

(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
16. Oktober 2014 (16.10.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2014/166584 A1

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

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2014/000739

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. März 2014 (18.03.2014)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
13001797.3 8. April 2013 (08.04.2013) EP

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

(72) Erfinder: **STOESSEL, Philipp**; Sophienstrasse 30, 60487
Frankfurt am Main (DE). **PARHAM, Amir Hossain**;
Roemischer Ring 26, 60486 Frankfurt am Main (DE).
PFLUMM, Christof; Birngartenweg 131, 64291
Darmstadt (DE). **JATSCH, Anja**; Josef-May-Strasse 2,
60489 Frankfurt am Main (DE). **KAISER, Joachim**;
Elisabeth-Selbert-Strasse 13, 64289 Darmstadt (DE).

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

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, 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: ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE WITH THERMALLY ACTIVATED DELAYED FLUORESCENCE
MATERIAL

(54) Bezeichnung : ORGANISCHE ELEKTROLUMINESZENZVORRICHTUNG MIT THERMISCH AKTIVIERTEM
VERZÖGERTEM FLUORESZENZMATERIAL

(57) Abstract: The present invention relates to organic electroluminescence devices, comprising mixtures of at least one electron-
conducting material and an emitting material which has a small singlet-triplet spacing.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, welche Mischungen aus
mindestens elektronenleitenden Material und einem emittierenden Material, welches einen geringen Singulett-Triplett-Abstand
aufweist, enthalten.



WO 2014/166584 A1

ORGANISCHE ELEKTROLUMINESZENZVORRICHTUNG MIT THERMISCH
AKTIVIERTEM VERZÖGERTEM
FLUORESZENZMATERIAL

Die vorliegende Erfindung betrifft organische Elektrolumineszenzvor-
richtungen, welche Mischungen aus einem lumineszenten Material mit
einem geringen Singulett-Triplett-Abstand und einem elektronenleitenden
Material enthalten.

Der Aufbau organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), in
denen organische Halbleiter als funktionelle Materialien eingesetzt werden,
ist beispielsweise in US 4539507, US 5151629, EP 0676461 und
WO 98/27136 beschrieben. Als emittierende Materialien werden hierbei
insbesondere auch metallorganische Iridium- und Platinkomplexe einge-
setzt, die Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen (M. A. Baldo *et al.*,
Appl. Phys. Lett. **1999**, 75, 4-6). Aus quantenmechanischen Gründen ist
unter Verwendung metallorganischer Verbindungen als Phosphoreszenz-
emitter eine bis zu vierfache Energie- und Leistungseffizienz möglich.

Trotz der guten Ergebnisse, die mit metallorganischen Iridium- und Platin-
komplexen erzielt werden, weisen diese jedoch auch eine Reihe von
Nachteilen auf: So handelt es sich bei Iridium und Platin um seltene und
teure Metalle. Es wäre daher zur Ressourcenschonung wünschenswert,
die Verwendung dieser seltenen Metalle vermeiden zu können. Weiterhin
weisen derartige Metallkomplexe teilweise bei der Sublimation eine
geringere thermische Stabilität auf als rein organische Verbindungen, so
dass auch aus diesem Grund die Verwendung rein organischer Verbin-
dungen vorteilhaft wäre, sofern diese zu vergleichbar guten Effizienzen
führen. Weiterhin sind blau, insbesondere tiefblau phosphoreszierende
Iridium- bzw. Platinemitter mit hoher Effizienz und Lebensdauer technisch
nur schwierig zu verwirklichen, so dass es auch hier Verbesserungsbedarf
gibt. Weiterhin gibt es insbesondere bei der Lebensdauer phosphores-
zierender OLEDs, welche Ir- oder Pt-Emitter enthalten, Verbesserungs-
bedarf, wenn die OLED bei höherer Temperatur betrieben wird, wie dies
für einige Anwendungen erforderlich ist.

Eine alternative Entwicklung ist die Verwendung von Emittern, die
thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz (thermally activated delayed

fluorescence, TADF) zeigen (z. B. H. Uoyama et al., Nature 2012, Vol. 492, 234). Hier handelt es sich um organische Materialien, bei denen der energetische Abstand zwischen dem niedrigsten Triplettzustand T_1 und dem ersten angeregten Singulettzustand S_1 so klein ist, dass dieser Energieabstand kleiner oder im Bereich der thermischen Energie liegt. Aus quantenstatistischen Gründen entstehen bei elektronischer Anregung in der OLED die angeregten Zustände zu 75 % im Triplettzustand und zu 25 % im Singulettzustand. Da rein organische Moleküle üblicherweise nicht aus dem Triplettzustand emittieren können, können 75 % der angeregten Zustände nicht für die Emission genutzt werden, wodurch prinzipiell nur 25 % der Anregungsenergie in Licht umgewandelt werden können. Ist nun jedoch der energetische Abstand zwischen dem niedrigsten Triplettzustand und dem niedrigsten angeregten Singulettzustand nicht oder nicht wesentlich größer als die thermische Energie, die durch kT beschrieben wird, so ist aus dem Triplettzustand durch thermische Anregung der erste angeregte Singulettzustand des Moleküls zugänglich und kann thermisch besetzt werden. Da dieser Singulettzustand ein emissiver Zustand ist, aus dem Fluoreszenz möglich ist, kann dieser Zustand zur Erzeugung von Licht verwendet werden. Somit ist prinzipiell die Umwandlung von bis zu 100 % der elektrischen Energie in Licht möglich bei der Verwendung rein organischer Materialien als Emittter. So wird im Stand der Technik eine externe Quanteneffizienz von mehr als 19 % beschrieben, was in derselben Größenordnung wie für phosphoreszierende OLEDs liegt. Somit ist es mit derartigen rein organischen Materialien möglich, sehr gute Effizienzen zu erreichen und gleichzeitig die Verwendung seltener Metalle wie Iridium oder Platin zu vermeiden. Weiterhin ist es mit solchen Materialien auch möglich, hocheffiziente blau emittierende OLEDs zu erzielen.

Im Stand der Technik wird die Verwendung verschiedener Matrixmaterialien in Verbindung mit Emitttern, die thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz zeigen (im Folgenden TADF-Verbindung genannt), beschrieben, beispielsweise Carbazolderivate (H. Uoyama et al., Nature 2012, 492, 234; Endo et al., Appl. Phys. Lett. 2011, 98, 083302; Nakagawa et al. Chem. Commun. 2012, 48, 9580; Lee et al. Appl. Phys. Lett. 2012, 101, 093306/1), Phosphinoxid-Dibenzothiophenderivate (H. Uoyama et al., Nature 2012, 492, 234) oder Silanderivate (Mehes et al., Angew. Chem.

Int. Ed. 2012, 51, 11311; Lee et al., Appl. Phys. Lett. 2012, 101, 093306/1). Diesen Matrixmaterialien ist gemeinsam, dass es sich dabei um lochleitende bzw. zumindest nicht um gut elektronenleitende Materialien handelt.

5 Generell gibt es bei organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, die Emission nach dem TADF-Mechanismus zeigen, noch weiteren Verbesserungsbedarf, insbesondere im Hinblick auf Effizienz, Spannung, Lebensdauer und Roll-Off-Verhalten. Die der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende technische Aufgabe ist somit die Bereitstellung von
10 OLEDs, deren Emission auf TADF basiert und die verbesserte Eigenschaften aufweisen, insbesondere in Bezug auf eine oder mehrere der oben genannten Eigenschaften.

15 Überraschend wurde gefunden, dass organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, die in der emittierenden Schicht ein organisches TADF-Molekül und ein elektronenleitendes Matrixmaterial aufweisen, diese Aufgabe lösen und zu Verbesserungen der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung führen. Derartige organische Elektrolumineszenzvorrichtungen sind daher der Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

20 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, enthaltend Kathode, Anode und eine emittierende Schicht, die die folgenden Verbindungen enthält:

25 (A) eine elektronentransportierende Verbindung, die ein $\text{LUMO} \leq -2.5 \text{ eV}$ aufweist; und

(B) eine lumineszente organische Verbindung, die einen Abstand
30 zwischen dem niedrigsten Triplettzustand T_1 und dem ersten angeregten Singulettzustand S_1 von $\leq 0.15 \text{ eV}$ aufweist.

Die Begriffe „elektronentransportierend“ und „elektronenleitend“ werden in der nachfolgenden Beschreibung synonym verwendet.

35

Im Folgenden wird die lumineszente organische Verbindung, die einen Abstand zwischen dem niedrigsten Triplettzustand T_1 und dem ersten angeregten Singulettzustand S_1 von ≤ 0.15 eV aufweist, näher beschrieben. Hierbei handelt es sich um eine Verbindung, die TADF (thermally activated delayed fluorescence) zeigt. Diese Verbindung wird in der
5 folgenden Beschreibung mit „TADF-Verbindung“ abgekürzt.

Eine organische Verbindung im Sinne der vorliegenden Erfindung ist eine kohlenstoffhaltige Verbindung, die keine Metalle enthält. Insbesondere ist die organische Verbindung aus den Elementen C, H, D, B, Si, N, P, O, S, F, Cl, Br und I aufgebaut.
10

Eine lumineszente Verbindung im Sinne der vorliegenden Erfindung ist eine Verbindung, die in der Lage ist, unter optischer Anregung in einer Umgebung, wie sie in der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung vor-
15 liegt, bei Raumtemperatur Licht zu emittieren. Dabei weist die Verbindung bevorzugt eine Lumineszenzquanteneffizienz von mindestens 40 % auf, besonders bevorzugt von mindestens 50 %, ganz besonders bevorzugt von mindestens 60 % und insbesondere bevorzugt von mindestens 70 %. Dabei wird die Lumineszenzquanteneffizienz bestimmt in einer Schicht in
20 Mischung mit dem Matrixmaterial, wie sie in der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung verwendet werden soll. Wie die Bestimmung der Lumineszenzquantenausbeute im Sinne der vorliegenden Erfindung durchgeführt wird, ist im Beispielteil ausführlich allgemein beschrieben.

Weiterhin ist es bevorzugt, wenn die TADF-Verbindung eine kurze Abklingzeit aufweist. Dabei ist die Abklingzeit bevorzugt ≤ 50 μ s. Wie die Bestimmung der Abklingzeit im Sinne der vorliegenden Erfindung durchgeführt wird, ist im Beispielteil ausführlich allgemein beschrieben.
25

Die Energie des niedrigsten angeregten Singulettzustands (S_1) und des niedrigsten Triplettzustands (T_1) werden durch quantenchemische Rechnung bestimmt. Wie diese Bestimmung im Sinne der vorliegenden Erfindung durchgeführt wird, ist im Beispielteil ausführlich allgemein
30 beschrieben.

35

Wie oben beschrieben, darf der Abstand zwischen S_1 und T_1 maximal 0.15 eV betragen, damit es sich bei der Verbindung um eine TADF-Verbindung im Sinne der vorliegenden Erfindung handelt. Bevorzugt ist der Abstand zwischen S_1 und $T_1 \leq 0.10$ eV, besonders bevorzugt ≤ 0.08 eV, ganz besonders bevorzugt ≤ 0.05 eV.

5

Bei der TADF-Verbindung handelt es sich bevorzugt um eine aromatische Verbindung, die sowohl Donor- wie auch Akzeptorsubstituenten aufweist, wobei das LUMO und das HOMO der Verbindung räumlich nur schwach überlappen. Was unter Donor- bzw. Akzeptorsubstituenten verstanden wird, ist dem Fachmann prinzipiell bekannt. Geeignete Donorsubstituenten sind insbesondere Diaryl- bzw. -heteroarylaminogruppen sowie Carbazolgruppen bzw. Carbazolderivate, die jeweils bevorzugt über N an die aromatische Verbindung gebunden sind. Dabei können diese Gruppen auch weiter substituiert sein. Geeignete Akzeptorsubstituenten sind insbesondere Cyanogruppen, aber auch beispielsweise elektronenarme Heteroarylgruppen, die auch weiter substituiert sein können.

10

15

Um Exziplexbildung in der emittierenden Schicht zu vermeiden, ist es bevorzugt, wenn für LUMO(TADF), also das LUMO der TADF-Verbindung, und das HOMO(Matrix), also das HOMO der elektronentransportierenden Matrix, gilt:

20

$\text{LUMO(TADF)} - \text{HOMO(Matrix)} > S_1(\text{TADF}) - 0.4 \text{ eV};$

besonders bevorzugt:

$\text{LUMO(TADF)} - \text{HOMO(Matrix)} > S_1(\text{TADF}) - 0.3 \text{ eV};$

25

und ganz besonders bevorzugt:

$\text{LUMO(TADF)} - \text{HOMO(Matrix)} > S_1(\text{TADF}) - 0.2 \text{ eV}.$

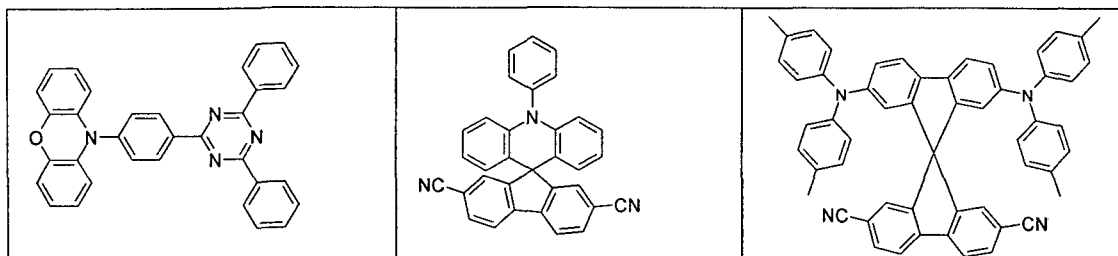
Dabei ist $S_1(\text{TADF})$ der erste angeregte Singulettzustand S_1 der TADF-Verbindung.

30

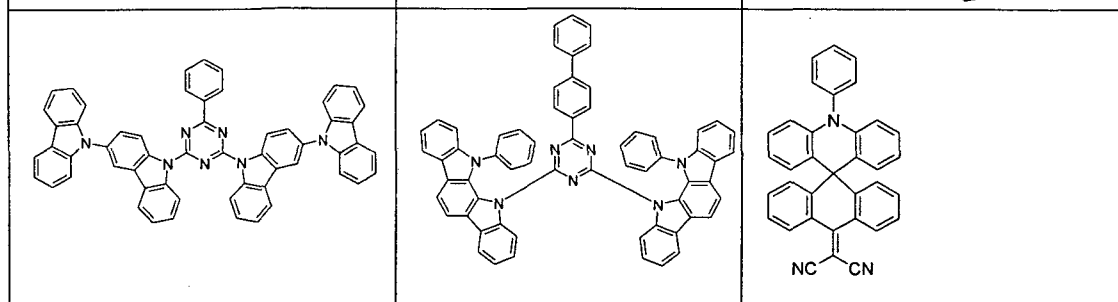
Beispiele für geeignete Moleküle, die TADF zeigen, sind die in der folgenden Tabelle aufgeführten Strukturen.

35

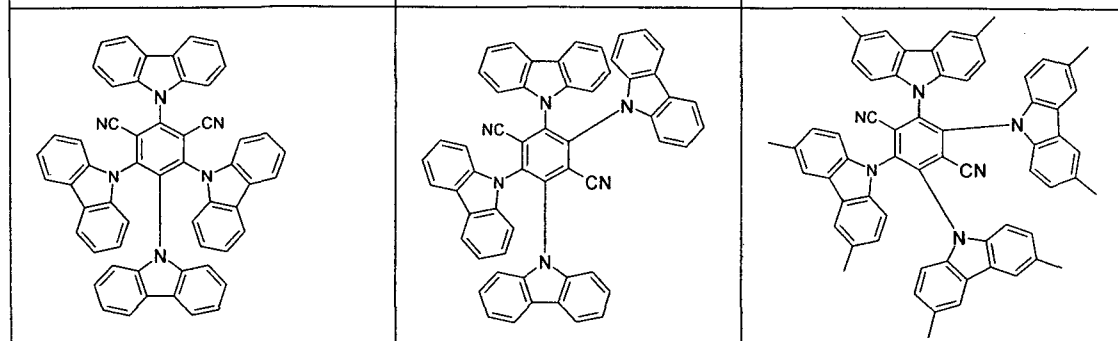
5



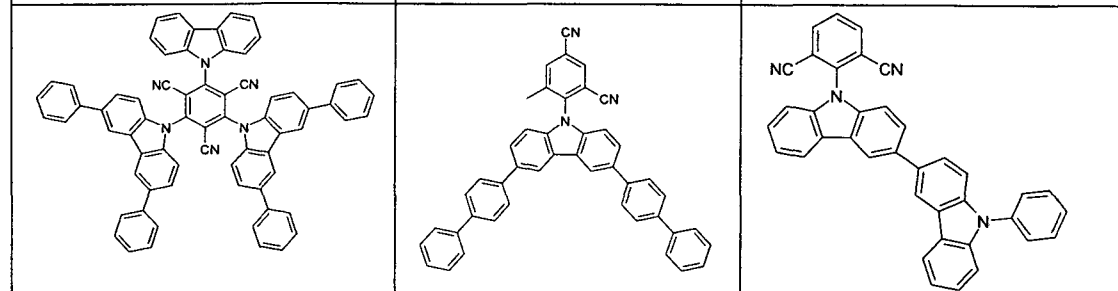
10



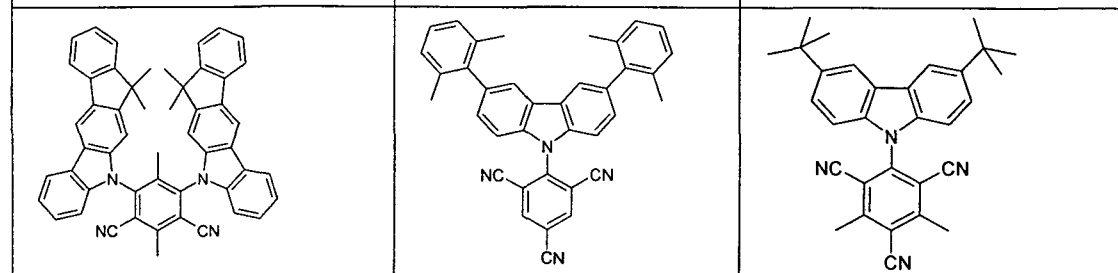
15



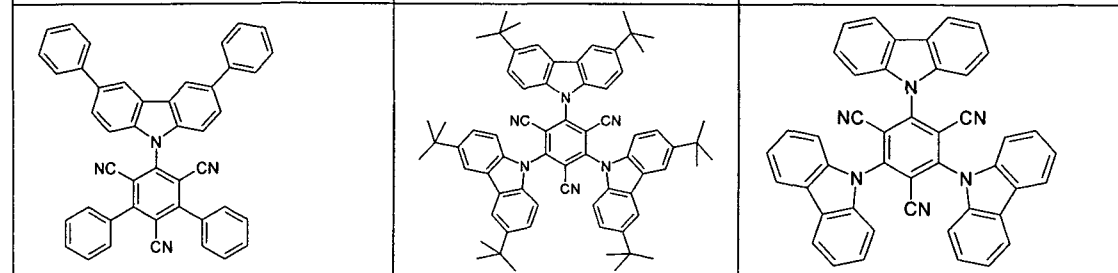
20



25



30



35

Eine elektronentransportierende Verbindung im Sinne der vorliegenden Erfindung, wie sie in der emittierenden Schicht der erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtung vorliegt, ist eine Verbindung, die ein LUMO ≤ -2.50 eV aufweist. Bevorzugt ist das LUMO ≤ -2.60 eV, besonders bevorzugt ≤ -2.65 eV, ganz besonders bevorzugt ≤ -2.70 eV. Dabei ist das LUMO das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (lowest unoccupied molecular orbital). Der Wert des LUMO der Verbindung wird durch quantenchemische Rechnung bestimmt, wie hinten im Beispielteil allgemein beschrieben.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die elektronenleitende Verbindung in der Mischung das Matrixmaterial, das nicht oder nicht wesentlich zur Emission der Mischung beiträgt, und die TADF-Verbindung ist die emittierende Verbindung, d. h. die Verbindung, deren Emission aus der emittierenden Schicht beobachtet wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht die emittierende Schicht nur aus der elektronenleitenden Verbindung und der TADF-Verbindung.

Damit die TADF-Verbindung die emittierende Verbindung in der Mischung der emittierenden Schicht ist, ist es bevorzugt, dass die niedrigste Triplettenergie der elektronenleitenden Verbindung maximal 0.1 eV niedriger ist als die Triplettenergie der TADF-Verbindung. Insbesondere bevorzugt ist $T_1(\text{Matrix}) \geq T_1(\text{TADF})$.

Besonders bevorzugt gilt: $T_1(\text{Matrix}) - T_1(\text{TADF}) \geq 0.1$ eV; ganz besonders bevorzugt $T_1(\text{Matrix}) - T_1(\text{TADF}) \geq 0.2$ eV.

Dabei steht $T_1(\text{Matrix})$ für die niedrigste Triplettenergie der elektronentransportierenden Verbindung und $T_1(\text{TADF})$ für die niedrigste Triplettenergie der TADF-Verbindung. Dabei wird die Triplettenergie der Matrix $T_1(\text{Matrix})$ durch quantenchemische Rechnung bestimmt, wie hinten im Beispielteil allgemein beschrieben.

Im Folgenden werden Verbindungsklassen beschrieben, die sich bevorzugt als elektronenleitende Verbindung in der erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtung eignen.

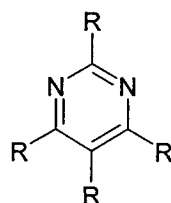
5 Geeignete elektronenleitende Verbindungen sind ausgewählt aus den Stoffklassen der Triazine, der Pyrimidine, der Lactame, der Metallkomplexe, insbesondere der Be-, Zn- bzw. Al-Komplexe, der aromatischen Ketone, der aromatischen Phosphinoxide, der Azaphosphole, der Aza-
10 borole, welche mit mindestens einem elektronenleitenden Substituenten substituiert sind, und der Chinoxaline. Dabei ist es erfindungswesentlich, dass diese Materialien ein LUMO von ≤ -2.50 eV aufweisen. Viele
15 Derivate der oben genannten Stoffklassen weisen ein solches LUMO auf, so dass diese Stoffklassen generell als geeignet gelten können, auch wenn einzelne Verbindungen dieser Stoffklassen möglicherweise ein LUMO > -2.50 eV aufweisen. Erfindungsgemäß werden jedoch nur solche
20 Materialien eingesetzt, die ein LUMO ≤ -2.50 eV aufweisen. Der Fachmann kann ohne erfinderisches Zutun aus den Materialien dieser Stoffklassen, von denen viele Materialien bereits bekannt sind, Verbindungen auswählen, die diese Bedingung für das LUMO erfüllen.

20 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei der elektronenleitenden Verbindung um eine rein organische Verbindung, d.h. um eine Verbindung, die keine Metalle enthält.

25 Wenn die elektronenleitende Verbindung eine Triazin- oder Pyrimidinverbindung ist, dann ist diese Verbindung bevorzugt ausgewählt aus den Verbindungen der folgenden Formeln (1) bzw. (2),



Formel (1)



Formel (2)

35 wobei für die verwendeten Symbole gilt:

- R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, N(Ar)₂, N(R¹)₂, C(=O)Ar, C(=O)R¹, P(=O)(Ar)₂, einer geradkettigen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH₂-Gruppen durch R¹C=CR¹, C≡C, Si(R¹)₂, C=O, C=S, C=NR¹, P(=O)(R¹), SO, SO₂, NR¹, O, S oder CONR¹ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 80, bevorzugt 5 bis 60, aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, einer Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, oder einer Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, wobei optional zwei oder mehr benachbarte Substituenten R ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können, das mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann;
- R¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, N(Ar)₂, N(R²)₂, C(=O)Ar, C(=O)R², P(=O)(Ar)₂, einer geradkettigen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH₂-Gruppen durch R²C=CR², C≡C, Si(R²)₂, C=O, C=S, C=NR², P(=O)(R²), SO, SO₂, NR², O, S oder CONR² ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, einem aromatischen oder hetero-

aromatischen Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, einer Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, oder eine Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, wobei optional zwei oder mehr benachbarte Substituenten R^1 ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können, das mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann;

Ar ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5-30 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren nicht-aromatischen Resten R^2 substituiert sein kann; dabei können zwei Reste Ar, welche an dasselbe N-Atom oder P-Atom binden, auch durch eine Einfachbindung oder eine Brücke, ausgewählt aus $N(R^2)$, $C(R^2)_2$, O oder S, miteinander verbrückt sein;

R^2 ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, einem aliphatischem Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, einem aromatischem oder heteroaromatischem Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, in dem ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I oder CN ersetzt sein können, wobei zwei oder mehr benachbarte Substituenten R^2 miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können.

Benachbarte Substituenten im Sinne der vorliegenden Anmeldung sind Substituenten, die entweder an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind oder die an Kohlenstoffatome gebunden sind, welche direkt aneinander gebunden sind.

Eine Arylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 60 C-Atome; eine Heteroarylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 2 bis 60 C-Atome und mindestens ein Heteroatom, mit der Maßgabe, dass die Summe aus

C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Dabei wird unter einer Arylgruppe bzw. Heteroarylgruppe entweder ein einfacher aromatischer Cyclus, also Benzol, bzw. ein einfacher heteroaromatischer Cyclus, beispielsweise Pyridin, Pyrimidin, Thiophen, etc., oder eine kondensierte (anellierte) Aryl- oder Heteroarylgruppe, beispielsweise Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Chinolin, Isochinolin, etc., verstanden. Miteinander durch Einfachbindung verknüpfte Aromaten, wie zum Beispiel Biphenyl, werden dagegen nicht als Aryl- oder Heteroarylgruppe, sondern als aromatisches Ringsystem bezeichnet.

Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 80 C-Atome im Ringsystem. Ein heteroaromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 2 bis 60 C-Atome und mindestens ein Heteroatom im Ringsystem, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem im Sinne dieser Erfindung soll ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur Aryl- oder Heteroarylgruppen enthält, sondern in dem auch mehrere Aryl- oder Heteroarylgruppen durch eine nicht-aromatische Einheit, wie z. B. ein C-, N- oder O-Atom, verbunden sein können. So sollen beispielsweise auch Systeme wie Fluoren, 9,9'-Spirobifluoren, 9,9-Diarylfluoren, Triarylamin, Diarylether, Stilben, etc. als aromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden werden, und ebenso Systeme, in denen zwei oder mehrere Arylgruppen beispielsweise durch eine kurze Alkylgruppe verbunden sind.

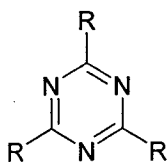
Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einem aliphatischen Kohlenwasserstoffrest bzw. einer Alkylgruppe bzw. einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe, die 1 bis 40 C-Atome enthalten kann, und in der auch einzelne H-Atome oder CH₂-Gruppen durch die oben genannten Gruppen substituiert sein können, bevorzugt die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, neo-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, neo-Hexyl, Cyclohexyl, n-Heptyl, Cycloheptyl, n-Octyl, Cyclooctyl, 2-Ethylhexyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl,

Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclooctenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl, Heptinyl oder Octinyl verstanden. Unter einer Alkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen werden bevorzugt Methoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy, n-Pentoxy, s-Pentoxy, 2-Methylbutoxy, n-Hexoxy, Cyclohexyloxy, n-Heptoxy, Cycloheptyloxy, n-Octyloxy, Cyclooctyloxy, 2-Ethylhexyloxy, Pentafluorethoxy und 2,2,2-Trifluorethoxy verstanden. Unter einer Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen werden insbesondere Methylthio, Ethylthio, n-Propylthio, i-Propylthio, n-Butylthio, i-Butylthio, s-Butylthio, t-Butylthio, n-Pentylthio, s-Pentylthio, n-Hexylthio, Cyclohexylthio, n-Heptylthio, Cycloheptylthio, n-Octylthio, Cyclooctylthio, 2-Ethylhexylthio, Trifluormethylthio, Pentafluorethylthio, 2,2,2-Trifluorethylthio, Ethenylthio, Propenylthio, Butenylthio, Pentenylthio, Cyclopentenylthio, Hexenylthio, Cyclohexenylthio, Heptenylthio, Cycloheptenylthio, Octenylthio, Cyclooctenylthio, Ethinylthio, Propinylthio, Butinylthio, Pentinylthio, Hexinylthio, Heptinylthio oder Octinylthio verstanden. Allgemein können Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppen gemäß der vorliegenden Erfindung geradkettig, verzweigt oder cyclisch sein, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH₂-Gruppen durch die oben genannten Gruppen ersetzt sein können; weiterhin können auch ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO₂, bevorzugt F, Cl oder CN, weiter bevorzugt F oder CN, besonders bevorzugt CN ersetzt sein.

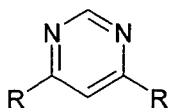
Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 - 30 bzw. 5 - 60 aromatischen Ringatomen, welches noch jeweils mit den oben genannten Resten R, R¹ oder R² substituiert sein kann, werden insbesondere Gruppen verstanden, die abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Benzanthracen, Phenanthren, Pyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthren, Naphthacen, Pentacen, Benzpyren, Biphenyl, Biphenylen, Terphenyl, Triphenylen, Fluoren, Spirobifluoren, Dihydrophenanthren, Dihdropyren, Tetrahydropyren, cis- oder trans-Indenofluoren, cis- oder trans-Indenocarbazol, cis- oder trans-Indolocarbazol, Truxen, Isotruxen, Spirotruxen, Spiroisotruxen, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin,

Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Pyridazin, Hexaazatriphenylen, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin, 1,5-Diazaanthracen, 2,7-Diazapyren, 2,3-Diazapyren, 1,6-Diazapyren, 1,8-Diazapyren, 4,5-Diazapyren, 4,5,9,10-Tetraazaperylen, Pyrazin, Phenazin, Phenoxazin, Phenothiazin, Fluorubin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzocarbolin, Phenanthrolin, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Benzotriazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-Thiadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin, Tetrazol, 1,2,4,5-Tetrazin, 1,2,3,4-Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin, Purin, Pteridin, Indolizin und Benzothiadiazol oder Gruppen, die abgeleitet sind von Kombination dieser Systeme.

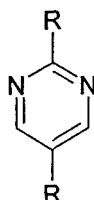
In einer bevorzugten Ausführungsform der Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. Formel (2) steht mindestens einer der Substituenten R für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem. In Formel (1) stehen besonders bevorzugt alle drei Substituenten R für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann. In Formel (2) stehen besonders bevorzugt ein, zwei oder drei Substituenten R für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann, und die anderen Substituenten R stehen für H. Besonders bevorzugte Ausführungsformen sind somit die Verbindungen der folgenden Formeln (1a) bzw. (2a) bis (2d),



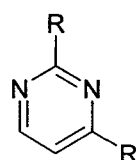
Formel (1a)



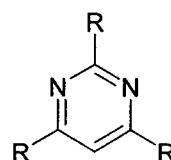
Formel (2a)



Formel (2b)



Formel (2c)



Formel (2d)

wobei R gleich oder verschieden für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen steht, das

jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, und R^1 die oben genannte Bedeutung aufweist.

Dabei sind bei Pyrimidin-Verbindungen die Verbindungen der Formeln (2a) und (2d) bevorzugt, insbesondere Verbindungen der Formel (2d).

5

Bevorzugte aromatische oder heteroaromatische Ringsysteme enthaltend 5 bis 30 aromatische Ringatome, insbesondere 6 bis 24 aromatische Ringatome, und können durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein. Dabei enthalten die aromatischen bzw. heteroaromatischen Ringsysteme bevorzugt keine kondensierten Aryl- bzw. Heteroarylgruppen, in denen mehr als zwei aromatische Sechsringe direkt aneinander ankondensiert sind. Besonders bevorzugt enthalten sie überhaupt keine Aryl- bzw. Heteroarylgruppen, in denen aromatische Sechsringe direkt aneinander ankondensiert sind. Diese Bevorzugung ist mit der höheren Triplettenergie derartiger Substituenten zu begründen. So ist es bevorzugt, wenn R beispielsweise keine Naphthylgruppen oder höhere kondensierte Arylgruppen aufweist und ebenso keine Chinolingruppen, Acridingruppen, etc.. Dagegen ist es möglich, dass R beispielsweise Carbazolgruppen, Dibenzofurangruppen, etc. aufweist, weil in diesen Strukturen keine 6-Ring-Aromaten bzw. -Heteroaromaten direkt aneinander ankondensiert sind.

10

15

20

25

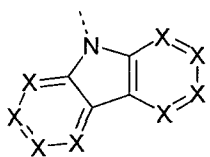
30

Bevorzugte Substituenten R sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Benzol, ortho-, meta- oder para-Biphenyl, ortho-, meta-, para- oder verzweigtem Terphenyl, ortho-, meta-, para- oder verzweigtem Quaterphenyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Fluorenyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Spirobifluorenyl, 1- oder 2-Naphthyl, Pyrrol, Furan, Thiophen, Indol, Benzofuran, Benzothiophen, 1-, 2- oder 3-Carbazol, 1-, 2- oder 3-Dibenzofuran, 1-, 2- oder 3-Dibenzothiophen, Indenocarbazol, Indolocarbazol, 2-, 3- oder 4-Pyridin, 2-, 4- oder 5-Pyrimidin, Pyrazin, Pyridazin, Triazin, Phenanthren oder Kombinationen aus zwei oder drei dieser Gruppen, welche jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein können.

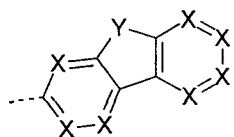
35

Insbesondere bevorzugt ist es, wenn mindestens eine Gruppe R ausgewählt ist aus den Strukturen der folgenden Formeln (3) bis (44),

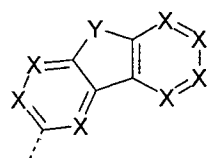
5



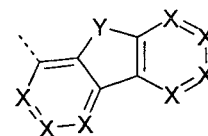
Formel (3)



Formel (4)

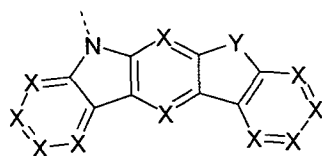


Formel (5)

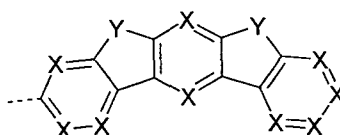


Formel (6)

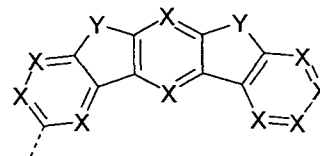
10



Formel (7)

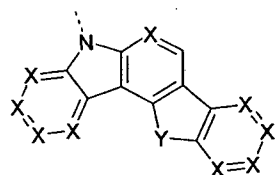


Formel (8)

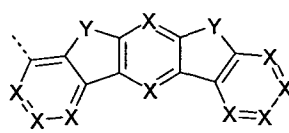


Formel (9)

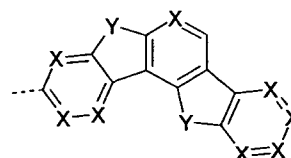
15



Formel (10)

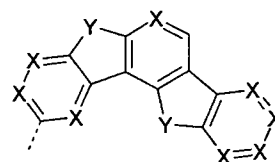


Formel (11)

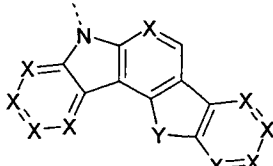


Formel (12)

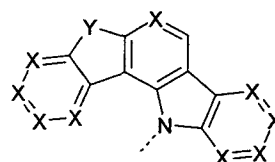
20



Formel (13)

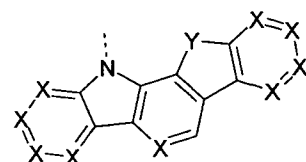


Formel (14)

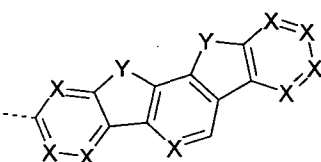


Formel (15)

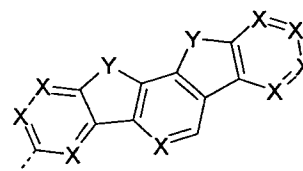
25



Formel (16)



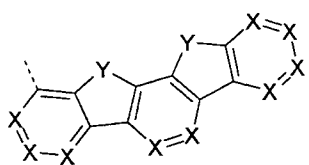
Formel (17)



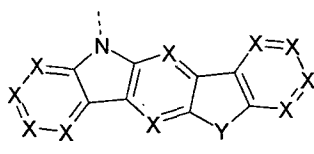
Formel (18)

30

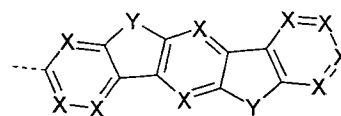
35



Formel (19)

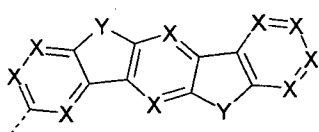


Formel (20)

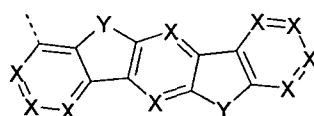


Formel (21)

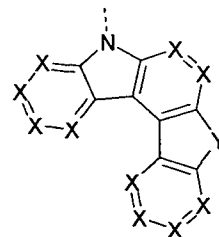
5



Formel (22)

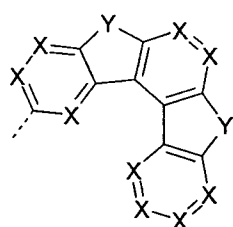


Formel (23)

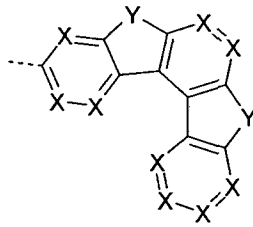


Formel (24)

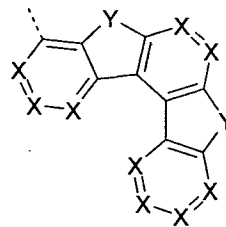
10



Formel (25)



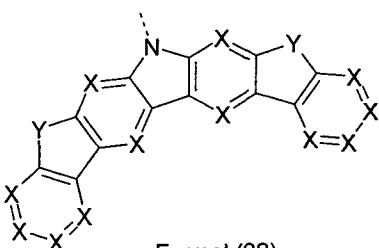
Formel (26)



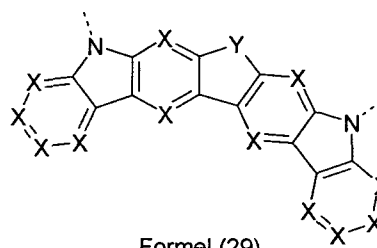
Formel (27)

15

20

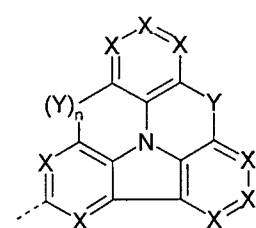


Formel (28)

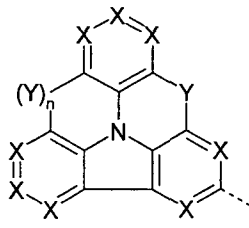


Formel (29)

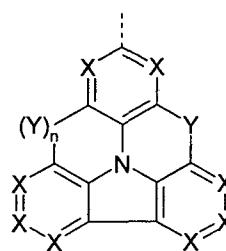
25



Formel (30)



Formel (31)

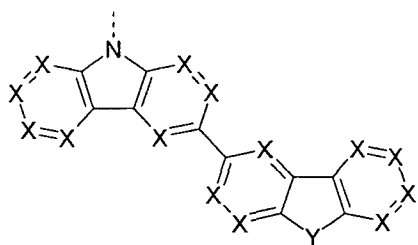


Formel (32)

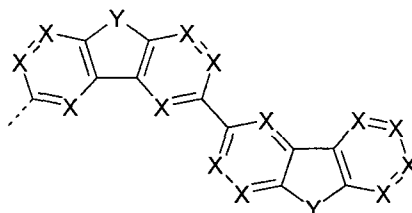
30

35

5

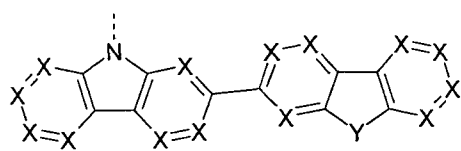


Formel (33)

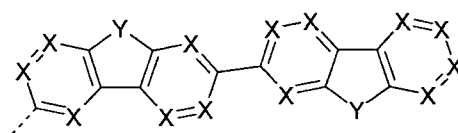


Formel (34)

10

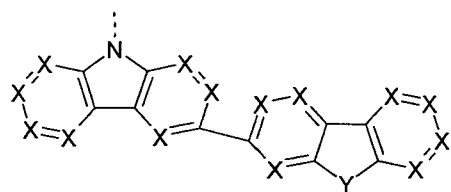


Formel (35)

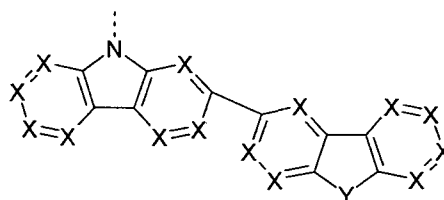


Formel (36)

15

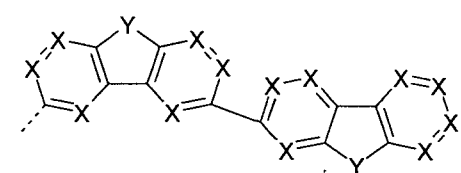


Formel (37)

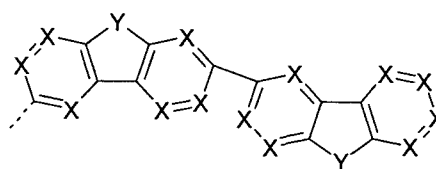


Formel (38)

20

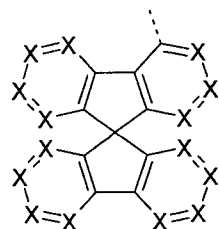


Formel (39)

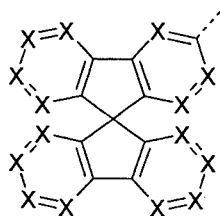


Formel (40)

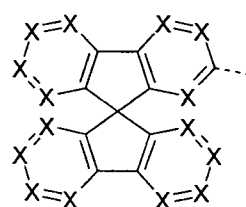
25



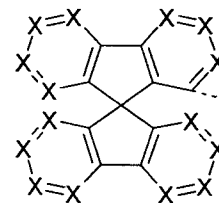
Formel (41)



Formel (42)



Formel (43)



Formel (44)

30

wobei R^1 und R^2 die oben genannten Bedeutungen aufweisen, die gestrichelte Bindung die Bindung an die Gruppe der Formel (1) bzw. (2) darstellt und weiterhin gilt:

35

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR^1 oder N, wobei bevorzugt maximal 2 Symbole X pro Cyclus für N stehen;

Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden $C(R^1)_2$, NR^1 , O oder S;

5 n ist 0 oder 1, wobei n gleich 0 bedeutet, dass an dieser Position keine Gruppe Y gebunden ist und an den entsprechenden Kohlenstoffatomen statt dessen Reste R^1 gebunden sind.

10 Der Begriff „Cyclus“, wie er in der Definition von X und im Folgenden verwendet wird, bezieht sich auf jeden einzelnen 5- oder 6-Ring innerhalb der Struktur.

15 In bevorzugten Gruppen der oben genannten Formeln (3) bis (44) steht maximal ein Symbol X pro Cyclus für N. Besonders bevorzugt steht das Symbol X gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für CR^1 , insbesondere für CH.

20 Wenn die Gruppen der Formeln (3) bis (44) mehrere Gruppen Y aufweisen, so kommen hierfür alle Kombinationen aus der Definition von Y in Frage. Bevorzugt sind Gruppen der Formeln (3) bis (44), in denen eine Gruppe Y für NR^1 und die andere Gruppe Y für $C(R^1)_2$ steht oder in denen beide Gruppen Y für NR^1 stehen oder in denen beide Gruppen Y für O stehen.

25 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht mindestens eine Gruppe Y in den Formeln (3) bis (44) gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für $C(R^1)_2$ oder für NR^1 .

30 Weiterhin bevorzugt steht in diesen Gruppen der Substituent R^1 , der direkt an ein Stickstoffatom gebunden ist, für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, welches auch durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform steht dieser Substituent R^1 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für ein aromatisches oder
35 heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen,

welches keine kondensierten Arylgruppen aufweist und welches keine kondensierten Heteroarylgruppen, in welchen zwei oder mehr aromatische bzw. heteroaromatische 6-Ring-Gruppen direkt aneinander ankondensiert sind, aufweist und welches jeweils auch durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann.

5

Wenn Y für $C(R^1)_2$ steht, steht R^1 bevorzugt gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für eine lineare Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder für eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen oder für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, welches auch durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann. Ganz besonders bevorzugt steht R^1 für eine Methylgruppe oder für eine Phenylgruppe, wobei durch Ringbildung der beiden Phenylgruppen auch ein Spirosystem gebildet werden kann.

10

Weiterhin kann es bevorzugt sein, wenn die Gruppe der oben genannten Formeln (3) bis (44) nicht direkt an das Triazin in Formel (1) bzw. das Pyrimidin in Formel (2) binden, sondern über eine verbrückende Gruppe. Diese verbrückende Gruppe ist dann bevorzugt ausgewählt aus einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, insbesondere mit 6 bis 12 aromatischen Ringatomen, welches jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann. Dabei enthält das aromatische bzw. heteroaromatische Ringsystem bevorzugt keine Aryl- oder Heteroarylgruppen, in denen mehr als zwei aromatische Sechsringe aneinander ankondensiert sind. Besonders bevorzugt enthält das aromatische bzw. heteroaromatische Ringsystem keine Aryl- oder Heteroarylgruppen, in denen aromatische Sechsringe aneinander ankondensiert sind.

20

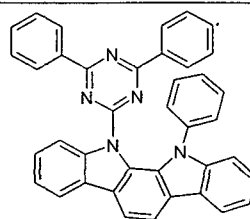
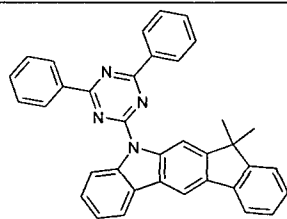
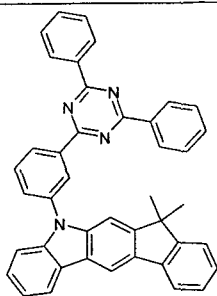
25

30

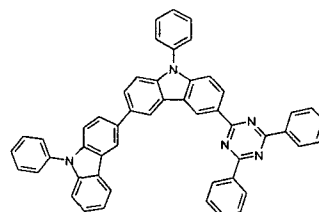
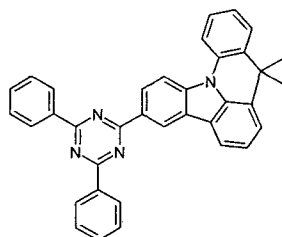
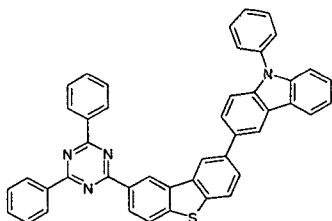
Beispiele für bevorzugte Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. (2) sind die in der folgenden Tabelle aufgeführten Verbindungen.

35

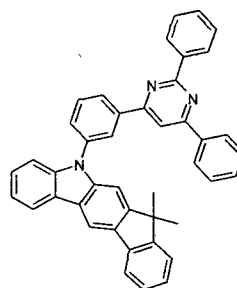
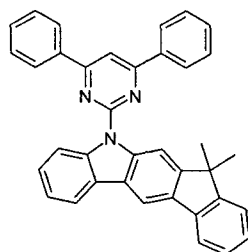
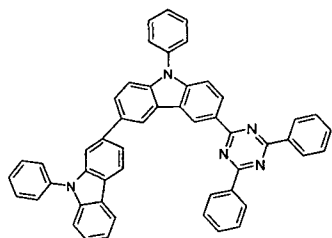
5



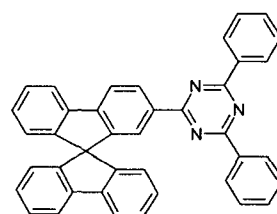
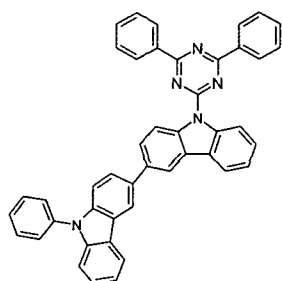
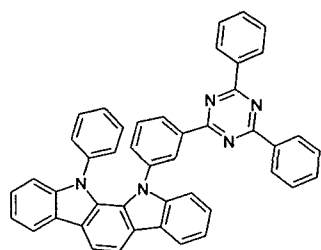
10



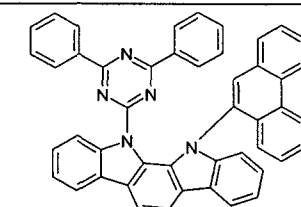
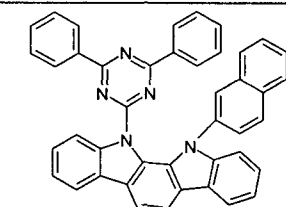
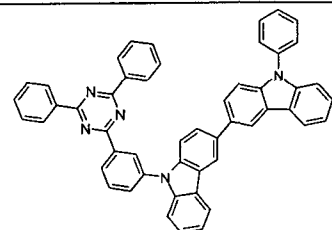
15



20



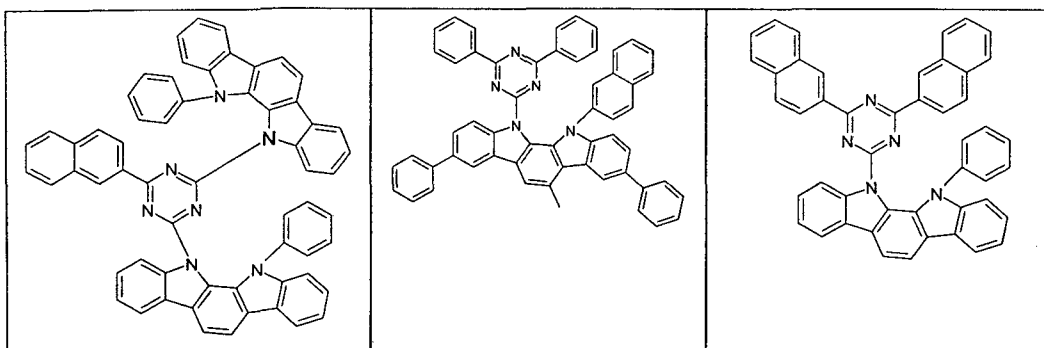
25



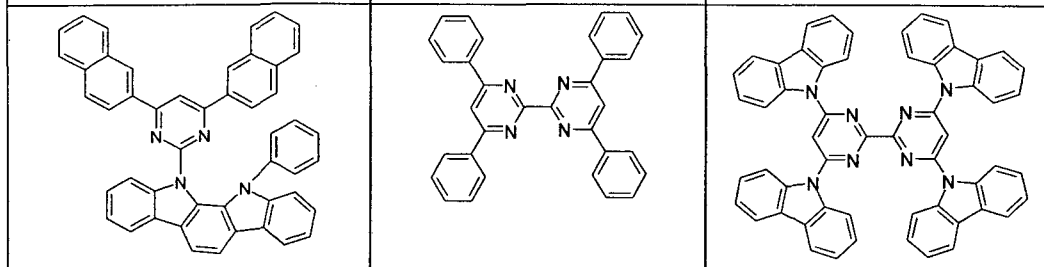
30

35

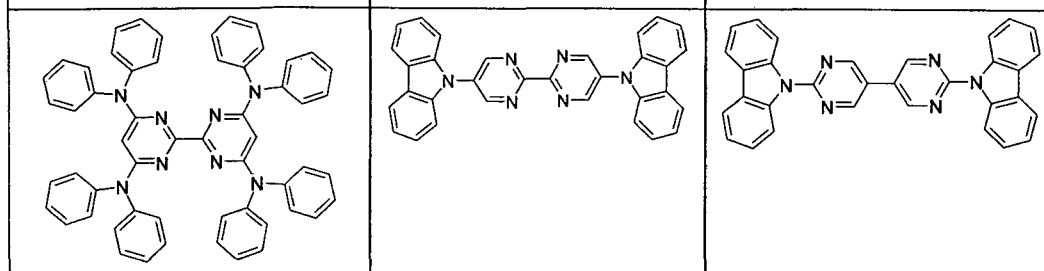
5



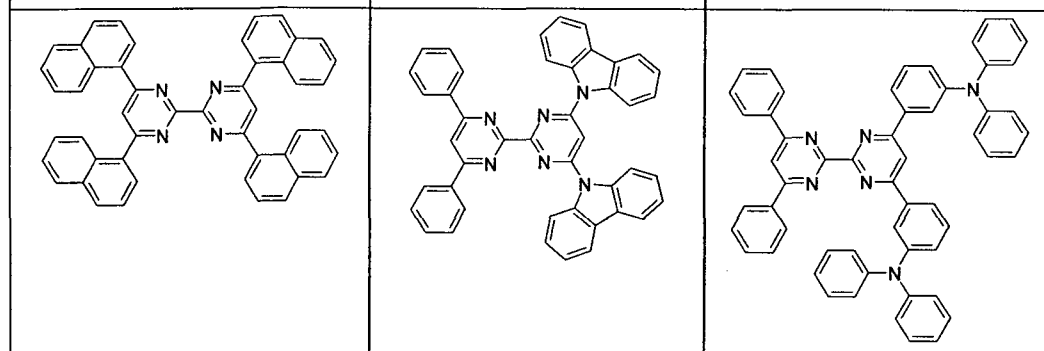
10



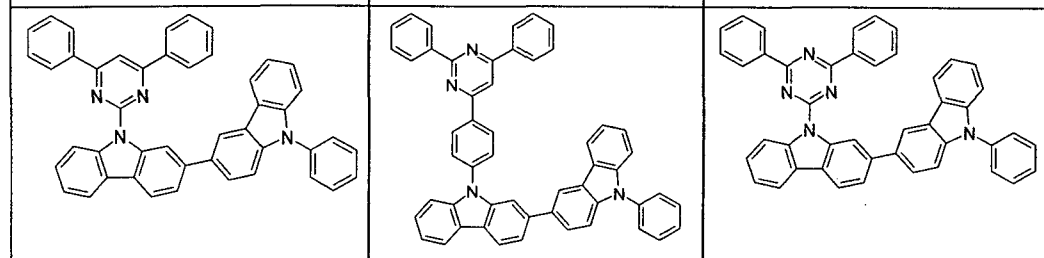
15



20



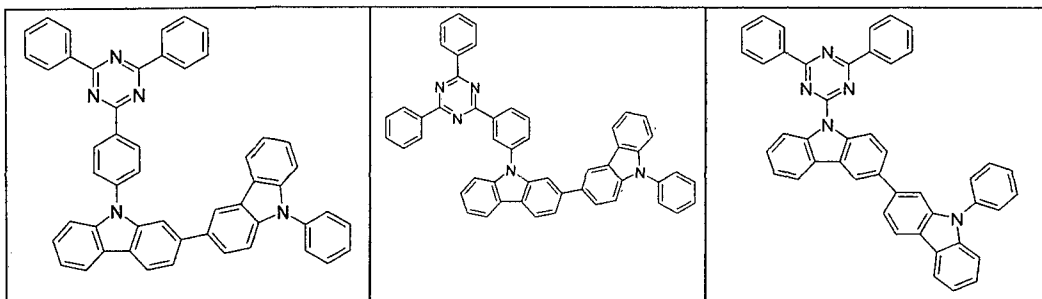
25



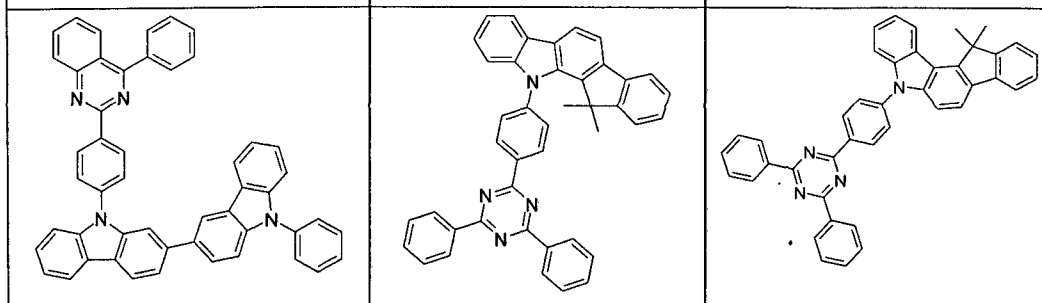
30

35

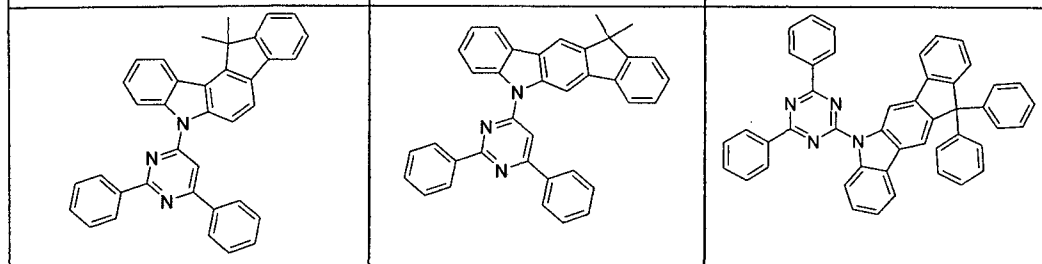
5



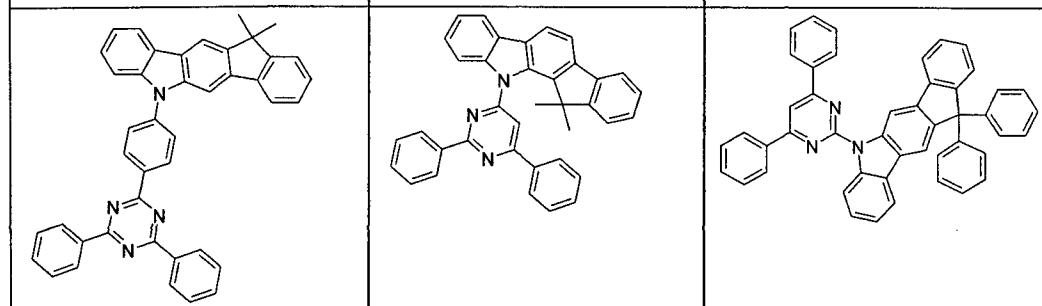
10



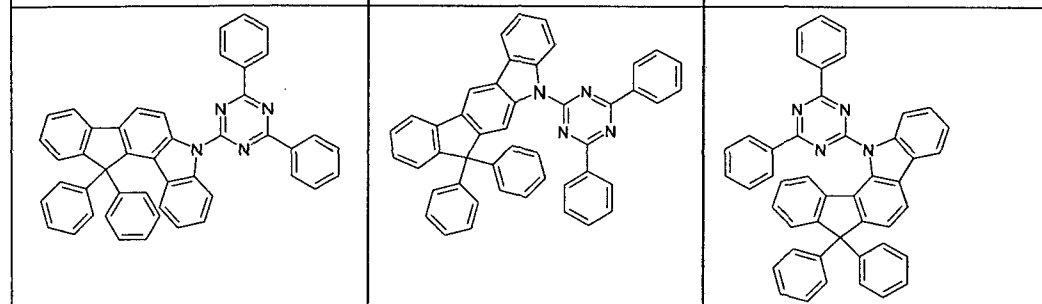
15



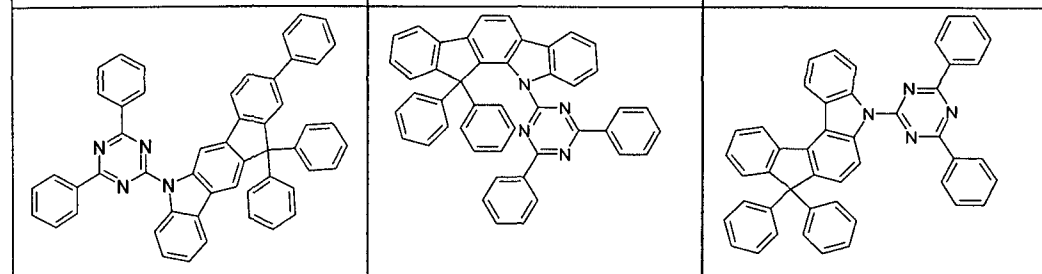
20



25

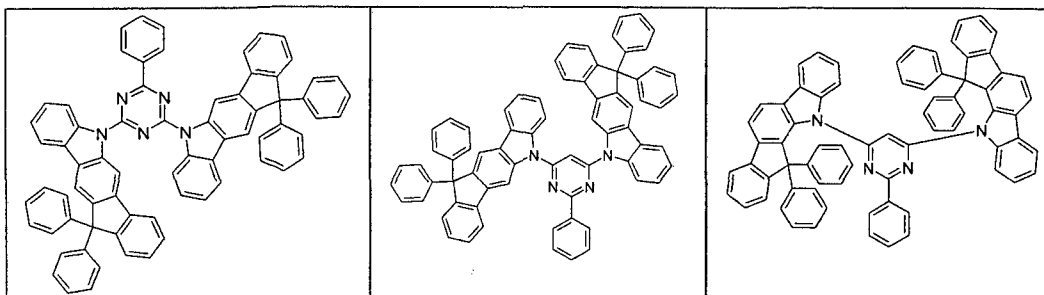


30

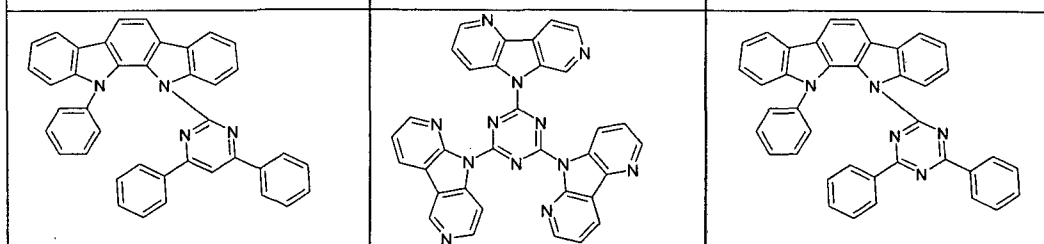


35

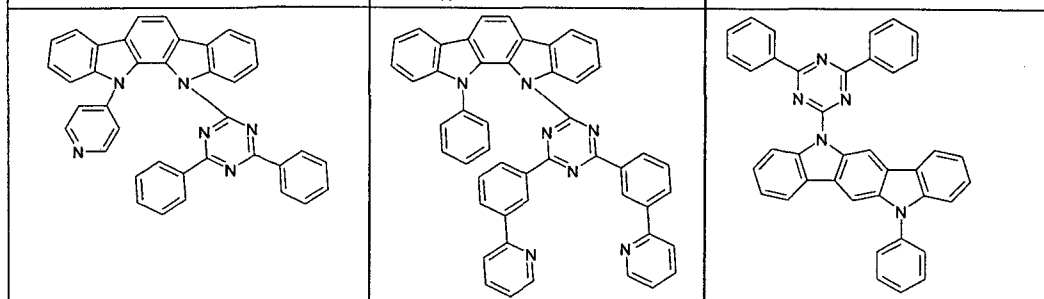
5



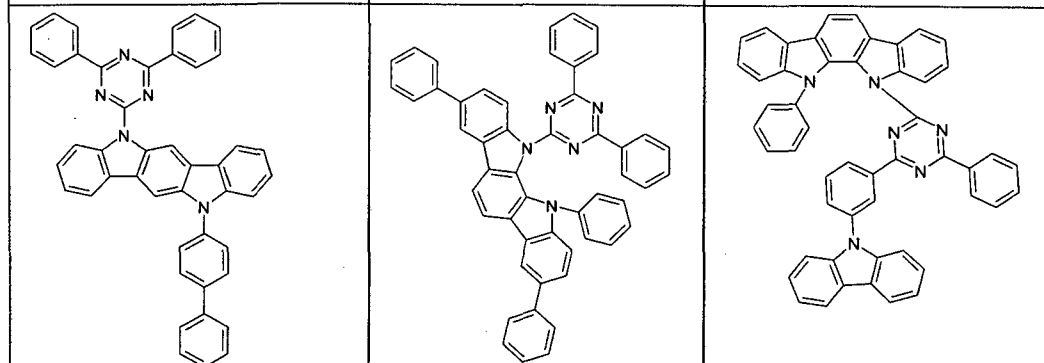
10



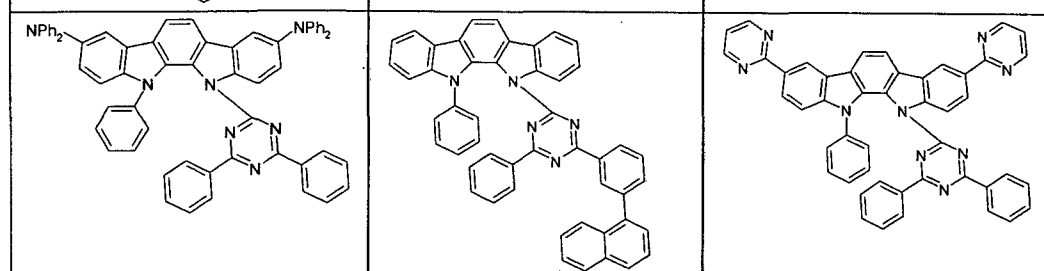
15



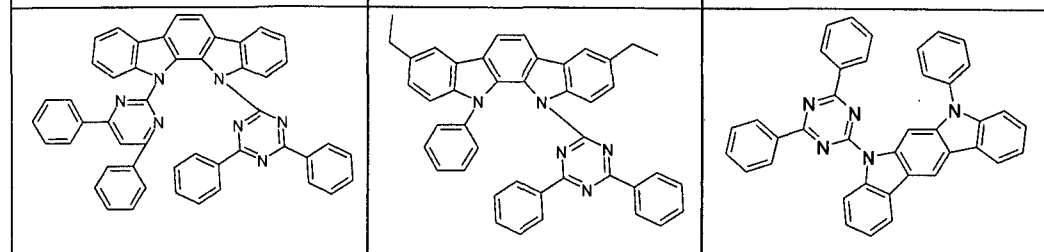
20



25

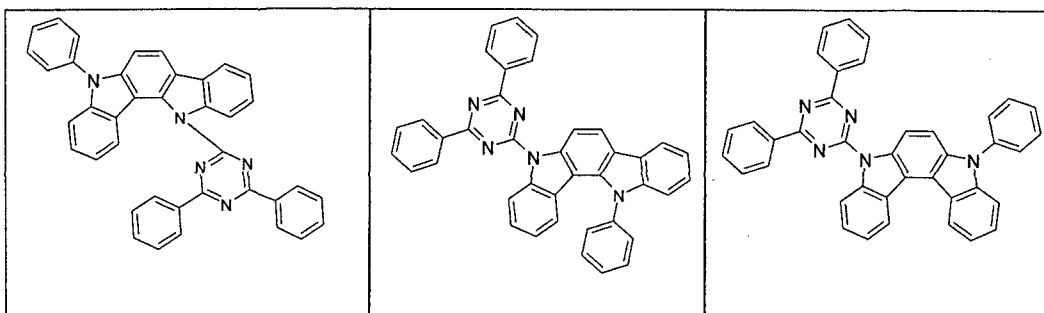


30

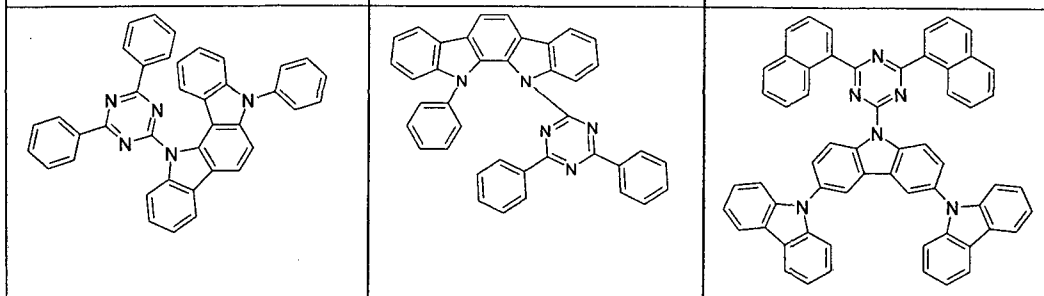


35

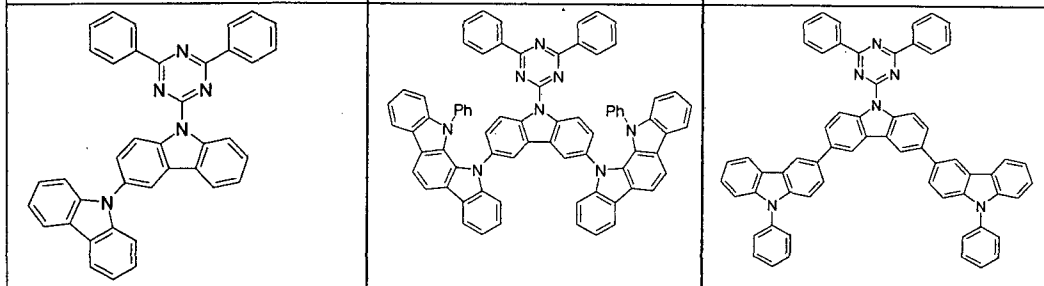
5



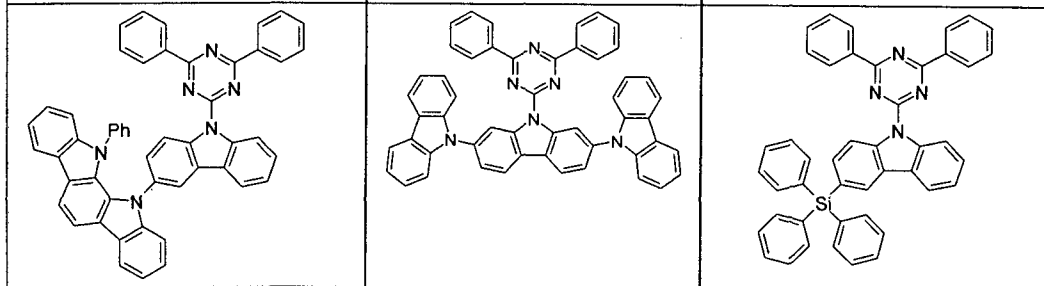
10



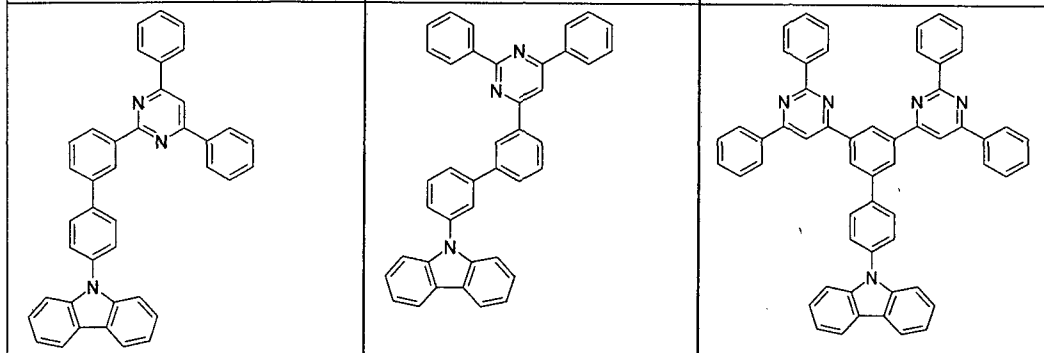
15



20



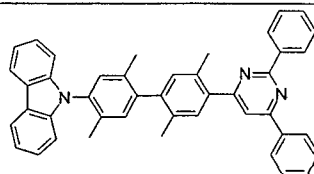
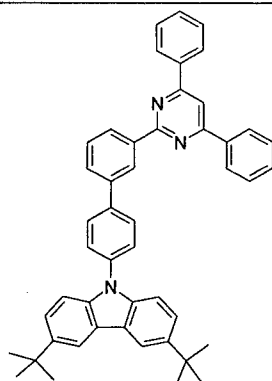
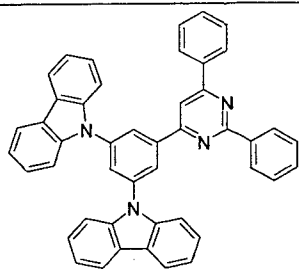
25



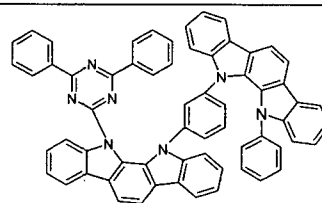
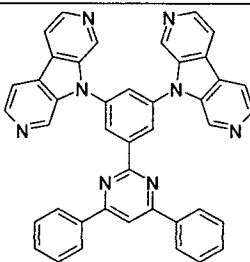
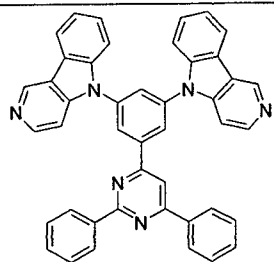
30

35

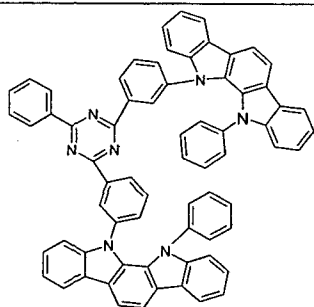
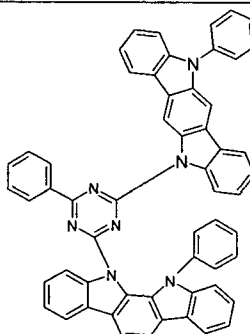
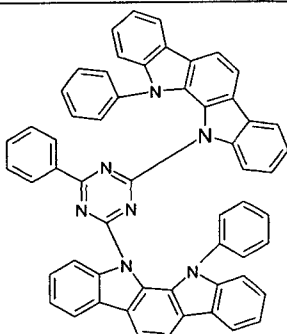
5



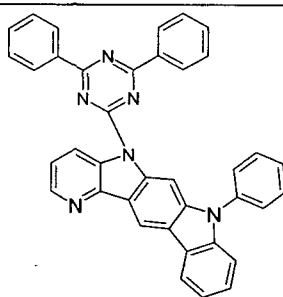
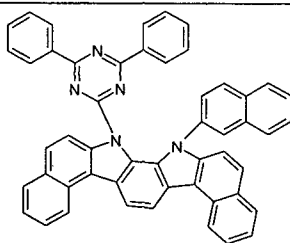
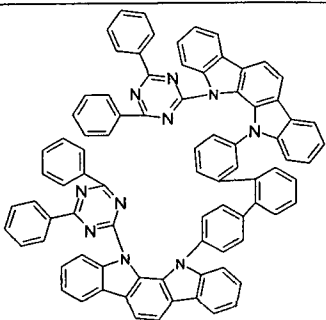
10



15

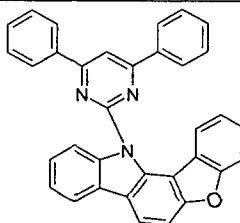
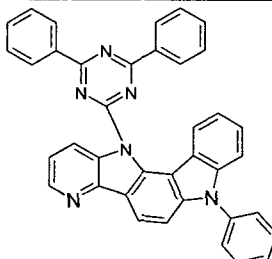
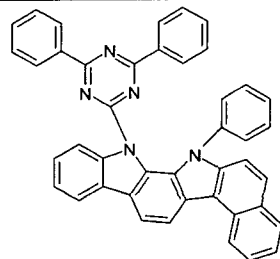


20



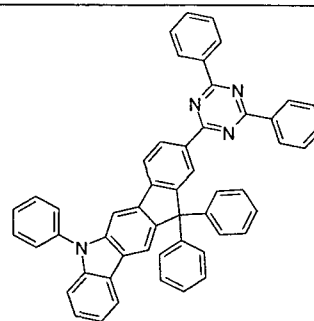
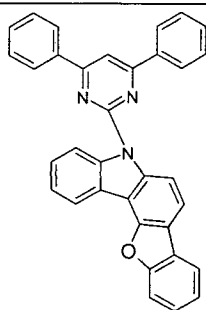
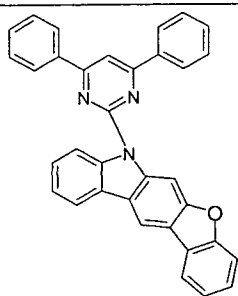
25

30

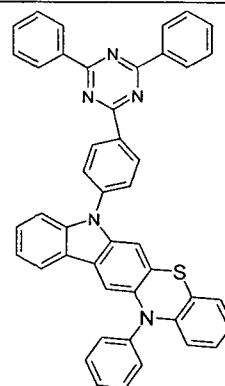
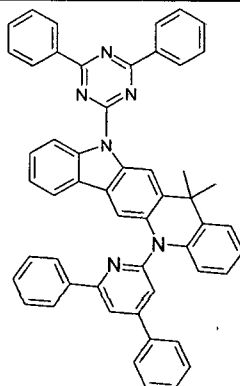
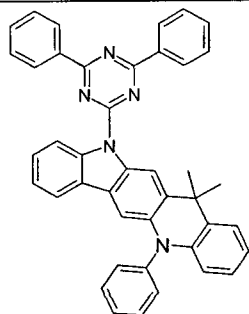


35

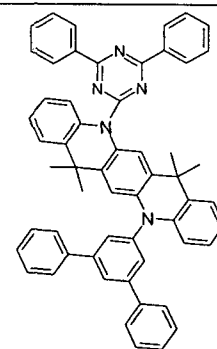
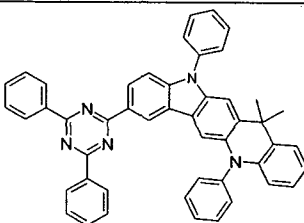
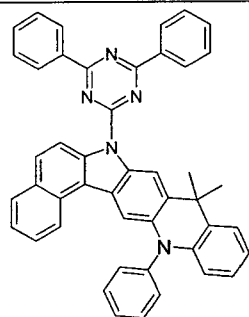
5



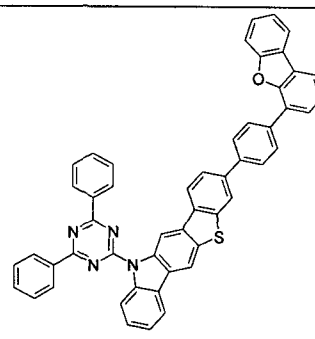
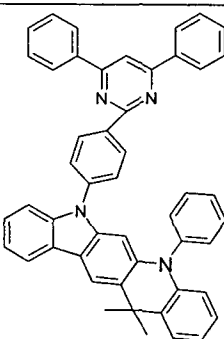
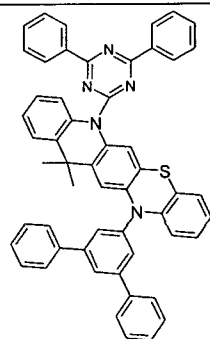
10



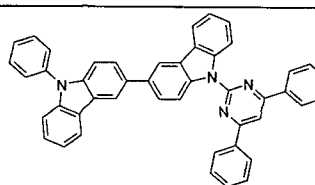
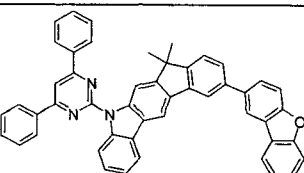
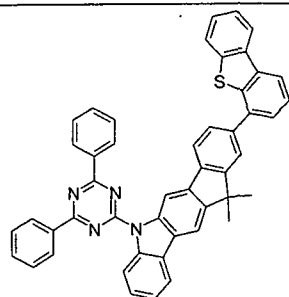
15



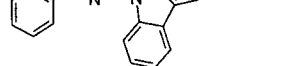
20



25

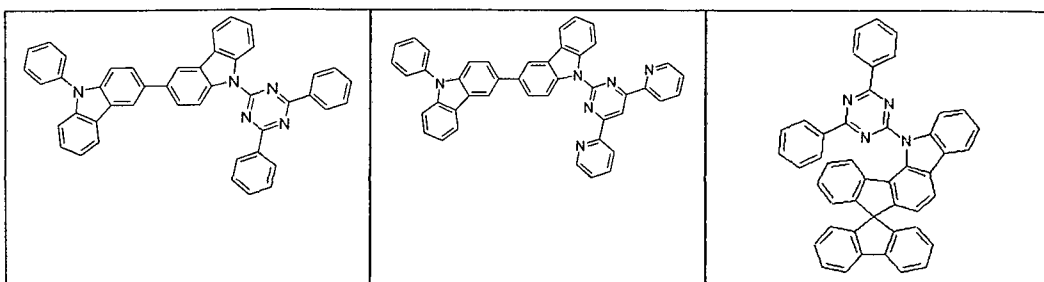


30

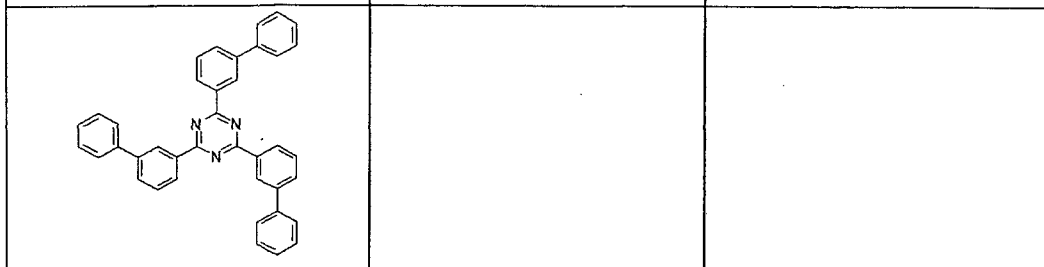


35

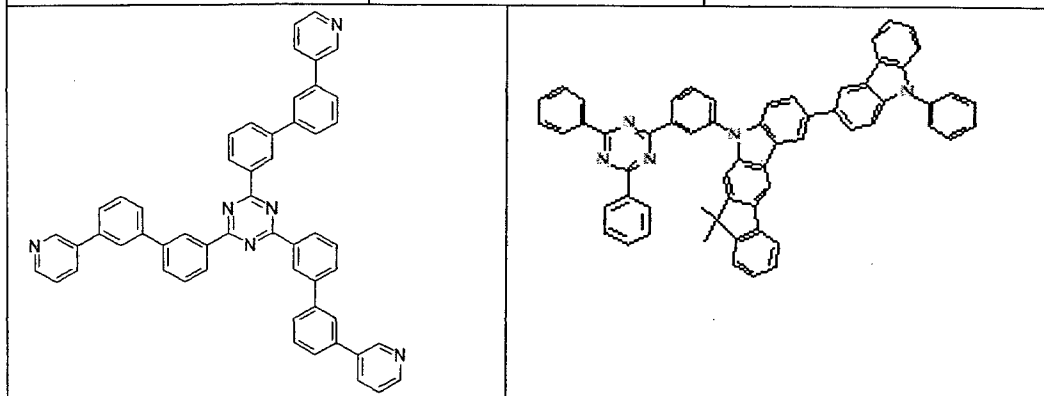
5



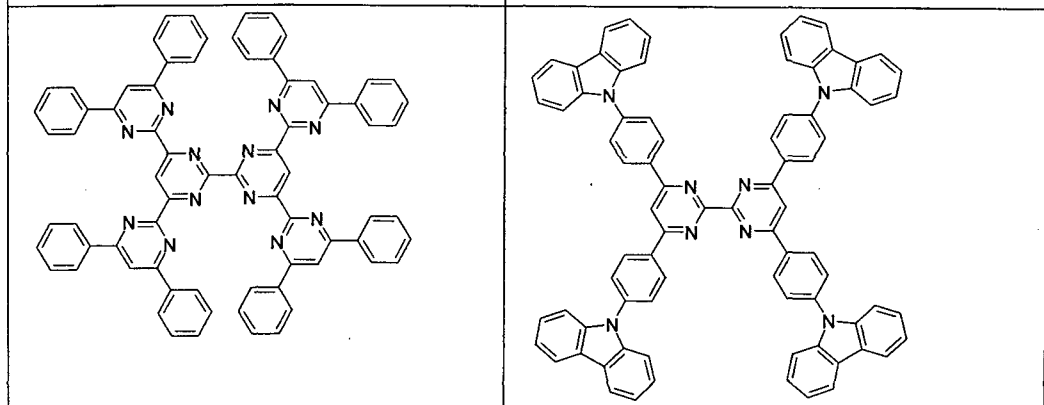
10



15

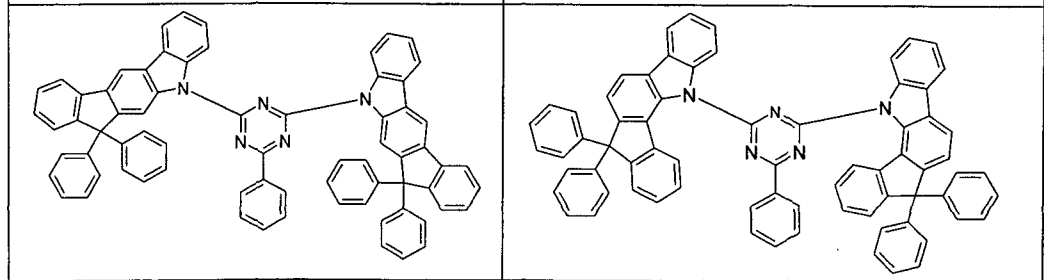


20



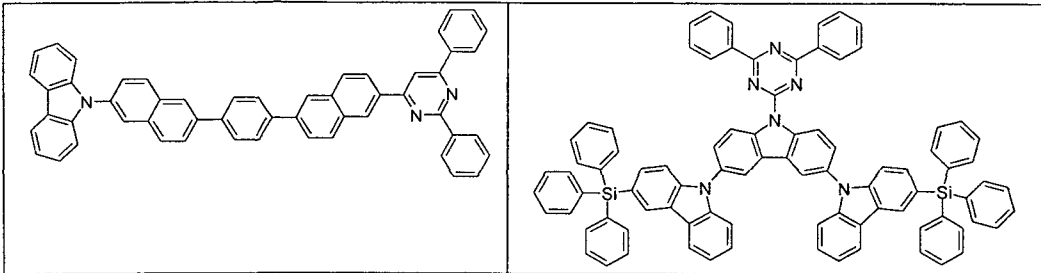
25

30

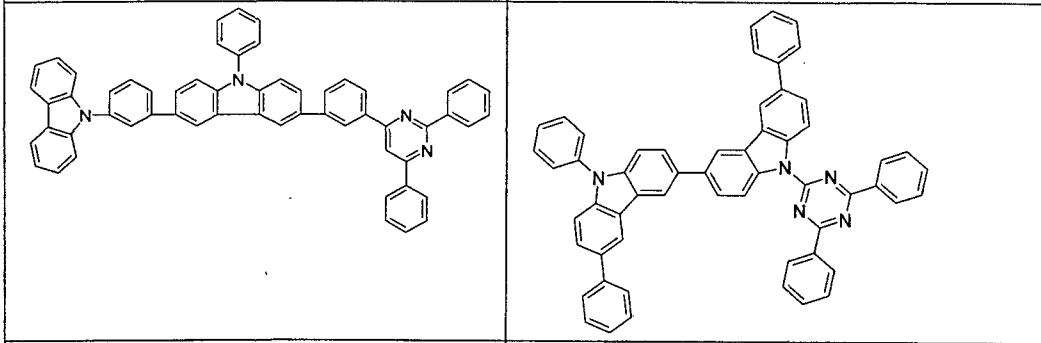


35

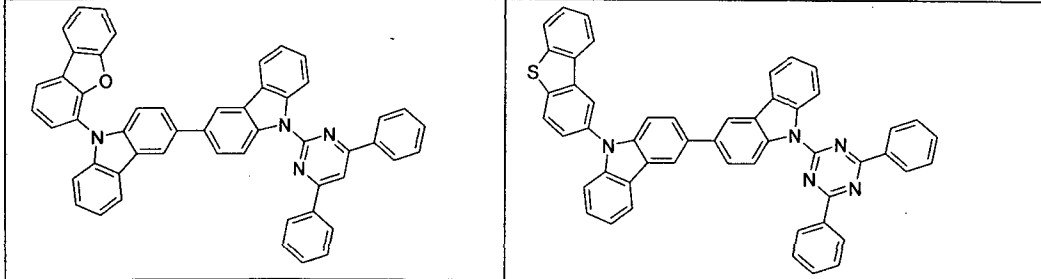
5



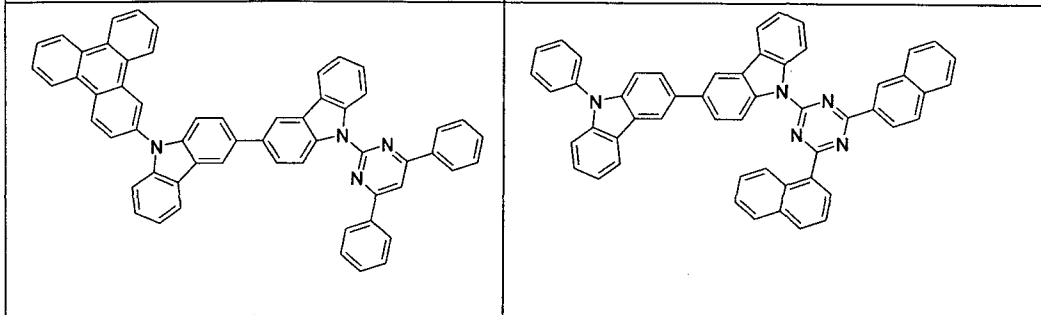
10



15



20

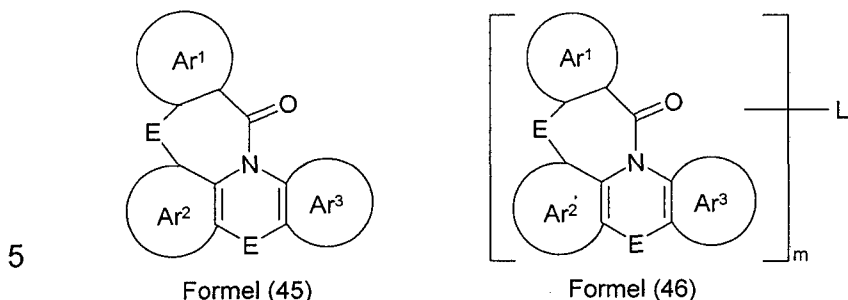


25

Wenn die elektronenleitende Verbindung ein Lactam ist, dann ist diese Verbindung bevorzugt ausgewählt aus den Verbindungen der folgenden Formeln (45) bzw. (46),

30

35



wobei R, R¹, R² und Ar die oben genannten Bedeutungen aufweisen und für die weiteren verwendeten Symbole und Indizes gilt:

10

E ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine Einfachbindung, NR, CR₂, O oder S;

15

Ar¹ ist zusammen mit den explizit dargestellten Kohlenstoffatomen ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann;

20

Ar², Ar³ ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten zusammen mit den explizit dargestellten Kohlenstoffatomen ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann;

25

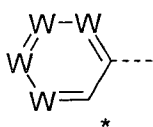
L ist für m = 2 eine Einfachbindung oder eine bivalente Gruppe, bzw. für m = 3 eine trivalente Gruppe bzw. für m = 4 eine tetravalente Gruppe, welche jeweils an eine beliebige Position an Ar¹, Ar² oder Ar³ oder statt einem Rest R an E gebunden ist;

30

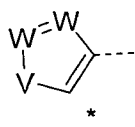
m ist 2, 3 oder 4.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Verbindung gemäß Formel (45) bzw. (46) steht die Gruppe Ar¹ für eine Gruppe der folgenden Formel (47), (48), (49) oder (50),

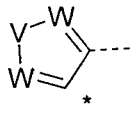
35



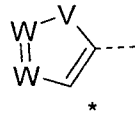
Formel (47)



Formel (48)



Formel (49)



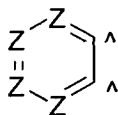
Formel (50)

5

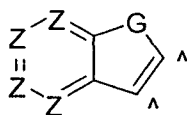
wobei die gestrichelte Bindung die Verknüpfung mit der Carbonylgruppe andeutet, * die Position der Verknüpfung mit E andeutet und weiterhin gilt:

10

W ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CR oder N; oder zwei benachbarte Gruppen W stehen für eine Gruppe der folgenden Formel (51) oder (52),



Formel (51)



Formel (52)

15

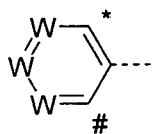
wobei G für CR₂, NR, O oder S steht, Z gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für CR oder N steht und Λ die entsprechenden benachbarten Gruppen W in der Formel (47) bis (50) andeuten;

20

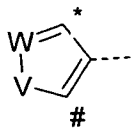
V ist NR, O oder S.

25

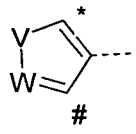
In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht die Gruppe Ar² für eine Gruppe gemäß einer der folgenden Formeln (53), (54) oder (55),



Formel (53)



Formel (54)



Formel (55)

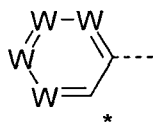
30

wobei die gestrichelte Bindung die Verknüpfung mit N andeutet, # die Position der Verknüpfung mit E und Ar³ andeutet, * die Verknüpfung mit E

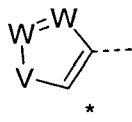
35

und Ar^1 andeutet und W und V die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

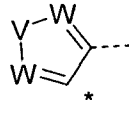
In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht die Gruppe Ar^3 für eine Gruppe gemäß einer der folgenden Formeln (56), (57), (58) oder (59),



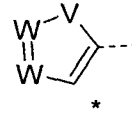
Formel (56)



Formel (57)



Formel (58)



Formel (59)

wobei die gestrichelte Bindung die Verknüpfung mit N andeutet, * die Verknüpfung mit E andeutet und W und V die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

Dabei können die oben genannten bevorzugten Gruppen Ar^1 , Ar^2 und Ar^3 beliebig miteinander kombiniert werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht mindestens eine Gruppe E für eine Einfachbindung.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung treten die oben genannten Bevorzugungen gleichzeitig auf. Besonders bevorzugt sind daher Verbindungen gemäß Formel (45) bzw. (46), für die gilt:

Ar^1 ist ausgewählt aus den Gruppen der oben genannten Formeln (47), (48), (49) oder (50);

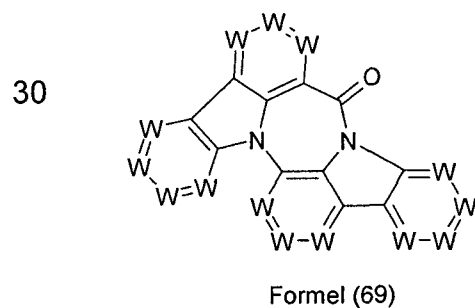
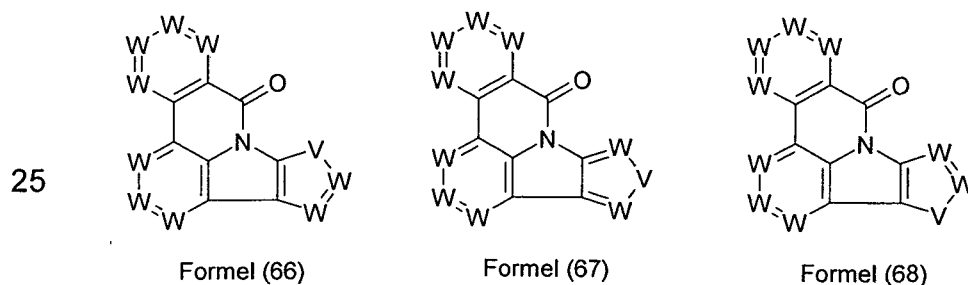
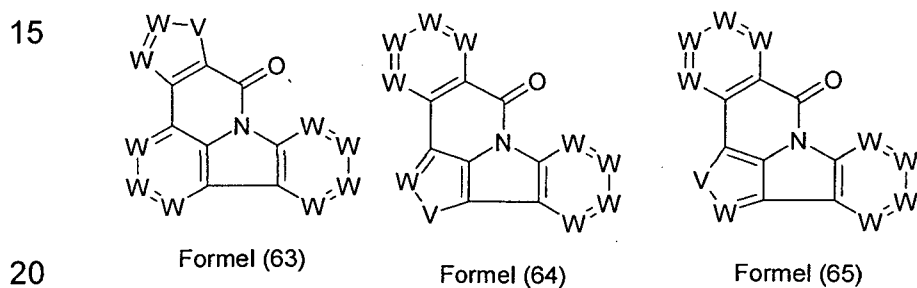
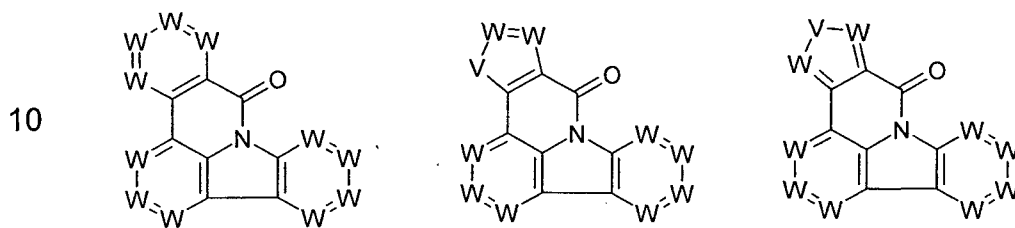
Ar^2 ist ausgewählt aus den Gruppen der oben genannten Formeln (53), (54) oder (55);

Ar^3 ist ausgewählt aus den Gruppen der oben genannten Formeln (56), (57), (58) oder (59).

Besonders bevorzugt stehen mindestens zwei der Gruppen Ar^1 , Ar^2 und Ar^3 für eine 6-Ring-Aryl- oder eine 6-Ring-Heteroarylgruppe. Besonders bevorzugt steht Ar^1 für eine Gruppe der Formel (47) und gleichzeitig steht

Ar^2 für eine Gruppe der Formel (53), oder Ar^1 steht für eine Gruppe der Formel (47) und gleichzeitig steht Ar^3 für eine Gruppe der Formel (56), oder Ar^2 steht für eine Gruppe der Formel (53) und gleichzeitig steht Ar^3 für eine Gruppe der Formel (59).

5 Besonders bevorzugte Ausführungsformen der Formel (45) sind daher die Verbindungen der folgenden Formeln (60) bis (69),

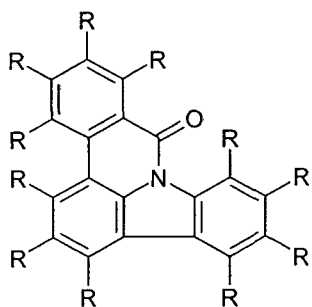


30

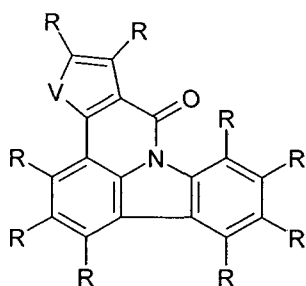
35

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

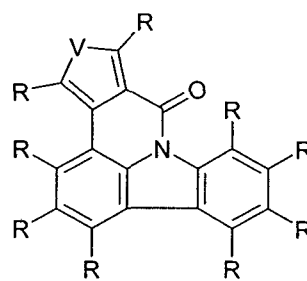
Es ist weiterhin bevorzugt, wenn W für CR oder N steht und nicht für eine Gruppe der Formel (51) oder (52). In einer bevorzugten Ausführungsform der Verbindungen gemäß Formel (60) bis (69) steht pro Cyclus insgesamt maximal ein Symbol W für N, und die verbleibenden Symbole W stehen für CR. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung stehen alle Symbole W für CR. Besonders bevorzugt sind daher die Verbindungen gemäß den folgenden Formeln (60a) bis (69a),



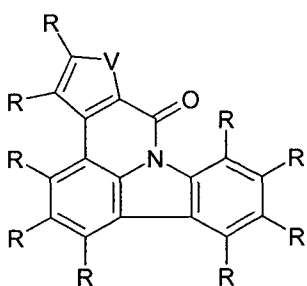
Formel (60a)



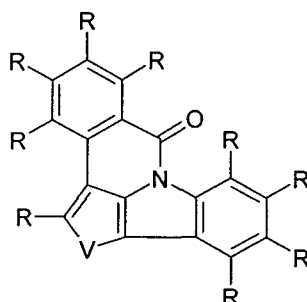
Formel (61a)



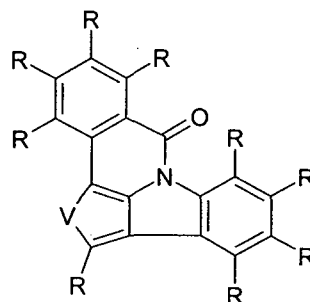
Formel (62a)



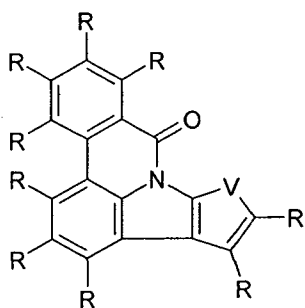
Formel (63a)



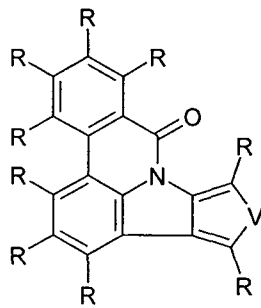
Formel (64a)



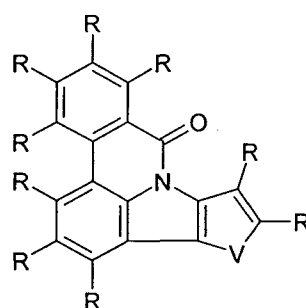
Formel (65a)



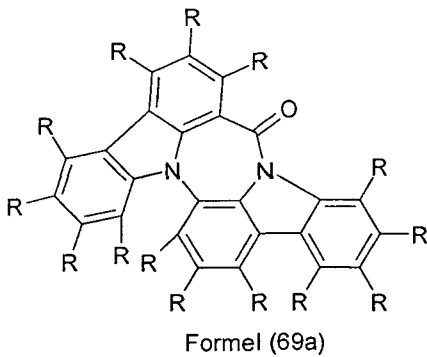
Formel (66a)



Formel (67a)



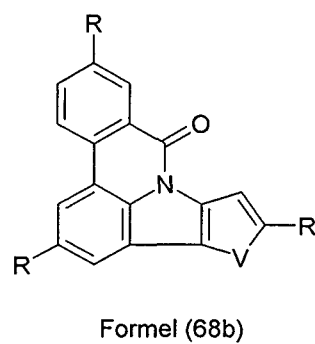
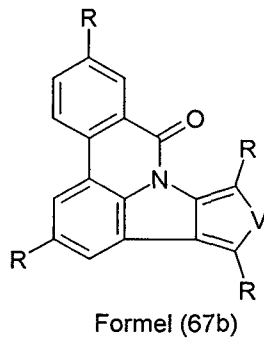
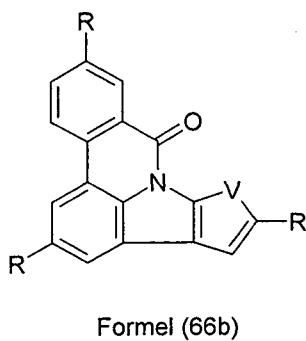
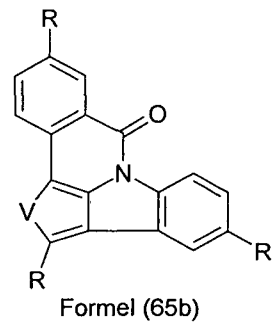
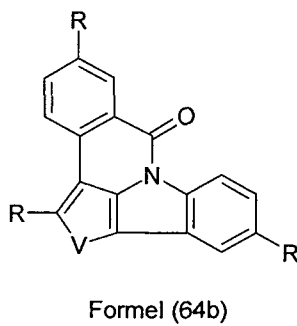
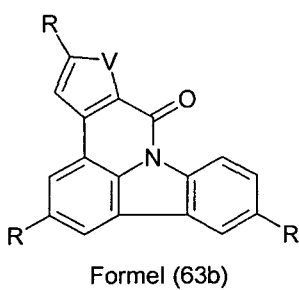
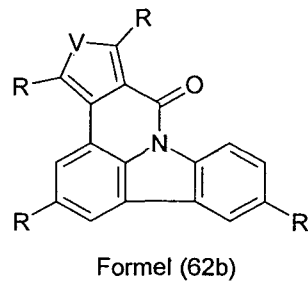
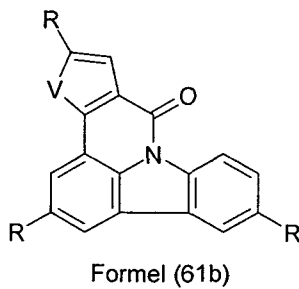
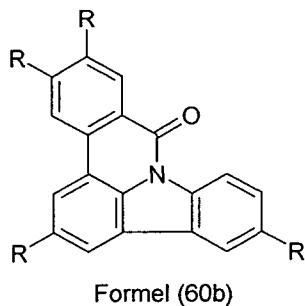
Formel (68a)



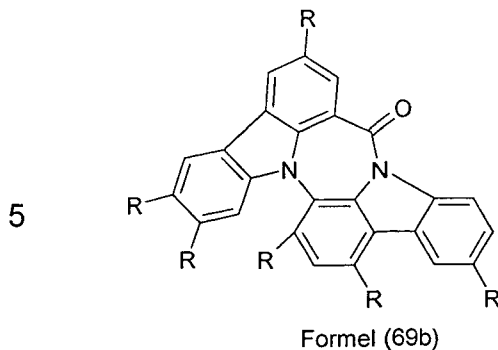
wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

10

Ganz besonders bevorzugt sind die Strukturen der Formeln (60b) bis (69b),



35



10 wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

Ganz besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formel (60) bzw. (60a) bzw. (60b).

15 Die verbrückende Gruppe L in den Verbindungen der Formeln (46a) ist bevorzugt ausgewählt aus einer Einfachbindung oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann. Dabei enthalten die aromatischen bzw. heteroaromatischen Ringsysteme bevorzugt keine kondensierten Aryl- bzw. Heteroarylgruppen, in denen mehr als zwei aromatische Sechsringe direkt aneinander ankondensiert sind. Besonders bevorzugt enthalten sie überhaupt keine Aryl- bzw. Heteroarylgruppen, in denen aromatische Sechsringe direkt aneinander ankondensiert sind.

20

25

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der Index m in Verbindungen der Formel (46) = 2 oder 3, insbesondere gleich 2. Ganz besonders bevorzugt werden Verbindungen der Formel (45) eingesetzt.

30

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist R in den oben genannten Formeln gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, CN, N(Ar)₂, C(=O)Ar, einer geradkettigen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 10 C-

35

Atomen oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH_2 -Gruppen durch O ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, einer Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, oder einer Kombination dieser Systeme.

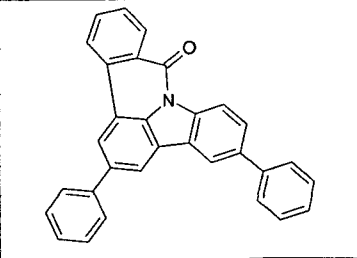
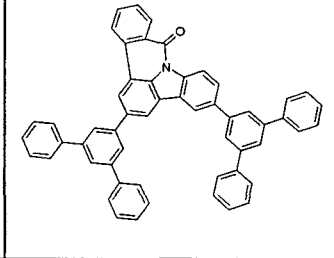
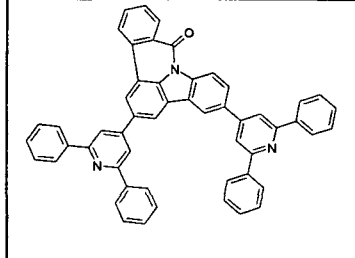
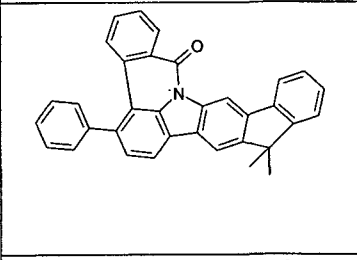
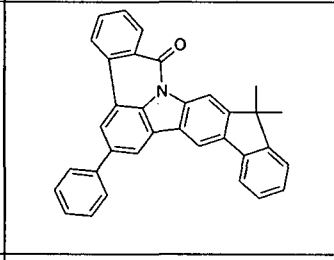
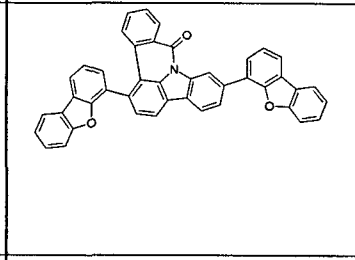
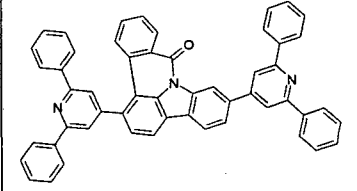
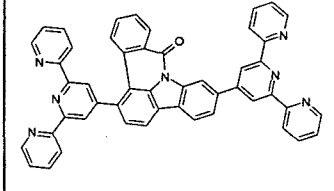
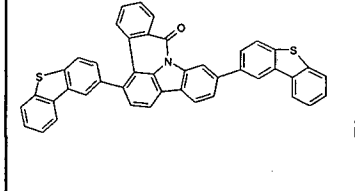
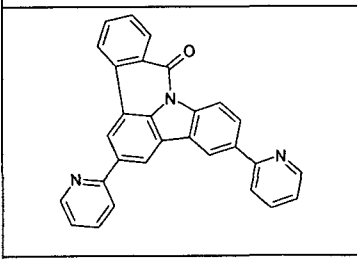
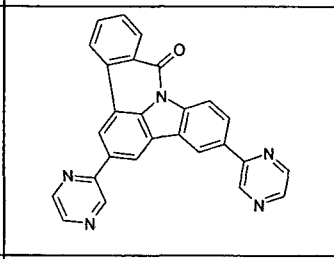
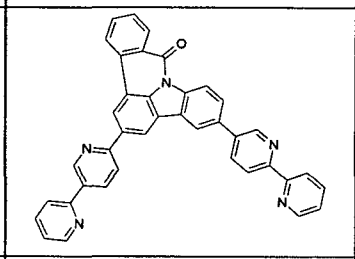
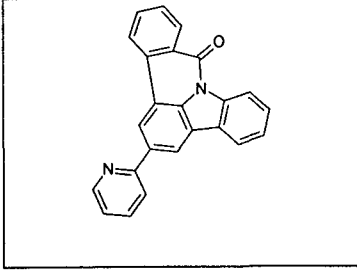
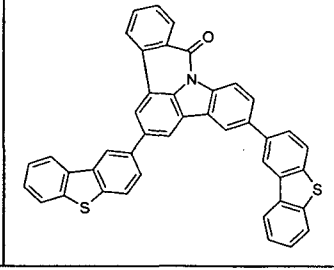
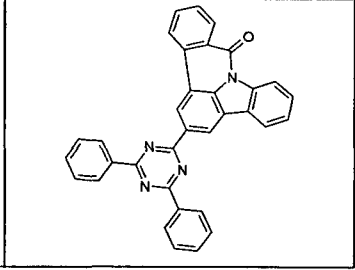
In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist R in den oben genannten Formeln gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, CN, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 18 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, oder einer Kombination dieser Systeme.

Dabei enthalten die Reste R, wenn diese aromatische oder heteroaromatische Ringsysteme enthalten, bevorzugt keine kondensierten Aryl- bzw. Heteroarylgruppen, in denen mehr als zwei aromatische Sechsringe direkt aneinander ankondensiert sind. Besonders bevorzugt enthalten sie überhaupt keine Aryl- bzw. Heteroarylgruppen, in denen aromatische Sechsringe direkt aneinander ankondensiert sind. Insbesondere bevorzugt sind hier Phenyl, Biphenyl, Terphenyl, Quaterphenyl, Carbazol, Dibenzothiophen, Dibenzofuran, Indenocarbazol, Indolocarbazol, Triazin oder Pyrimidin, welches jeweils auch durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann.

Dabei haben für Verbindungen, die durch Vakuumverdampfung verarbeitet werden, die Alkylgruppen bevorzugt nicht mehr als fünf C-Atome, besonders bevorzugt nicht mehr als 4 C-Atome, ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 1 C-Atom.

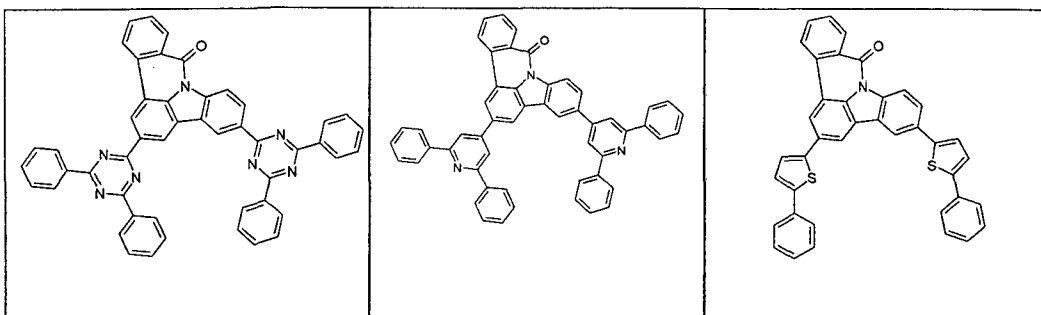
Die Verbindungen der Formeln (45) und (46) sind prinzipiell bekannt. Die Synthese dieser Verbindungen kann gemäß den in der WO 2011/116865 und WO 2011/137951 beschriebenen Verfahren erfolgen.

5 Beispiele für bevorzugte Verbindungen gemäß den oben aufgeführten Ausführungsformen sind die in der folgenden Tabelle aufgeführten Verbindungen.

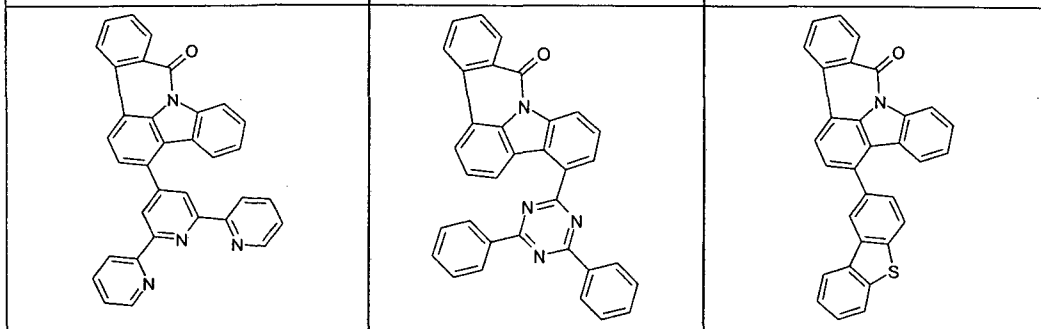
10			
15			
20			
25			
30			

35

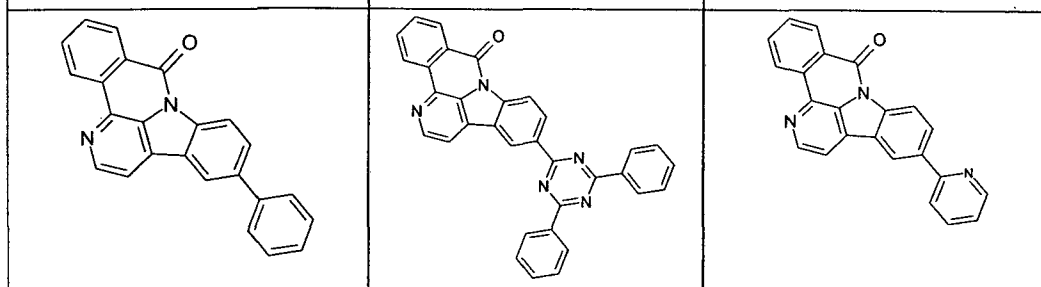
5



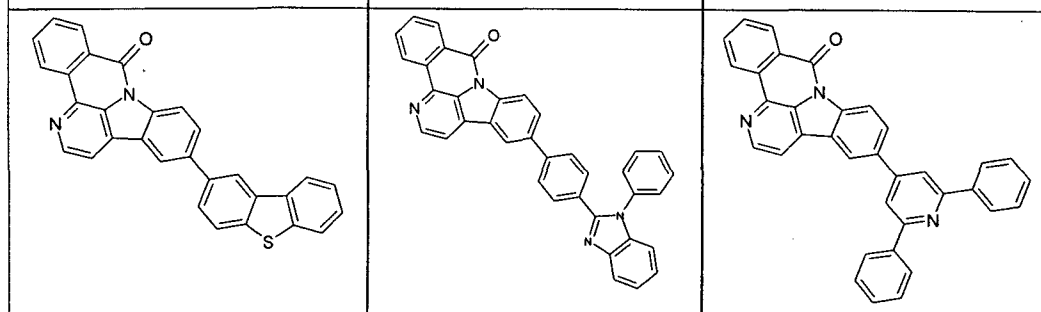
10



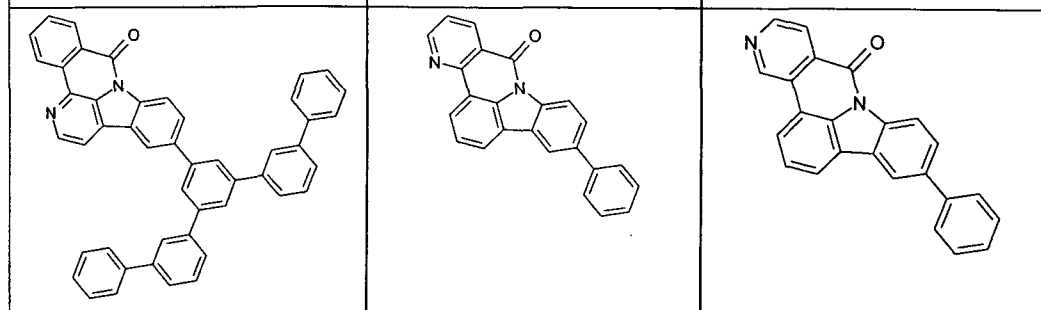
15



20



25



30

35

5

10

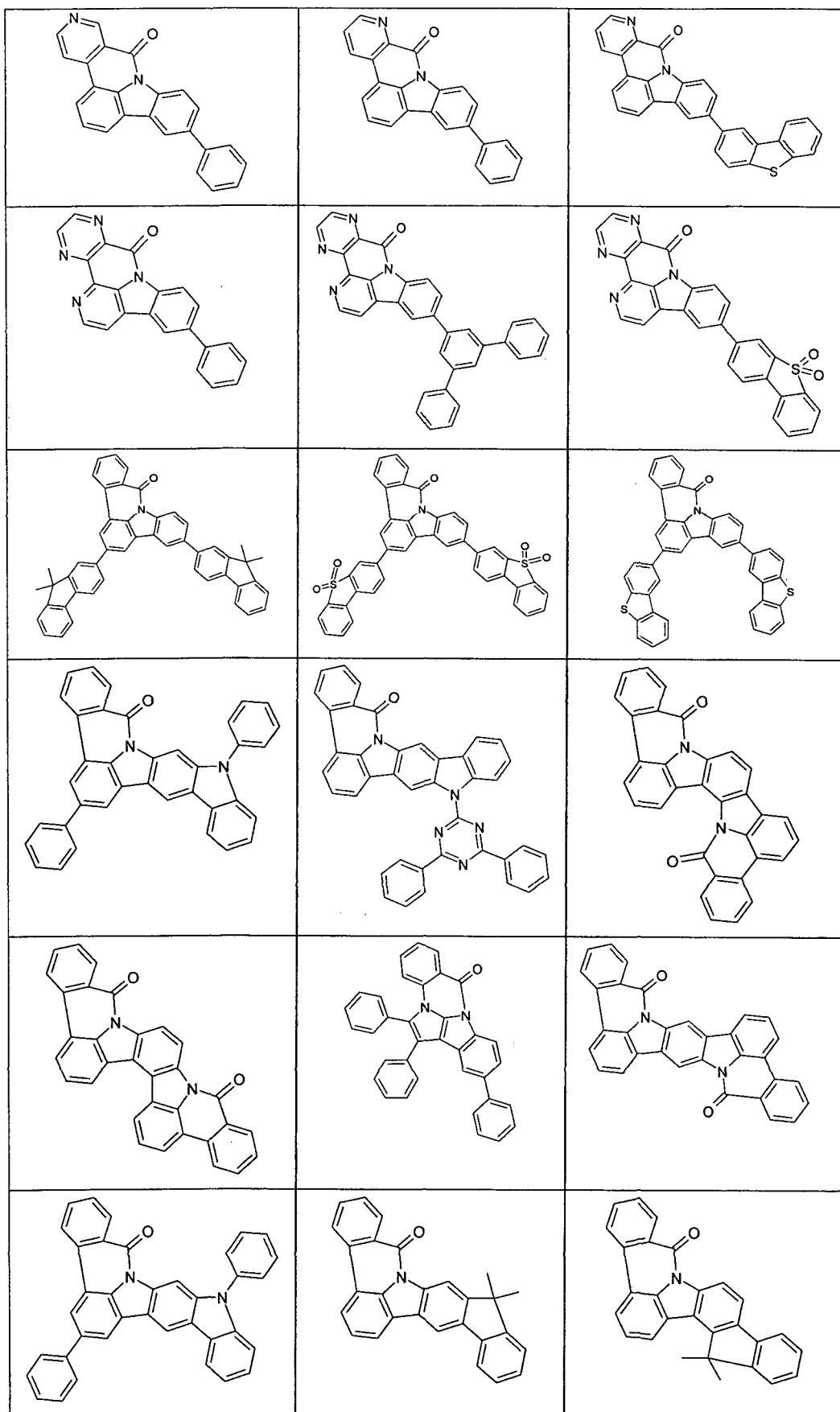
15

20

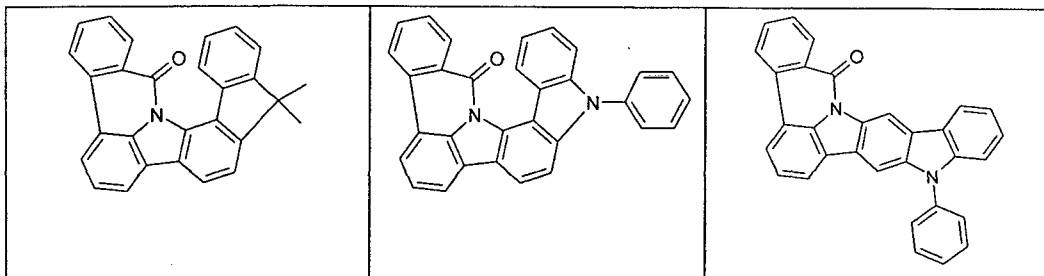
25

30

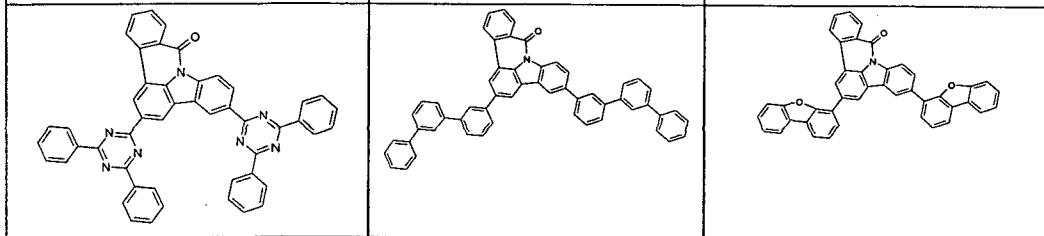
35



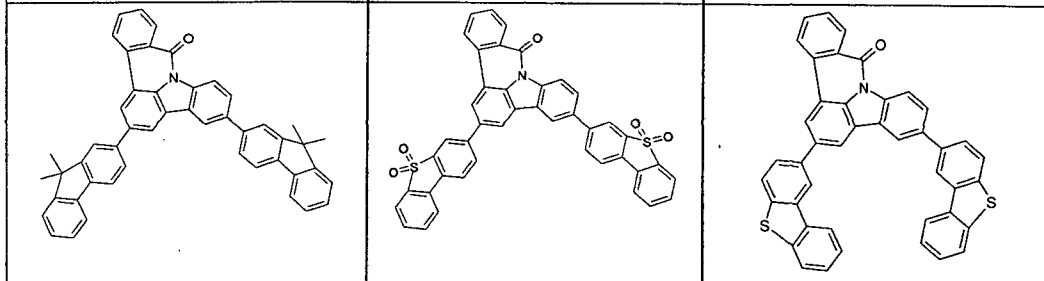
5



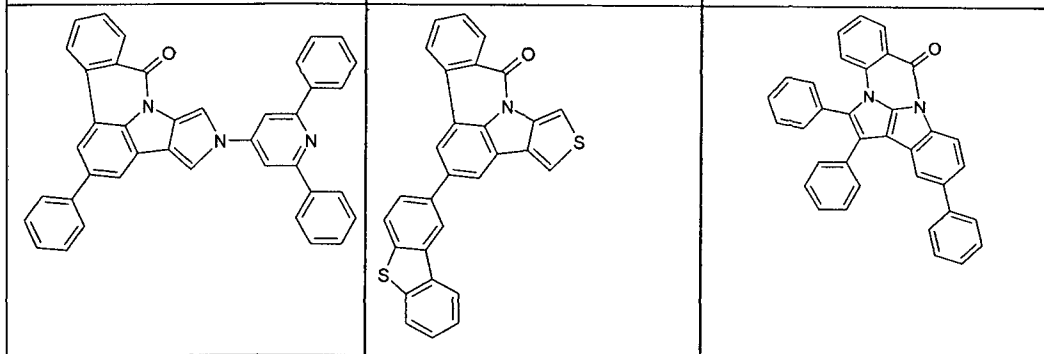
10



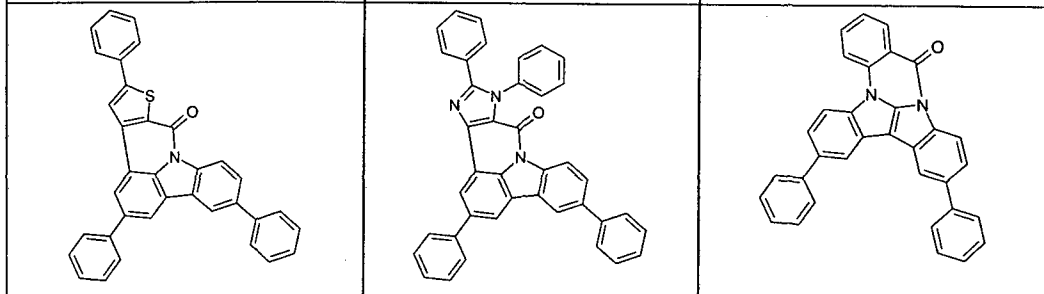
15



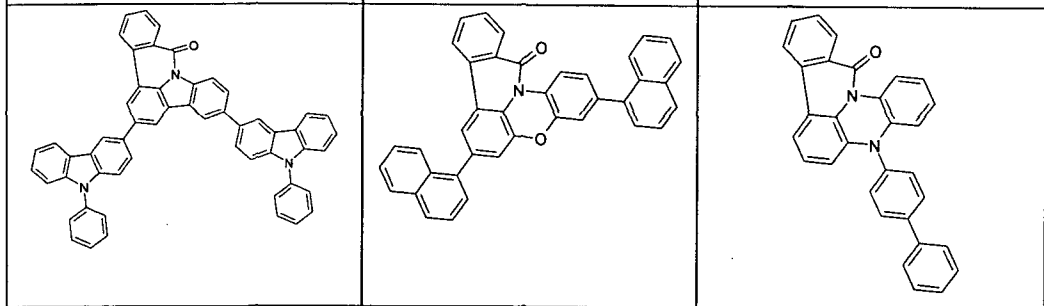
20



25

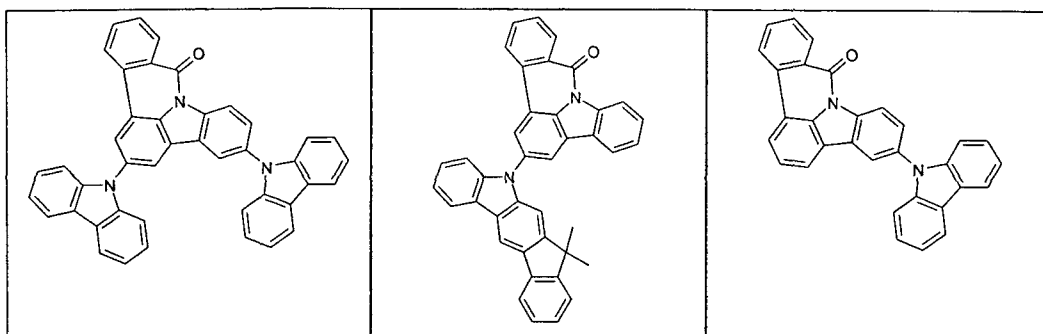


30

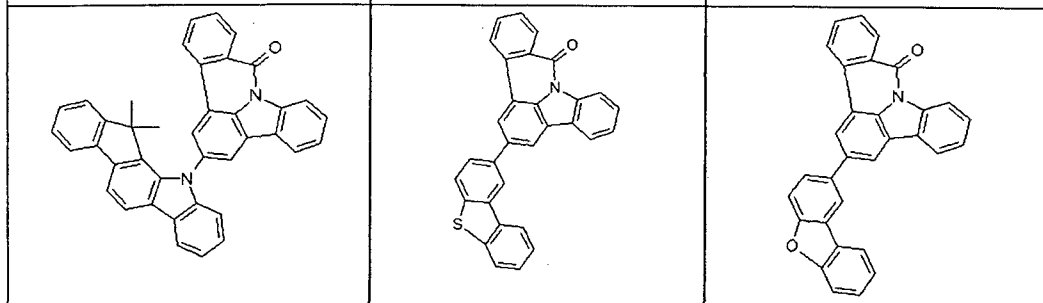


35

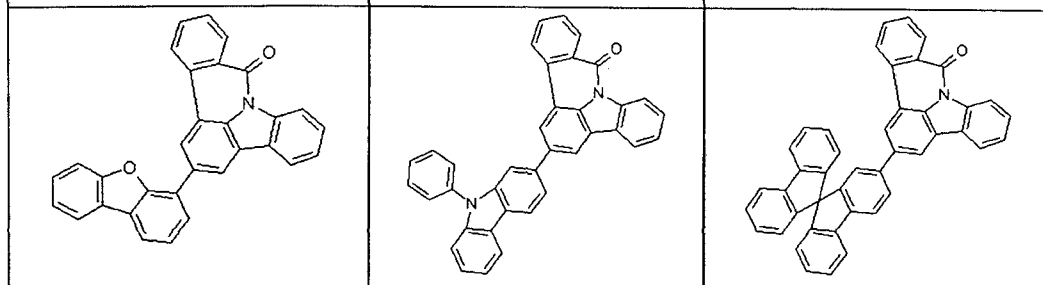
5



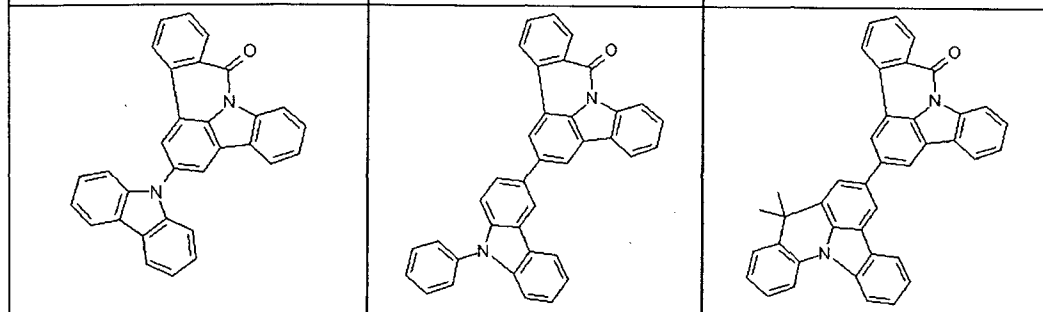
10



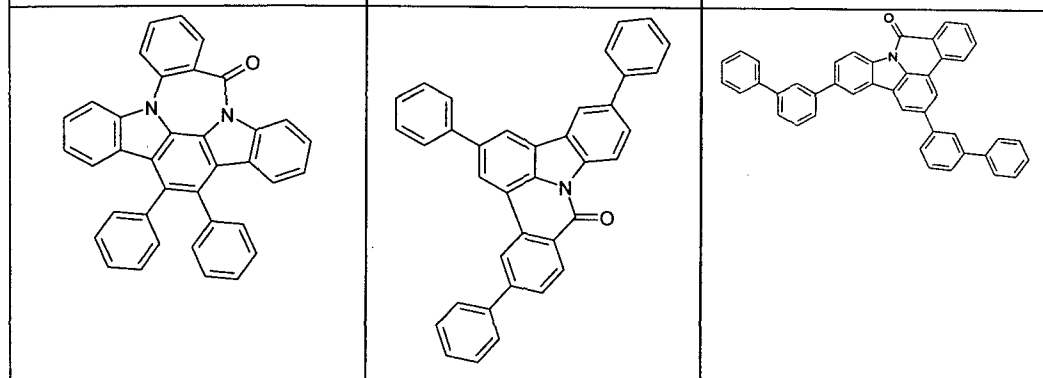
15



20



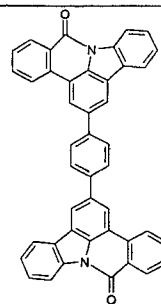
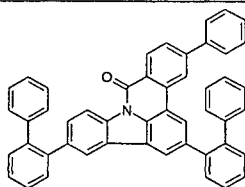
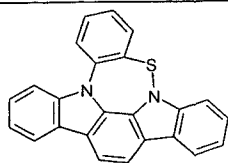
25



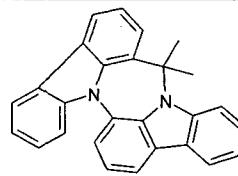
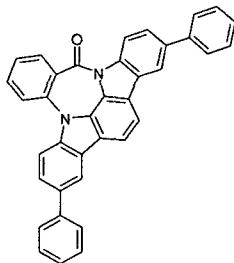
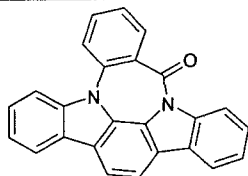
30

35

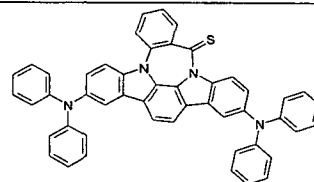
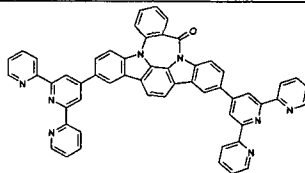
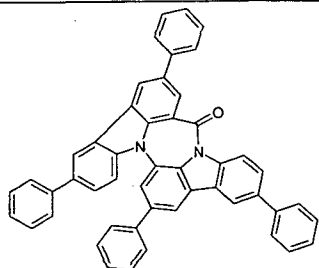
5



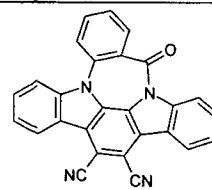
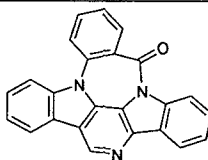
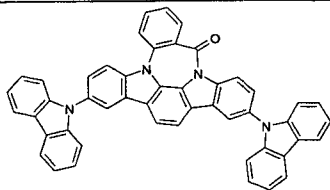
10



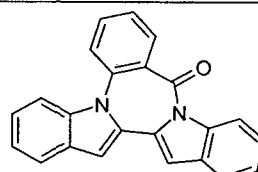
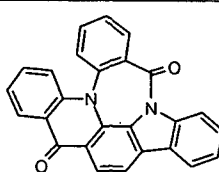
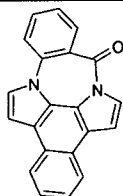
15



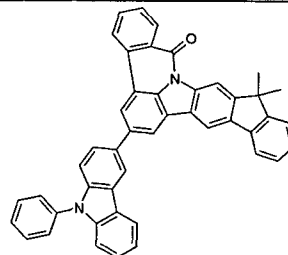
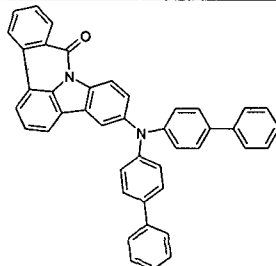
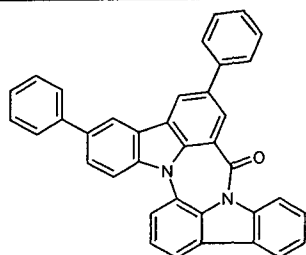
20



25



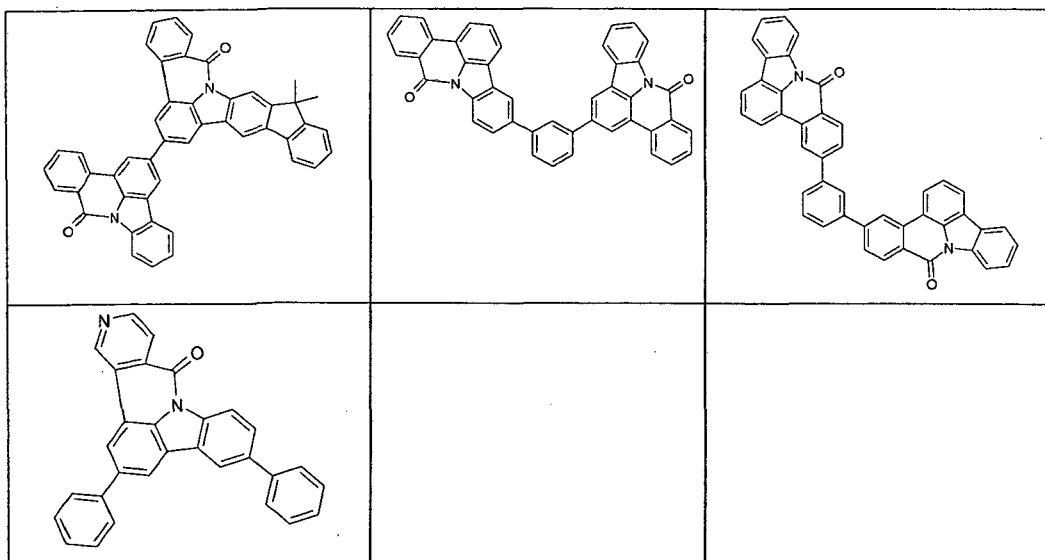
30



35

5

10



15

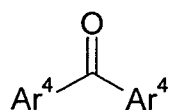
20

Weiterhin eignen sich aromatische Ketone oder aromatische Phosphin-
oxide als elektronenleitende Verbindung, sofern das LUMO dieser Ver-
bindungen ≤ -2.5 eV ist. Unter einem aromatischen Keton im Sinne dieser
Anmeldung wird eine Carbonylgruppe verstanden, an die zwei aroma-
tische oder heteroaromatische Gruppen bzw. aromatische oder hetero-
aromatische Ringsysteme direkt gebunden sind. Unter einem aroma-
tischen Phosphinoxid im Sinne dieser Anmeldung wird eine P=O Gruppe
verstanden, an die drei aromatische oder heteroaromatische Gruppen
bzw. aromatische oder heteroaromatische Ringsysteme direkt gebunden
sind.

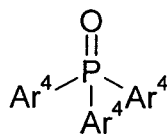
25

Wenn die elektronenleitende Verbindung ein aromatisches Keton oder ein
aromatisches Phosphinoxid ist, dann ist diese Verbindung bevorzugt aus-
gewählt aus den Verbindungen der folgenden Formeln (70) bzw. (71),

30



Formel (70)



Formel (71)

wobei R, R¹, R² und Ar die oben aufgeführten Bedeutungen hat und für die
weiteren verwendeten Symbole gilt:

35

Ar⁴ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 80 aromatischen Ringatomen, bevorzugt bis 60 aromatischen Ringatomen, welches jeweils mit einer oder mehreren Gruppen R substituiert sein kann.

5 Geeignete Verbindungen gemäß Formel (70) und (71) sind insbesondere die in WO 2004/093207 und WO 2010/006680 offenbarten Ketone und die in WO 2005/003253 offenbarten Phosphinoxide. Diese sind via Zitat Bestandteil der vorliegenden Erfindung.

10 Aus der Definition der Verbindung gemäß Formel (70) und (70) geht hervor, dass diese nicht nur eine Carbonylgruppe bzw. Phosphinoxidgruppe enthalten muss, sondern auch mehrere dieser Gruppen enthalten kann.

15 Bevorzugt ist die Gruppe Ar⁴ in Verbindungen gemäß Formel (70) bzw. (71) ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 40 aromatischen Ringatomen, d. h. sie enthält keine Heteroarylgruppen. Wie oben definiert, muss das aromatische Ringsystem nicht notwendigerweise nur aromatische Gruppen aufweisen, sondern es können auch zwei Arylgruppen durch eine
20 nicht-aromatische Gruppe, beispielsweise durch eine weitere Carbonylgruppe bzw. Phosphinoxidgruppe unterbrochen sein.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist die Gruppe Ar⁴ nicht mehr als zwei kondensierte Ringe auf. Sie ist also bevorzugt
25 nur aus Phenyl- und/oder Naphthylgruppen, besonders bevorzugt nur aus Phenylgruppen, aufgebaut, enthält aber keine größeren kondensierten Aromaten, wie beispielsweise Anthracen.

30 Bevorzugte Gruppen Ar⁴, die an die Carbonylgruppe gebunden sind, sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten Phenyl, 2-, 3- oder 4-Tolyl, 3- oder 4-o-Xylyl, 2- oder 4-m-Xylyl, 2-p-Xylyl, o-, m- oder p-tert-Butylphenyl, o-, m- oder p-Fluorphenyl, Benzophenon, 1-, 2- oder 3-Phenylmethanon, 2-, 3- oder 4-Biphenyl, 2-, 3- oder 4-o-Terphenyl, 2-, 3- oder 4-m-Terphenyl, 2-, 3- oder 4-p-Terphenyl, 2'-p-Terphenyl, 2'-, 4'- oder 5'-m-Terphenyl, 3'- oder 4'-o-Terphenyl, p-, m,p-, o,p-, m,m-, o,m- oder o,o-
35

Quaterphenyl, Quinquephenyl, Sexiphenyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Fluorenyl, 2-, 3- oder 4-Spiro-9,9'-bifluorenyl, 1-, 2-, 3- oder 4-(9,10-Dihydro)-phenanthrenyl, 1- oder 2-Naphthyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Chinoliny, 1-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-iso-Chinoliny, 1- oder 2-(4-Methylnaphthyl), 1- oder 2-(4-Phenylnaphthyl), 1- oder 2-(4-Naphthyl-naphthyl), 1-, 2- oder 3-(4-naphthyl-phenyl), 2-, 3- oder 4-Pyridyl, 2-, 4- oder 5-Pyrimidinyl, 2- oder 3-Pyrazinyl, 3- oder 4-Pyridanzinyl, 2-(1,3,5-Triazin)yl-, 2-, 3- oder 4-(Phenylpyridyl), 3-, 4-, 5- oder 6-(2,2'-Bipyridyl), 2-, 4-, 5- oder 6-(3,3'-Bipyridyl), 2- oder 3-(4,4'-Bipyridyl) und Kombinationen eines oder mehrerer dieser Reste.

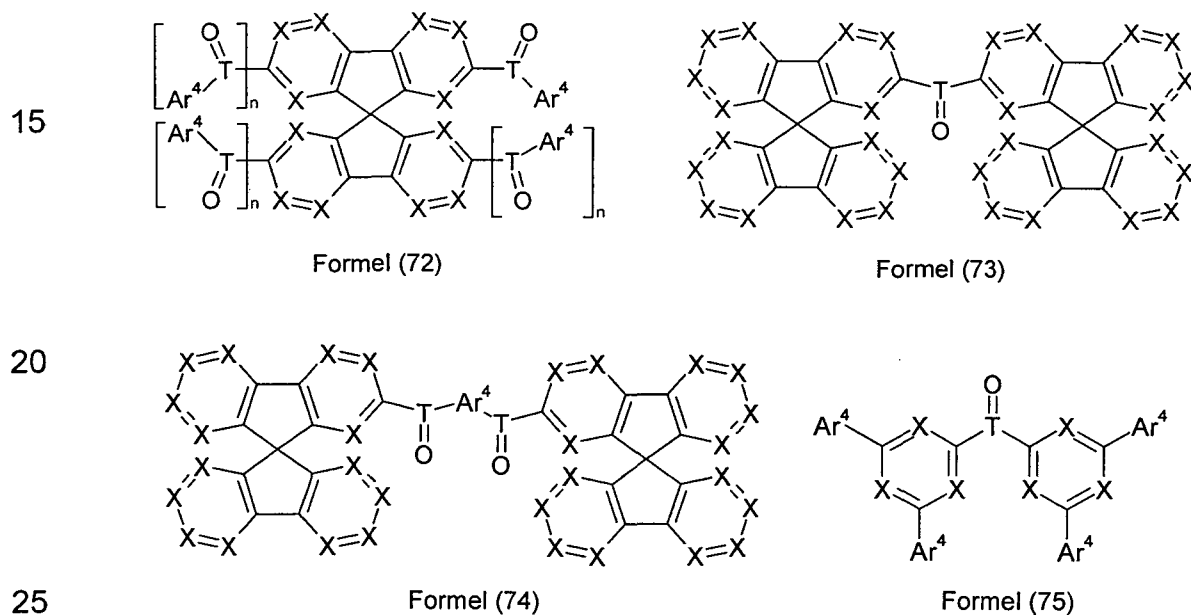
Die Gruppen Ar^4 können durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein. Diese Reste R sind bevorzugt gleich oder verschieden bei jedem Auftreten gewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, $C(=O)Ar$, $P(=O)(Ar)_2$, $S(=O)Ar$, $S(=O)_2Ar$, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 5 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder einem aromatischen Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, das durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser Systeme; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Substituenten R auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden. Wenn die organische Elektrolumineszenzvorrichtung aus Lösung aufgebracht wird, sind auch geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylgruppen mit bis zu 10 C-Atomen als Substituenten R bevorzugt. Die Reste R sind besonders bevorzugt gleich oder verschieden bei jedem Auftreten gewählt aus der Gruppe bestehend aus H, $C(=O)Ar$ oder einem aromatischen Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, das durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist.

In nochmals einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die Gruppe Ar gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann. Besonders bevorzugt ist Ar

gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 12 aromatischen Ringatomen.

Besonders bevorzugt sind Benzophenon-Derivate, die jeweils an den 3,5,3',5'-Positionen durch ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen substituiert sind, welche wiederum durch einen oder mehrere Reste R gemäß der obigen Definition substituiert sein kann. Weiterhin bevorzugt sind Ketone, welche mit mindestens einer Spirobifluorengruppe substituiert sind.

Bevorzugte aromatische Ketone und Phosphinoxide sind daher die Verbindungen der folgenden Formel (72) bis (75),



wobei X, Ar⁴, R, R¹ und R² dieselbe Bedeutung haben, wie oben beschrieben, und weiterhin gilt:

T ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten C oder P(Ar⁴);

n ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 0 oder 1.

Bevorzugt steht Ar⁴ in der oben genannten Formel (72) und (75) für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aroma-

tischen Ringatomen, welches mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann. Besonders bevorzugt sind die oben genannten Gruppen Ar.

5

Beispiele für geeignete Verbindungen gemäß Formel (70) und (71) sind die in der folgenden Tabelle abgebildeten Verbindungen.

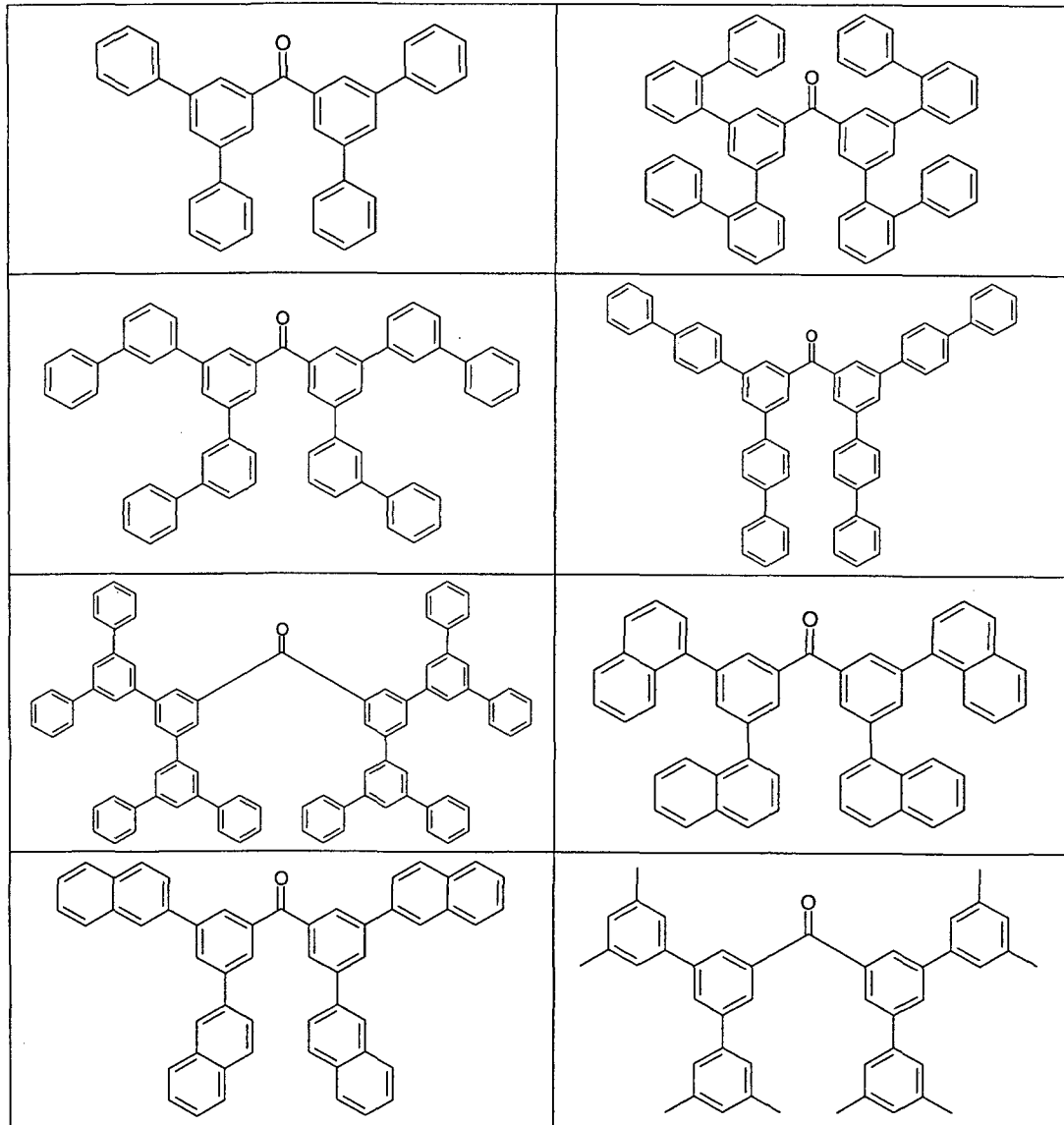
10

15

20

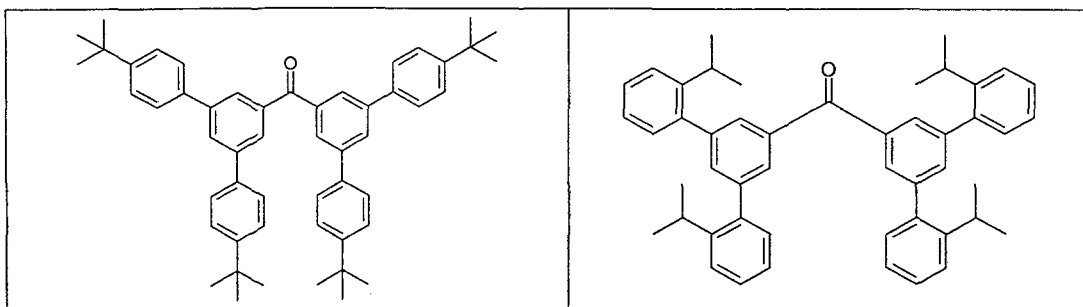
25

30

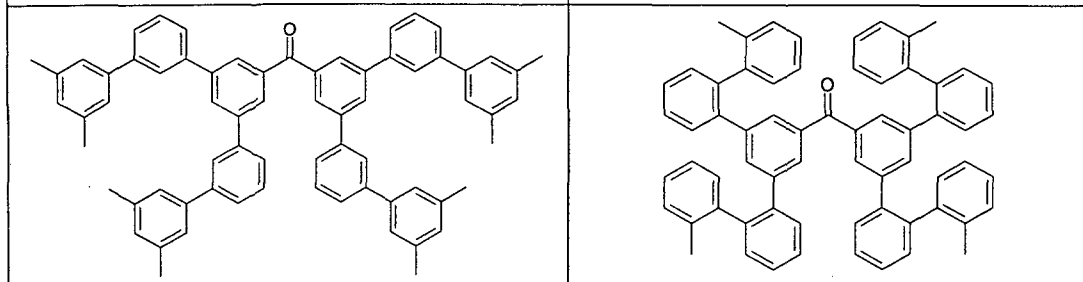


35

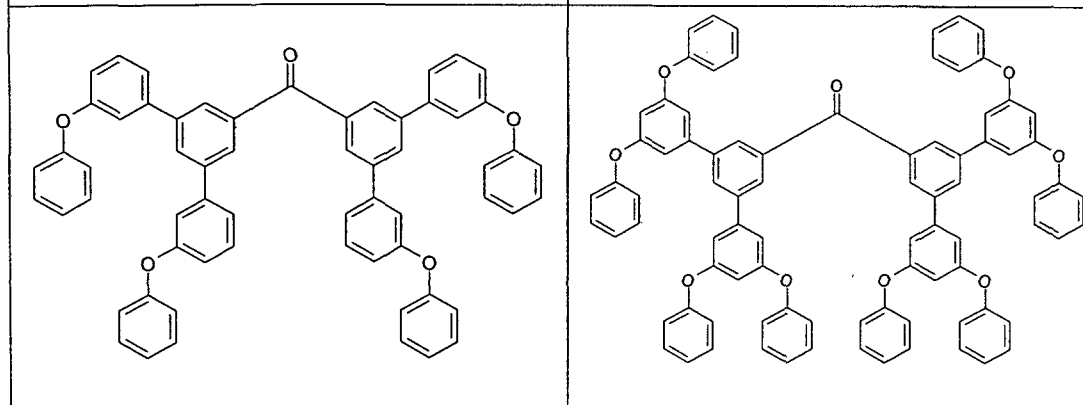
5



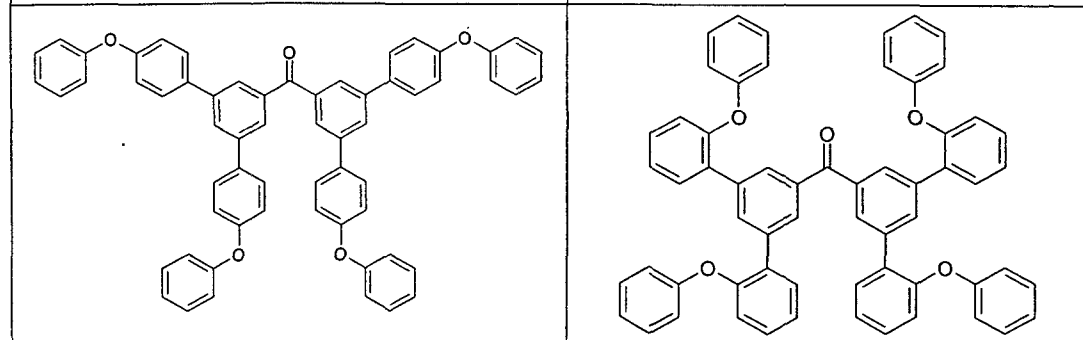
10



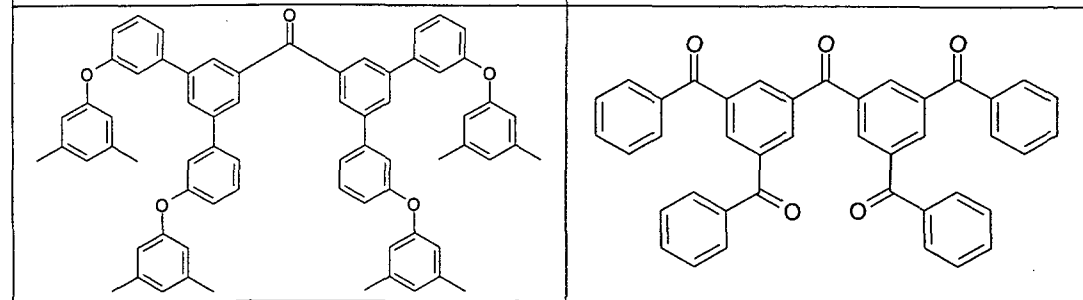
15



20



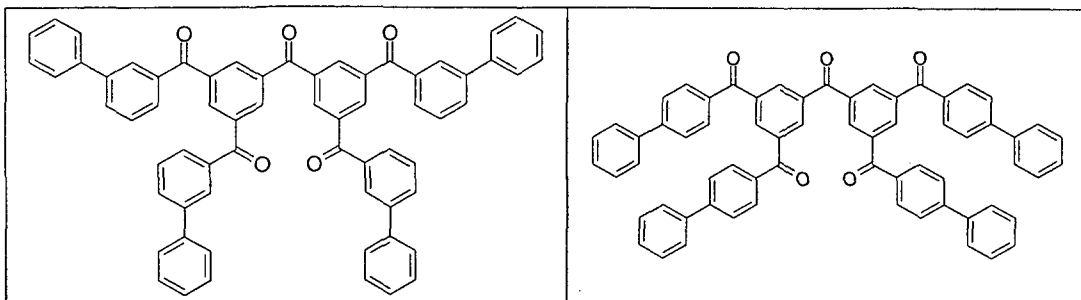
25



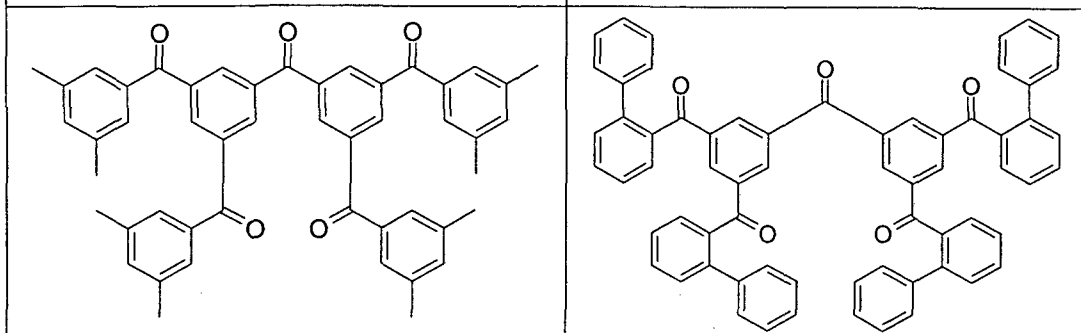
30

35

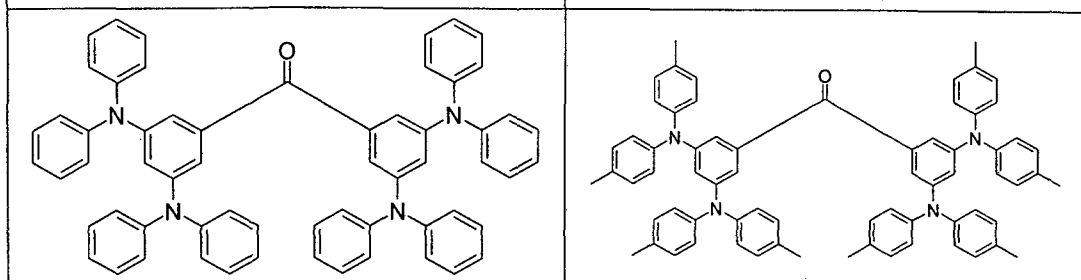
5



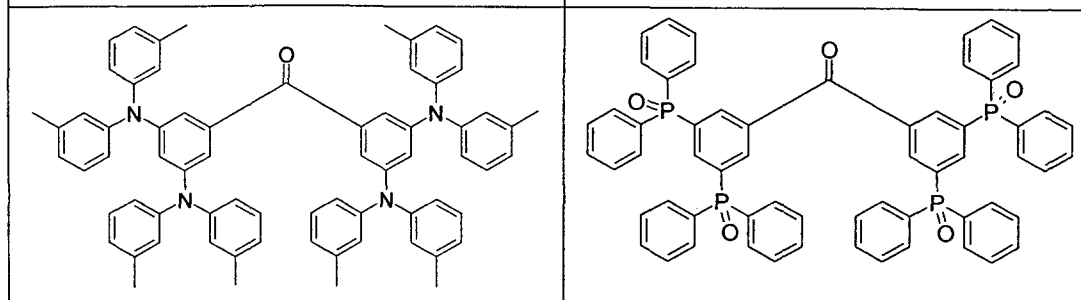
10



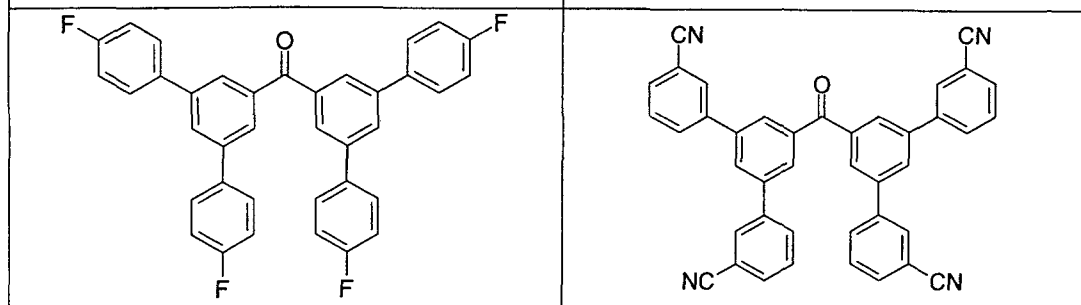
15



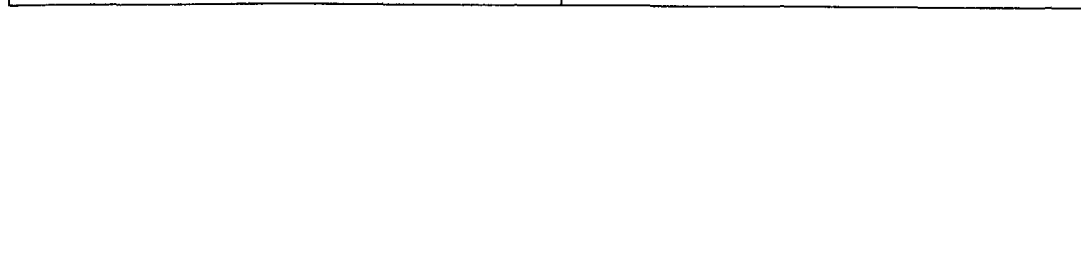
20



25



30



35

5

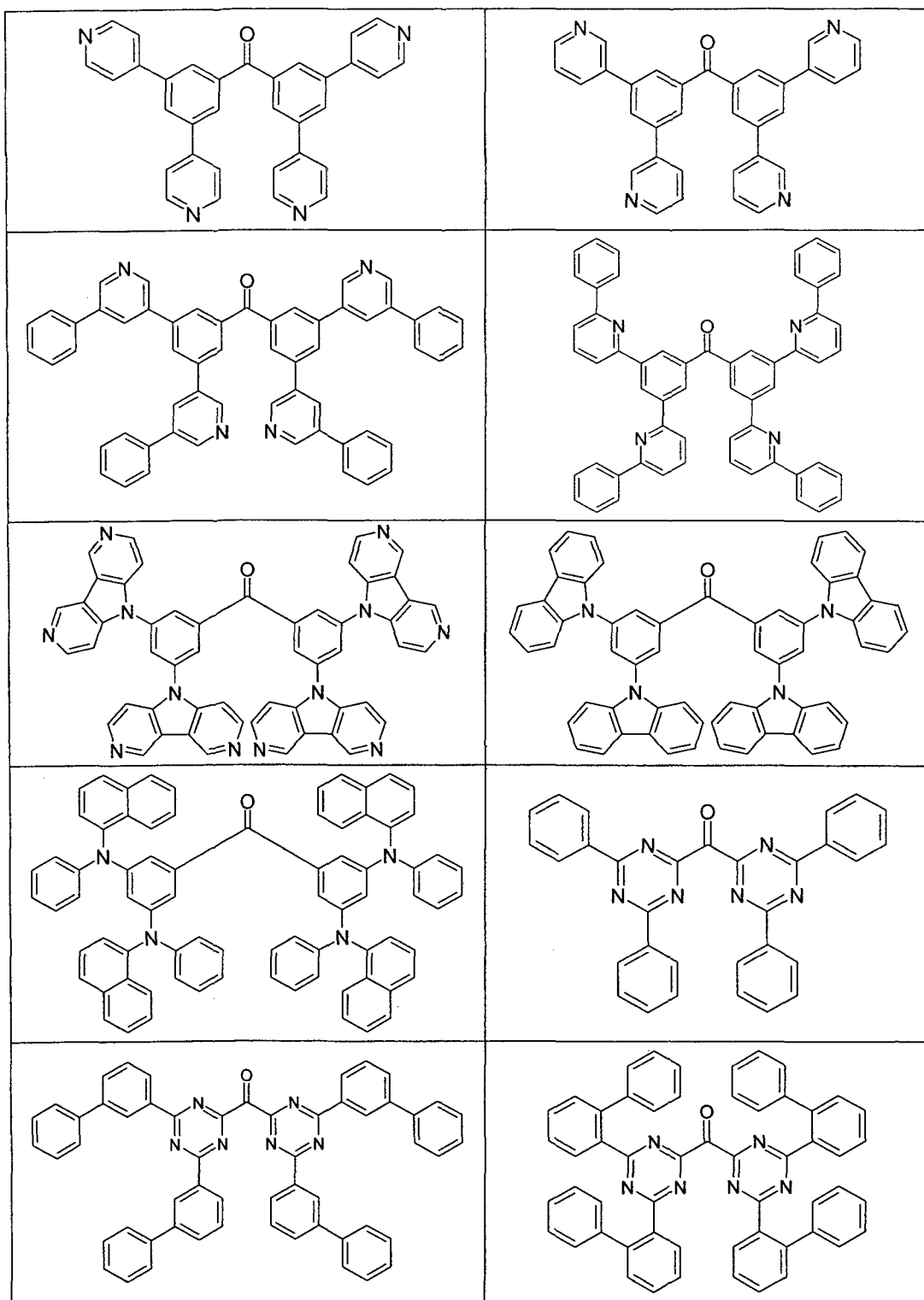
10

15

20

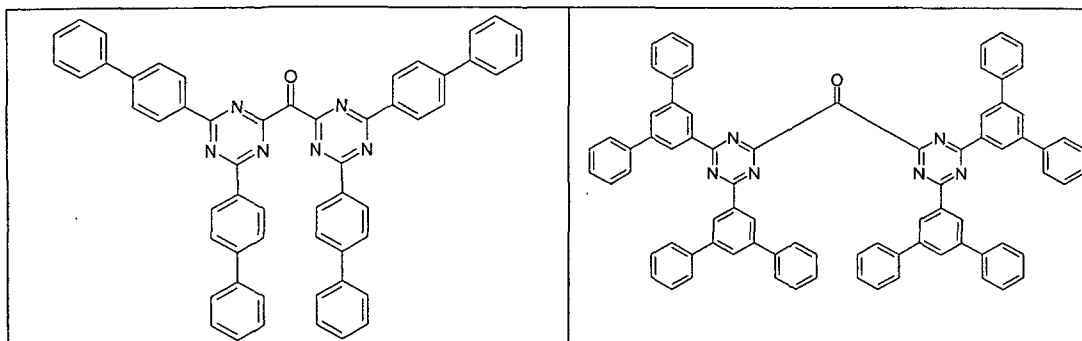
25

30

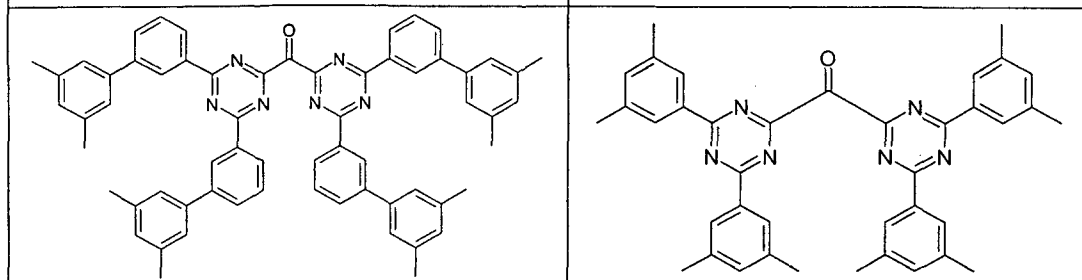


35

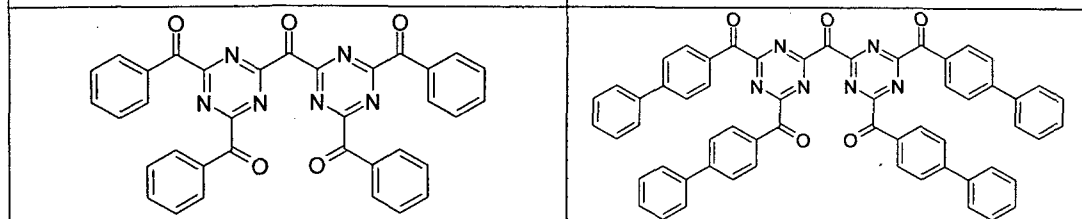
5



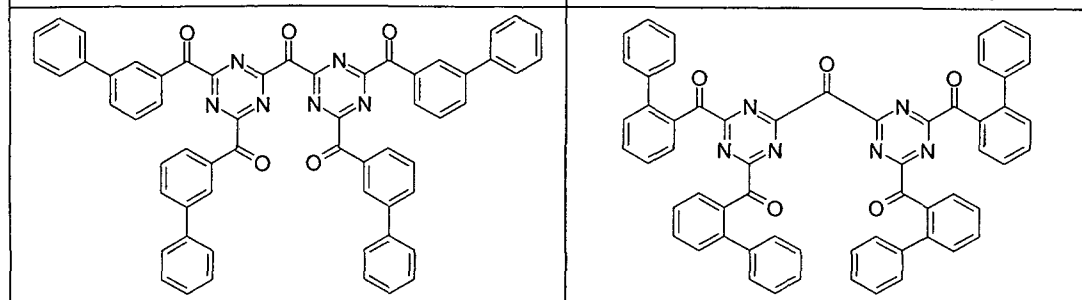
10



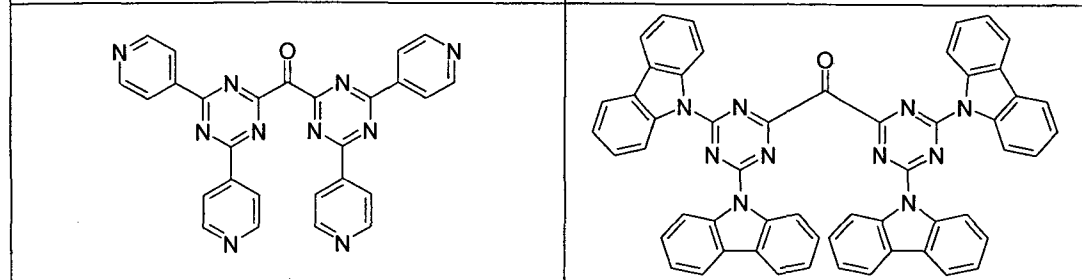
15



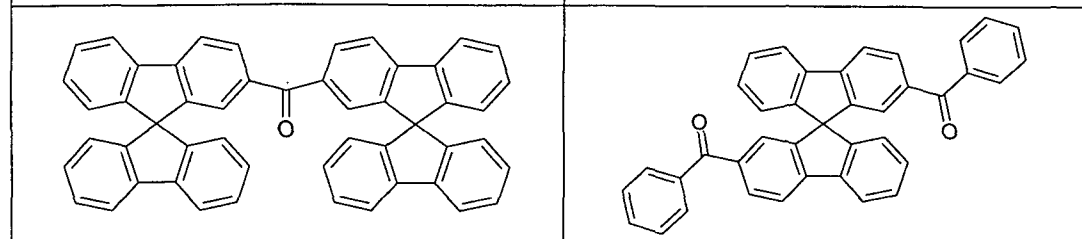
20



25

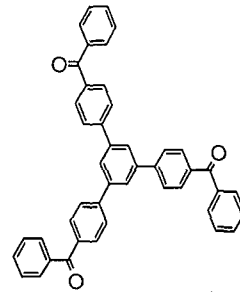
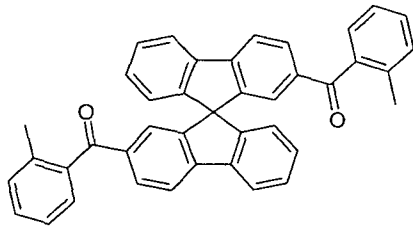


30

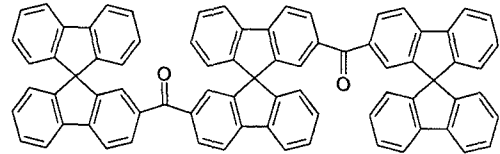
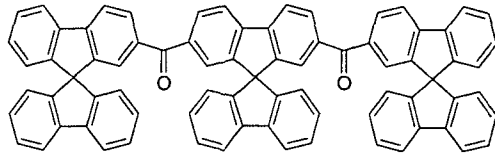


35

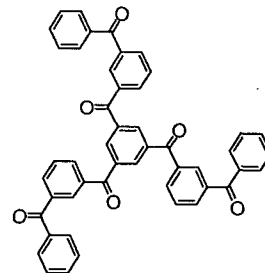
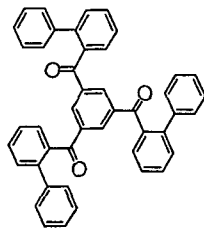
5



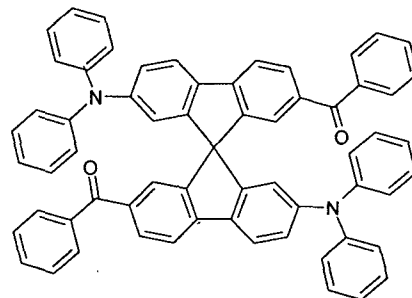
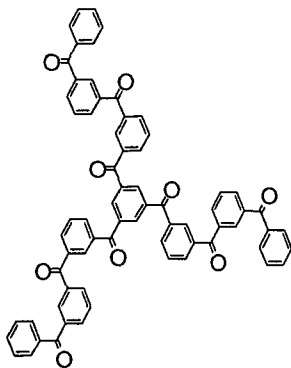
10



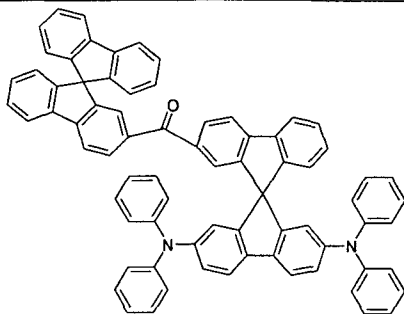
15



20



25



30

Geeignete Metallkomplexe, die als die als elektronenleitendes Matrixmaterial in der erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtung eingesetzt werden können, sind Be-, Zn- bzw. Al-Komplexe,

35

sofern das LUMO dieser Verbindungen ≤ -2.5 eV beträgt. Geeignet sind beispielsweise die in WO 2009/062578 offenbarten Zn-Komplexe.

Beispiele für geeignete Metallkomplexe sind die in der folgenden Tabelle aufgeführten Komplexe.

5			
10			
15			
20			
25			

Geeignete Azaphosphole, die als elektronenleitendes Matrixmaterial in der erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtung eingesetzt werden können, sind solche Verbindungen, wie sie in WO 2010/054730 offenbart sind, sofern das LUMO dieser Verbindungen ≤ -2.5 eV beträgt. Diese Anmeldung ist via Zitat Bestandteil der vorliegenden Erfindung.

Geeignete Azaborole, die als elektronenleitendes Matrixmaterial in der erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtung eingesetzt werden können, sind Azaborolderivate, welche mit mindestens einem elektronenleitenden Substituenten substituiert sind, sofern das LUMO dieser Verbindungen ≤ -2.5 eV beträgt. Solche Verbindungen sind in der
5 noch nicht offen gelegten Anmeldung EP 11010103.7 offenbart. Diese Anmeldung ist via Zitat Bestandteil der vorliegenden Erfindung.

Im Folgenden wird die organische Elektrolumineszenzvorrichtung näher beschrieben.
10

Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung enthält Kathode, Anode und emittierende Schicht. Außer diesen Schichten kann sie noch weitere Schichten enthalten, beispielsweise jeweils eine oder mehrere Lochinjektionsschichten, Lochtransportschichten, Lochblockierschichten,
15 Elektronentransportschichten, Elektroneninjektionsschichten, Exzitonenblockierschichten, Elektronenblockierschichten und/oder Ladungserzeugungsschichten (Charge-Generation Layers). Es sei aber darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss.

20 In den weiteren Schichten der erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtung, insbesondere in den Lochinjektions- und -transportschichten und in den Elektroneninjektions- und -transportschichten, können alle Materialien verwendet werden, wie sie üblicherweise gemäß dem Stand der Technik eingesetzt werden. Dabein können die Lochtransportschichten auch p-dotiert bzw. die Elektronentransportschichten auch n-dotiert sein. Dabei wird unter einer p-dotierten Schicht eine Schicht verstanden, in der freie Löcher erzeugt werden und deren Leitfähigkeit dadurch erhöht ist. Eine umfassende Diskussion von dotierten Transportschichten in OLEDs findet sich in Chem. Rev. 2007, 107, 1233. Besonders
25 bevorzugt ist der p-Dotand in der Lage, das Lochtransportmaterial in der Lochtransportschicht zu oxidieren, hat also ein ausreichend hohes Redoxpotential, insbesondere ein höheres Redoxpotential als das Lochtransportmaterial. Als Dotanden sind prinzipiell alle Verbindungen geeignet, welche
30 Elektronenakzeptorverbindungen darstellen und die Leitfähigkeit der orga-
35

nischen Schicht durch Oxidation des Hosts erhöhen können. Der Fachmann kann im Rahmen seines allgemeinen Fachwissens ohne größeren Aufwand geeignete Verbindungen identifizieren. Insbesondere geeignet als Dotanden sind die in WO 2011/073149, EP 1968131, EP 2276085, EP 2213662, EP 1722602, EP 2045848, DE 102007031220, US 8044390, US 8057712, WO 2009/003455, WO 2010/094378, WO 2011/120709 und US 2010/0096600 offenbarten Verbindungen.

Der Fachmann kann daher ohne erfinderisches Zutun alle für organische Elektrolumineszenzvorrichtungen bekannten Materialien in Kombination mit der erfindungsgemäßen emittierenden Schicht einsetzen.

Als Kathode sind Metalle mit geringer Austrittsarbeit, Metalllegierungen oder mehrlagige Strukturen aus verschiedenen Metallen bevorzugt, wie beispielsweise Erdalkalimetalle, Alkalimetalle, Hauptgruppenmetalle oder Lathanoide (z. B. Ca, Ba, Mg, Al, In, Mg, Yb, Sm, etc.). Weiterhin eignen sich Legierungen aus einem Alkali- oder Erdalkalimetall und Silber, beispielsweise eine Legierung aus Magnesium und Silber. Bei mehrlagigen Strukturen können auch zusätzlich zu den genannten Metallen weitere Metalle verwendet werden, die eine relativ hohe Austrittsarbeit aufweisen, wie z. B. Ag, wobei dann in der Regel Kombinationen der Metalle, wie beispielsweise Ca/Ag oder Ba/Ag verwendet werden. Es kann auch bevorzugt sein, zwischen einer metallischen Kathode und dem organischen Halbleiter eine dünne Zwischenschicht eines Materials mit einer hohen Dielektrizitätskonstante einzubringen. Hierfür kommen beispielsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallfluoride, aber auch die entsprechenden Oxide oder Carbonate in Frage (z. B. LiF, Li₂O, BaF₂, MgO, NaF, CsF, Cs₂CO₃, etc.). Die Schichtdicke dieser Schicht beträgt bevorzugt zwischen 0.5 und 5 nm.

Als Anode sind Materialien mit hoher Austrittsarbeit bevorzugt. Bevorzugt weist die Anode eine Austrittsarbeit größer 4.5 eV vs. Vakuum auf. Hierfür sind einerseits Metalle mit hohem Redoxpotential geeignet, wie beispielsweise Ag, Pt oder Au. Es können andererseits auch Metall/Metalloxid-Elektronen (z. B. Al/Ni/NiO_x, Al/PtO_x) bevorzugt sein. Dabei muss mindestens eine der Elektroden transparent oder teiltransparent sein, um die

Auskopplung von Licht zu ermöglichen. Ein bevorzugter Aufbau verwendet eine transparente Anode. Bevorzugte Anodenmaterialien sind hier leitfähige gemischte Metalloxide. Besonders bevorzugt sind Indium-Zinn-Oxid (ITO) oder Indium-Zink Oxid (IZO). Bevorzugt sind weiterhin leitfähige, dotierte organische Materialien, insbesondere leitfähige dotierte Polymere.

5

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

10

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

15

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

20

25

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

30

35

werden. Diese Verfahren eignen sich insbesondere auch für Oligomere, Dendrimere und Polymere.

5 Diese Verfahren sind dem Fachmann generell bekannt und können von ihm ohne erfinderisches Zutun auf organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend die erfindungsgemäßen Verbindungen angewandt werden.

10 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung einer erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Schicht mit einem Sublimationsverfahren aufgebracht wird und/oder dass mindestens eine Schicht mit einem OVPD (Organic Vapour Phase Deposition) Verfahren oder mit Hilfe einer Trägergassublimation aufgebracht wird und/oder dass mindestens eine Schicht aus Lösung, durch
15 Spincoating oder mit einem Druckverfahren aufgebracht wird.

Die erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen zeichnen sich durch einen oder mehrere der folgenden überraschenden Vorteile gegenüber dem Stand der Technik aus:
20

1. Die erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen weisen eine gute und gegenüber Vorrichtungen gemäß dem Stand der Technik, die ebenfalls TADF zeigen, verbesserte Effizienz auf.
- 25 2. Die erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen weisen eine sehr geringe Spannung auf.
3. Die erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen weisen eine gegenüber Vorrichtungen gemäß dem Stand der Technik, die ebenfalls TADF zeigen, verbesserte Lebensdauer auf.
30
4. Die erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen weisen ein verbessertes Roll-Off-Verhalten auf, also einen geringeren Abfall der Effizienz bei hohen Leuchtdichten.
35

5. Im Vergleich zu organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen gemäß dem Stand der Technik, die Iridium- oder Platinkomplexe als emittierende Verbindungen enthalten, weisen die erfindungsgemäßen Elektrolumineszenzvorrichtungen eine verbesserte Lebensdauer bei erhöhter Temperatur auf.

5

Diese oben genannten Vorteile gehen nicht mit einer Verschlechterung der weiteren elektronischen Eigenschaften einher.

10

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie dadurch einschränken zu wollen. Der Fachmann kann aus den Schilderungen die Erfindung im gesamten offenbarten Bereich ausführen und ohne erfinderisches Zutun weitere erfindungsgemäße organische Elektrolumineszenzvorrichtungen herstellen.

15

Beispiele:

Bestimmung von HOMO, LUMO, Singulett- und Triplett-niveau

20

Die HOMO- und LUMO-Energieniveaus sowie die Energie des niedrigsten Triplettzustands T_1 bzw. des niedrigsten angeregten Singulettzustands S_1 der Materialien werden über quantenchemische Rechnungen bestimmt.

25

Hierzu wird das Programmpaket „Gaussian09W“ (Gaussian Inc.) verwendet. Zur Berechnung organischer Substanzen ohne Metalle (in Tabelle 4 mit Methode „org.“ bezeichnet) wird zuerst eine Geometrieoptimierung mit der Methode „Ground State/Semi-empirical/Default Spin/AM1/Charge 0/Spin Singlet“ durchgeführt. Im Anschluss erfolgt auf Grundlage der optimierten Geometrie eine Energierechnung. Hierbei wird die Methode „TD-SFC/DFT/Default Spin/B3PW91“ mit dem Basissatz „6-31G(d)“ verwendet (Charge 0, Spin Singlet). Für metallhaltige Verbindungen (in

30

Tabelle 4 mit Methode „M-org.“ bezeichnet) wird die Geometrie über die Methode „Ground State/ Hartree-Fock/Default Spin/LanL2MB/Charge 0/Spin Singlet“ optimiert. Die Energierechnung erfolgt analog zu den organischen Substanzen, wie oben beschrieben, mit dem Unterschied, dass für das Metallatom der Basissatz „LanL2DZ“ und für die Liganden der Basissatz „6-31G(d)“ verwendet wird. Aus der Energierechnung erhält man

35

das HOMO-Energieniveau HE_h bzw. LUMO-Energieniveau LE_h in Hartree-

Einheiten. Daraus werden die anhand von Cyclovoltammetriemessungen kalibrierten HOMO- und LUMO-Energieniveaus in Elektronenvolt wie folgt bestimmt:

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

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

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

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

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

In Tabelle 4 sind die HOMO- und LUMO-Energieniveaus sowie S_1 und T_1 der verschiedenen Materialien angegeben.

Bestimmung der PL-Quanteneffizienz (PLQE)

Von den in den verschiedenen OLEDs verwendeten Emissionsschichten wird ein 50 nm dicker Film auf ein geeignetes transparentes Substrat, vorzugsweise Quarz, aufgebracht, d. h. die Schicht enthält dieselben Materialien in derselben Konzentration wie in der OLED. Hierbei werden die gleichen Herstellungsbedingungen wie bei der Herstellung der Emissionsschicht für die OLEDs verwendet. Von diesem Film wird ein Absorptionsspektrum im Wellenlängenbereich von 350-500 nm gemessen. Hierzu wird das Reflexionsspektrum $R(\lambda)$ sowie das Transmissionspektrum $T(\lambda)$ der Probe unter einem Einfallswinkel von 6° (also nahezu senkrechter Einfall) bestimmt. Als Absorptionsspektrum im Sinne dieser Anmeldung wird $A(\lambda) = 1 - R(\lambda) - T(\lambda)$ definiert.

Gilt $A(\lambda) \leq 0.3$ im Bereich 350-500nm, so wird die zum Maximum des Absorptionsspektrums gehörige Wellenlänge im Bereich 350-500 nm als

λ_{exc} definiert. Gilt für irgendeine Wellenlänge $A(\lambda) > 0.3$, so wird als λ_{exc} die größte Wellenlänge definiert, bei der $A(\lambda)$ von einem Wert kleiner 0.3 zu einem Wert größer 0.3 oder von einem Wert größer 0.3 zu einem Wert kleiner 0.3 wechselt.

5 Zur Bestimmung der PLQE wird ein Messplatz Hamamatsu C9920-02 verwendet. Das Prinzip beruht auf der Anregung der Probe mit Licht definierter Wellenlänge und der Messung der absorbierten und emittierten Strahlung. Die Probe befindet sich während der Messung in einer Ulbrichtkugel („integrating sphere“). Das Spektrum des Anregungslichts ist in etwa
10 gaußförmig mit einer Halbwertsbreite < 10 nm und Peakwellenlänge λ_{exc} wie oben definiert.

Die PLQE wird nach dem für den genannten Messplatz üblichen Auswerteverfahren bestimmt. Es ist strengstens darauf zu achten, dass die Probe
15 zu keinem Zeitpunkt mit Sauerstoff in Berührung kommt, da die PLQE von Materialien mit kleinem energetischen Abstand zwischen S_1 und T_1 durch Sauerstoff sehr stark reduziert wird (H. Uoyama et al., Nature 2012, Vol. 492, 234).

20 In Tabelle 2 ist die PLQE für die Emissionsschichten der OLEDs wie oben definiert zusammen mit der verwendeten Anregungswellenlänge angegeben.

Bestimmung der Abklingzeit

25 Zur Bestimmung der Abklingzeit wird eine Probe verwendet, die wie oben unter „Bestimmung der PL-Quanteneffizienz (PLQE)“ beschrieben hergestellt wird. Die Probe wird bei einer Temperatur von 295 K durch einen Laserpuls angeregt (Wellenlänge 266 nm, Pulsdauer 1.5 ns, Pulsenergie 200 μ J, Strahldurchmesser 4 mm). Die Probe befindet sich hierbei im
30 Vakuum ($< 10^{-5}$ mbar). Nach der Anregung (definiert als $t = 0$) wird der zeitliche Verlauf der Intensität der emittierten Photolumineszenz gemessen. Die Photolumineszenz zeigt am Anfang einen steilen Abfall, der auf die prompte Fluoreszenz der TADF-Verbindung zurückzuführen ist. Im weiteren zeitlichen Verlauf ist ein langsamerer Abfall zu beobachten, die
35 verzögerte Fluoreszenz (siehe z. B. H. Uoyama et al., Nature, vol. 492, no.

7428, 234-238, 2012 sowie K. Masui et al., Organic Electronics, vol. 14, no. 11, pp. 2721-2726, 2013). Die Abklingzeit t_a im Sinne dieser Anmeldung ist die Abklingzeit der verzögerten Fluoreszenz und wird wie folgt bestimmt: Man wählt einen Zeitpunkt t_d , zu dem die prompte Fluoreszenz deutlich unter die Intensität der verzögerten Fluoreszenz abgeklungen ist ($<1\%$), so dass die folgende Bestimmung der Abklingzeit davon nicht beeinflusst wird. Diese Wahl kann von einem Fachmann durchgeführt werden und gehört zu dessen allgemeinem Fachwissen. Für die Messdaten ab dem Zeitpunkt t_d wird die Abklingzeit $t_a = t_e - t_d$ bestimmt. Dabei ist t_e derjenige Zeitpunkt nach $t = t_d$, bei dem die Intensität erstmals auf $1/e$ ihres Wertes bei $t = t_d$ abgefallen ist.

Tabelle 2 zeigt die Werte von t_a und t_d , die für die Emissionsschichten der erfindungsgemäßen OLEDs ermittelt werden.

Beispiele: Herstellung der OLEDs

In den folgenden Beispielen V1 bis E10 (siehe Tabellen 1 und 2) werden die Daten verschiedener OLEDs vorgestellt.

Glasplättchen, die mit strukturiertem ITO (Indium Zinn Oxid) der Dicke 50 nm beschichtet sind, bilden die Substrate für die OLEDs. Die Substrate werden nass gereinigt (Spülmaschine, Reiniger Merck Extran), anschließend 15 min lang bei 250 °C ausgeheizt und vor der Beschichtung 130s lang mit einem Sauerstoffplasma behandelt. Diese mit Plasma behandelten Glasplättchen bilden die Substrate, auf welche die OLEDs aufgebracht werden. Die Substrate verbleiben vor der Beschichtung im Vakuum. Die Beschichtung beginnt spätestens 10min nach der Plasmabehandlung.

Die OLEDs haben prinzipiell folgenden Schichtaufbau: Substrat / optionale Lochinjektionsschicht (HIL) / Lochtransportschicht (HTL) / optionale Zwischenschicht (IL) / Elektronenblockerschicht (EBL) / Emissionsschicht (EML) / optionale Lochblockierschicht (HBL) / Elektronentransportschicht (ETL) / optionale Elektroneninjectionsschicht (EIL) und abschließend eine Kathode. Die Kathode wird durch eine 100 nm dicke Aluminiumschicht gebildet. Der genaue Aufbau der OLEDs ist Tabelle 1 zu entnehmen. Die

zur Herstellung der OLEDs benötigten Materialien sind in Tabelle 3 gezeigt.

Alle Materialien werden in einer Vakuumkammer thermisch aufgedampft. Dabei besteht die Emissionsschicht immer aus einem Matrixmaterial (Hostmaterial, Wirtsmaterial) und der emittierenden TADF-Verbindung, also dem Material, das einen kleinen energetischen Abstand zwischen S_1 und T_1 zeigt. Dieses wird dem Matrixmaterial durch Coverdampfung in einem bestimmten Volumenanteil beigemischt. Eine Angabe wie IC1:D1 (95%:5%) bedeutet hierbei, dass das Material IC1 in einem Volumenanteil von 95% und D1 in einem Anteil von 5% in der Schicht vorliegt. Analog kann auch die Elektronentransportschicht aus einer Mischung von zwei Materialien bestehen.

Die OLEDs werden standardmäßig charakterisiert. Hierfür werden die Elektrolumineszenzspektren, die Stromeffizienz (gemessen in cd/A), die Leistungseffizienz (gemessen in lm/W) und die externe Quanteneffizienz (EQE, gemessen in Prozent) in Abhängigkeit der Leuchtdichte, berechnet aus Strom-Spannungs-Leuchtdichte-Kennlinien (IUL-Kennlinien) unter Annahme einer lambertschen Abstrahlcharakteristik sowie die Lebensdauer bestimmt. Die Elektrolumineszenzspektren werden bei einer Leuchtdichte von 1000 cd/m^2 bestimmt und daraus die CIE 1931 x und y Farbkoordinaten berechnet. Die Angabe U1000 in Tabelle 2 bezeichnet die Spannung, die für eine Leuchtdichte von 1000 cd/m^2 benötigt wird. SE1000 und LE1000 bezeichnen die Strom- bzw. Leistungseffizienz, die bei 1000 cd/m^2 erreicht werden. EQE1000 schließlich bezeichnet die externe Quanteneffizienz bei einer Betriebsleuchtdichte von 1000 cd/m^2 .

Der Roll-off wird definiert als EQE bei 5000 cd/m^2 geteilt durch EQE bei 500 cd/m^2 , d.h. ein hoher Wert entspricht einem geringen Abfall der Effizienz bei hohen Leuchtdichten, was vorteilhaft ist.

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

Tabelle 2 bedeutet, dass die Leuchtdichte bei Betrieb mit 10 mA/cm² nach der Zeit LD auf 80% ihres Anfangswertes absinkt.

5 Als emittierender Dotand in der Emissionsschicht wird entweder die Verbindung D1 eingesetzt, die einen energetischen Abstand zwischen S₁ und T₁ von 0.09 eV aufweist oder die Verbindung D2, für die Differenz zwischen S₁ und T₁ 0.06 eV beträgt.

10 Die Daten der verschiedenen OLEDs sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die Beispiele V1-V10 sind Vergleichsbeispiele gemäß dem Stand der Technik, die Beispiele E1-E19 zeigen Daten von erfindungsgemäßen OLEDs.

15 Im Folgenden werden einige der Beispiele näher erläutert, um die Vorteile der erfindungsgemäßen Verbindungen zu verdeutlichen. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass dies nur eine Auswahl der in Tabelle 2 gezeigten Daten darstellt.

20 Wie sich der Tabelle entnehmen lässt, erhält man mit erfindungsgemäßen Emissionsschichten deutliche Verbesserungen bezüglich Spannung und Effizienz, was zu einer deutlichen Verbesserung der Leistungseffizienz führt. Z. B erhält man mit der elektronenleitenden Verbindung IC1 im Vergleich zu CBP eine um 0.6 V niedrigere Betriebsspannung, eine ca. 45% bessere Quanteneffizienz und eine etwa 70% bessere Leistungseffizienz, gleichzeitig verbessert sich der Roll-Off deutlich von 0.60 auf 0.72
25 (Beispiele V2, E2).

30 Weiterhin erhält man mit erfindungsgemäßen Emissionsschichten deutlich bessere Lebensdauern der OLEDs. Gegenüber CBP als Matrixmaterial erhöht sich die Lebensdauer bei Einsatz von IC1 um ca. 80% (Beispiele V2, E2), bei Einsatz von IC5 im gleichen Aufbau sogar um 140% (Beispiele V2, E4).

35

Tabelle 1: Aufbau der OLEDs

Bsp	HIL Dicke	HTL Dicke	IL Dicke	EBL Dicke	EML Dicke	HBL Dicke	ETL Dicke	EIL Dicke
V1	HAT 5nm	SpA1 70nm	HAT 5nm	SpMA1 20nm	CBP:D1 (95%:5%) 15nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 50nm	---
V2	HAT 5nm	SpA1 70nm	HAT 5nm	SpMA1 20nm	CBP:D1 (95%:5%) 15nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
V3	HAT 5nm	SpA1 70nm	HAT 5nm	SpMA1 20nm	BCP:D1 (95%:5%) 15nm	IC1 10nm	ST2 40nm	LiQ 3nm
V4	HAT 5nm	SpA1 70nm	HAT 5nm	SpMA1 20nm	BCP:D1 (95%:5%) 15nm	BCP 10nm	ST2 40nm	LiQ 3nm
V5	HAT 5nm	SpA1 70nm	HAT 5nm	SpMA1 20nm	BCP:D1 (95%:5%) 15nm	IC5 10nm	ST2 40nm	LiQ 3nm
V6	HAT 5nm	SpA1 70nm	HAT 5nm	SpMA1 20nm	CBP:D1 (95%:5%) 30nm	IC1 10nm	ST2 40nm	LiQ 3nm
V7	SpMA1:F4T (95%:5%) 10nm	SpMA1 80nm	---	IC2 10nm	CBP:D1 (95%:5%) 15nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
V8	---	---	---	SpMA1 90nm	CBP:D2 (95%:5%) 15nm	IC1 10nm	ST2 45nm	LiQ 3nm
V9	---	---	---	SpMA1 90nm	CBP:D2 (95%:5%) 15nm	IC1 10nm	TPBI 45nm	LiQ 3nm
V10	---	---	---	SpMA1 90nm	CBP:D2 (90%:10%) 15nm	IC1 10nm	ST2 45nm	LiQ 3nm
E1	HAT 5nm	SpA1 70nm	HAT 5nm	SpMA1 20nm	IC1:D1 (95%:5%) 15nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 50nm	---
E2	HAT 5nm	SpA1 70nm	HAT 5nm	SpMA1 20nm	IC1:D1 (95%:5%) 15nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E3	HAT 5nm	SpA1 70nm	HAT 5nm	SpMA1 20nm	IC5:D1 (95%:5%) 15nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 50nm	---
E4	HAT 5nm	SpA1 70nm	HAT 5nm	SpMA1 20nm	IC5:D1 (95%:5%) 15nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E5	HAT 5nm	SpA1 70nm	HAT 5nm	SpMA1 20nm	IC1:D1 (95%:5%) 15nm	IC1 10nm	ST2 40nm	LiQ 3nm
E6	HAT 5nm	SpA1 70nm	HAT 5nm	SpMA1 20nm	IC1:D1 (95%:5%) 15nm	BCP 10nm	ST2 40nm	LiQ 3nm
E7	HAT 5nm	SpA1 70nm	HAT 5nm	SpMA1 20nm	IC1:D1 (95%:5%) 15nm	IC5 10nm	ST2 40nm	LiQ 3nm
E8	HAT 5nm	SpA1 70nm	HAT 5nm	SpMA1 20nm	IC1:D1 (95%:5%) 30nm	IC1 10nm	ST2 40nm	LiQ 3nm

5

10

15

20

E9	SpMA1:F4T (95%:5%) 10nm	SpMA1 80nm	---	IC2 10nm	IC1:D1 (95%:5%) 15nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E10	HAT 5nm	SpA1 70nm	HAT 5nm	SpMA1 20nm	IC3:D1 (95%:5%) 15nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E11	---	---	---	SpMA1 90nm	IC1:D2 (95%:5%) 15nm	IC1 10nm	ST2 45nm	LiQ 3nm
E12	---	---	---	SpMA1 90nm	IC1:D2 (95%:5%) 15nm	IC1 10nm	TPBI 45nm	LiQ 3nm
E13	---	---	---	SpMA1 90nm	IC1:D2 (90%:10%) 15nm	IC1 10nm	ST2 45nm	LiQ 3nm
E14	---	---	---	SpMA1 90nm	IC6:D2 (95%:5%) 15nm	IC1 10nm	ST2 45nm	LiQ 3nm
E15	---	---	---	SpMA1 90nm	IC6:D2 (95%:5%) 15nm	IC1 10nm	TPBI 45nm	LiQ 3nm
E16	---	---	---	SpMA1 90nm	IC6:D2 (90%:10%) 15nm	IC1 10nm	ST2 45nm	LiQ 3nm
E17	---	---	---	SpMA1 90nm	L1:D2 (95%:5%) 15nm	IC1 10nm	ST2 45nm	LiQ 3nm
E18	---	---	---	SpMA1 90nm	L1:D2 (95%:5%) 15nm	IC1 10nm	TPBI 45nm	LiQ 3nm
E19	---	---	---	SpMA1 90nm	L1:D2 (90%:10%) 15nm	IC1 10nm	ST2 45nm	LiQ 3nm

Tabelle 2: Daten der OLEDs

25

30

35

Bsp.	U1000 (V)	SE1000 (cd/A)	LE1000 (lm/W)	EQE 1000	CIE x/y bei 1000 cd/m ²	Roll- Off	L0:j0	L1 %	LD (h)	PLQE %	λ_{exc} nm	t_d μs	t_a μs
V1	5.3	8.2	4.9	2.6%	0.27/0.58	0.43	10mA/cm ²	90	107	100	350	7	4.5
V2	4.2	44	33	14.1%	0.25/0.58	0.60	10mA/cm ²	80	23	100	350	7	4.5
V3	6.7	4.9	2.3	1.6%	0.26/0.56	0.65	10mA/cm ²	80	1	59	350	6	5.9
V4	7.8	4.2	1.7	1.4%	0.27/0.55	0.63	10mA/cm ²	80	1	59	350	6	5.9
V5	6.8	4.3	2.0	1.4%	0.27/0.54	0.53	10mA/cm ²	80	1	59	350	6	5.9
V6	5.1	44	27	13.6%	0.27/0.58	0.73	10mA/cm ²	80	21	100	350	7	4.5
V7	4.1	49	38	15.4%	0.27/0.58	0.63	10mA/cm ²	80	34	100	350	7	4.5
V8	8.1	20	7.6	6.7%	0.49/0.49	0.64	10mA/cm ²	80	14	43	350	6	5.1
V9	9.2	12.5	4.3	4.7%	0.49/0.47	0.72	10mA/cm ²	80	5	43	350	6	5.1
V10	8.1	14.6	5.7	6.3%	0.54/0.45	0.71	10mA/cm ²	80	25	35	350	5	4.9
E1	4.3	18.7	13.7	5.9%	0.26/0.58	0.69	10mA/cm ²	90	131	92	350	7	5.4
E2	3.6	65	56	20.8%	0.25/0.58	0.72	10mA/cm ²	80	44	92	350	7	5.4
E3	4.3	12.1	8.9	3.8%	0.33/0.58	0.67	10mA/cm ²	90	178	57	350	4	4.0
E4	3.5	43	39	13.3%	0.32/0.58	0.66	10mA/cm ²	80	63	57	350	4	4.0
E5	3.3	67	64	21.0%	0.26/0.58	0.79	10mA/cm ²	80	28	92	350	7	5.4
E6	4.1	17.2	13.2	5.4%	0.26/0.58	0.69	10mA/cm ²	80	12	92	350	7	5.4

	E7	3.2	56	56	17.6%	0.27/0.58	0.75	10mA/cm ²	80	22	92	350	7	5.4
	E8	3.9	65	53	20.1%	0.27/0.59	0.79	10mA/cm ²	80	30	92	350	7	5.4
	E9	3.6	68	59	21.5%	0.26/0.58	0.73	10mA/cm ²	80	52	92	350	7	5.4
	E10	3.2	52	52	15.7%	0.31/0.60	0.71	10mA/cm ²	80	88	77	350	7	7.0
	E11	5.3	27	16	9.6%	0.51/0.48	0.80	10mA/cm ²	80	69	41	350	7	4.6
	E12	7.0	15.0	6.7	5.6%	0.50/0.48	0.84	10mA/cm ²	80	15	41	350	7	4.6
5	E13	5.9	16.2	8.6	7.3%	0.55/0.44	0.80	10mA/cm ²	80	95	33	350	6	6.2
	E14	8.1	14.4	5.6	5.8%	0.52/0.46	0.77	10mA/cm ²	80	68	37	350	6	5.3
	E15	9.2	10.5	3.6	4.3%	0.51/0.46	0.81	10mA/cm ²	80	26	37	350	6	5.3
	E16	8.0	12.7	5.0	5.7%	0.54/0.44	0.80	10mA/cm ²	80	76	29	350	6	5.0
	E17	5.8	20	10.8	7.8%	0.52/0.47	0.76	10mA/cm ²	80	165	46	368	7	4.3
	E18	7.1	15.5	6.9	6.1%	0.51/0.47	0.79	10mA/cm ²	80	31	46	368	7	4.3
10	E19	6.4	14.5	7.2	6.5%	0.55/0.44	0.78	10mA/cm ²	80	210	37	370	7	4.6

Tabelle 3: Strukturformeln der Materialien für die OLEDs

15		
20	HAT	SpA1
25		
30	F4T	SpMA1
	CBP	ST2

	BCP	LiQ
5		
10	IC1	IC5
15		
	D1	IC2
20		
25	IC3	D2
30		
	TPBI	L1

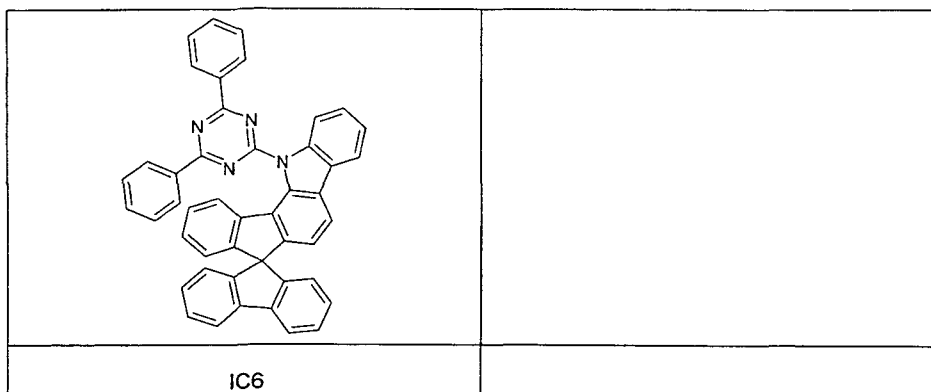


Tabelle 4: HOMO, LUMO, T₁, S₁ der relevanten Materialien

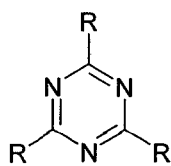
Material	Methode	HOMO (eV)	LUMO (eV)	S ₁ (eV)	T ₁ (eV)
D1	org.	-6.11	-3.40	2.50	2.41
D2	org.	-5.92	-3.61	2.09	2.03
CBP	org.	-5.67	-2.38	3.59	3.11
BCP	org.	-6.15	-2.44	3.61	2.70
IC1	org.	-5.79	-2.83	3.09	2.69
IC5	org.	-5.56	-2.87	2.87	2.72
IC3	org.	-5.62	-2.75	3.02	2.75
SpA1	org.	-4.87	-2.14	2.94	2.34
SpMA1	org.	-5.25	-2.18	3.34	2.58
IC2	org.	-5.40	-2.11	3.24	2.80
HAT	org.	-8.86	-4.93		
F4T	org.	-7.91	-5.21		
ST2	org.	-6.03	-2.82	3.32	2.68
LiQ	M-org.	-5.17	-2.39	2.85	2.13
TPBI	org.	-6.26	-2.48	3.47	3.04
L1	org.	-6.09	-2.80	2.70	3.46
IC6	org.	-5.87	-2.85	2.72	3.14

Patentansprüche

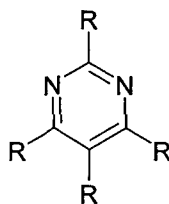
1. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung, enthaltend Kathode, Anode und eine emittierende Schicht, die die folgenden Verbindungen enthält:
- 5
- a) eine elektronentransportierende Verbindung, die ein $\text{LUMO} \leq -2.5$ eV aufweist; und
- b) eine lumineszente organische Verbindung, die einen Abstand zwischen dem niedrigsten Triplettzustand T_1 und dem ersten angeregten Singulettzustand S_1 von ≤ 0.15 eV aufweist (TADF-Verbindung).
- 10
2. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die TADF-Verbindung in einer Schicht in Mischung mit der elektronentransportierenden Verbindung eine Lumineszenzquanteneffizienz von mindestens 40 % aufweist
- 15
3. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Abstand zwischen S_1 und T_1 der TADF-Verbindung ≤ 0.10 eV, bevorzugt ≤ 0.08 eV und besonders bevorzugt ≤ 0.05 eV ist.
- 20
4. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die TADF-Verbindung eine aromatische Verbindung ist, die sowohl Donor- wie auch Akzeptorsubstituenten aufweist.
- 25
5. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass für das LUMO der TADF-Verbindung LUMO(TADF) und das HOMO der elektronentransportierenden Matrix HOMO(Matrix) gilt:
- 30
- $\text{LUMO(TADF)} - \text{HOMO(Matrix)} > S_1(\text{TADF}) - 0.4 \text{ eV},$
- 35

wobei S_1 (TADF) der erste angeregte Singulettzustand S_1 der TADF-Verbindung ist.

6. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die elektronen-transportierende Verbindung ein LUMO ≤ -2.60 eV aufweist, bevorzugt ≤ -2.65 eV.
7. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die niedrigste Triplettenergie der elektronentransportierenden Verbindung maximal 0.1 eV niedriger ist als die Triplettenergie der TADF-Verbindung.
8. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die elektronen-transportierende Verbindung ausgewählt ist aus den Stoffklassen der Triazine, der Pyrimidine, der Lactame, der Metallkomplexe, insbesondere der Be-, Zn- bzw. Al-Komplexe, der aromatischen Ketone, der aromatischen Phosphinoxide, der Azaphosphole, der Azaborole, welche mit mindestens einem elektronenleitenden Substituenten substituiert sind, und der Chinoxaline.
9. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die elektronen-transportierende Verbindung ausgewählt ist aus den Verbindungen der folgenden Formeln (1) bzw. (2),



Formel (1)



Formel (2)

wobei für die verwendeten Symbole gilt:

- 5 R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, N(Ar)₂, N(R¹)₂, C(=O)Ar, C(=O)R¹, P(=O)(Ar)₂, einer geradkettigen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH₂-Gruppen durch R¹C=CR¹, C≡C, Si(R¹)₂, C=O, C=S, C=NR¹, P(=O)(R¹), SO, SO₂, NR¹, O, S oder CONR¹ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, einem aromatischen oder hetero-
10 aromatischen Ringsystem mit 5 bis 80, bevorzugt 5 bis 60, aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, einer Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, oder einer Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, wobei optional zwei oder mehr benachbarte Substituenten R ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können, das mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann;
- 15 R¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, N(Ar)₂, N(R²)₂, C(=O)Ar, C(=O)R², P(=O)(Ar)₂, einer geradkettigen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH₂-Gruppen durch R²C=CR², C≡C, Si(R²)₂, C=O, C=S, C=NR², P(=O)(R²), SO, SO₂, NR², O, S oder CONR² ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, einem aromatischen oder hetero-
25
30
35

5 aromatischen Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, einer Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, oder eine Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, wobei optional zwei oder mehr benachbarte Substituenten R^1 ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können, das mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann;

10

Ar ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5-30 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren nicht-aromatischen Resten R^2 substituiert sein kann; dabei können zwei Reste Ar, welche an dasselbe N-Atom oder P-Atom binden, auch durch eine Einfachbindung oder eine Brücke, ausgewählt aus $N(R^2)$, $C(R^2)_2$, O oder S, miteinander verbrückt sein;

15

20 R^2 ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, einem aliphatischem Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, einem aromatischem oder heteroaromatischem Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, in dem ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I oder CN ersetzt sein können, wobei zwei oder mehr benachbarte Substituenten R^2 miteinander ein

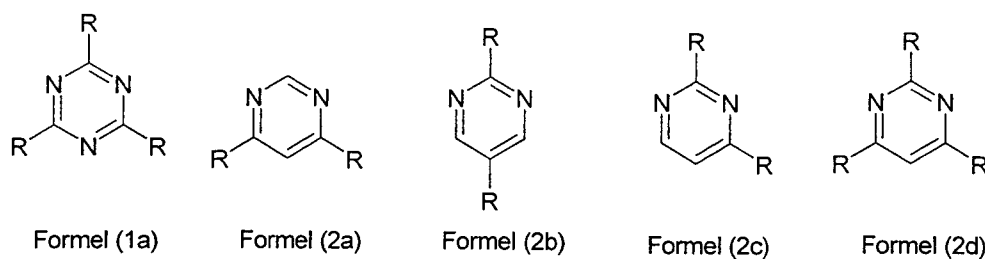
25 mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können.

25

10. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die elektronen-transportierende Verbindung ausgewählt ist aus den Verbindungen der folgenden Formeln (1a) bzw. (2a) bis (2d),

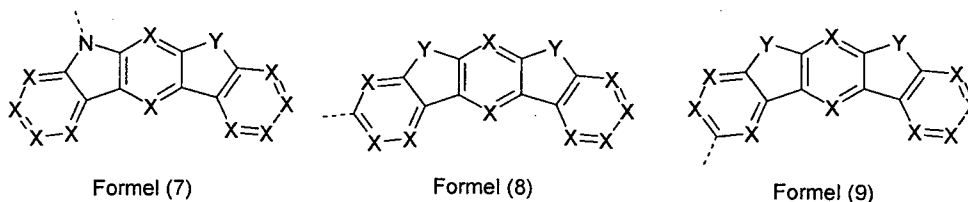
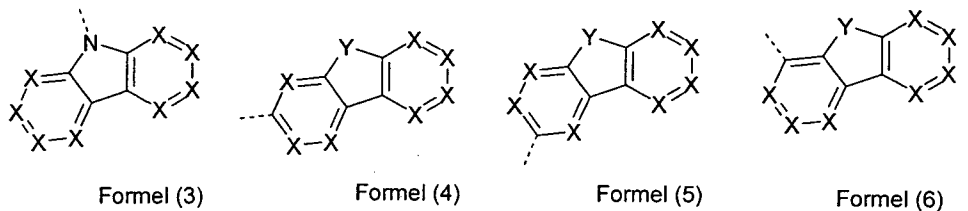
30

35

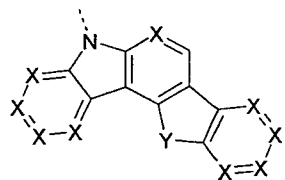


wobei R gleich oder verschieden für eine aromatisches oder hetero-
aromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen
steht, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein
kann, und R^1 die in Anspruch 9 genannte Bedeutung aufweist.

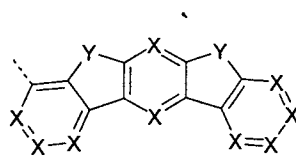
11. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 10,
dadurch gekennzeichnet, dass R gleich oder verschieden bei jedem
Auftreten ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Benzol,
ortho-, meta- oder para-Biphenyl, ortho-, meta-, para- oder ver-
zweigtem Terphenyl, ortho-, meta-, para- oder verzweigtem Quater-
phenyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Fluorenyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Spirobibfluorenyl, 1-
oder 2-Naphthyl, Pyrrol, Furan, Thiophen, Indol, Benzofuran, Benzo-
thiophen, 1-, 2- oder 3-Carbazol, 1-, 2- oder 3-Dibenzofuran, 1-, 2-
oder 3-Dibenzothiophen, Indenocarbazol, Indolocarbazol, 2-, 3- oder
4-Pyridin, 2-, 4- oder 5-Pyrimidin, Pyrazin, Pyridazin, Triazin,
Anthracen, Phenanthren, Triphenylen, Pyren, Benzanthracen oder
Kombinationen aus zwei oder drei dieser Gruppen, welche jeweils mit
einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein können, oder aus
den Strukturen der folgenden Formeln (3) bis (44),



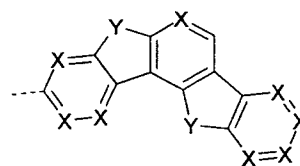
5



Formel (10)

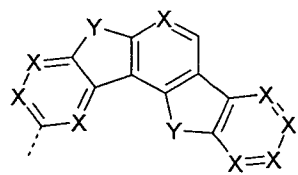


Formel (11)

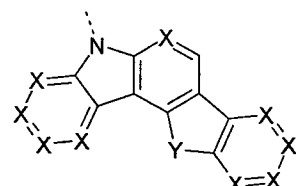


Formel (12)

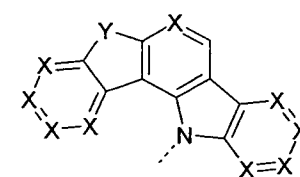
10



Formel (13)

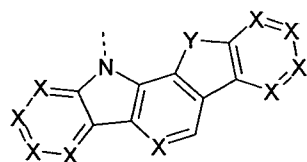


Formel (14)

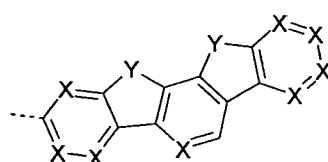


Formel (15)

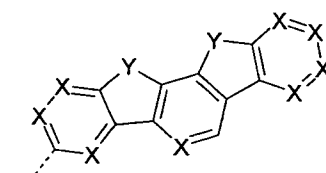
15



Formel (16)

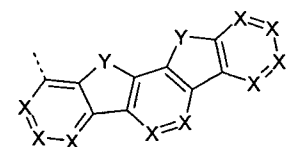


Formel (17)

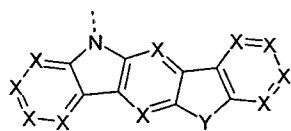


Formel (18)

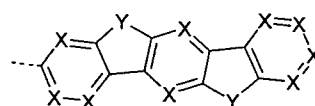
20



Formel (19)

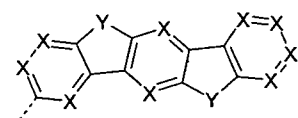


Formel (20)

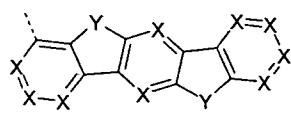


Formel (21)

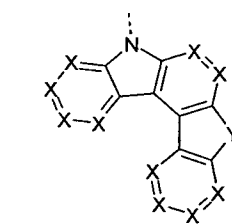
25



Formel (22)

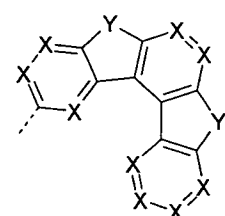


Formel (23)

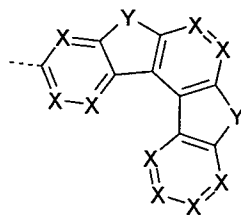


Formel (24)

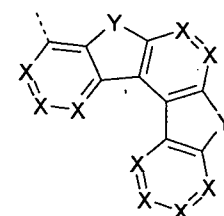
30



Formel (25)

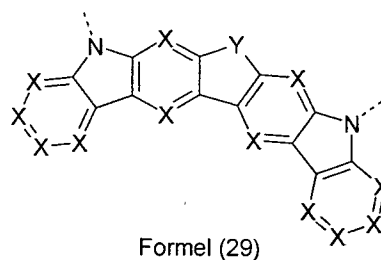


Formel (26)

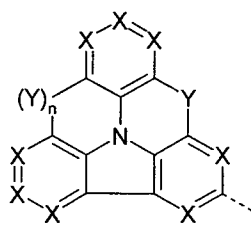


Formel (27)

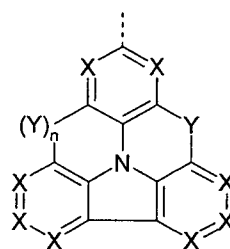
35



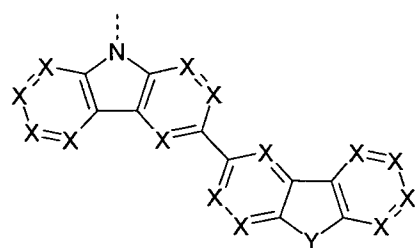
Formel (29)



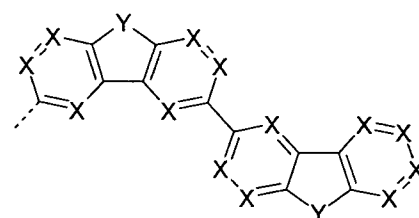
Formel (31)



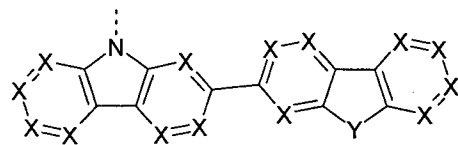
Formel (32)



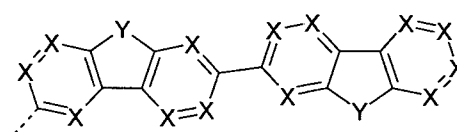
Formel (33)



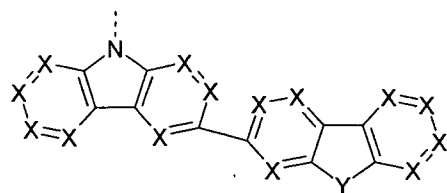
Formel (34)



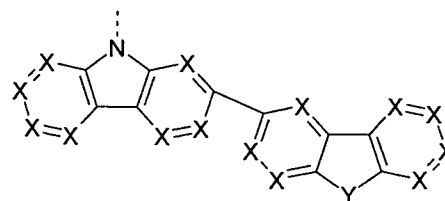
Formel (35)



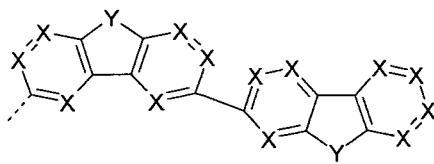
Formel (36)



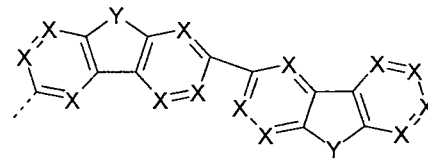
Formel (37)



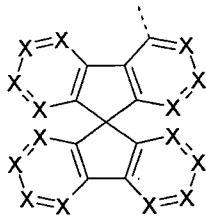
Formel (38)



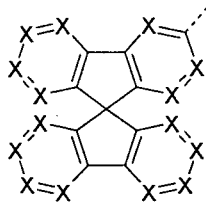
Formel (39)



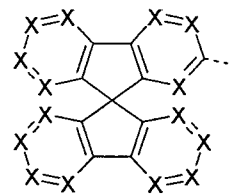
Formel (40)



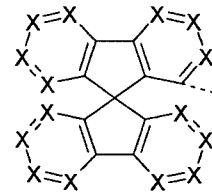
Formel (41)



Formel (42)



Formel (43)



Formel (44)

wobei R^1 und R^2 die in Anspruch 9 genannten Bedeutungen aufweisen, die gestrichelte Bindung die Bindung an die Gruppe der Formel (1) bzw. (2) darstellt und weiterhin gilt:

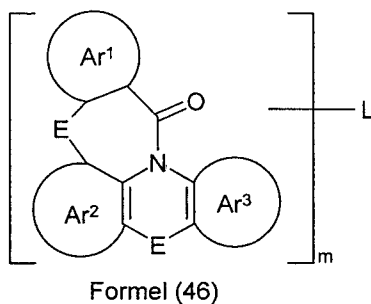
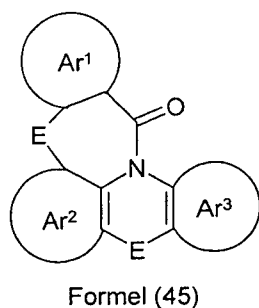
X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR^1 oder N, wobei bevorzugt maximal 2 Symbole X pro Cyclus für N stehen;

Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden $C(R^1)_2$, NR^1 , O oder S;

n ist 0 oder 1, wobei n gleich 0 bedeutet, dass an dieser Position keine Gruppe Y gebunden ist und an den entsprechenden Kohlenstoffatomen statt dessen Reste R^1 gebunden sind.

12. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die elektronen-transportierende Verbindung ausgewählt ist aus den Verbindungen der Formeln (45) oder (46);

5



wobei R, R¹, R² und Ar die in Anspruch 9 genannten Bedeutungen aufweisen und für die weiteren verwendeten Symbole und Indizes gilt:

10

E ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine Einfachbindung, NR, CR₂, O oder S;

15

Ar¹ ist zusammen mit den explizit dargestellten Kohlenstoffatomen ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann;

20

Ar², Ar³ ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten zusammen mit den explizit dargestellten Kohlenstoffatomen ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann;

25

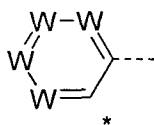
L ist für m = 2 eine Einfachbindung oder eine bivalente Gruppe, bzw. für m = 3 eine trivalente Gruppe bzw. für m = 4 eine tetravalente Gruppe, welche jeweils an eine beliebige Position an Ar¹, Ar² oder Ar³ oder statt einem Rest R an E gebunden ist;

30

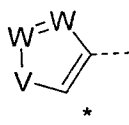
m ist 2, 3 oder 4.

13. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe Ar¹ für eine Gruppe der folgenden Formel (47), (48), (49) oder (50) steht,

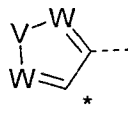
35



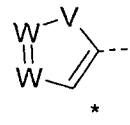
Formel (47)



Formel (48)



Formel (49)



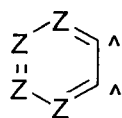
Formel (50)

5

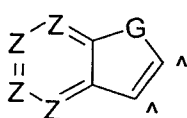
wobei die gestrichelte Bindung die Verknüpfung mit der Carbonylgruppe andeutet, * die Position der Verknüpfung mit E andeutet und weiterhin gilt:

10

W ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CR oder N; oder zwei benachbarte Gruppen W stehen für eine Gruppe der Formel (51) oder (52),



Formel (51)



Formel (52)

15

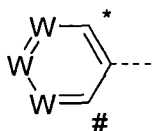
20

wobei G für CR₂, NR, O oder S steht, Z gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für CR oder N steht und ^ die entsprechenden benachbarten Gruppen W in der Formel (47) bis (50) andeuten;

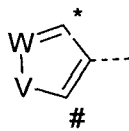
V ist NR, O oder S;

25

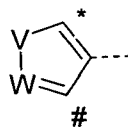
und/oder dass die Gruppe Ar² für eine Gruppe gemäß einer der Formeln (53), (54) oder (55) steht,



Formel (53)



Formel (54)



Formel (55)

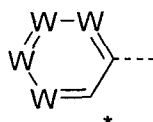
30

35

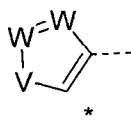
wobei die gestrichelte Bindung die Verknüpfung mit N andeutet, # die Position der Verknüpfung mit Ar³ andeutet, * die Verknüpfung mit E andeutet und W und V die oben genannten Bedeutungen aufweisen;

und/oder dass die Gruppe Ar^3 für eine Gruppe gemäß einer der Formeln (56), (57), (58) oder (59) steht,

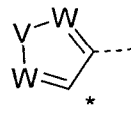
5



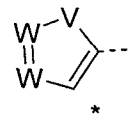
Formel (56)



Formel (57)



Formel (58)



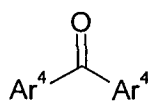
Formel (59)

10

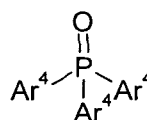
wobei die gestrichelte Bindung die Verknüpfung mit N andeutet, * die Verknüpfung mit Ar^2 andeutet und W und V die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

15

14. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die elektronentransportierende Verbindung ausgewählt ist aus den Verbindungen der Formeln (70) bzw. (71),



Formel (70)



Formel (71)

20

wobei R, R^1 , R^2 und Ar die in Anspruch 9 aufgeführten Bedeutungen hat und für die weiteren verwendeten Symbole gilt:

25

Ar^4 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 80 aromatischen Ringatomen, bevorzugt bis 60 aromatischen Ringatomen, welches jeweils mit einer oder mehreren Gruppen R substituiert sein kann.

30

15. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass Ar^4 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt ist aus Phenyl, 2-, 3- oder 4-Tolyl, 3- oder 4-o-Xyl, 2- oder 4-m-Xyl, 2-p-Xyl, o-, m- oder p-tert-Butylphenyl, o-, m- oder p-Fluorphenyl, Benzophenon, 1-, 2- oder 3-Phenylmethanon, 2-, 3- oder 4-Biphenyl, 2-, 3- oder 4-o-Terphenyl, 2-, 3- oder 4-m-Ter-

35

phenyl, 2-, 3- oder 4-p-Terphenyl, 2'-p-Terphenyl, 2'-, 4'- oder 5'-m-Terphenyl, 3'- oder 4'-o-Terphenyl, p-, m,p-, o,p-, m,m-, o,m- oder o,o-Quaterphenyl, Quinquephenyl, Sexiphenyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Fluorenyl, 2-, 3- oder 4-Spiro-9,9'-bifluorenyl, 1-, 2-, 3- oder 4-(9,10-Dihydro)-phenanthrenyl, 1- oder 2-Naphthyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Chinolinyl, 1-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-iso-Chinolinyl, 1- oder 2-(4-Methylnaphthyl), 1- oder 2-(4-Phenylnaphthyl), 1- oder 2-(4-Naphthyl-naphthyl), 1-, 2- oder 3-(4-naphthyl-phenyl), 2-, 3- oder 4-Pyridyl, 2-, 4- oder 5-Pyrimidinyl, 2- oder 3-Pyrazinyl, 3- oder 4-Pyridanzinyl, 2-(1,3,5-Triazin)yl-, 2-, 3- oder 4-(Phenylpyridyl), 3-, 4-, 5- oder 6-(2,2'-Bipyridyl), 2-, 4-, 5- oder 6-(3,3'-Bipyridyl), 2- oder 3-(4,4'-Bipyridyl) und Kombinationen eines oder mehrerer dieser Reste, welche durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein können.

16. Verfahren zur Herstellung einer erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Schicht mit einem Sublimationsverfahren aufgebracht wird und/oder dass mindestens eine Schicht mit einem OVPD (Organic Vapour Phase Deposition) Verfahren oder mit Hilfe einer Trägergas-sublimation aufgebracht wird und/oder dass mindestens eine Schicht aus Lösung, durch Spincoating oder mit einem Druckverfahren aufgebracht wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2014/000739

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. H01L51/50

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	HIROYUKI TANAKA ET AL: "Efficient green thermally activated delayed fluorescence (TADF) from a phenoxazine-triphenyltriazine (PXZ-TRZ) derivative", CHEMICAL COMMUNICATIONS, vol. 48, no. 93, 1 January 2012 (2012-01-01), page 11392, XP055115617, ISSN: 1359-7345, DOI: 10.1039/c2cc36237f	1-7,16
Y	the whole document -/--	8-15



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

8 May 2014

Date of mailing of the international search report

15/05/2014

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

Wolfbauer, Georg

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2014/000739

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	-& Hiroyuki Tanaka ET AL: "Electronic Supplementary Information: Efficient green thermally activated delayed fluorescence (TADF) from a phenoxazine-triphenyltriazine (PXZ-TRZ) derivative Contents", Chemical Communications, 2012,48, 11392-11394, 11 October 2012 (2012-10-11), XP055115819, DOI: 10.1039/C2CC36237F Retrieved from the Internet: URL:http://www.rsc.org/suppdata/cc/c2/c2cc36237f/c2cc36237f.pdf [retrieved on 2014-04-29] -----	
X	GÁBOR MÉHES ET AL: "Enhanced Electroluminescence Efficiency in a Spiro-Acridine Derivative through Thermally Activated Delayed Fluorescence", ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION, vol. 51, no. 45, 8 October 2012 (2012-10-08), pages 11311-11315, XP055115730, ISSN: 1433-7851, DOI: 10.1002/anie.201206289	1-8,15
Y	the whole document -& GÁBOR MÉHES ET AL: "Supporting Information: Enhanced Electroluminescence Efficiency in a Spiro-Acridine Derivative through Thermally Activated Delayed Fluorescence", ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION, vol. 51, no. 45, 8 October 2012 (2012-10-08), pages 11311-11315, XP055115737, ISSN: 1433-7851, DOI: 10.1002/anie.201206289 -----	9-14
X,P	KENSUKE MASUI ET AL: "Analysis of exciton annihilation in high-efficiency sky-blue organic light-emitting diodes with thermally activated delayed fluorescence", ORGANIC ELECTRONICS, vol. 14, no. 11, 30 July 2013 (2013-07-30), pages 2721-2726, XP055115713, ISSN: 1566-1199, DOI: 10.1016/j.orgel.2013.07.010 the whole document ----- -/--	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/000739

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Hong Meng ET AL: "Chapter 3: Organic Small Molecule Materials for Organic Light-Emitting Diodes" In: "Organic Light-Emitting Materials and Devices", 1 January 2006 (2006-01-01), CRC Press, XP055116595, ISBN: 978-1-42-001706-9 pages 296-414, section 3.6.2 Host Materials -----	8-15
A	US 2010/090238 A1 (MORI TOSHIFUMI [JP] ET AL) 15 April 2010 (2010-04-15) the whole document -----	1
A	US 2012/248968 A1 (OGIWARA TOSHINARI [JP] ET AL) 4 October 2012 (2012-10-04) the whole document -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/000739

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 2010090238	A1	15-04-2010	CN 101728490 A	09-06-2010
			EP 2175503 A2	14-04-2010
			JP 2010114070 A	20-05-2010
			KR 20100040681 A	20-04-2010
			US 2010090238 A1	15-04-2010

US 2012248968	A1	04-10-2012	CN 103443949 A	11-12-2013
			EP 2690681 A1	29-01-2014
			KR 20140015385 A	06-02-2014
			TW 201248965 A	01-12-2012
			US 2012248968 A1	04-10-2012
			US 2014103329 A1	17-04-2014
			WO 2012133188 A1	04-10-2012

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. H01L51/50 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) H01L		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	HIROYUKI TANAKA ET AL: "Efficient green thermally activated delayed fluorescence (TADF) from a phenoxazine-triphenyltriazine (PXZ-TRZ) derivative", CHEMICAL COMMUNICATIONS, Bd. 48, Nr. 93, 1. Januar 2012 (2012-01-01), Seite 11392, XP055115617, ISSN: 1359-7345, DOI: 10.1039/c2cc36237f	1-7,16
Y	das ganze Dokument -/-	8-15
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" 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 8. Mai 2014		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 15/05/2014
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 Wolfbauer, Georg

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
	-& Hiroyuki Tanaka ET AL: "Electronic Supplementary Information: Efficient green thermally activated delayed fluorescence (TADF) from a phenoxazine-triphenyltriazine (PXZ-TRZ) derivative Contents", Chemical Communications, 2012,48, 11392-11394, 11. Oktober 2012 (2012-10-11), XP055115819, DOI: 10.1039/C2CC36237F Gefunden im Internet: URL: http://www.rsc.org/suppdata/cc/c2/c2cc36237f/c2cc36237f.pdf [gefunden am 2014-04-29] -----	
X	GÁBOR MÉHES ET AL: "Enhanced Electroluminescence Efficiency in a Spiro-Acridine Derivative through Thermally Activated Delayed Fluorescence", ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION, Bd. 51, Nr. 45, 8. Oktober 2012 (2012-10-08), Seiten 11311-11315, XP055115730, ISSN: 1433-7851, DOI: 10.1002/anie.201206289	1-8,15
Y	das ganze Dokument -& GÁBOR MÉHES ET AL: "Supporting Information: Enhanced Electroluminescence Efficiency in a Spiro-Acridine Derivative through Thermally Activated Delayed Fluorescence", ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION, Bd. 51, Nr. 45, 8. Oktober 2012 (2012-10-08), Seiten 11311-11315, XP055115737, ISSN: 1433-7851, DOI: 10.1002/anie.201206289	9-14
X,P	----- KENSUKE MASUI ET AL: "Analysis of exciton annihilation in high-efficiency sky-blue organic light-emitting diodes with thermally activated delayed fluorescence", ORGANIC ELECTRONICS, Bd. 14, Nr. 11, 30. Juli 2013 (2013-07-30), Seiten 2721-2726, XP055115713, ISSN: 1566-1199, DOI: 10.1016/j.orgel.2013.07.010 das ganze Dokument ----- -/--	1-16

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	Hong Meng ET AL: "Chapter 3: Organic Small Molecule Materials for Organic Light-Emitting Diodes" In: "Organic Light-Emitting Materials and Devices", 1. Januar 2006 (2006-01-01), CRC Press, XP055116595, ISBN: 978-1-42-001706-9 Seiten 296-414, section 3.6.2 Host Materials -----	8-15
A	US 2010/090238 A1 (MORI TOSHIFUMI [JP] ET AL) 15. April 2010 (2010-04-15) das ganze Dokument -----	1
A	US 2012/248968 A1 (OGIWARA TOSHINARI [JP] ET AL) 4. Oktober 2012 (2012-10-04) das ganze Dokument -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/000739

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2010090238	A1	15-04-2010	CN	101728490 A		09-06-2010
			EP	2175503 A2		14-04-2010
			JP	2010114070 A		20-05-2010
			KR	20100040681 A		20-04-2010
			US	2010090238 A1		15-04-2010

US 2012248968	A1	04-10-2012	CN	103443949 A		11-12-2013
			EP	2690681 A1		29-01-2014
			KR	20140015385 A		06-02-2014
			TW	201248965 A		01-12-2012
			US	2012248968 A1		04-10-2012
			US	2014103329 A1		17-04-2014
			WO	2012133188 A1		04-10-2012
