittierender Schicht und Kathode ist eine elektronenleitende Schicht angeordnet. In diesem Dokument werden hauptsächlich lochleitende
10 Materialien beschrieben, die aus kleinen organischen Molekülen bestehen. Es sind zwar auch lochleitende Polymere beschrieben; allerdings werden nur Polyvinylcarbazol, PEDOT oder PANI offenbart. PEDOT und PANI sind Materialien, die zur Erzielung einer ausreichenden Löcher-Leitfähigkeit mit Protonensäuren dotiert werden müssen. Derartige Materialien sind für
15 Emitterschichten ungeeignet, da die Anwesenheit von Protonen die Lichtemission verhindert oder zumindest stark negativ beeinträchtigt. Polyvinylcarbazol ist ein Polymer mit einer gesättigten Kohlenwasserstoffhauptkette, bei dem die Leitfähigkeit vermittelnden Carbazolgruppen in den Seitenketten angeordnet sind. Derartige elektrisch leitende Polymere
20 weisen nur eine begrenzte Stabilität auf.

Aus der WO 2006/076092 A sind phosphoreszierende OLED bekannt, die eine Exzitonen-blockierende Schicht aufweisen. Die darin verwendete
25 Emitterschicht enthält neben dem lichtemittierenden Material ein lochleitendes Material und ein elektronenleitendes Material. Offenbart werden nur Emitterschichten, die aus kleinen organischen Molekülen aufgebaut sind. Auch sind keine Emitterschichten mit überwiegend lochleitenden Eigenschaften offenbart sondern nur Emitterschichten mit überwiegend elektronenleitenden Eigenschaften.

30

Die WO 2005/112147 A offenbart eine organische Leuchtdiode mit verbesserter Lebensdauer. Diese wird durch die Anwesenheit einer Schicht

aus einem Arylboranopolymer zwischen Kathode und Emitterschicht und/oder zwischen Anode und Emitterschicht erreicht. Einzelheiten zum Aufbau der Leuchtdiode oder über die Ausgestaltung der Emitterschicht oder weiterer Schichten werden nicht offenbart.

5

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass die Kombination einer Emitterschicht, die ein überwiegend lochleitendes Polymer enthält, welches keine Protonensäuren als Dotierungsmittel enthält, mit einer elektronenleitenden Schicht, die ein überwiegend elektronenleitendes Material enthält und die zwischen Kathode und Emitterschicht angeordnet ist, zu OLEDs mit einer deutlich verbesserten Lebensdauer führt. Dieser Aufbau führt im Ergebnis dazu, dass die Elektronen-/Lochpaare in der lochleitenden Emitterschicht rekombinieren und die dort befindlichen Emittermoleküle zum Leuchten anregen.

10

15

Erfindungsgemäß lassen sich auch mehrere solcher Schichtpaare kombinieren.

20

Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zu Grunde, eine Elektrolumineszenzvorrichtung bereitzustellen, die eine lange Lebensdauer kombiniert mit hoher Lichtausbeute aufweist und die den Einsatz von bislang nicht verwendeten Emitterschichten ermöglicht.

25

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Bereitstellung eines neuen lichtemittierenden Materials, das durch die Rekombination von Elektronen-Loch Paaren zur Strahlung angeregt werden kann.

30

Noch eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Bereitstellung einer Elektrolumineszenzvorrichtung mit einfachem Aufbau, die sich durch eine hohe Lebensdauer und eine hohe Lichtausbeute auszeichnet.

Darüber hinaus soll die erfindungsgemäße Vorrichtung einfach herstellbar sein, zu einer breitbandigen Emission in der Lage sein und eine hohe Strahlungseffizienz aufweisen.

5

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit eine Elektrolumineszenzvorrichtung enthaltend

a) eine Anode,

b) eine Kathode,

10

c) mindestens eine Emitterschicht, die mindestens einen Emitter enthält und die zwischen der Anode und der Kathode angeordnet ist, und

d) mindestens eine Elektronentransportschicht, die mindestens ein Material mit elektronenleitenden oder überwiegend elektronenleitenden Eigenschaften enthält und die zwischen der mindestens einen

15

Emitterschicht und der Kathode angeordnet ist,

die dadurch gekennzeichnet ist, dass die mindestens eine Emitterschicht mindestens ein Polymer, vorzugsweise ein Polymer, mit lochleitenden oder überwiegend lochleitenden Eigenschaften enthält.

20

Unter einem Polymer mit lochleitenden oder überwiegend lochleitenden Eigenschaften ist im Rahmen der vorliegenden Anmeldung ein Polymer zu verstehen, das entweder ausschließlich Löcher leiten kann oder das sowohl Löcher als auch Elektronen leiten kann. Die Beweglichkeit der Löcher in diesem Polymer muss jedoch mindestens eine, vorzugsweise mindestens zwei, besonders bevorzugt mindestens drei Größenordnungen höher als die Beweglichkeit der Elektronen sein.

25

30

Die Lochbeweglichkeit der erfindungsgemäß eingesetzten Polymere mit überwiegend lochleitenden Eigenschaften beträgt bei 25°C vorzugsweise mindestens $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$, gemessen nach der „time-of-flight“ Methode bei einer elektrischen Feldstärke von $5 \cdot 10^7 \text{ V/m}$. Diese elektrische Feldstärke entspricht einer OLED mit 80 nm Schichtdicke und 4 V.

Ist das erfindungsgemäß eingesetzte Polymer mit überwiegend lochleitenden Eigenschaften auch in der Lage Elektronen zu leiten, so beträgt die Elektronenbeweglichkeit bei 25°C vorzugsweise höchstens 10^{-5} $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$, gemessen nach der „time-of-flight“ Methode bei einer elektrischen Feldstärke von $5\cdot 10^7$ V/m.

Der Betrieb der erfindungsgemäßen Elektrolumineszenzvorrichtung kann selbstverständlich auch bei anderen elektrischen Feldstärken erfolgen, beispielsweise bei Feldstärken im Bereich von 10^7 bis 10^{10} V/m.

Die Beweglichkeit von freien Ladungsträgern in Polymeren kann nach verschiedenen, dem Fachmann bekannten Methoden bestimmt werden. Für die Zwecke der vorliegenden Anmeldung wird die „time-of-flight“ Methode verwendet (siehe: „Organic Photoreceptors for Xerography“, Paul M. Borsenberger, 1998, Marcel Dekker).

Unter einem Material mit elektronenleitenden oder überwiegend elektronenleitenden Eigenschaften ist im Rahmen der vorliegenden Anmeldung ein Material zu verstehen, das ausschließlich Elektronen leiten kann oder das sowohl Löcher als auch Elektronen leiten kann. Die Beweglichkeit der Elektronen in diesem Material muss jedoch mindestens eine, vorzugsweise mindestens zwei, besonders bevorzugt mindestens drei Größenordnungen höher als die Beweglichkeit der Löcher sein. Bei diesen Materialien kann es sich um niedermolekulare organische Verbindungen, um Polymere oder um eine Mischung von Polymeren mit niedermolekularen organischen Verbindungen handeln, wobei Polymere bevorzugt sind. Es können aber auch Gemische unterschiedlicher Polymerer und/oder unterschiedlicher niedermolekularer organischer Verbindungen eingesetzt werden. Ferner können Copolymere eingesetzt werden, die sowohl lochleitende als auch elektronenleitende Struktureinheiten aufweisen.

Im Prinzip kann jeder dem Fachmann bekannte Emitter als Emitter in der Emitterschicht der erfindungsgemäßen Vorrichtung eingesetzt werden.

5 In einer bevorzugten Ausführungsform ist der Emitter als Wiederholungseinheit in ein Polymer eingebaut, besonders bevorzugt in das Polymer mit lochleitenden oder überwiegend lochleitenden Eigenschaften.

10 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird der Emitter in ein Matrixmaterial eingemischt, bei dem es sich um ein kleines Molekül, ein Polymer, ein Oligomer, ein Dendrimer oder eine Mischung hiervon handeln kann.

15 Bevorzugt ist eine Emitterschicht, die mindestens einen Emitter enthält, der aus fluoreszierenden und phosphoreszierenden Verbindungen ausgewählt ist.

20 Der Ausdruck Emittereinheit oder Emitter bezieht sich hier auf eine Einheit oder Verbindung, bei der bei Empfang eines Excitons oder Bildung eines Excitons Strahlungszерfall mit Lichtemission auftritt.

25 Es gibt zwei Emitterklassen, fluoreszierende und phosphoreszierende Emitter. Der Ausdruck fluoreszierender Emitter bezieht sich auf Materialien oder Verbindungen, die einen Strahlungsübergang von einem angeregten Singulett-Zustand zu seinem Grundzustand erfahren. Der Ausdruck phosphoreszierender Emitter, wie er in der vorliegenden Anmeldung verwendet wird, bezieht sich auf Lumineszenzmaterialien oder -verbindungen, die Übergangsmetalle enthalten. Hierzu gehören typischerweise Materialien, bei denen die Lichtemission durch Spin-verbotene/n Übergang/Übergänge verursacht wird, z.B. Übergänge von angeregten Triplett- und/oder
30 Quintuplett-Zuständen.

Nach der Quantenmechanik ist der Übergang von angeregten Zuständen mit hoher Spin-Multiplizität, z.B. von angeregten Triplett-Zuständen, zum Grundzustand verboten. Die Anwesenheit eines schweren Atoms, z.B. von Iridium, Osmium, Platin oder Europium, sorgt jedoch für eine starke Spin-Bahn-Kopplung, d.h. das angeregte Singulett und Triplett werden gemischt, so dass das Triplett einen gewissen Singulettcharakter erhält; und wenn die Singulett-Triplett-Mischung zu einer Strahlungszfallgeschwindigkeit führt, die schneller ist als das nicht strahlende Ereignis, kann die Leuchtdichte effizient sein. Diese Art der Emission lässt sich mit Metallkomplexen erzielen, wie Baldo et al. in Nature 395, 151-154 (1998) berichten.

Besonders bevorzugt ist ein Emitter, der aus der Gruppe der fluoreszierenden Emitter ausgewählt ist.

Viele Beispiele von fluoreszierenden Emittern wurden bereits veröffentlicht, z.B. Styrylaminderivate wie z.B. in der JP 2913116 B und in der WO 2001/021729 A1 offenbart sowie Indenofluorenderivate wie z.B. in der WO 2008/006449 A und der WO 2007/140847 A offenbart.

Bei den fluoreszierenden Emittern handelt es sich vorzugsweise um polyaromatische Verbindungen, wie z.B. 9,10-Di(2-naphthylanthracen) und andere Anthracenderivate, Derivate von Tetracen, Xanthen, Perylen, wie z.B. 2,5,8,11-Tetra-t-butylperylene, Phenylene, z.B. 4,4'-(Bis(9-ethyl-3-carbazovinylen)-1,1'-biphenyl, Fluoren, Arylpyrene (US 2006/0222886), Arylenvinylene (US 5121029, US 5130603), Derivate von Rubren, Cumarin, Rhodamin, Chinacridon, wie z.B. N,N'-Dimethylchinacridon (DMQA), Dicyanomethylenpyran, wie z.B. 4-(Dicyanoethylen)-6-(4-dimethylaminostyryl-2-methyl)-4H-pyran (DCM), Thiopyrane, Polymethin, Pyrylium- und Thiapyryliumsalze, Periflanthen, Indenoperylen, Bis(azinyl)imin-boron-Verbindungen (US 2007/0092753 A1), Bis(azinyl)methen-Verbindungen und Carbostyrylverbindungen.

Weitere bevorzugte fluoreszierende Emitter sind 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),
5 143-222 beschrieben.

Weitere bevorzugte fluoreszierende Emitter sind aus der Klasse der Mono-
styrylamine, der Distyrylamine, der Tristyrylamine, der Tetrastyrylamine, der
Styrylphosphine, der Styrylether und der Arylamine ausgewählt.

10

Unter einem Monostyrylamin ist eine Verbindung zu verstehen, die eine
substituierte oder unsubstituierte Styrylgruppe und mindestens ein, vor-
zugsweise aromatisches, Amin enthält. Unter einem Distyrylamin ist eine
Verbindung zu verstehen, die zwei substituierte oder unsubstituierte
15 Styrylgruppen und mindestens ein, vorzugsweise aromatisches, Amin
enthält. Unter einem Tristyrylamin ist eine Verbindung zu verstehen, die
drei substituierte oder unsubstituierte Styrylgruppen und mindestens ein,
vorzugsweise aromatisches, Amin enthält. Unter einem Tetrastyrylamin ist
eine Verbindung zu verstehen, die vier substituierte oder unsubstituierte
20 Styrylgruppen und mindestens ein, vorzugsweise aromatisches, Amin
enthält. Bei den Styrylgruppen handelt es sich besonders bevorzugt um
Stilbene, die auch weiter substituiert sein können. Die entsprechenden
Phosphine und Ether sind analog zu den Aminen definiert. Für die Zwecke
der vorliegenden Anmeldung ist unter einem Arylamin oder einem
25 aromatischen Amin eine Verbindung zu verstehen, die drei substituierte
oder unsubstituierte aromatische oder heteroaromatische Ringsysteme
enthält, die direkt an den Stickstoff gebunden sind. Bei mindestens einem
dieser aromatischen oder heteroaromatischen Ringsysteme handelt es sich
vorzugsweise um ein kondensiertes Ringsystem, vorzugsweise mit
30 mindestens 14 aromatischen Ringatomen. Bevorzugte Beispiele hierfür
sind aromatische Anthracenamine, aromatische Anthracendiamine,
aromatische Pyrenamine, aromatische Pyrendiamine, aromatische

Chrysenamine und aromatische Chrysendiamine. Unter einem aromatischen Anthracenamin ist eine Verbindung zu verstehen, in der eine Diarylaminogruppe direkt an eine Anthracengruppe gebunden ist, vorzugsweise in 9-Position. Unter einem aromatischen Anthracendiamin ist eine Verbindung zu verstehen, in der zwei Diarylaminogruppen direkt an eine Anthracengruppe gebunden sind, vorzugsweise in 9,10-Position. Aromatische Pyrenamine, Pyrendiamine, Chrysenamine und Chrysendiamine sind analog hierzu definiert, wobei die Diarylaminogruppen am Pyren vorzugsweise in 1-Position oder in 1,6-Position gebunden sind.

10

Weitere bevorzugte fluoreszierende Emitter sind aus Indenofluorenaminen und Indenofluorendiaminen, z.B. gemäß der WO 2006/122630, Benzoidenofluorenaminen und Benzoidenofluorendiaminen, z.B. gemäß der WO 2008/006449, und Dibenzoidenofluorenaminen und Dibenzoidenofluorendiaminen, z.B. gemäß der WO 2007/140847, ausgewählt.

15

Beispiele für Emitter aus der Klasse der Styrylamine sind substituierte oder unsubstituierte Tristilbenamine oder die in der WO 2006/000388, der WO 2006/058737, der WO 2006/000389, der WO 2007/065549 und der WO 2007/115610 beschriebenen Dotanden. Distyrylbenzol- und Distyrylbiphenylderivate werden in der US 5121029 beschrieben. Weitere Styrylamine finden sich in der US 2007/0122656 A1.

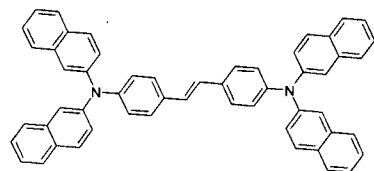
20

Besonders bevorzugte Styrylamin-Emitter und Triarylamin-Emitter sind die Verbindungen der Formeln (1) bis (6), wie in der US 7250532 B2, der DE 102005058557 A1, der CN 1583691 A, der JP 08053397 A, der US 6251531 B1 und der US 2006/210830 A offenbart.

25

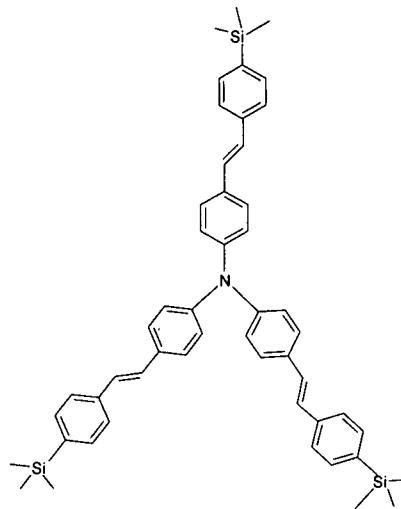
30

5



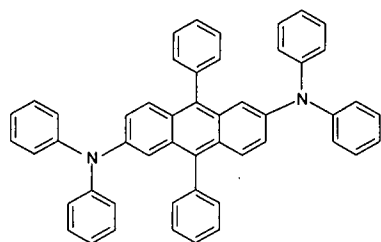
(1)

10

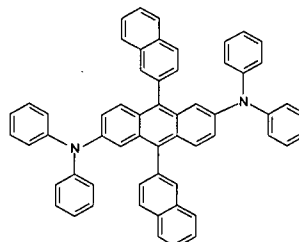


(2)

15

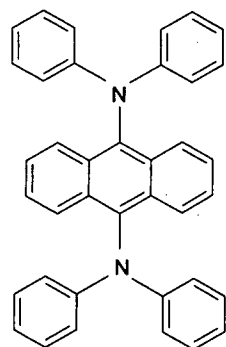


(3)

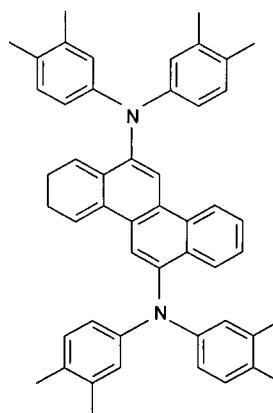


(4)

20



(5)



(6)

30

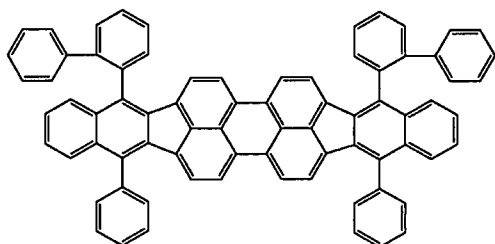
Weitere bevorzugte fluoreszierende Emitter sind aus der Gruppe der Triarylamine ausgewählt, wie sie z.B. in der EP 1957606 A1 und der US 2008/0113101 A1 offenbart werden.

5 Weitere bevorzugte fluoreszierende Emitter sind aus den Derivaten von Naphthalin, Anthracen, Tetracen, Fluoren, Periflanthen, Indenoperylen, Phenanthren, Perylen (US 2007/0252517 A1), Pyren, Chrysen, Decacyclen, Coronen, Tetraphenylcyclopentadien, Pentaphenylcyclopentadien, Fluoren, Spirofluoren, Rubren, Cumarin (US 4769292, US 6020078, US
10 2007/0252517 A1), Pyran, Oxazon, Benzoxazol, Benzothiazol, Benzimidazol, Pyrazin, Zimtsäureestern, Diketopyrrolopyrrol, Acridon und Chinacridon (US 2007/0252517 A1) ausgewählt.

Von den Anthracenverbindungen sind 9,10-substituierte Anthracene, wie
15 z.B. 9,10-Diphenylanthracen und 9,10-Bis(phenylethynyl)anthracen, besonders bevorzugt. 1,4-Bis(9'-ethinylanthracenyl)benzol ist auch ein bevorzugter Dotand.

Besonders bevorzugt ist ein Emitter in der Emitterschicht der aus der
20 Gruppe der blau fluoreszierenden, der grün fluoreszierenden oder der gelb fluoreszierenden Emitter ausgewählt ist.

Ebenfalls besonders bevorzugt ist ein Emitter in der Emitterschicht der aus der Gruppe der rot fluoreszierenden Emitter ausgewählt ist. Ein besonders
25 bevorzugter rot fluoreszierender Emitter ist aus der Gruppe der Perylen-derivate ausgewählt, z.B. der Formel (7), wie z.B. in der US 2007/0104977 A1 offenbart.



5

(7)

Ebenfalls besonders bevorzugt ist ein Emittler in der Emitterschicht, der aus der Gruppe der phosphoreszierenden Emittler ausgewählt ist.

10

Beispiele phosphoreszierender Emittler werden in der WO 00/070655, der WO 01/041512, der WO 02/002714, der WO 02/015645, der EP 1191613, der EP 1191612, der EP 1191614 und der WO 2005/033244 offenbart.

15

Allgemein sind alle phosphoreszierenden Komplexe, wie sie gemäß dem Stand der Technik verwendet werden und wie sie dem Fachmann auf dem Gebiet der organischen Elektrolumineszenz bekannt sind, geeignet, und der Fachmann wird ohne erfinderische Tätigkeit in der Lage sein, weitere phosphoreszierende Komplexe einzusetzen.

20

Bei dem phosphoreszierenden Emittler kann es sich um einen Metallkomplex handeln, vorzugsweise der Formel $M(L)_z$, in der M ein Metallatom bedeutet, L bei jedem Auftreten unabhängig voneinander einen organischen Liganden bedeutet, der an M über eine, zwei oder mehr Positionen gebunden oder damit koordiniert ist, und z für eine ganze Zahl ≥ 1 , vorzugsweise 1, 2, 3, 4, 5 oder 6, steht und in der gegebenenfalls diese Gruppen mit einem Polymer über eine oder mehrere, vorzugsweise eine, zwei oder drei Positionen, vorzugsweise über die Liganden L, verknüpft sind.

30

Bei M handelt es sich vorzugsweise um ein Metallatom, das aus Übergangsmetallen, vorzugsweise aus Übergangsmetallen der VIII. Gruppe,

Lanthaniden oder Actiniden, besonders bevorzugt aus Rh, Os, Ir, Pt, Pd, Au, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Re, Cu, Zn, W, Mo, Pd, Ag oder Ru und ganz besonders bevorzugt aus Os, Ir, Ru, Rh, Re, Pd oder Pt ausgewählt ist. M kann auch Zn bedeuten.

5

Bevorzugte Liganden sind 2-Phenylpyridin-Derivate, 7,8-Benzochinolin-Derivate, 2-(2-Thienyl)pyridin-Derivate, 2-(1-Naphthyl)pyridin-Derivate oder 2-Phenylchinolin-Derivate. Diese Verbindungen können jeweils substituiert sein, z.B. durch Fluor- oder Trifluormethylsubstituenten für blau. Neben-

10

liganden sind vorzugsweise Acetylacetonat oder Pikrinsäure.

Besonders bevorzugt eignen sich Komplexe von Pt oder Pd mit vierzähligen Liganden der Formel (8) wie z.B. in der US 2007/0087219 A1 offenbart, in der R¹ bis R¹⁴ und Z¹ bis Z⁵ wie in der US 2007/0087219 A1 definiert sind, Pt-Porphyrin-Komplexe mit einem vergrößerten Ringsystem (US 2009/0061681 A1) und Ir-Komplexe, z.B. 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-21H,23H-porphyrin-Pt(II), Tetraphenyl-Pt(II)-tetrabenzoporphyrin (US 2009/0061681 A1), cis-Bis(2-phenylpyridinato-N,C2')Pt(II), cis-Bis(2-(2'-thienyl)pyridinato-N,C3')Pt(II), cis-Bis(2-(2'-thienyl)chinolinato-N,C5')Pt(II), (2-(4,6-Difluorphenyl)pyridinato-N,C2')Pt(II)-acetylacetonat oder Tris(2-phenylpyridinato-N,C2')Ir(III) (Ir(ppy)₃, grün), Bis(2-phenylpyridinato-N,C2)Ir(III)-acetylacetonat (Ir(ppy)₂-acetylacetonat, grün, US 2001/0053462 A1, Baldo, Thompson et al. Nature 403, (2000), 750-753), Bis(1-phenylisochinolinato-N,C2')(2-phenylpyridinato-N,C2')iridium(III), Bis(2-phenylpyridinato-N,C2')(1-phenylisochinolinato-N,C2')iridium(III), Bis(2-(2'-benzothienyl)pyridinato-N,C3')iridium(III)-acetylacetonat, Bis(2-(4',6'-difluorphenyl)pyridinato-N,C2')iridium(III)-piccolinat (Firpic, blau), Bis(2-(4',6'-difluorphenyl)pyridinato-N,C2')Ir(III)-tetrakis(1-pyrazolyl)borat, Tris(2-(biphenyl-3-yl)-4-tert-butylpyridin)-iridium(III), (ppz)₂Ir(5phdpym) (US 2009/0061681 A1), (45ooppz)₂-Ir(5phdpym) (US 2009/0061681 A1), Derivate von 2-Phenylpyridin-Ir-Komplexen, wie z.B. Iridium(III)-bis(2-phenylchinolyl-N,C2')acetylacetonat

25

20

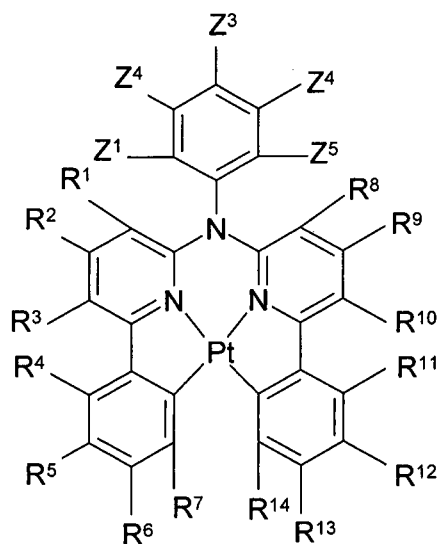
30

(PQIr), Tris(2-phenylisochinolino-N,C)Ir(III) (rot), Bis(2-(2'-benzo[4,5-a]thienyl)pyridinato-N,C3)Ir-acetylacetonat ([Btp2Ir(acac)], rot, Adachi et al. Appl. Phys. Lett. 78 (2001), 1622-1624).

5

10

15



(8)

20

25

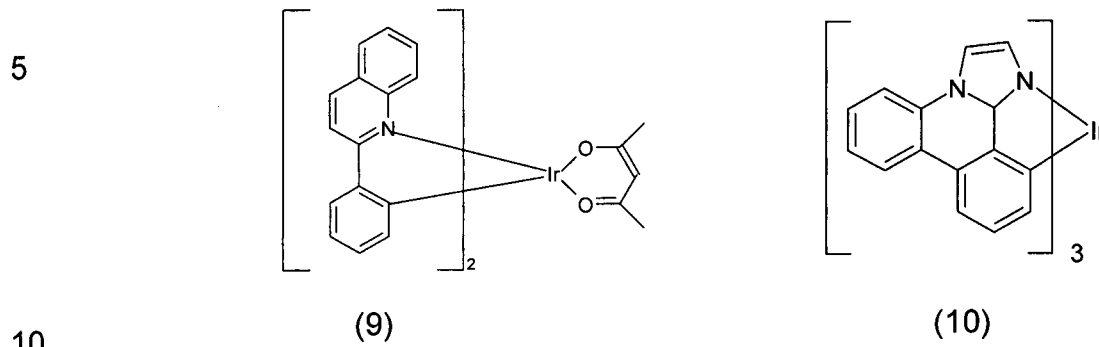
Ebenfalls geeignet sind Komplexe von dreiwertigen Lanthaniden, wie z.B. Tb³⁺ und Eu³⁺ (J. Kido et al. Appl. Phys. Lett. 65 (1994), 2124, Kido et al. Chem. Lett. 657, 1990, US 2007/0252517 A1) oder phosphoreszierende Komplexe von Pt(II), Ir(I), Rh(I) mit Maleonitrildithiolat (Johnson et al., JACS 105, 1983, 1795), Re(I)-tricarbonyldiimin-Komplexe (u.a. Wrighton, JACS 96, 1974, 998), Os(II)-Komplexe mit Cyanoliganden und Bipyridyl- oder Phenanthrolinliganden (Ma et al., Synth. Metals 94, 1998, 245) oder Alq₃.

30

Weitere phosphoreszierende Emitter mit dreizähligen Liganden werden in der US 6824895 und der US 7029766 beschrieben. Rot emittierende phosphoreszierende Komplexe werden in der US 6835469 und der US 6830828 offenbart.

Weitere besonders bevorzugte phosphoreszierende Emitter sind Verbindungen der folgenden Formeln (9) und (10) sowie weitere Verbindungen

wie z.B. in der US 2001/0053462 A1 und der WO 2007/095118 A1 offenbart.



Weitere Derivate werden in der US 7378162 B2, der US 6835469 B2 und der JP 2003/253145 A offenbart.

15 Besonders bevorzugt ist ein Emitter in der Emitterschicht, der aus der Gruppe der metallorganischen Komplexe ausgewählt ist.

Zusätzlich zu den Metallkomplexen, die in dieser Anmeldung genannt sind, sind geeignete Metallkomplexe gemäß der vorliegenden Erfindung, ausgewählt aus Übergangsmetallen, Seltenerdelementen, Lanthaniden und Actiniden. Vorzugsweise ist das Metall ausgewählt aus Ir, Ru, Os, Eu, Au, Pt, Cu, Zn, Mo, W, Rh, Pd und Ag.

20

Der Anteil an Emitter-Struktureinheiten im Polymer mit lochleitenden oder überwiegend lochleitenden Eigenschaften, welches in der Emitterschicht eingesetzt wird, liegt vorzugsweise im Bereich von 0,01 bis 20 mol %, besonders bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 10 mol %, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 1 bis 8 mol %, und insbesondere im Bereich von 1 bis 5 mol %.

25

30 Die lochleitenden Eigenschaften des in der Emitterschicht eingesetzten Copolymeren werden ebenso durch die Auswahl geeigneter Strukturein-

heiten erzielt. Das Polymer mit den lochleitenden oder überwiegend lochleitenden Eigenschaften enthält mindestens eine Wiederholungseinheit, die aus der Gruppe der Lochtransportmaterialien (**Hole Transport Material**, HTM) ausgewählt ist, vorzugsweise mit mindestens einer Wiederholungseinheit die das Polymerrückgrat bildet.

Erfindungsgemäß kann jedes dem Fachmann bekannte HTM als Wiederholungseinheit im Polymer mit den lochleitenden oder überwiegend lochleitenden Eigenschaften eingesetzt werden. Ein derartiges HTM wird vorzugsweise ausgewählt aus Amininen, Triarylaminen, Thiophenen, Carbazolen, Phthalocyaninen, Porphyrinen und deren Isomeren und Derivaten. Das HTM wird besonders bevorzugt aus Amininen, Triarylaminen, Thiophenen, Carbazolen, Phthalocyaninen und Porphyrinen ausgewählt.

Geeignete HTM-Wiederholungseinheiten sind Phenylendiaminderivate (US 3615404), Arylaminderivate (US 3567450), aminosubstituierte Chalconderivate (US 3526501), Styrylanthracenderivate (JP A 56-46234), polycyclische aromatische Verbindungen (EP 1009041), Polyarylkanderivate (US 3615402), Fluorenderivate (JP A 54-110837), Hydrazonderivate (US 3717462), Stilbenderivate (JP A 61-210363), Silazanderivate (US 4950950), Polysilane (JP A 2-204996), Anilincopolymere (JP A 2-282263), Thiophenoligomere, Polythiophene, Polyvinylcarbazole (PVK), Polypyrrole, Polyaniline und weitere Copolymere, Porphyrinverbindungen (JP A 63-2956965), aromatische dimethylenartige Verbindungen, Carbazolverbindungen, wie z.B. CDBP, CBP und mCP, aromatische tertiäre Amin- und Styrylaminverbindungen (US 4127412) sowie monomere Triarylamine (US 3180730). Bevorzugt sind Triarylamingruppen im Polymer vorhanden.

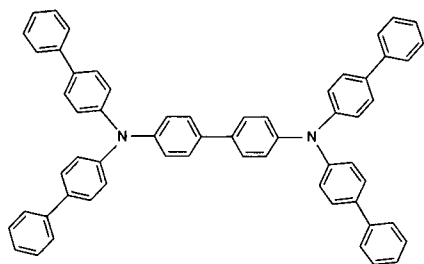
Bevorzugt sind aromatische tertiäre Amine, die mindestens zwei tertiäre Amineinheiten enthalten (US 4720432 und US 5061569), wie z.B. 4,4'-Bis-[N-(1-naphthyl)-N-phenylamino]biphenyl (NPD) (US 5061569) oder

MTDATA (JP A 4-308688), N,N,N',N'-Tetra(4-biphenyl)diaminobiphenylen (TBDB), 1,1-Bis(4-di-p-tolylaminophenyl)cyclohexan (TAPC), 1,1-Bis(4-di-p-tolylaminophenyl)-3-phenylpropan (TAPPP), 1,4-Bis[2-[4-[N,N-di(p-tolyl)-amino]phenyl]vinyl]benzol (BDTAPVB), N,N,N',N'-Tetra-p-tolyl-4,4'-diaminobiphenyl (TTB), TPD, N,N,N',N'-Tetraphenyl-4,4'''-diamino-1,1':4',1'':4'',1'''-quaterphenyl, ebenso tertiäre Amine, die Carbazoleinheiten enthalten, wie z.B. 4-(9H-Carbazol-9-yl)-N,N-bis[4-(9H-carbazol-9-yl)-phenyl]benzamin (TCTA). Ebenfalls bevorzugt sind Hexaazatriphenylenverbindungen gemäß der US 2007/0092755 A1.

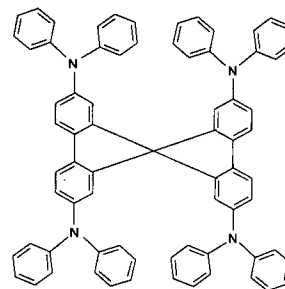
10

Besonders bevorzugt sind die folgenden Triarylaminverbindungen der Formeln (11) bis (16), die auch substituiert sein können. Solche Verbindungen werden in der EP 1162193 A1, der EP 650955 A1, in Synth. Metals 1997, 91(1-3), 209, in der DE 19646119 A1, der WO 2006/122630 A1, der EP 1860097 A1, der EP 1834945 A1, der JP 08/053397 A, der US 6251531 B1 und der WO 2009/041635 offenbart.

20

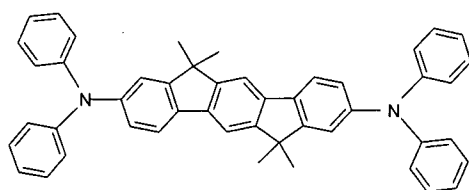


(11)



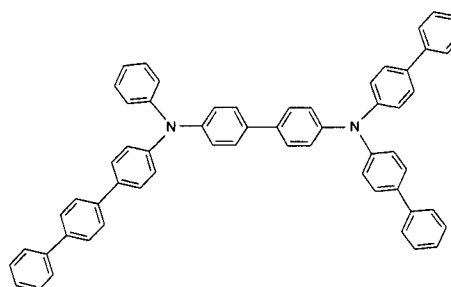
(12)

25



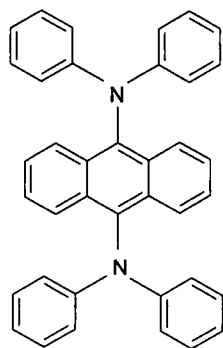
(13)

30

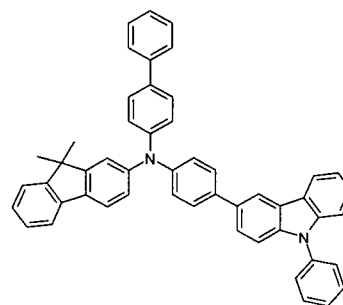


(14)

5



(15)



(16)

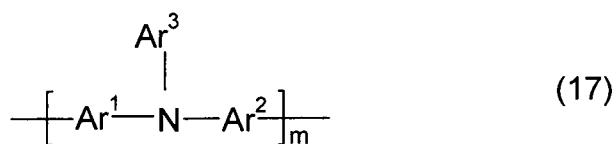
10

Weitere bevorzugte HTM-Einheiten sind beispielsweise Triarylamin-, Benzidin-, Tetraaryl-para-phenylendiamin-, Carbazol-, Azulen-, Thiophen-, Pyrrol- und Furanderivate sowie ferner O-, S- oder N-haltige Heterocyklen.

15

Ganz besonders bevorzugt sind HTM-Wiederholungseinheiten der folgenden Formel (17):

20



wobei

25

Ar^1 , die gleich oder verschieden sein können, unabhängig, wenn in unterschiedlichen Wiederholungseinheiten, eine Einfachbindung oder eine gegebenenfalls substituierte einkernige oder mehrkernige Arylgruppe bedeuten,

30

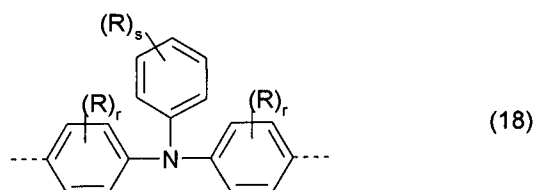
Ar^2 , die gleich oder verschieden sein können, unabhängig, wenn in unterschiedlichen Wiederholungseinheiten, eine gegebenenfalls substituierte einkernige oder mehrkernige Arylgruppe bedeuten,

Ar³, die gleich oder verschieden sein können, unabhängig, wenn in unterschiedlichen Wiederholungseinheiten, eine gegebenenfalls substituierte einkernige oder mehrkernige Arylgruppe bedeuten, und

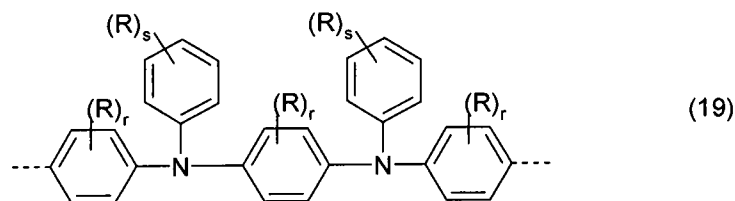
5 m für 1, 2 oder 3 steht.

Bevorzugte Wiederholungseinheiten der Formel (17) sind ausgewählt aus den folgenden Formeln (18) bis (20):

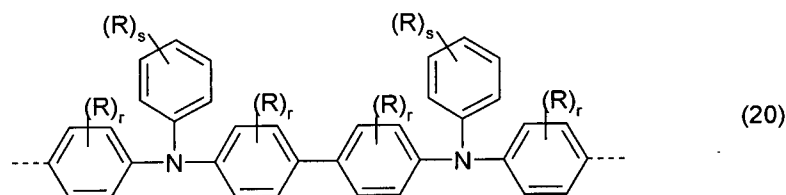
10



15



20



25

wobei

R, das bei jedem Auftreten gleich oder verschieden sein kann, aus H, substituierter oder unsubstituierter aromatischer oder heteroaromatischer Gruppe, Alkyl, Cycloalkyl, Alkoxy, Aralkyl, Aryloxy, Arylthio, Alkoxy-carbonyl, Silyl, Carboxygruppe, einem Halogenatom, Cyanogruppe, Nitrogruppe oder

30

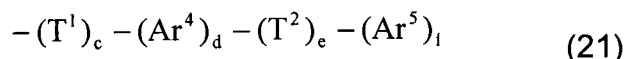
Hydroxygruppe ausgewählt ist,

r für 0, 1, 2, 3 oder 4 steht und

s für 0, 1, 2, 3, 4 oder 5 steht.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält das Polymer mit lochleitenden oder überwiegend lochleitenden Eigenschaften mindestens eine der folgenden Wiederholungseinheiten der Formel (21):

5



wobei

10 T^1 und T^2 unabhängig voneinander aus Thiophen, Selenophen, Thieno-[2,3b]thiophen, Thieno[3,2b]thiophen, Dithienothiophen, Pyrrol, Anilin, die alle gegebenenfalls mit R^5 substituiert sind, ausgewählt sind,

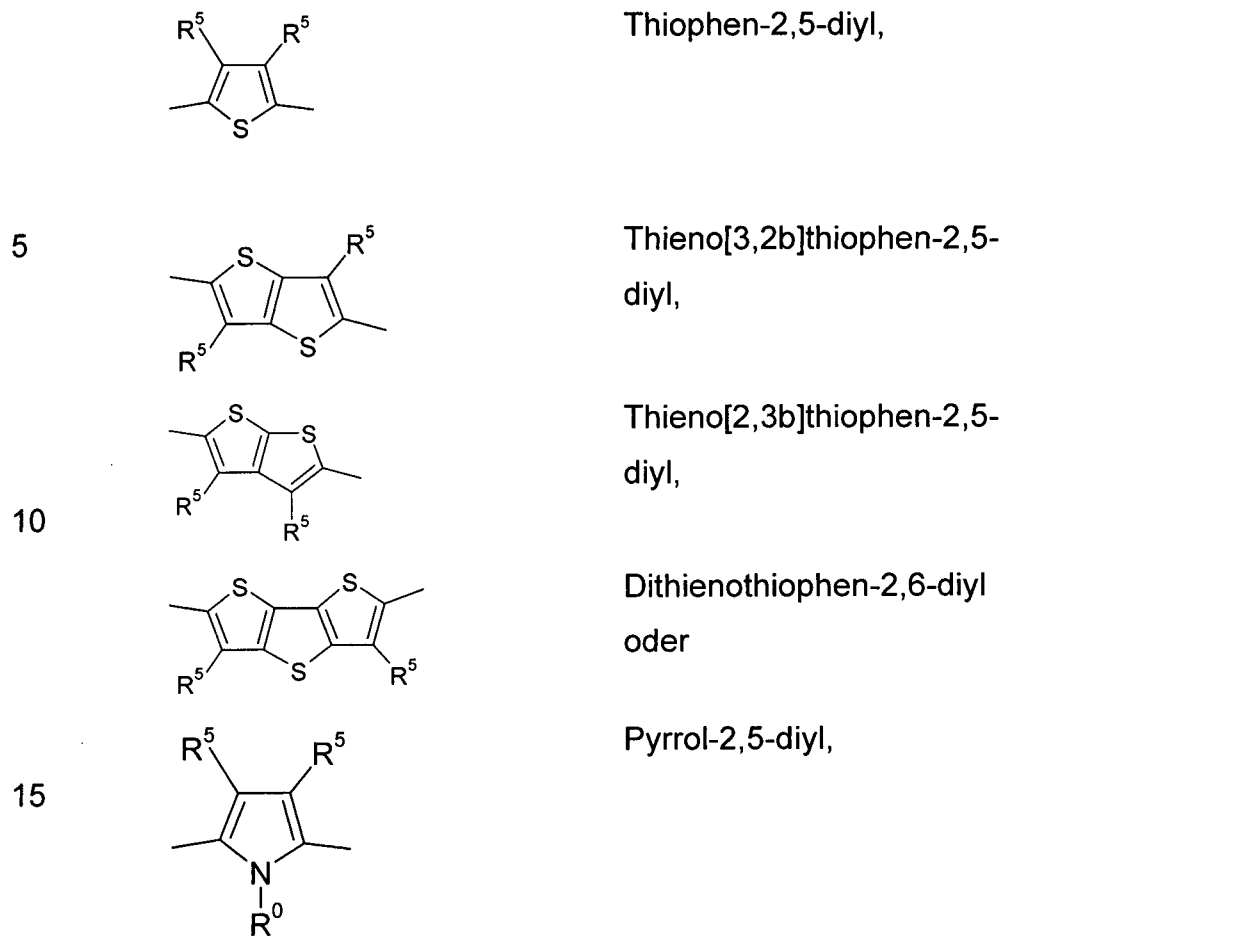
15 R^5 bei jedem Auftreten unabhängig voneinander aus Halogen, -CN, -NC, -NCO, -NCS, -OCN, SCN, $C(=O)NR^0R^{00}$, $-C(=O)X$, $-C(=O)R^0$, $-NH_2$, $-NR^0R^{00}$, SH, SR^0 , $-SO_3H$, $-SO_2R^0$, -OH, $-NO_2$, $-CF_3$, $-SF_5$, gegebenenfalls substituiertem Silyl, oder Carbyl oder Hydrocarbyl mit 1 bis 40 C-Atomen, das gegebenenfalls substituiert ist und gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome enthält, ausgewählt ist,

20 Ar^4 und Ar^5 unabhängig voneinander einkerniges oder mehrkerniges Aryl oder Heteroaryl bedeuten, das gegebenenfalls substituiert ist und gegebenenfalls an die 2,3-Positionen von einer oder beiden der benachbarten Thiophen- oder Selenophengruppen anelliert ist,

25 c und e unabhängig voneinander für 0, 1, 2, 3 oder 4 stehen, wobei $1 < c + e \leq 6$, und

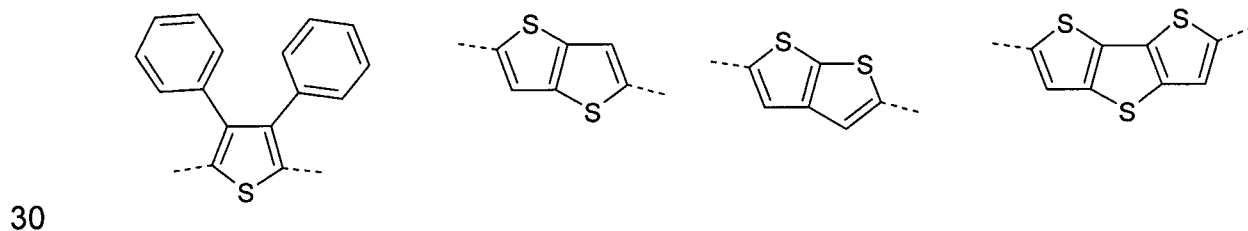
d und f unabhängig voneinander für 0, 1, 2, 3 oder 4 stehen.

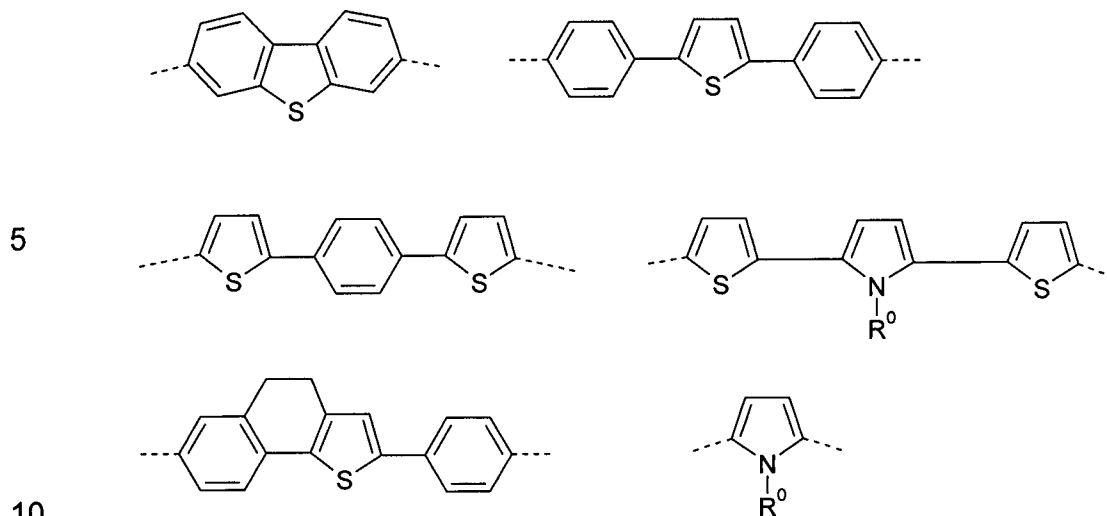
30 Die Gruppen T^1 und T^2 sind vorzugsweise ausgewählt aus



20 wobei
 R^0 und R^5 die gleiche Bedeutung annehmen können, wie R in den Formeln (18) bis (20).

25 Bevorzugte Einheiten der Formel (21) sind aus der Gruppe ausgewählt, die aus den folgenden Formeln besteht:





wobei

R^0 die gleiche Bedeutung annehmen kann, wie R in den Formeln (18) bis (20).

15

Der Anteil der HTM-Struktureinheiten im lochleitenden oder überwiegend lochleitenden Polymer, welches in der Emitterschicht eingesetzt wird, liegt vorzugsweise im Bereich von 10 bis 99 mol %, besonders bevorzugt im Bereich von 20 bis 80 mol %, und ganz besonders bevorzugt im Bereich

20 von 30 bis 60 mol %.

Neben den lochleitenden Struktureinheiten weist das in der Emitterschicht eingesetzte Polymer vorzugsweise noch weitere Struktureinheiten auf, welche das Rückgrat („Backbone“) des Polymeren ausbilden.

25

Vorzugsweise enthalten die Struktureinheiten, die das Polymerrückgrat bilden aromatische oder heteroaromatische Strukturen mit 6 bis 40 C-Atomen. Hierbei handelt es sich beispielsweise um 4,5-Dihydropyren-Derivate, 4,5,9,10-Tetrahydropyren-Derivate, Fluorenderivate wie z.B. in

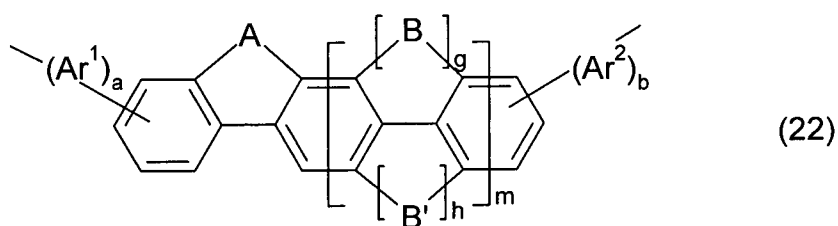
30 der US 5962631, der WO 2006/052457 A2 und der WO 2006/118345A1 offenbart, 9,9'-Spirobifluoren-Derivate, wie z.B. in der WO 2003/020790 A1 offenbart, 9,10-Phenanthren-Derivate, wie z.B. in der WO 2005/104264 A1

offenbart, 9,10-Dihydrophenanthren-Derivate, wie z.B. in der
 WO 2005/014689 A2 offenbart, 5,7-Dihydrodibenzooxepin-Derivate und
 cis- und trans-Indenofluoren-Derivate, wie z.B. in der WO 2004/041901 A1
 und der WO 2004/113412 A2 offenbart, und Binaphthylenderivate, wie z.B.
 5 in der WO 2006/063852 A1 offenbart, und ferner Einheiten wie z.B. in der
 WO 2005/056633A1, der EP 1344788A1, der WO 2007/043495A1, der WO
 2005/033174 A1, der WO 2003/099901A1 und der DE 102006003710
 offenbart.

10 Besonders bevorzugte Struktureinheiten, die das Polymerrückgrat bilden,
 sind ausgewählt aus Fluoren, wie z.B. in der US 5 962 631, der WO
 2006/052457 A2 und der WO 2006/118345 A1 offenbart, Spirobifluoren,
 wie z.B. in der WO 2003/020790 A1 offenbart, Benzofluoren,
 Dibenzofluoren und Benzothiophen, sowie deren Derivate wie z.B. in der
 15 WO 2005/056633 A1, der EP 1344788 A1 und der WO 2007/043495 A1
 offenbart.

Ganz besonders bevorzugte Struktureinheiten, die das Polymerrückgrat
 bilden, sind Einheiten der folgenden Formel (22):

20



25

wobei

A, B und B' unabhängig voneinander und bei mehrfachem Auftreten unab-
 hängig voneinander eine zweiwertige Gruppe, vorzugsweise ausgewählt
 30 aus $-CR^1R^2-$, $-NR^1-$, $-PR^1-$, $-O-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$, $-CO-$, $-CS-$, $-CSe-$,
 $-P(=O)R^1-$, $-P(=S)R^1-$ und $-SiR^1R^2-$ bedeuten,

5 R^1 und R^2 unabhängig voneinander gleiche oder verschiedene Gruppen bedeuten, die aus H, Halogen, -CN, -NC, -NCO, -NCS, -OCN, -SCN, -C(=O)NR⁰R⁰⁰, -C(=O)X, -C(=O)R⁰, -NH₂, -NR⁰R⁰⁰, -SH, -SR⁰, -SO₃H, -SO₂R⁰, -OH, -NO₂, -CF₃, -SF₅, gegebenenfalls substituiertem Silyl, oder Carbyl oder Hydrocarbyl mit 1 bis 40 C-Atomen, das gegebenenfalls substituiert ist und gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome enthält, ausgewählt sind, und die Gruppen R^1 und R^2 gegebenenfalls mit dem Fluorenteil, an den sie gebunden sind, eine Spirogruppe bilden,

10 X Halogen bedeutet,

15 R^0 und R^{00} unabhängig voneinander H oder eine gegebenenfalls substituierte Carbyl- oder Hydrocarbylgruppe, die gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome enthält, bedeuten,

g jeweils unabhängig für 0 oder 1 steht und das jeweils entsprechende h in der gleichen Untereinheit für das andere von 0 oder 1 steht,

20 m für eine ganze Zahl ≥ 1 steht,

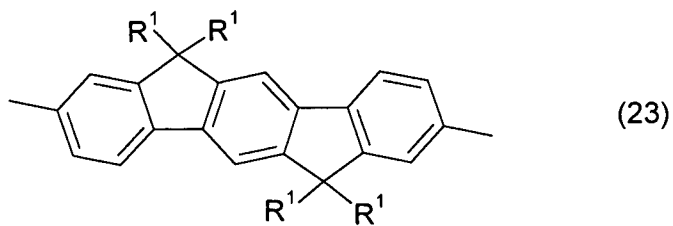
25 Ar^1 und Ar^2 unabhängig voneinander ein- oder mehrkerniges Aryl oder Heteroaryl bedeuten, das gegebenenfalls substituiert ist und gegebenenfalls an die 7,8-Positionen oder 8,9-Positionen der Indenofluorengruppe anelliert ist, und

a und b unabhängig voneinander für 0 oder 1 stehen.

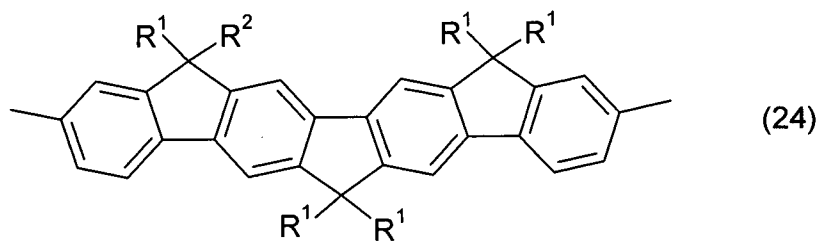
30 Bilden die Gruppen R^1 und R^2 mit der Fluorengruppe, an die sie gebunden sind, eine Spirogruppe, so handelt es sich vorzugsweise um Spirobifluoren.

Die Struktureinheiten der Formel (22) sind vorzugsweise ausgewählt aus den folgenden Formeln (23) bis (27):

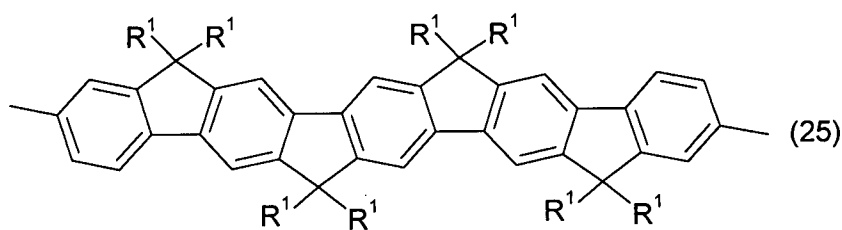
5



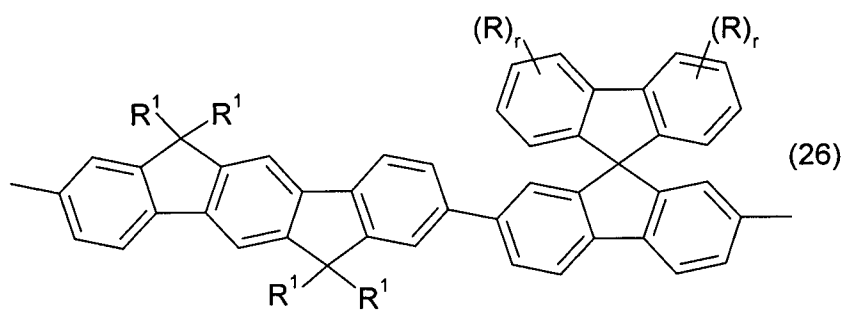
10



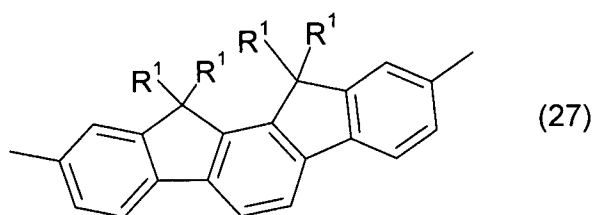
15



20



25



30

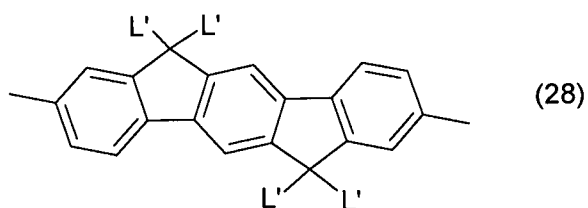
wobei R^1 wie in Formel (22) definiert ist, r für 0, 1, 2, 3 oder 4 steht und R eine der Bedeutungen von R^1 annehmen kann.

Vorzugsweise bedeutet R F, Cl, Br, I, -CN, -NO₂, -NCO, -NCS, -OCN, -SCN, -C(=O)NR⁰R⁰⁰, -C(=O)X⁰, -C(=O)R⁰, -NR⁰R⁰⁰, gegebenenfalls substituierendes Silyl, Aryl oder Heteroaryl mit 4 bis 40, vorzugsweise 6 bis 20 C-Atomen, oder geradkettiges, verzweigtes oder cyclisches Alkyl, Alkoxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Alkylcarbonyloxy oder Alkoxycarbonyloxy mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 12 C-Atomen, in denen gegebenenfalls ein oder mehrere H-Atome durch F oder Cl ersetzt sind und in denen R⁰, R⁰⁰ und X⁰ wie oben definiert sind.

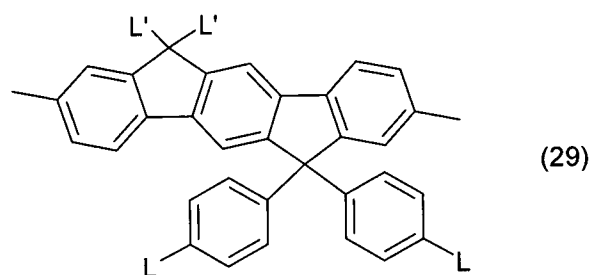
10

Besonders bevorzugte Struktureinheiten der Formel (22) sind ausgewählt aus den folgenden Formeln (28) bis (31):

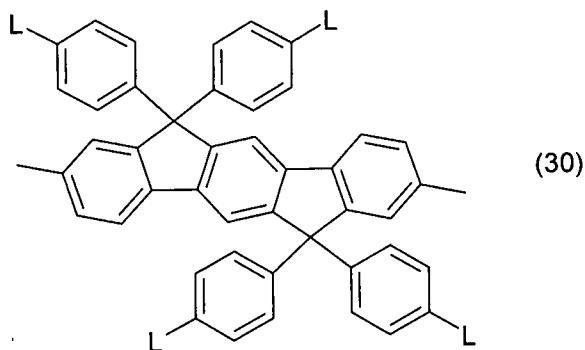
15



20

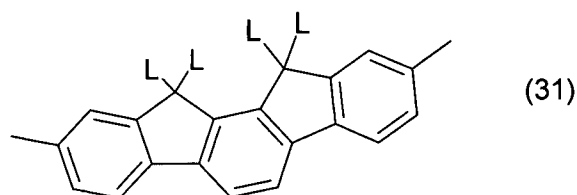


25



30

5



wobei

L H, Halogen oder gegebenenfalls fluoriertes, lineares oder verzweigtes Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 12 C-Atomen und vorzugsweise H, F, Methyl, i-Propyl, t-Butyl, n-Pentoxy oder Trifluormethyl bedeutet, und

L' gegebenenfalls fluoriertes, lineares oder verzweigtes Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 12 C-Atomen und vorzugsweise n-Octyl oder n-Octyloxy bedeutet.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Polymer in der Emitterschicht ein konjugiertes Polymer, das mindestens eine emittierende Struktureinheit, mindestens eine Lochtransportierende Struktureinheit sowie mindestens eine Struktureinheit aufweist, die das Polymerrückgrat bildet.

20

Unter "konjugierten Polymeren" sind in der vorliegenden Anmeldung Polymere zu verstehen, welche in der Hauptkette hauptsächlich C-Atome mit sp^2 -Hybridisierung und/oder gegebenenfalls mit sp -Hybridisierung aufweisen, wobei die C-Atome zum Teil durch Heteroatome ersetzt sein können. Im einfachsten Fall handelt es sich dabei um eine Hauptkette mit alternierenden Kohlenstoff-Einfach- und Doppelbindungen (oder Dreifachbindungen) oder um Hauptketten aus Phenylresten. Hauptsächlich bedeutet in diesem Zusammenhang dass auch Polymere umfasst sind, bei denen die Konjugation in der Hauptkette durch auftretende Defekte unterbrochen ist. Konjugierte Polymere können in der Hauptkette Heteroatome enthaltende Einheiten aufweisen, beispielsweise Arylamine, Arylphosphine oder Heterozyklen, in denen die Konjugation teilweise über

30

N-, O-, P- oder S-Atome erfolgt, oder metallorganische Komplexe, in denen die Konjugation teilweise über Metallatome erfolgt. Konjugierte Polymere sind also im weitesten Sinne zu verstehen. Dabei kann es sich beispielsweise um statistische Polymere, um Blockpolymere oder um Pfropfpolymere handeln.

Ganz besonders bevorzugte Struktureinheiten, die das Polymerrückgrat bilden, sind ausgewählt aus Fluoren, Spirobifluoren, Indenofluoren, Phenanthren, Dihydrophenanthren, Dibenzothiophen, Dibenzofuran sowie deren Derivate.

Beispiele für konjugierte Polymere, die lochtransportierende Einheiten enthalten, werden in der WO 2007/131582 A1 und der WO 2008/009343A1 offenbart.

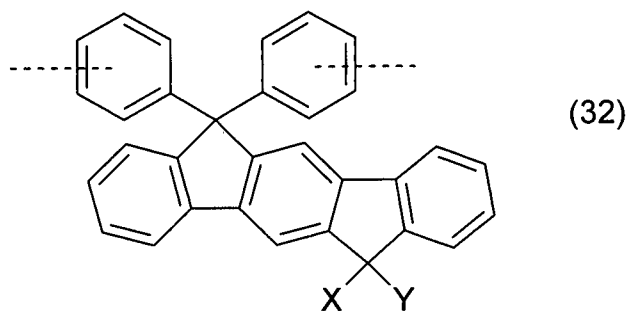
Beispiele für konjugierte Polymere, die Metallkomplexe enthalten, sowie deren Syntheseverfahren, werden in der EP 1138746 B1 und der DE102004032527A1 offenbart.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei dem Polymer der Emitterschicht um ein nicht konjugiertes bzw. teilweise konjugiertes Polymer.

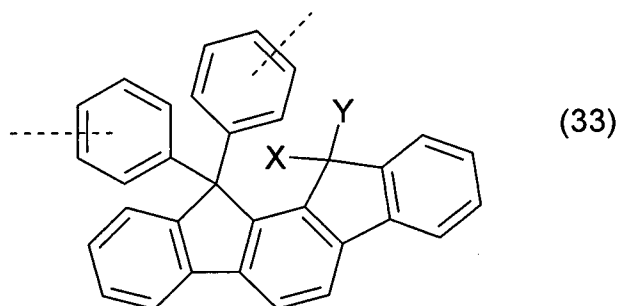
Besonders bevorzugt enthält das nicht konjugierte bzw. teilweise konjugierte Polymer der Zwischenschicht eine nicht konjugierte Polymerrückgrat-Struktureinheit.

Die nicht konjugierte Polymerrückgrat-Struktureinheit ist dabei vorzugsweise ausgewählt aus Indenofluoren-Struktureinheiten der folgenden Formeln (32) und (33), wie sie z.B. in der WO 2010/136110 A1 offenbart werden:

5



10



15

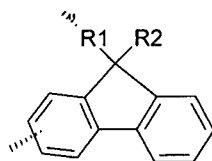
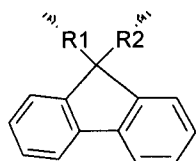
wobei

X und Y unabhängig voneinander aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus H, F, einer C₁₋₄₀-Alkylgruppe, einer C₂₋₄₀-Alkenylgruppe, einer C₂₋₄₀-Alkynylgruppe, einer optional substituierten C₆₋₄₀-Arylgruppe und einer optional substituierten 5- bis 25-gliedrigen Heteroarylgruppe besteht.

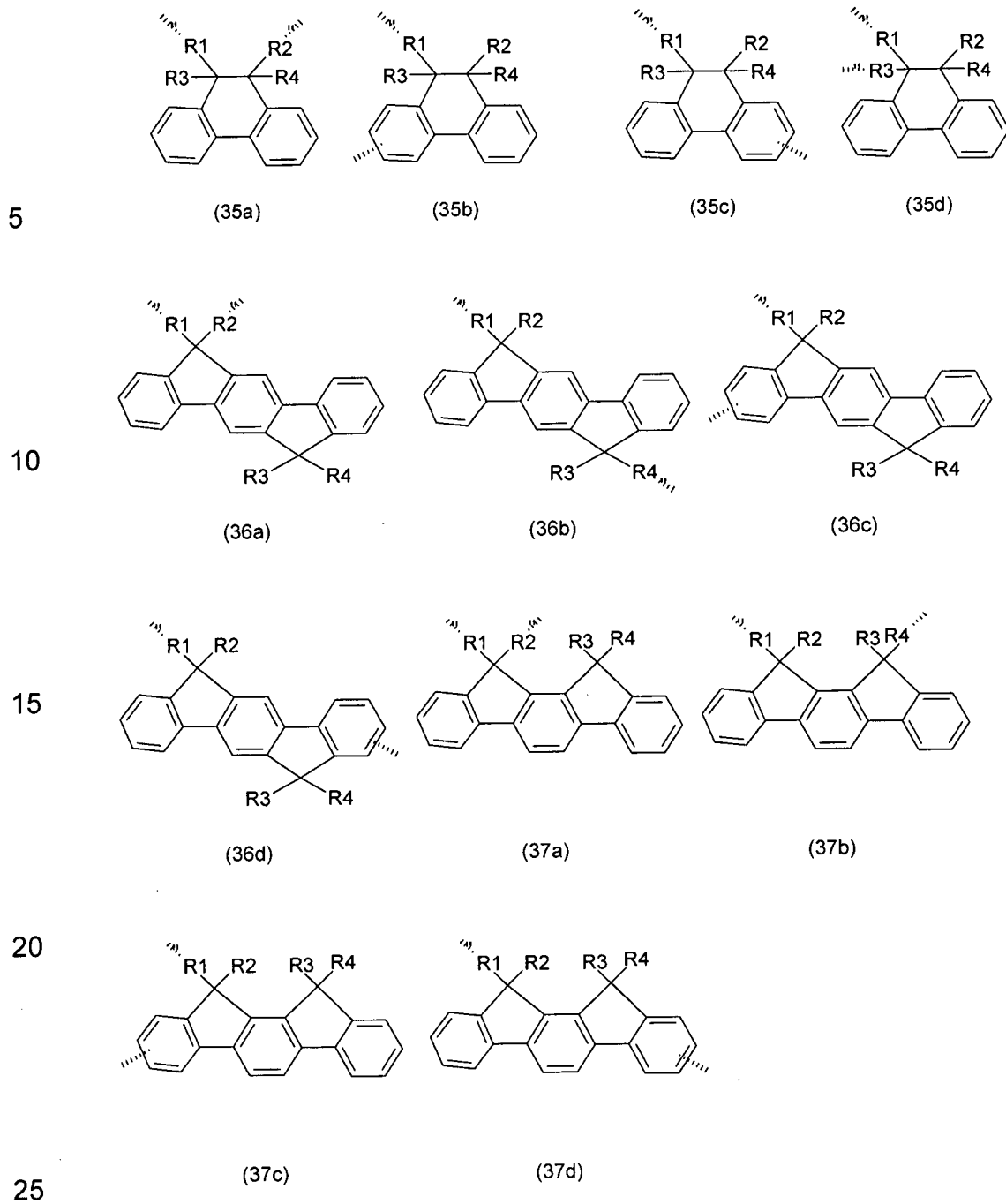
20

Weitere bevorzugte, nicht konjugierte Polymerrückgrat-Struktureinheiten sind ausgewählt aus Fluoren-, Phenanthren-, Dihydrophenanthren- und Indenofluorenderivaten der folgenden Formeln (34a) bis (37d), wie sie z.B. in der WO 2010/136111 A1 offenbart werden:

25



30



wobei R1 bis R4 die gleichen Bedeutungen annehmen können, wie X und Y in den Formeln (32) und (33).

30 Der Anteil der das Polymerrückgrat ausbildenden Struktureinheiten im lochleitenden oder überwiegend lochleitenden Polymer, welches in der Emitterschicht eingesetzt wird, liegt vorzugsweise im Bereich von 10 bis 99

mol %, besonders bevorzugt im Bereich von 20 bis 80 mol %, und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 30 bis 60 mol %.

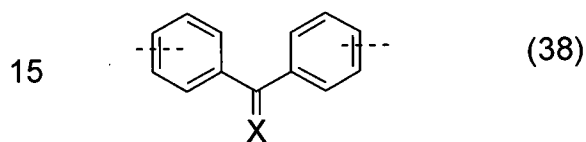
5 Die elektronische Vorrichtung der vorliegenden Erfindung weist eine elektronentransportierende Schicht (ETL) auf, welche elektronenleitende oder überwiegend elektronenleitende Eigenschaften aufweist. Diese Eigenschaft kann erreicht werden, indem ein geeignetes Elektronentransportmaterial in einer entsprechenden Konzentration in der ETL-Schicht eingesetzt wird.

10 Erfindungsgemäß kann jedes dem Fachmann bekannte Elektronentransportmaterial (ETM) entweder als niedermolekulare Verbindung oder vorzugsweise als Wiederholungseinheit in einem Polymer der elektronentransportierenden Schicht eingesetzt werden. Geeignete ETMs sind
15 vorzugsweise ausgewählt aus Imidazolen, Pyridinen, Pyrimidinen, Pyridazinen, Pyrazinen, Oxadiazolen, Chinolinen, Chinoxalinen, Anthracenen, Benzanthracenen, Pyrenen, Perylenen, Benzimidazolen, Triazinen, Ketonen, Phosphinoxiden, Phenazinen, Phenanthrolinen, Triarylboranen sowie deren Isomeren und Derivaten.

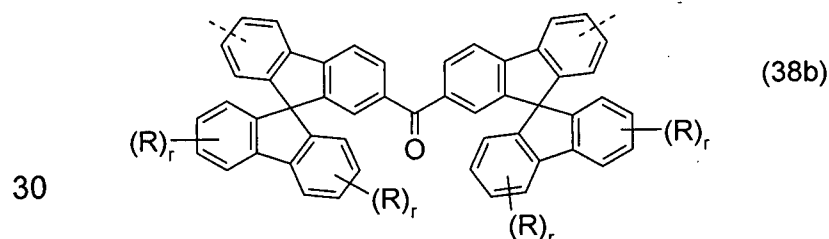
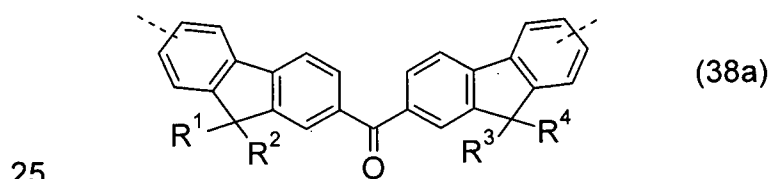
20 Geeignete ETM-Struktureinheiten sind Metallchelate von 8-Hydroxychinolin (z.B. Liq, Alq₃, Gaq₃, Mgq₂, Znq₂, Inq₃, Zrq₄), Balq, 4-Azaphenanthren-5-ol/Be-Komplexe (US 5529853 A; z.B. Formel 7), Butadienderivate (US 4356429), heterocyclische optische Aufheller (US 4539507),
25 Benzazole, wie z.B. 1,3,5-Tris(2-N-phenylbenzimidazolyl)benzol (TPBI) (US 5766779, Formel 8), 1,3,5-Triazin-Derivate (US 6229012 B1, US 6225467 B1, DE 10312675 A1, WO 98/04007A1 und US 6352791 B1), Pyrene, Anthracene, Tetracene, Fluorene, Spirobifluorene, Dendrimere, Tetracene, z.B. Rubrenderivate, 1,10-Phenanthrolin-Derivate
30 (JP 2003/115387, JP 2004/311184, JP 2001/267080, WO 2002/043449), Silacyclopentadien-Derivate (EP 1480280, EP 1478032, EP 1469533), Pyridinderivate (JP 2004/200162 Kodak), Phenanthroline, z.B. BCP und

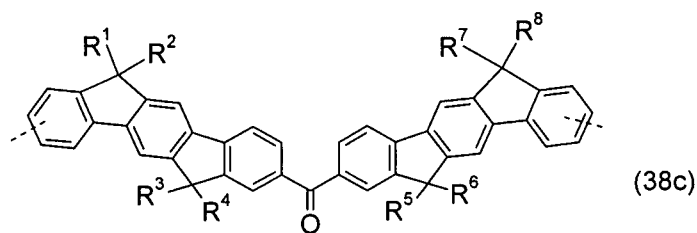
Bphen, sowie eine Anzahl von über Biphenyl oder andere aromatische Gruppen gebundenen Phenanthrolinen (US 2007/0252517 A1) oder an Anthracen gebundenen Phenanthrolinen (US 2007/0122656 A1, z.B. Formeln 9 und 10), 1,3,4-Oxadiazole, z.B. Formel 11, Triazole, z.B. Formel 12, Triarylborane, Benzimidazolderivate und andere N-heterocyclische Verbindungen (s. US 2007/0273272 A1), Silacyclopentadienderivate, Boranderivate, Ga-oxinoid-Komplexe.

Eine bevorzugte ETM-Struktureinheit ist ausgewählt aus einer Einheit der Formel (38), die eine C=X Gruppe aufweist, in der X = O, S oder Se, vorzugsweise O, bedeutet, wie z.B. in der WO 2004/093207 A2 und der WO 2004/013080A1 offenbart.



Besonders bevorzugt weisen die Struktureinheiten der Formel (38) Fluoren-, Spirobifluoren- oder Indenofluorenketone der Formeln (38a), (38b) und (38c) auf:





5

wobei

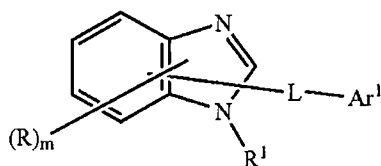
R und R¹⁻⁸ jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, eine substituierte oder unsubstituierte aromatische cyclische Kohlenwasserstoffgruppe mit 6 bis 50 Kohlenstoffatomen im Kern, eine substituierte oder unsubstituierte aromatische heterocyclische Gruppe mit 5 bis 50 Kernatomen, eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, eine substituierte oder unsubstituierte Cycloalkylgruppe mit 3 bis 50 Kohlenstoffatomen im Kern, eine substituierte oder unsubstituierte Alkoxygruppe mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe mit 6 bis 50 Kohlenstoffatomen im Kern, eine substituierte oder unsubstituierte Aryloxygruppe mit 5 bis 50 Kohlenstoffatomen im Kern, eine substituierte oder unsubstituierte Arylthiogruppe mit 5 bis 50 Kohlenstoffatomen im Kern, eine substituierte oder unsubstituierte Alkoxy-carbonylgruppe mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, eine substituierte oder unsubstituierte Silylgruppe mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, Carboxygruppe, ein Halogenatom, eine Cyanogruppe, Nitrogruppe oder Hydroxygruppe darstellen. Eines oder mehrere der Paare R¹ und R², R³ und R⁴, R⁵ und R⁶, R⁷ und R⁸ bilden gegebenenfalls ein Ringsystem, und

25

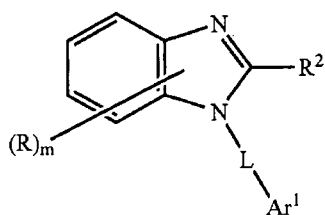
r steht für 0, 1, 2, 3, 4.

Weitere bevorzugte ETM-Struktureinheiten sind aus der Gruppe ausgewählt, die aus Imidazolderivaten oder Benzoimidazolderivaten der Formel (39) besteht, wie z.B. in der US 2007/0104977 A1 offenbart:

30



5



(39)

10 wobei

R ein Wasserstoffatom, eine C6-60-Arylgruppe, die einen Substituenten aufweisen kann, eine Pyridylgruppe, die einen Substituenten aufweisen kann, eine Chinolylgruppe, die einen Substituenten aufweisen kann, eine C1-20-Alkylgruppe, die einen Substituenten aufweisen kann, oder eine C1-20-Alkoxygruppe, die einen Substituenten aufweisen kann, bedeutet;

m für eine ganze Zahl von 0 bis 4 steht;

R¹ eine C6-60-Arylgruppe, die einen Substituenten aufweisen kann, eine Pyridylgruppe, die einen Substituenten aufweisen kann, eine Chinolylgruppe, die einen Substituenten aufweisen kann, eine C1-20-Alkylgruppe, die einen Substituenten aufweisen kann, oder eine C1-20-Alkoxygruppe, die einen Substituenten aufweisen kann, bedeutet;

R² ein Wasserstoffatom, eine C6-60-Arylgruppe, die einen Substituenten aufweisen kann, eine Pyridylgruppe, die einen Substituenten aufweisen kann, eine Chinolylgruppe, die einen Substituenten aufweisen kann, eine C1-20-Alkylgruppe, die einen Substituenten aufweisen kann, oder eine C1-20-Alkoxygruppe, die einen Substituenten aufweisen kann, bedeutet; und

30

L eine C6-60-Arylengruppe, die einen Substituenten aufweisen kann, eine Pyridinylengruppe, die einen Substituenten aufweisen kann, eine Chino-

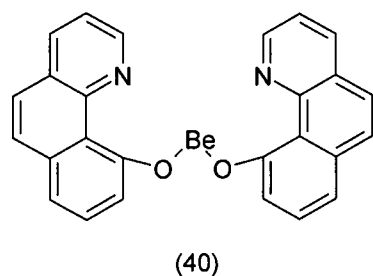
linylengruppe, die einen Substituenten aufweisen kann, oder eine Fluorenylengruppe, die einen Substituenten aufweisen kann, bedeutet und Ar^1 eine C6-60-Arylgruppe, die einen Substituenten aufweisen kann, eine Pyridinylgruppe, die einen Substituenten aufweisen kann, oder eine Chinolinylgruppe, die einen Substituenten aufweisen kann, bedeutet.

Ferner bevorzugt sind 2,9,10-substituierte Anthracene (mit 1- oder 2-Naphthyl und 4- oder 3-Biphenyl) oder Moleküle, die zwei Anthraceneinheiten enthalten, wie z.B. in der US 2008/0193796 A1 offenbart.

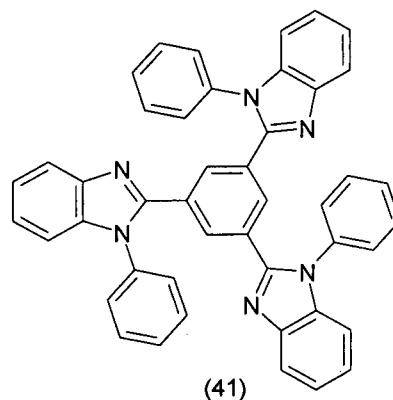
10

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind die ETM-Materialien ausgewählt aus heteroaromatischen Ringsystemen der folgenden Formeln (40) bis (45):

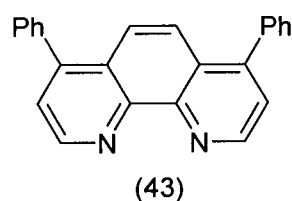
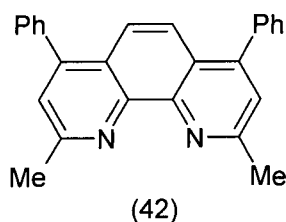
15



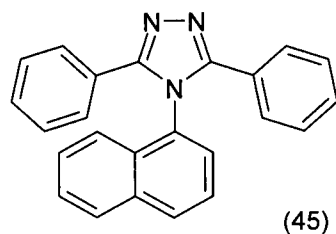
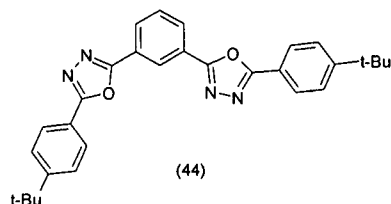
20



25



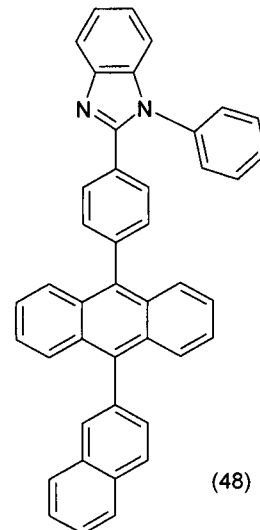
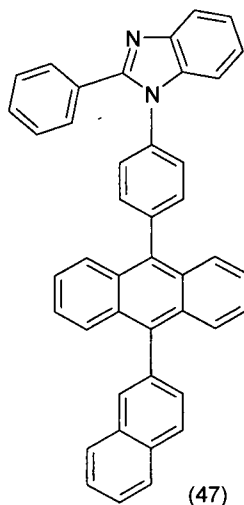
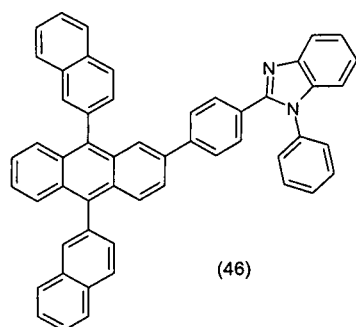
30



5

Besonders bevorzugt sind Anthracenbenzimidazol-Derivate der Formeln (46) bis (48), wie sie z.B. in der US 6878469 B2, der US 2006/147747 A und der EP 1551206 A1 offenbart werden:

10



15

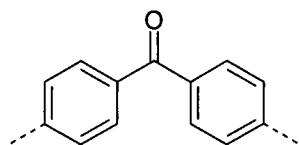
20

Besonders bevorzugt für die Elektronentransportschicht eingesetzte Copolymere enthalten Struktureinheiten mit elektronenleitenden Eigenschaften, die sich ableiten von Benzophenon-, Triazin-, Imidazol- oder Benzoimidazol-Derivaten, oder Peryleneinheiten, die gegebenenfalls substituiert sein können. Beispiele dafür sind Benzophenoneinheiten, Aryl-triazineinheiten, Benzoimidazol- und Diarylperyleneinheiten.

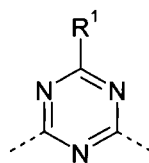
25

30

Besonders bevorzugt werden Struktureinheiten oder Verbindungen mit elektronenleitenden Eigenschaften eingesetzt, welche ausgewählt werden aus den Struktureinheiten der folgenden Formeln (49) bis (52):

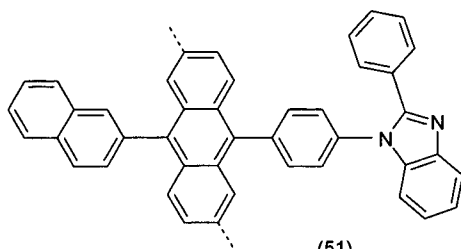


(49)

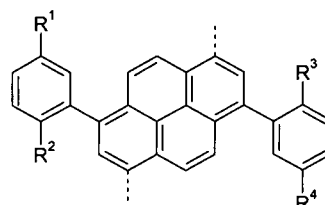


(50)

5



(51)



(52)

10

wobei

R^1 bis R^4 die gleichen Bedeutungen annehmen können, wie R in Formel (38).

15

Der Anteil der Materialien mit elektronenleitenden Eigenschaften bzw. der Anteil der Struktureinheiten mit elektronenleitenden Eigenschaften im Polymer in der elektronentransportierenden Schicht, die elektronenleitende oder überwiegend elektronenleitende Eigenschaften aufweisen, liegt vorzugsweise im Bereich von 10 bis 99 mol %, besonders bevorzugt im Bereich von 20 bis 80 mol %, und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 30 bis 60 mol %.

20

25

In einer bevorzugten Ausführungsform ist das elektronenleitende Material als Struktureinheit in ein Polymer eingebaut, und somit ein elektronenleitendes Polymer.

30

Vorzugsweise weist das elektronenleitende Polymer mindestens eine weitere Struktureinheit auf, die ausgewählt ist aus Polymerrückgrat-Struktureinheiten, wie sie oben in Bezug auf die Polymere der Emitter-schicht beschrieben sind.

Der Anteil der mindestens einen Polymerrückgrat-Struktureinheit im elektronenleitenden Polymer, liegt vorzugsweise im Bereich von 10 bis 99 mol %, besonders bevorzugt im Bereich von 20 bis 80 mol %, und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 30 bis 60 mol %.

5

Ganz besonders bevorzugte Struktureinheiten, die das Polymerrückgrat im elektronenleitenden Polymer bilden, sind ausgewählt aus Fluoren, Spirobifluoren, Indenofluoren, Phenanthren, Dihydrophenanthren, Dibenzothiophen und Dibenzofuran sowie deren Derivate.

10

In einer bevorzugten Ausführungsform ist das elektronenleitende Polymer ein konjugiertes Polymer. Besonders bevorzugte Polymerrückgrat-Struktureinheiten des konjugierten Polymers sind ausgewählt aus den oben genannten Struktureinheiten der Formeln (23) bis (31).

15

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei dem elektronenleitenden Polymer um ein nicht konjugiertes bzw. teilweise konjugiertes Polymer. Besonders bevorzugte Polymerrückgrat-Struktureinheiten des nicht konjugierten bzw. teilweise konjugierten Polymers sind ausgewählt aus den oben genannten Struktureinheiten der Formeln (32) bis (37d).

20

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die elektronenleitende Schicht ausschließlich niedermolekulare Elektronentransportmaterialien, wie oben beschrieben.

25

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die elektronenleitende Schicht eine Mischung aus mindestens einem niedermolekularen Elektronentransportmaterial und einem Polymer. Besonders bevorzugte Polymerrückgrat-Struktureinheiten dieses Polymers sind ausgewählt aus Fluoren, Spirobifluoren, Indenofluoren, Phenanthren und Dihydrophenanthren sowie deren Derivate. Darüber hinaus kann auch dieses

30

Polymer zusätzlich elektronenleitende Wiederholungseinheiten, wie oben beschrieben, aufweisen.

5 Beispiele für Polymere, die eine elektronenleitende Struktureinheit enthalten, und die entsprechenden Synthesen werden für Triazin-Einheiten als elektronenleitende Struktureinheiten, z.B. in der US 2003/0170490 A1 offenbart.

10 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind Formulierungen, die das lochleitende oder überwiegend lochleitende Polymer und mindestens ein Lösungsmittel enthalten.

15 Die erfindungsgemäße elektronische Vorrichtung kann darüber hinaus weitere Schichten enthalten, die unter anderem aus Lochinjektionsschicht, Emitterschicht, Elektronenblockierschicht, Lochblockierschicht, Excitonen-erzeugende Schicht und Elektroneninjectionsschicht ausgewählt werden können.

20 Vorzugsweise wird die mindestens eine Emitterschicht der erfindungsgemäßen Vorrichtung aus Lösung aufgebracht.

25 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform, werden beide Schichten, die mindestens eine Emitterschicht und die mindestens eine Elektronentransportschicht der erfindungsgemäßen Elektrolumineszenzvorrichtung aus Lösung aufgebracht.

Eine bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Elektrolumineszenzvorrichtung weist den nachfolgend beschriebenen Aufbau auf, der insbesondere für Top-Emission Displays von Vorteil ist:

30 - ein Substrat, üblicherweise aus Glas oder Kunststoff, bzw. Rückseite eines AM-Displays,

- eine Kathode, wobei hier in der Regel Metalle, Metallkombinationen oder Metalllegierungen mit niedriger Austrittsarbeit verwendet werden, wie z.B. Ca, Ba, Cs, Mg, Al, In oder Mg/Ag,
- gegebenenfalls eine Elektroneninjectionsschicht (EIL), wobei diese
5 Schicht gegebenenfalls mit den nachfolgend genannten HBL- und/oder ETL-Schichten zusammenfallen kann,
- mindestens eine Elektronentransportschicht (ETL), die einerseits Elektronen transportieren soll und andererseits Löcher blockieren soll,
- mindestens eine Emitterschicht aus dem oben beschriebenen Material
10 (EML),
- gegebenenfalls eine Lochinjektionsschicht (HIL), und
- eine transparent Anode, üblicherweise aus Indium-Zinn-Oxid ("ITO").

In einer bevorzugten Ausführungsform wird in der erfindungsgemäßen
15 Elektrolumineszenzvorrichtung eine luftstabile Kathode verwendet. Solche luftstabilen Kathoden können aus TiO_2 bestehen, wie von Haque et al., in Adv. Mater. 2007, 19, 683–687 berichtet wird, oder aus ZrO_2 , wie von Bradley et al. in Adv. Mater. DOI: 10.1002/adma.200802594 berichtet wird, oder aus ZnO , wie von Bolink et al. in Adv. Mater. 2009, 21, 79–82
20 berichtet wird.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind elektrolumineszierende Polymere, die lochleitende oder überwiegend lochleitende Eigenschaften aufweisen, wie sie oben bereits in Bezug auf die mindestens
25 eine Emitterschicht der erfindungsgemäßen Elektrolumineszenzvorrichtung beschrieben worden sind.

Vorzugsweise weist das Polymer mit lochleitenden oder überwiegend lochleitenden Eigenschaften mindestens eine lochtransportierende
30 Struktureinheit sowie mindestens eine emittierende Struktureinheit auf, wobei die mindestens eine lochtransportierende Struktureinheit sowie die mindestens eine emittierende Struktureinheit aus den oben bereits in

- Bezug auf die emittierenden Polymere für die mindestens eine Emitterschicht der erfindungsgemäßen Elektrolumineszenzvorrichtung beschriebenen Struktureinheiten ausgewählt werden können.
- Besonders bevorzugt weist das erfindungsgemäße Material mit
- 5 lochleitenden oder überwiegend lochleitenden Eigenschaften zusätzlich mindestens eine Polymerrückgrat-Struktureinheit auf, die aus den oben bereits beschriebenen Polymerrückgrat-Struktureinheiten ausgewählt werden kann.
- 10 Ganz besonders bevorzugt werden die Struktureinheiten, die das Polymerrückgrat bilden, ausgewählt aus Fluoren, Spirobifluoren, Indenofluoren, Phenanthren, Dihydrophenanthren, Dibenzothiophen, Dibenzofuran sowie deren Derivaten.
- 15 Ganz besonders bevorzugt werden die lochtransportierenden Struktureinheiten ausgewählt aus Amininen, Triarylaminen, Thiophenen, Carbazolen sowie den oben genannten Struktureinheiten der Formeln (18) bis (21).
- Beispiele für lochtransportierende Polymere werden in der WO
- 20 2007/131582 A1 und der WO 2008/009343 A1 offenbart.
- Beispiele für Metallkomplexe enthaltende Polymere und deren Syntheseverfahren werden in der EP 1138746 B1 und der DE 102004032527 A1
- 25 offenbart.
- In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem erfindungsgemäßen Polymer um ein nicht konjugiertes oder teilweise konjugiertes Polymer.
- 30 Ein besonders bevorzugtes, nicht konjugiertes oder teilweise konjugiertes erfindungsgemäßes Polymer enthält eine nicht konjugierte Polymerrückgrat-Struktureinheit.

Die nicht konjugierte Polymerrückgrat-Struktureinheit ist dabei vorzugsweise ausgewählt aus den oben beschriebenen Indenofluoren-Struktureinheiten der Formeln (32) und (33).

5

Weitere bevorzugte, nicht konjugierte Polymerrückgrat-Struktureinheiten sind ausgewählt aus den oben beschriebenen Fluoren-, Phenanthren-, Dihydrophenanthren- und Indenofluorenderivaten der Formeln (34a) bis (37d).

10

Der Anteil der Polymerrückgrat-Struktureinheiten im erfindungsgemäßen Polymer, welches lochleitende oder überwiegend lochleitende Eigenschaften aufweist, liegt vorzugsweise im Bereich von 10 bis 99 mol %, besonders bevorzugt im Bereich von 20 bis 80 mol %, und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 30 bis 60 mol %.

15

Der Anteil der lochtransportierenden Struktureinheiten im erfindungsgemäßen Polymer, welches lochleitende oder überwiegend lochleitende Eigenschaften aufweist, liegt vorzugsweise im Bereich von 10 bis 99 mol %, besonders bevorzugt im Bereich von 20 bis 80 mol %, und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 30 bis 60 mol %.

20

Der Anteil der emittierenden Struktureinheiten im erfindungsgemäßen Polymer, welches lochleitende oder überwiegend lochleitende Eigenschaften aufweist, liegt vorzugsweise im Bereich von 0,01 bis 20 mol %, besonders bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 10 mol %, und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 1 bis 5 mol %.

25

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist auch eine Mischung enthaltend mindestens ein erfindungsgemäßes Polymer mit lochleitenden oder überwiegend lochleitenden Eigenschaften, wie oben beschrieben.

30

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ferner eine Formulierung enthaltend mindestens ein erfindungsgemäßes Polymer mit lochleitenden oder überwiegend lochleitenden Eigenschaften, wie oben beschrieben, sowie mindestens ein Lösungsmittel.

5

In einer bevorzugten Ausführungsform bildet die Formulierung eine homogene Lösung, das heißt, dass nur eine homogene Phase existiert.

10

In einer weiteren Ausführungsform bildet die Formulierung eine Emulsion, das heißt, dass sowohl eine kontinuierliche Phase als auch eine diskontinuierliche Phase existiert.

15

Vorzugsweise ist das mindestens eine Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe der organischen Lösungsmittel. Besonders bevorzugt ist das organische Lösungsmittel ausgewählt aus Dichlormethan, Trichlormethan, Monochlorbenzol, o-Dichlorbenzol, Tetrahydrofuran, Anisol, Morpholin, Toluol, o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol, 1,4-Dioxan, Aceton, Methylethylketon, 1,2-Dichlorethan, 1,1,1-Trichlorethan, 1,1,2,2-Tetrachlorethan, Ethylacetat, n-Butylacetat, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid, Tetralin, Decalin, Indan und Mischungen davon.

20

25

Die Konzentration des erfindungsgemäßen Polymeren in der Formulierung liegt dabei vorzugsweise im Bereich von 0,001 bis 50 Gew.%, besonders bevorzugt im Bereich von 0,01 bis 20 Gew.%, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 10 Gew.%, und insbesondere im Bereich von 0,1 bis 5 Gew.%. Gegebenenfalls kann die Formulierung zusätzlich mindestens ein Bindemittel enthalten, um die rheologischen Eigenschaften einstellen zu können, wie z. B. in der WO 2005/055248 A1 beschrieben.

30

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist auch die Verwendung des erfindungsgemäßen Polymeren mit lochleitenden oder überwiegend lochleitenden Eigenschaften, oder einer Mischung enthaltend das

erfindungsgemäße Polymer mit lochleitenden oder überwiegend lochleitenden Eigenschaften in elektronischen Vorrichtungen.

5 Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ebenfalls eine elektronische Vorrichtung enthaltend das erfindungsgemäße Polymer mit lochleitenden oder überwiegend lochleitenden Eigenschaften.

Die elektronische Vorrichtung hat vorzugsweise 2, 3, 4, 5 oder 6 Elektroden.

10 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform hat die elektronische Vorrichtung zwei Elektroden, eine Anode und eine Kathode.

Die erfindungsgemäße elektronische Vorrichtung kann verwendet werden, um Licht zu emittieren, Licht zu sammeln oder Licht zu detektieren. Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind somit elektronische Vorrichtungen, die Licht emittieren (Photodioden), die Licht sammeln (Solarzellen) und/oder die Licht detektieren (Sensoren).

20 Vorzugsweise ist die elektronische Vorrichtung ausgewählt aus organischen Licht-emittierenden Dioden (OLED), polymeren Licht-emittierenden Dioden (PLED), organischen Licht-emittierenden elektrochemischen Zellen, organischen Feld-Effekt-Transistoren (OFET), Dünnschichttransistoren (TFT), organischen Solarzellen (O-SC), organischen Laserdioden (O-laser), organischen integrierten Schaltungen (O-IC), RFID- (radio frequency identification) Etiketten, Photodetektoren, Sensoren, logischen Schaltungen, Speicherelementen, Kondensatoren, Ladungsinjektionsschichten, Schottky Dioden, Planarisierungsschichten, antistatischen Filmen, leitenden Substraten oder Mustern, Photoleitern, 25 elektrophotographischen Elementen, organischen Licht-emittierenden Transistoren (OLET), organischen Spintronic Vorrichtungen und organischen Plasmon-emittierenden Vorrichtungen (OPED).

30

Organische Plasmon-emittierende Vorrichtungen (OPED), wie von Koller et al., in Nature Photonics 2008, 2, 684-687, beschrieben, sind ähnlich wie OLEDs, mit der Ausnahme, dass mindestens eine der Elektroden in der Lage sein sollte mit den Oberflächenplasmonen der emittierenden Schicht zu wechselwirken. Vorzugsweise enthält ein OPED einen Nano-Diamantoiden oder ein erfindungsgemäßes Polymer mit lochleitenden oder überwiegend lochleitenden Eigenschaften.

Ein elektrophotographisches Element enthält ein Substrat, eine Elektrode, und eine Ladungstransportschicht über der Elektrode und gegebenenfalls eine Ladungserzeugungsschicht zwischen der Elektrode und der Ladungstransportschicht. Für Details in Bezug auf die Vorrichtung und Variationsmöglichkeiten sowie die darin verwendeten Materialien wird auf die entsprechende Literatur verwiesen (Organic Photoreceptors for Xerography, Marcell Dekker, Inc., Ed. by Paul M. Borsenberger & D. S. Weiss (1998)). Vorzugsweise enthält eine solche Vorrichtung einen Nano-Diamantoiden oder ein erfindungsgemäßes Polymer mit lochleitenden oder überwiegend lochleitenden Eigenschaften, besonders bevorzugt in der Ladungstransportschicht.

Eine bevorzugte organische Spintronic Vorrichtung ist eine sog. "spin-valve" Vorrichtung, wie von Z.H. Xiong et al., in Nature 2004 Vol. 427, 821 beschrieben, die zwei ferromagnetische Elektroden und mindestens eine organische Schicht zwischen den beiden ferromagnetischen Elektroden enthält, wobei mindestens eine der organischen Schichten ein erfindungsgemäßes Polymer mit lochleitenden oder überwiegend lochleitenden Eigenschaften enthält. Die ferromagnetische Elektrode setzt sich zusammen aus Co, Ni, Fe oder Legierung davon, bzw. aus ReMnO_3 oder CrO_2 , wobei Re ein Seltene Erden Element ist.

Organische Licht-emittierende elektrochemische Zellen (OLECs) enthalten zwei Elektroden, sowie dazwischen eine Mischung oder ein Blend eines Elektrolyten und einer fluoreszierenden Spezies, wie zuerst von Pei & Heeger in Science 1995, 269, 1086-1088 beschrieben. Vorzugsweise werden Nano-Diamontoide oder erfindungsgemäße Polymere mit lochleitenden oder überwiegend lochleitenden Eigenschaften in solchen Vorrichtungen eingesetzt.

Farbstoffsolarzellen, auch „Dye-sensitized solar cells (DSSCs)“ genannt, enthalten eine Arbeitselektrode, eine dünne nanoporöse Schicht Titandioxid (TiO_2), eine dünne Schicht eines lichtempfindlichen Farbstoffs, den Elektrolyten sowie die Gegenelektrode, wie zuerst durch O'Regan & Grätzel in Nature 1991, 353, 737-740 beschrieben. Der flüssige Elektrolyt kann dabei durch eine feste Lochtransportschicht ersetzt werden, wie z.B. in Nature 1998, 395, 583-585, beschrieben.

Besonders bevorzugt ist die erfindungsgemäße elektronische Vorrichtung eine organische Licht-emittierende Diode (OLED).

OLEDs weisen dabei den folgenden typischen Schichtaufbau auf:

- gegebenenfalls ein erstes Substrat,
- eine Anode,
- gegebenenfalls eine Lochinjektionsschicht (HIL),
- gegebenenfalls eine Lochtransportschicht (HTL) und/oder eine Elektronenblockierschicht (EBL),
- eine aktive Schicht, die bei elektrischer oder optischer Anregung Excitonen produziert,
- gegebenenfalls eine Elektronentransportschicht (ETL) und/oder eine Lochblockierschicht (HBL),
- gegebenenfalls eine Elektroneninjectionsschicht (EIL),

- gegebenenfalls eine Schicht, die mindestens einen Nano-Diamantoiden und gegebenenfalls mindestens ein organisches Funktionsmaterial enthält,
- eine Kathode, und
- 5 - gegebenenfalls ein zweites Substrat.

Die Abfolge des obigen Schichtaufbaus ist dabei exemplarisch. Andere Schichtabfolgen sind möglich. In Abhängigkeit von der aktiven Schicht im oben beschriebenen Aufbau, können unterschiedliche elektronische
10 Vorrichtungen erhalten werden.

In einer ersten bevorzugten Ausführungsform werden in der aktiven Schicht durch elektrische Anregung, in dem zwischen der Anode und der Kathode eine Spannung angelegt wird, Excitonen generiert, die durch Strahlungszerfall Licht emittieren. Dabei handelt es sich um eine Licht-emittierende
15 Vorrichtung.

In einer weiteren Ausführungsform werden in der aktiven Schicht durch Lichtabsorption Excitonen generiert und durch Dissoziation der Excitonen ein freier Ladungstransport produziert. Dabei handelt es sich um eine
20 photovoltaische Zelle oder um eine Solarzelle.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie einzuschränken. Insbesondere sind die darin beschriebenen Merkmale,
25 Eigenschaften und Vorteile der dem betreffenden Beispiel zu Grunde liegenden definierten Verbindungen auch auf andere, nicht im Detail aufgeführte, aber unter den Schutzbereich der Ansprüche fallende Verbindungen anwendbar, sofern an anderer Stelle nichts Gegenteiliges
30 gesagt wird.

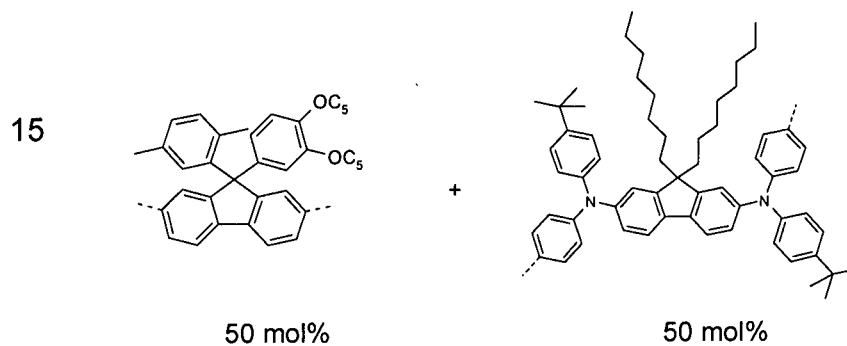
Ausführungsbeispiele

A) Herstellung der Polymere

- 5 Die folgenden beiden Polymere werden durch Suzuki-Kupplung hergestellt, wie in der WO 03/048225 beschrieben.

Beispiel 1:

- 10 Polymer 1 ist ein Copolymer das im wesentlichen Lochtransporteigenschaften besitzt und folgende Zusammensetzung aufweist:

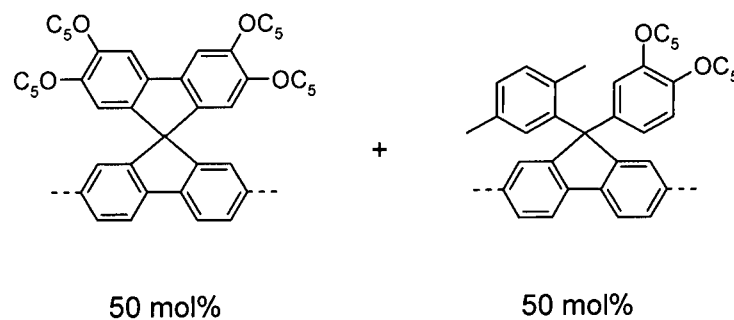


20

Beispiel 2:

- Polymer 2 ist ein Copolymer das im wesentlichen Elektronentransporteigenschaften besitzt und folgende Zusammensetzung aufweist:

25



B) Herstellung der OLEDs

Vergleichsbeispiel 3:

Herstellung der OLED 1

5

Bei OLED 1 handelt es sich um eine Einschichtvorrichtung, in der Polymer 1 als Emitter in der Emitterschicht verwendet wird. OLED 1 wird wie folgt hergestellt:

- 10 1) Abscheiden einer 80 nm dicken PEDOT-Schicht (Baytron P Al 4083) auf ein mit Indium-Zinn-Oxid beschichtetes Glassubstrat durch Spincoating.
- 2) Abscheiden einer 60 nm dicken Schicht von Polymer 1 durch Spincoating aus einer Toluol-Lösung mit einer Polymerkonzentration von 1 Gew.-%.
- 3) Ausheizen der Vorrichtung für 10 Minuten bei 180°C unter Inertgas.
- 15 4) Abscheiden einer Kathode (8 nm Ba/150 nm Ag) durch Vakuumverdampfung auf der Emitterschicht.
- 5) Verkapselung der Vorrichtung.

20

Beispiel 4:

Herstellung der OLED 2

Bei OLED 2 handelt es sich um eine Zweischichtvorrichtung, in der Polymer 1 als Emitter in der Emitterschicht und Polymer 2 als Elektronentransportmaterial in der Elektronentransportschicht verwendet wird. OLED 2 wird wie folgt hergestellt:

- 25 1) Abscheiden einer 80 nm dicken PEDOT-Schicht (Baytron P Al 4083) auf ein mit Indium-Zinn-Oxid beschichtetes Glassubstrat durch Spincoating.
- 2) Abscheiden einer 20 nm dicken Schicht von Polymer 1 durch Spincoating aus einer Toluol-Lösung mit einer Polymerkonzentration von 1
- 30 3) Ausheizen der Vorrichtung für 60 Minuten bei 180°C unter Inertgas.

- 4) Abscheiden einer 60 nm dicken Schicht von Polymer 2 durch Spin-coating aus einer Toluol-Lösung mit einer Polymerkonzentration von 1 Gew.-%.
- 5) Ausheizen der Vorrichtung für 10 Minuten bei 180°C unter Inertgas.
- 5 6) Abscheiden einer Kathode (8 nm Ba/150 nm Ag) durch Vakuumverdampfung auf der Emitterschicht.
- 7) Verkapselung der Vorrichtung.

10 **Vergleichsbeispiel 5:**
Herstellung der OLED 3

Bei OLED 3 handelt es sich um eine Einschichtvorrichtung, in der Polymer 2 als Emitter in der Emitterschicht verwendet wird. Die Herstellungsschritte
15 zur Herstellung von OLED 3 sind die gleichen wie für die Herstellung von OLED 1, mit der Ausnahme, dass in Schritt 2 Polymer 2 anstelle von Polymer 1 verwendet wird.

Die hergestellten OLED-Vorrichtungen OLED 1 und OLED 3 besitzen den
20 in Figur 2 gezeigten Aufbau und die erfindungsgemäße OLED-Vorrichtung OLED 2 besitzt den in Figur 1 gezeigten Aufbau.

25 **C) Charakterisierung der OLEDs**

Figur 3 zeigt die EL-Spektren der drei OLEDs 1 bis 3. Wie Figur 3 zeigt, sind die Spektren von OLED 1 und OLED 2 nahezu identisch, was belegt, dass die Emission in beiden OLEDs aus dem überwiegend lochleitenden Polymer P1 stammt.

30

Die Eigenschaften der drei hergestellten OLEDs werden in Tabelle 1 zusammengefasst. Wie Tabelle 1 zeigt, führt der Einsatz des überwiegend

lochleitenden Polymers 1 in der Emitterschicht und des überwiegend elektronenleitenden Polymers 2 in der Elektronentransportschicht zu einer deutlichen Verbesserung von allen gemessenen Eigenschaften, verglichen mit den Einschichtvorrichtungen der OLEDs 1 und 3. Die wesentlichen Eigenschaften der drei OLEDs werden zudem in den Figuren 4 bis 7 dargestellt.

Wie Figur 4 zeigt, ist der „Löcher-Strom“ in der OLED 1 sehr hoch, das heißt, die Löcher erreichen die Kathode ohne vorher mit den Elektronen zu rekombinieren. Aus diesem Grund ist die Effizienz dieser OLED sehr niedrig und damit eine Bestimmung der Lebensdauer nicht möglich.

Wie die obigen Ergebnisse gezeigt haben, lassen sich mit dem erfindungsgemäßen Polymer mit lochleitenden oder überwiegend lochleitenden Eigenschaften überraschenderweise Elektrolumineszenzvorrichtungen mit hervorragenden Eigenschaften realisieren.

Tabelle 1 Eigenschaften der OLEDs 1, 2 und 3

Vorrichtung	Max. Eff. [cd/A]	U _{on} [V]	U(100) [V]	CIE @ 100 cd/m ²	LT DC [hrs @ nits]	
OLED 1	0,0	4,5	-	0,16 / 0,22	-	-
OLED 2	3,1	2,8	3,7	0,16 / 0,21	130	400
OLED 3	1,7	3,3	4,9	0,16 / 0,11	11	139

25

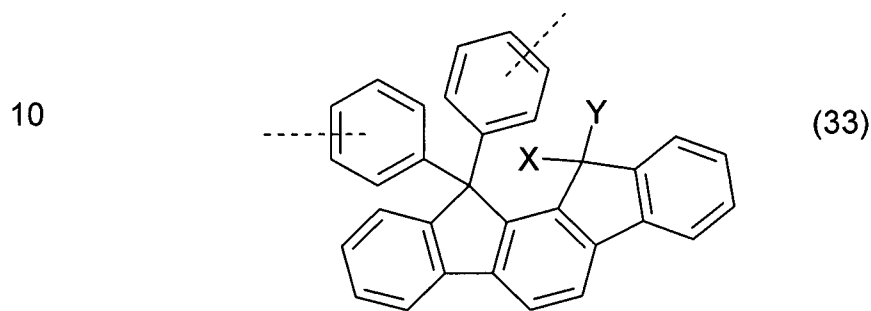
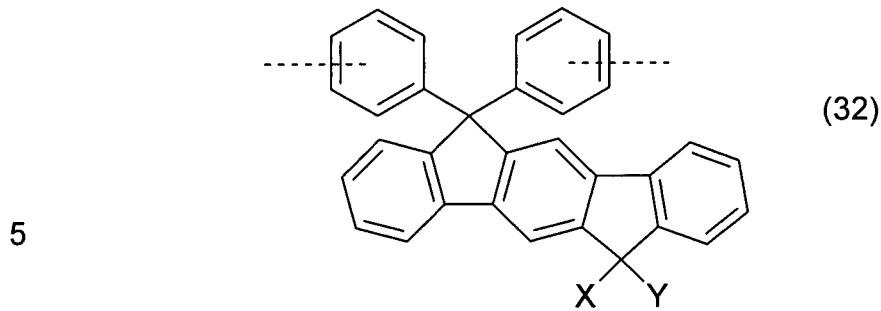
30

Patentansprüche

1. Elektrolumineszenzvorrichtung enthaltend
 - a) eine Anode,
 - 5 b) eine Kathode,
 - c) mindestens eine Emitterschicht, die mindestens einen Emitter enthält und die zwischen der Anode und der Kathode angeordnet ist, und
 - 10 d) mindestens eine Elektronentransportschicht, die mindestens ein Material mit elektronenleitenden oder überwiegend elektronenleitenden Eigenschaften enthält und die zwischen der mindestens einen Emitterschicht und der Kathode angeordnet ist, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Emitterschicht ein Polymer mit lochleitenden oder überwiegend lochleitenden
 - 15 Eigenschaften enthält.
2. Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine Emitter als Wiederholungseinheit in das Polymer mit lochleitenden oder
- 20 überwiegend lochleitenden Eigenschaften eingebaut ist.
3. Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Emitter ausgewählt ist aus fluoreszierenden und phosphoreszierenden Verbindungen.
- 25 4. Elektrolumineszenzvorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Emitter ein phosphoreszierender Metallkomplex ist, wobei das Metall ausgewählt ist aus Übergangsmetallen, Seltenerdenelementen, Lanthaniden und Actiniden, und vorzugsweise ausgewählt ist aus Ir, Ru, Os, Eu, Au, Pt,
- 30 Cu, Zn, Mo, W, Rh, Pd und Ag.

r für 0, 1, 2, 3 oder 4 steht und
s für 0, 1, 2, 3, 4 oder 5 steht.

- 5
7. Elektrolumineszenzvorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer mit lochleitenden oder überwiegend lochleitenden Eigenschaften zusätzlich noch Struktureinheiten aufweist, welche das Rückgrat des Polymeren bilden.
- 10
8. Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die zusätzlichen Struktureinheiten, welche das Rückgrat des Polymeren bilden, ausgewählt sind aus Fluoren, Spirobifluoren, Indenofluoren, Phenanthren, Dihydrophenanthren, Dibenzothiophen, Dibenzofuran sowie deren Derivate.
- 15
9. Elektrolumineszenzvorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer mit lochleitenden oder überwiegend lochleitenden Eigenschaften ein konjugiertes Polymer ist.
- 20
10. Elektrolumineszenzvorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer mit lochleitenden oder überwiegend lochleitenden Eigenschaften ein nicht konjugiertes bzw. teilweise konjugiertes Polymer ist.
- 25
11. Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das nicht konjugierte bzw. teilweise konjugierte Polymer Indenofluoren-Struktureinheiten ausgewählt aus den folgenden Formeln (32) und (33) enthält:



15

wobei

X und Y unabhängig voneinander aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus H, F, einer C₁₋₄₀-Alkylgruppe, einer C₂₋₄₀-Alkenylgruppe, einer C₂₋₄₀-Alkynylgruppe, einer optional substituierten C₆₋₄₀-Arylgruppe und einer optional substituierten 5- bis 25-gliedrigen Heteroarylgruppe besteht.

20

12. Elektrolumineszenzvorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Material mit elektronenleitenden oder überwiegend elektronenleitenden Eigenschaften der Elektronentransportschicht als Wiederholungseinheit in ein Polymer der Elektronentransportschicht eingebaut ist.

25

13. Polymer mit lochleitenden oder überwiegend lochleitenden Eigenschaften, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens eine

30

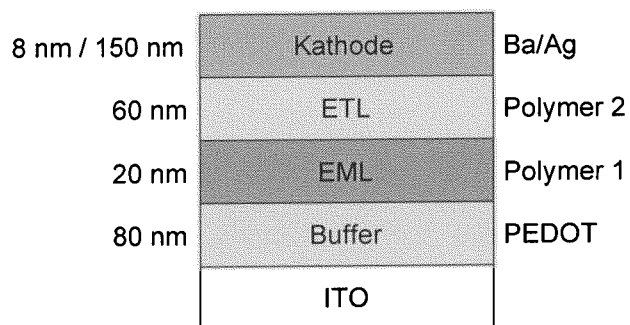
lochleitende Struktureinheit sowie mindestens eine emittierende Struktureinheit aufweist.

- 5
14. Polymer nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass es ein konjugiertes Polymer ist.
15. Formulierung enthaltend mindestens ein Polymer nach Anspruch 13 oder 14 und mindestens ein organisches Lösungsmittel.
- 10
16. Verwendung eines Polymeren nach Anspruch 13 oder 14 in elektronischen Vorrichtungen.
17. Elektronische Vorrichtung enthaltend ein Polymer nach Anspruch 13 oder 14.
- 15
18. Elektronische Vorrichtung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die elektronische Vorrichtung ausgewählt ist aus organischen Licht-emittierenden Dioden (OLED), polymeren Licht-emittierenden Dioden (PLED), organischen Licht-emittierenden elektrochemischen Zellen, organischen Feld-Effekt-Transistoren (OFET), Dünnschichttransistoren (TFT), organischen Solarzellen (O-SC), organischen Laserdioden (O-laser), organischen integrierten Schaltungen (O-IC), RFID- (radio frequency identification) Etiketten, Photodetektoren, Sensoren, logischen Schaltungen, Speicher-
- 20
- elementen, Kondensatoren, Ladungsinjektionsschichten, Schottky Dioden, Planarisierungsschichten, antistatischen Filmen, leitenden Substraten oder Mustern, Photoleitern, elektrophotographischen Elementen, organischen Licht- emittierenden Transistoren (OLET), organischen Spintronic Vorrichtungen und organischen Plasmon-
- 25
- emittierenden Vorrichtungen (OPED), vorzugsweise aus organischen Licht-emittierenden Dioden (OLED).
- 30

Figuren

5

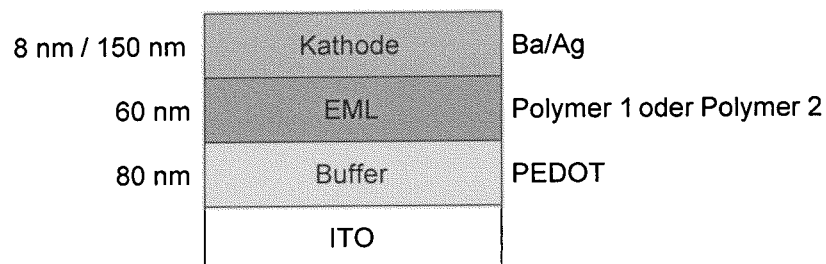
Figur 1 OLED mit ETL



10

15

Figur 2 Einschicht-OLED

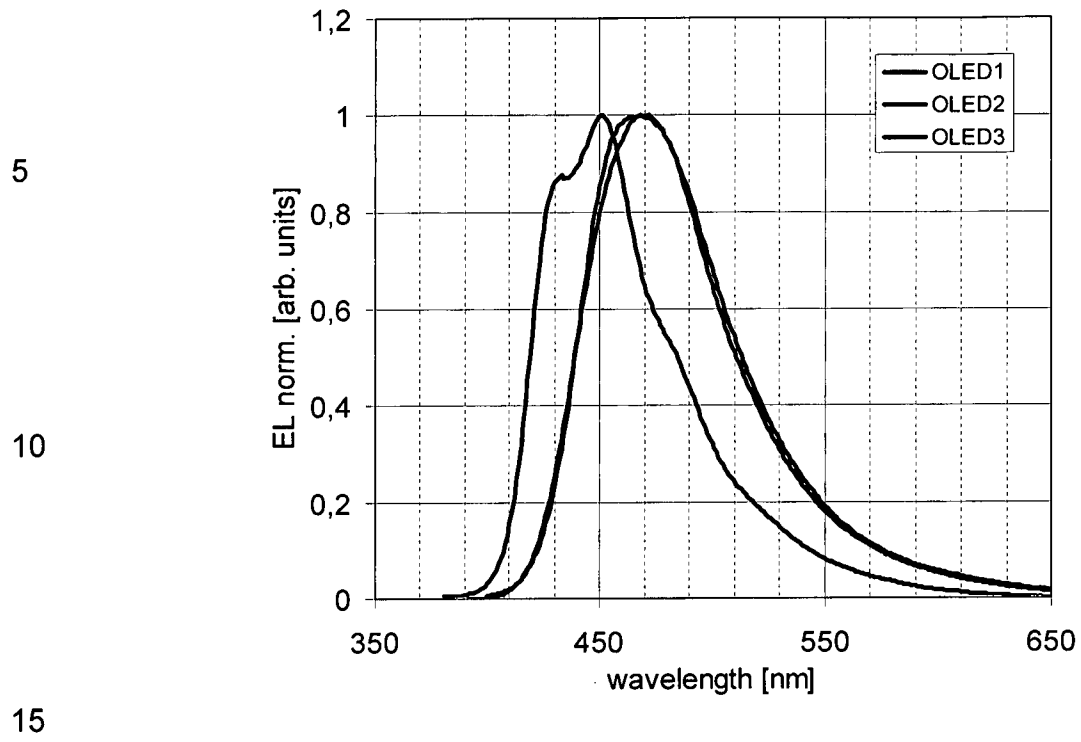


20

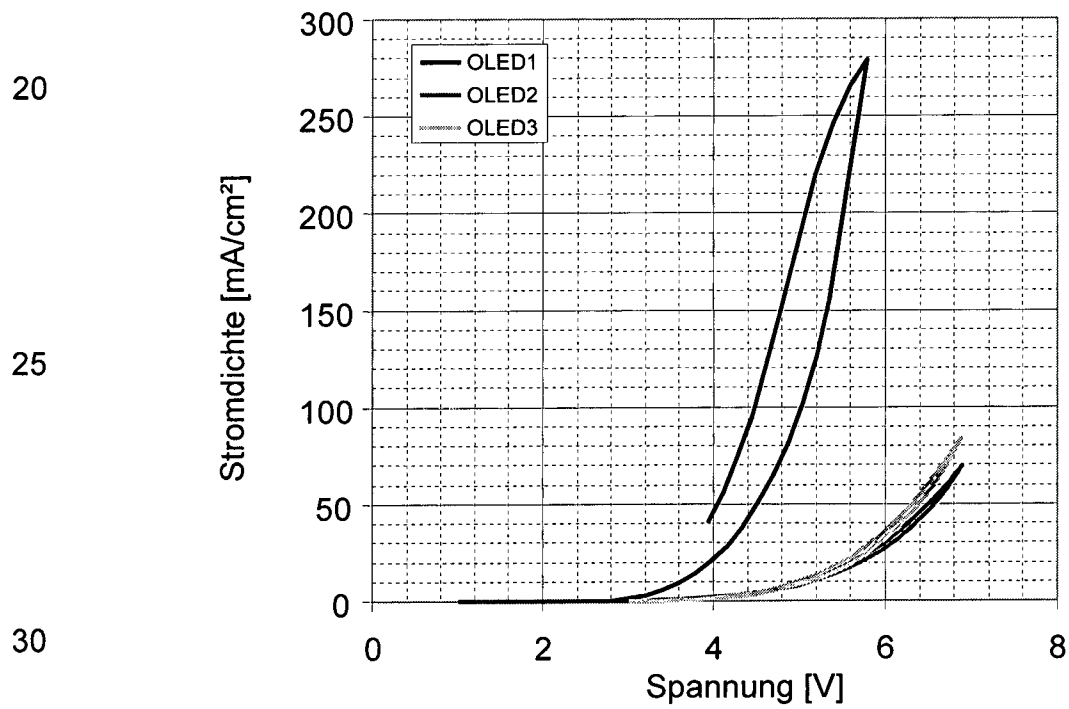
25

30

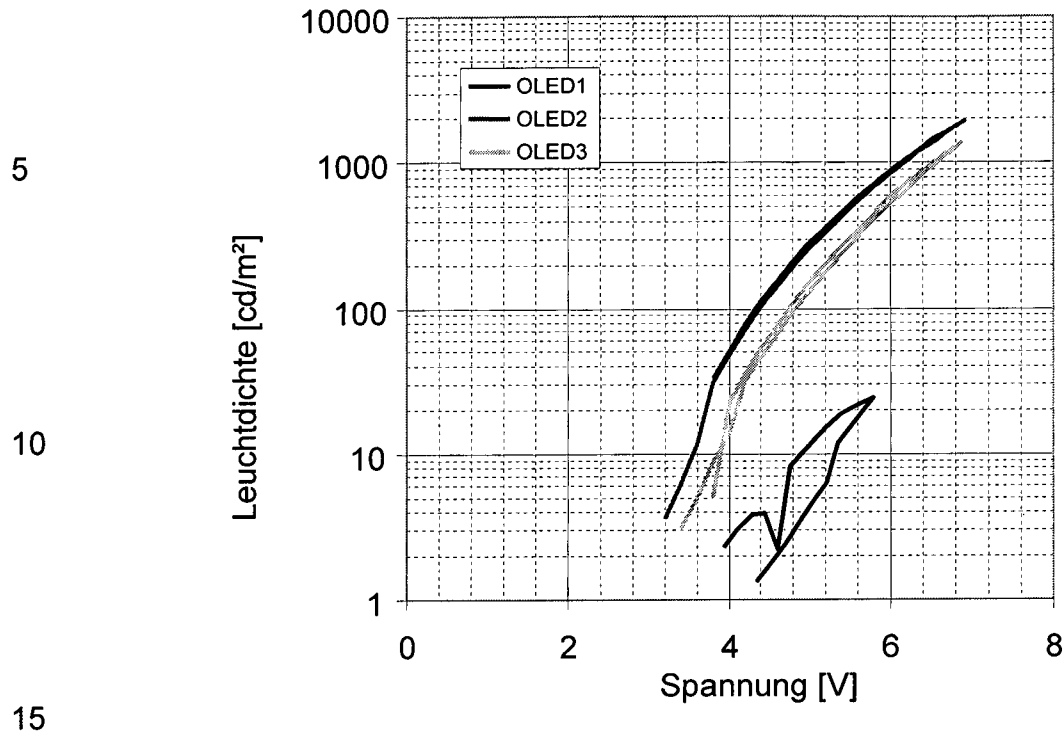
Figur 3 EL-Spektren der OLEDs 1 bis 3



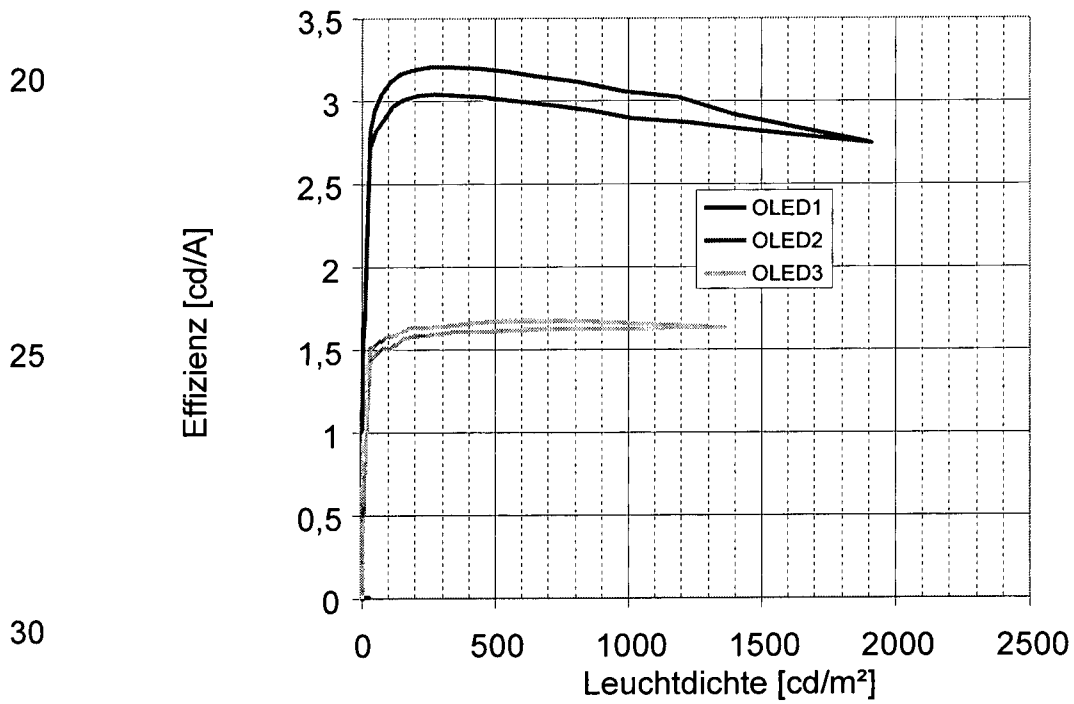
Figur 4 VI-Kurven der OLEDs 1 bis 3



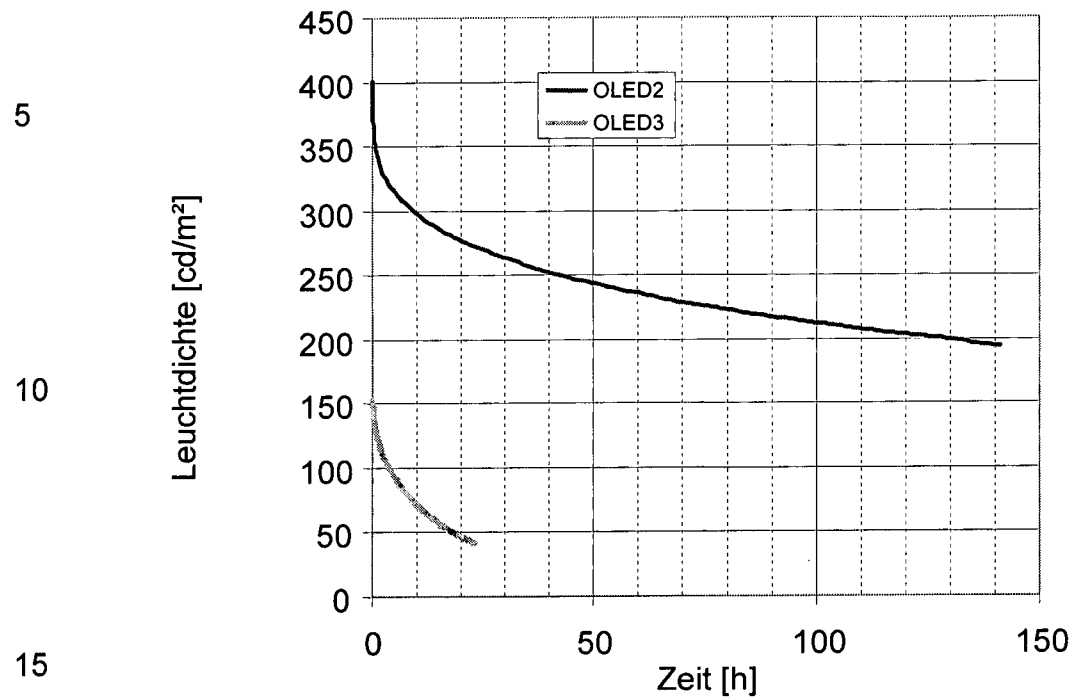
Figur 5 VL-Kurven der OLEDs 1 bis 3



Figur 6 Effizienz gegen Leuchtdichte der OLEDs 2 und 3



Figur 7 Lebensdauer-Kurven der OLEDs 2 und 3



5

10

15

20

25

30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/001803

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H01L51/50 H01L51/54
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
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, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2011/156576 A1 (YANG HYE-YEON [KR] ET AL) 30 June 2011 (2011-06-30) paragraphs [0174] - [0181]; examples 1-5 -----	1-7,9, 13-18
X	EP 2 207 834 A2 (CHEIL IND INC [KR]) 21 July 2010 (2010-07-21) -----	1-5,7,8, 10,13, 15-18
Y	paragraphs [0104] - [0113]; examples 6-8 -----	11
X	WO 2012/133465 A1 (SUMITOMO CHEMICAL CO [JP]; TANAKA MASANOBU [JP]; ISHIKAWA RUI [JP]; SA) 4 October 2012 (2012-10-04) Electroluminescent Device 6 [0422]; paragraphs [0405] - [0430] -----	1-3,5-9, 12-18
Y	US 2012/061617 A1 (HEUN SUSANNE [DE] ET AL) 15 March 2012 (2012-03-15) cited in the application paragraph [0177] -----	11

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 September 2014

Date of mailing of the international search report

22/09/2014

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Welter, Steve

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2014/001803

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2011156576 A1	30-06-2011	KR 20110074358 A US 2011156576 A1	30-06-2011 30-06-2011

EP 2207834 A2	21-07-2010	EP 2207834 A2 KR 100885519 B1 US 2010176718 A1 WO 2009038413 A2	21-07-2010 26-02-2009 15-07-2010 26-03-2009

WO 2012133465 A1	04-10-2012	CN 103460428 A EP 2693508 A1 JP 2012216821 A TW 201245263 A US 2014024785 A1 WO 2012133465 A1	18-12-2013 05-02-2014 08-11-2012 16-11-2012 23-01-2014 04-10-2012

US 2012061617 A1	15-03-2012	DE 102009023156 A1 DE 112010002181 A5 JP 2012528208 A TW 201114797 A US 2012061617 A1 WO 2010136110 A2	02-12-2010 16-05-2012 12-11-2012 01-05-2011 15-03-2012 02-12-2010

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. H01L51/50 H01L51/54
 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, 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 2011/156576 A1 (YANG HYE-YEON [KR] ET AL) 30. Juni 2011 (2011-06-30) Absätze [0174] - [0181]; Beispiele 1-5 -----	1-7,9, 13-18
X	EP 2 207 834 A2 (CHEIL IND INC [KR]) 21. Juli 2010 (2010-07-21)	1-5,7,8, 10,13, 15-18
Y	Absätze [0104] - [0113]; Beispiele 6-8 -----	11
X	WO 2012/133465 A1 (SUMITOMO CHEMICAL CO [JP]; TANAKA MASANOBU [JP]; ISHIKAWA RUI [JP]; SA) 4. Oktober 2012 (2012-10-04) Electroluminescent Device 6 [0422]; Absätze [0405] - [0430] -----	1-3,5-9, 12-18
Y	US 2012/061617 A1 (HEUN SUSANNE [DE] ET AL) 15. März 2012 (2012-03-15) in der Anmeldung erwähnt Absatz [0177] -----	11



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

12. September 2014

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

22/09/2014

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

Welter, Steve

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/001803

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2011156576 A1	30-06-2011	KR 20110074358 A US 2011156576 A1	30-06-2011 30-06-2011
EP 2207834 A2	21-07-2010	EP 2207834 A2 KR 100885519 B1 US 2010176718 A1 WO 2009038413 A2	21-07-2010 26-02-2009 15-07-2010 26-03-2009
WO 2012133465 A1	04-10-2012	CN 103460428 A EP 2693508 A1 JP 2012216821 A TW 201245263 A US 2014024785 A1 WO 2012133465 A1	18-12-2013 05-02-2014 08-11-2012 16-11-2012 23-01-2014 04-10-2012
US 2012061617 A1	15-03-2012	DE 102009023156 A1 DE 112010002181 A5 JP 2012528208 A TW 201114797 A US 2012061617 A1 WO 2010136110 A2	02-12-2010 16-05-2012 12-11-2012 01-05-2011 15-03-2012 02-12-2010