



(10) **DE 10 2013 019 465 A1** 2014.05.22

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2013 019 465.2**

(22) Anmeldetag: **19.11.2013**

(43) Offenlegungstag: **22.05.2014**

(51) Int Cl.: **H01L 51/54 (2006.01)**

C09K 11/06 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

13/682,504 **20.11.2012** **US**

(71) Anmelder:

Universal Display Corporation, Ewing, N.J., US

(74) Vertreter:

**Müller-Boré & Partner Patentanwälte PartG mbB,
80639, München, DE**

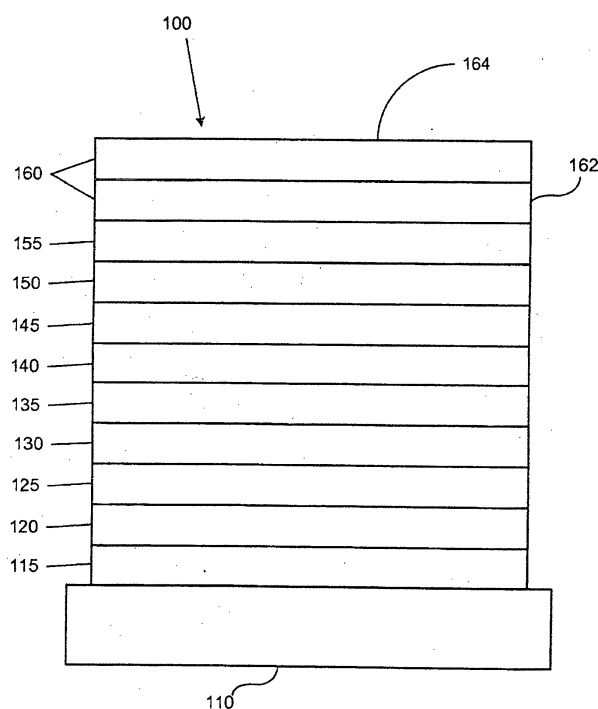
(72) Erfinder:

**Kwong, Raymond, Ewing, N.J., US; Xia,
Chuanjun, Ewing, N.J., US; Brooks, Jason, Ewing,
N.J., US; Lam, Siu Tung, Ewing, N.J., US; Lee, Chi
Hang, Ewing, N.J., US**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **ORGANISCHE ELEKTROLUMINESZENZVORRICHTUNG MIT VERZÖGERTER FLUORESCENZ**

(57) Zusammenfassung: Es werden neue Vorrichtungen bereitgestellt, die organische Verbindungen enthalten, die Elektronendonator- und -akzeptoreigenschaften aufweisen und die als emittierende Dotiermittel wirken. Das Energieverhältnis, das durch Dividieren der T1-Energie des emittierenden Dotiermittels durch $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ für das gleiche emittierende Dotiermittel erhalten wird, beträgt mindestens 0,7, und das erste emittierende Dotiermittel weist eine Energiedifferenz, die durch Subtrahieren der T1-Energie des ersten emittierenden Dotiermittels von $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ für das erste emittierende Dotiermittel berechnet wird, auf und die Energiedifferenz ist kleiner als oder gleich 1,00 eV für die neuen Verbindungen. Die Verbindungen weisen verzögerte Fluoreszenzeigenschaften auf, wenn sie in OLED-Vorrichtungen einbezogen werden.



Beschreibung

[0001] Die beanspruchte Erfindung wurde gemacht durch, im Namen von und/oder in Verbindung mit eine(r) oder mehrere(n) der folgenden Parteien einer gemeinschaftlichen Forschungsvereinbarung von Universität und Unternehmen: dem Verwaltungsrat der Universität von Michigan, der Universität Princeton, der Universität von Südkalifornien und der Universal Display Corporation. Die Vereinbarung trat in Kraft an und vor dem Datum, an dem die beanspruchte Erfindung gemacht wurde, und die beanspruchte Erfindung wurde als Ergebnis der im Rahmen der Vereinbarung durchgeführten Aktivitäten gemacht.

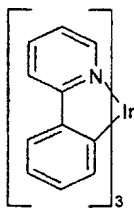
[0002] Die vorliegende Erfindung betrifft organische Verbindungen mit starken Elektronendonoreigenschaften und schwachen Elektronenakzeptoreigenschaften innerhalb des gleichen Moleküls. Diese Verbindungen zeigen verzögerte Fluoreszenzeigenschaften, wenn sie in OLED-Vorrichtungen einbezogen werden.

[0003] Optoelektronische Vorrichtungen, die organische Materialien nutzen, werden aus einer Reihe von Gründen zunehmend wünschenswert. Viele der Materialien, die verwendet werden, um solche Vorrichtungen herzustellen, sind relativ billig, so dass organische optoelektronische Vorrichtungen ein Potenzial für Kostenvorteile gegenüber anorganischen Vorrichtungen aufweisen. Darüber hinaus können die inhärenten Eigenschaften von organischen Materialien, wie z. B. ihre Flexibilität, sie für bestimmte Anwendungen, wie z. B. die Fertigung auf einem flexiblen Substrat, gut geeignet machen. Beispiele für organische optoelektronische Vorrichtungen umfassen organische Licht-emittierende Vorrichtungen (OLEDs), organische Phototransistoren, organische Solarzellen und organische Photodetektoren. Für OLEDs können die organischen Materialien Leistungsvorteile gegenüber herkömmlichen Materialien haben. Beispielsweise könnte die Wellenlänge, bei der eine organische emittierende Schicht Licht emittiert, im Allgemeinen mit geeigneten Dotiermitteln einfach eingestellt werden.

[0004] OLEDs nutzen dünne organische Filme, die Licht emittieren, wenn eine Spannung an die Vorrichtung angelegt wird. OLEDs werden zu einer zunehmend interessanten Technologie für den Einsatz in Anwendungen wie Flachbildschirmen, Beleuchtung und Hintergrundbeleuchtung. Einige OLED-Materialien und -Konfigurationen sind in den US-Patenten Nr. 5,844,363, 6,303,238 und 5,707,745 beschrieben, welche hier unter Bezugnahme in ihrer Gesamtheit einbezogen sind.

[0005] Eine Anwendung für phosphoreszierende emittierende Moleküle ist ein Farbdisplay bzw. eine Farbanzeige. Industriestandards für eine derartige Anzeige fordern Pixel, die angepasst sind, um bestimmte Farben, die als „gesättigte“ Farben bezeichnet werden, zu emittieren. Insbesondere fordern diese Standards gesättigte rote, grüne und blaue Pixel. Die Farbe kann unter Verwendung von CIE-Koordinaten, die in dem Fachgebiet gut bekannt sind, gemessen werden.

[0006] Ein Beispiel für ein grün emittierendes Molekül ist Tris(2-phenylpyridin)iridium, das als Ir(ppy)₃ bezeichnet wird und die folgende Struktur aufweist:



[0007] In dieser und den hier später gezeigten Figuren ist die koordinative Bindung von Stickstoff an ein Metall (hier Ir) als eine Gerade gezeigt.

[0008] Wie hier verwendet, umfasst der Begriff „organisch“ polymere Materialien sowie organische Materialien aus kleinen Molekülen, die verwendet werden können, um organische optoelektronische Vorrichtungen herzustellen. „Kleines Molekül“ bezieht sich auf jedwedes organische Material, das kein Polymer ist und „kleine Moleküle“ können tatsächlich ziemlich groß sein. Kleine Moleküle können in einigen Fällen Wiederholungseinheiten umfassen. Beispielsweise führt die Verwendung einer langkettigen Alkylgruppe als Substituent nicht dazu, dass ein Molekül nicht zu der Klasse eines „kleinen Moleküls“ gehört. Kleine Moleküle können auch in Polymere einbezogen werden, beispielsweise als Seitengruppe an einem Polymergrundgerüst oder als Teil des Grundgerüsts. Kleine Moleküle können auch als die Kerneinheit eines Dendrimers dienen, das aus einer Reihe von chemischen Hüllen besteht, welche um die Kerneinheit angeordnet sind. Die Kerneinheit eines Dendrimers kann eine kleine fluoreszierende oder phosphoreszierende Molekülemissionsquelle sein. Ein Dendrimer kann

ein „kleines Molekül“ sein und es wird angenommen, dass alle Dendrimere, die gegenwärtig auf dem Gebiet von OLEDs verwendet werden, kleine Moleküle sind.

[0009] Wie hier verwendet, bedeutet „oben“ am weitesten von dem Substrat entfernt, während „unten“ als dem Substrat am nächsten bedeutet. Wo eine erste Schicht als „angeordnet über“ einer zweiten Schicht beschrieben ist, ist die erste Schicht weiter von dem Substrat entfernt angeordnet. Es können weitere Schichten zwischen der ersten und der zweiten Schicht vorliegen, es sei denn, dass die erste Schicht als „in Kontakt mit“ der zweiten Schicht angegeben ist. Beispielsweise kann eine Kathode als „angeordnet über“ einer Anode beschrieben sein, auch wenn verschiedene organische Schichten dazwischen vorliegen.

[0010] Wie hier verwendet, bedeutet „lösungsverarbeitbar“ in einem flüssigen Medium löslich, dispergierbar oder transportierbar in und/oder abscheidbar aus einem flüssigen Medium zu sein, und zwar entweder in Lösungs- oder Suspensionsform.

[0011] Ein Ligand kann als „photoaktiv“ bezeichnet werden, wenn angenommen wird, dass der Ligand direkt zu den photoaktiven Eigenschaften eines emittierenden Materials beiträgt. Ein Ligand kann als „ergänzend“ bezeichnet werden, wenn angenommen wird, dass der Ligand nicht zu den photoaktiven Eigenschaften eines emittierenden Materials beiträgt, obwohl ein ergänzender Ligand die Eigenschaften eines photoaktiven Liganden verändern könnte.

[0012] Wie hier verwendet und wie es allgemein vom Fachmann verstanden wird, ist ein erstes „Höchstes besetztes Molekülorbital“ (HOMO)- oder „Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital“ (LUMO)-Energieniveau „größer als“ oder „höher als“ ein zweites HOMO- oder LUMO-Energieniveau, wenn das erste Energieniveau näher am Vakuumenergieniveau ist. Da Ionisationspotenziale (IP) als negative Energie bezogen auf das Vakuumniveau gemessen werden, entspricht ein höheres HOMO-Energieniveau einem IP, das einen kleineren Absolutwert aufweist (ein IP, das weniger negativ ist). In ähnlicher Weise entspricht ein höheres LUMO-Energieniveau einer Elektronenaffinität (EA), die einen kleineren Absolutwert aufweist (eine EA, die weniger negativ ist). In einem herkömmlichen Energieniveaudiagramm, bei dem sich das Vakuumniveau oben befindet, ist das LUMO-Energieniveau eines Materials höher als das HOMO-Energieniveau desselben Materials. Ein „höheres“ HOMO- oder LUMO-Energieniveau erscheint näher an der Spitze eines solchen Diagramms als ein „niedrigeres“ HOMO- oder LUMO-Energieniveau.

[0013] Wie hier verwendet und wie es allgemein vom Fachmann verstanden wird, ist eine erste Austrittsenergie „größer als“ oder „höher als“ eine zweite Austrittsenergie, wenn die erste Austrittsenergie einen höheren Absolutwert aufweist. Weil Austrittsenergien allgemein als negative Zahlen bezogen auf das Vakuumniveau gemessen werden, bedeutet dies, dass eine „höhere“ Austrittsenergie negativer ist. In einem herkömmlichen Energieniveaudiagramm, bei dem sich das Vakuumniveau oben befindet, ist eine „höhere“ Austrittsenergie weiter weg von dem Vakuumniveau in Abwärtsrichtung dargestellt. Daher gilt für die Definitionen von HOMO- und LUMO-Energieniveaus eine andere Konvention als für Austrittsenergien.

[0014] Weitere Einzelheiten zu OLEDs und den vorstehend beschriebenen Definitionen sind in dem US-Patent Nr. 7,279,704 angegeben, das hier unter Bezugnahme in dessen Gesamtheit aufgenommen ist.

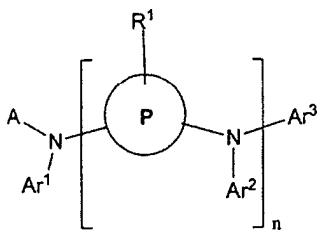
[0015] Es wird eine erste Vorrichtung bereitgestellt. Die erste Vorrichtung umfasst eine erste organische Licht-emittierende Vorrichtung, die ferner eine Anode, eine Kathode und eine emittierende Schicht umfasst, die zwischen der Anode und der Kathode angeordnet ist und ein erstes emittierendes Dotiermittel umfasst. Das erste emittierende Dotiermittel ist organisch und enthält kein Metall und umfasst eine Elektrodendonoreinheit und eine Elektronenakzeptoreinheit. Das erste emittierende Dotiermittel weist eine berechnete HOMO-Energie auf, die höher als oder gleich $-4,70$ eV ist, und eine berechnete LUMO-Energie, die höher als oder gleich $-1,20$ eV ist. Das erste emittierende Dotiermittel weist ein Energieverhältnis auf, das durch Dividieren der T1-Energie des ersten emittierenden Dotiermittels durch $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ für das erste emittierende Dotiermittel berechnet wird, wobei das Energieverhältnis mindestens $0,70$ beträgt. Das erste emittierende Dotiermittel weist auch eine Energiedifferenz auf, die durch Subtrahieren der T1-Energie des ersten emittierenden Dotiermittels von $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ für das erste emittierende Dotiermittel berechnet wird, wobei die Energiedifferenz kleiner als oder gleich $1,00$ eV ist.

[0016] In einem Aspekt ist die Energiedifferenz kleiner als oder gleich $0,90$ eV.

[0017] In einem Aspekt beträgt das Energieverhältnis mindestens $0,73$ und die Energiedifferenz ist kleiner als oder gleich $0,90$ eV.

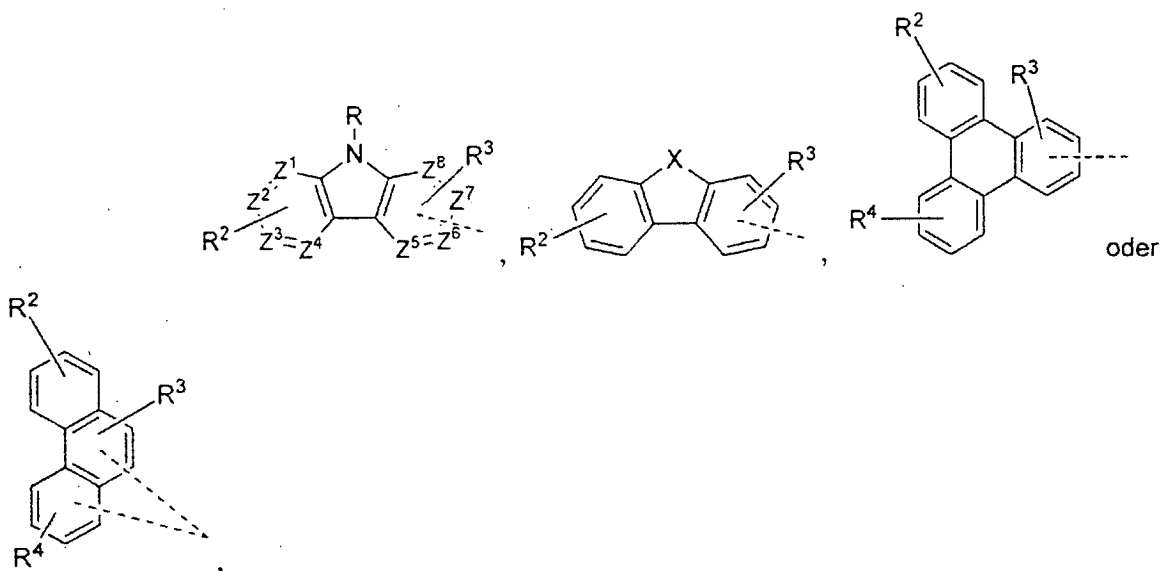
[0018] In einem Aspekt beträgt das Energieverhältnis mindestens 0,73.

[0019] In einem Aspekt weist das erste emittierende Dotiermittel die Formel:



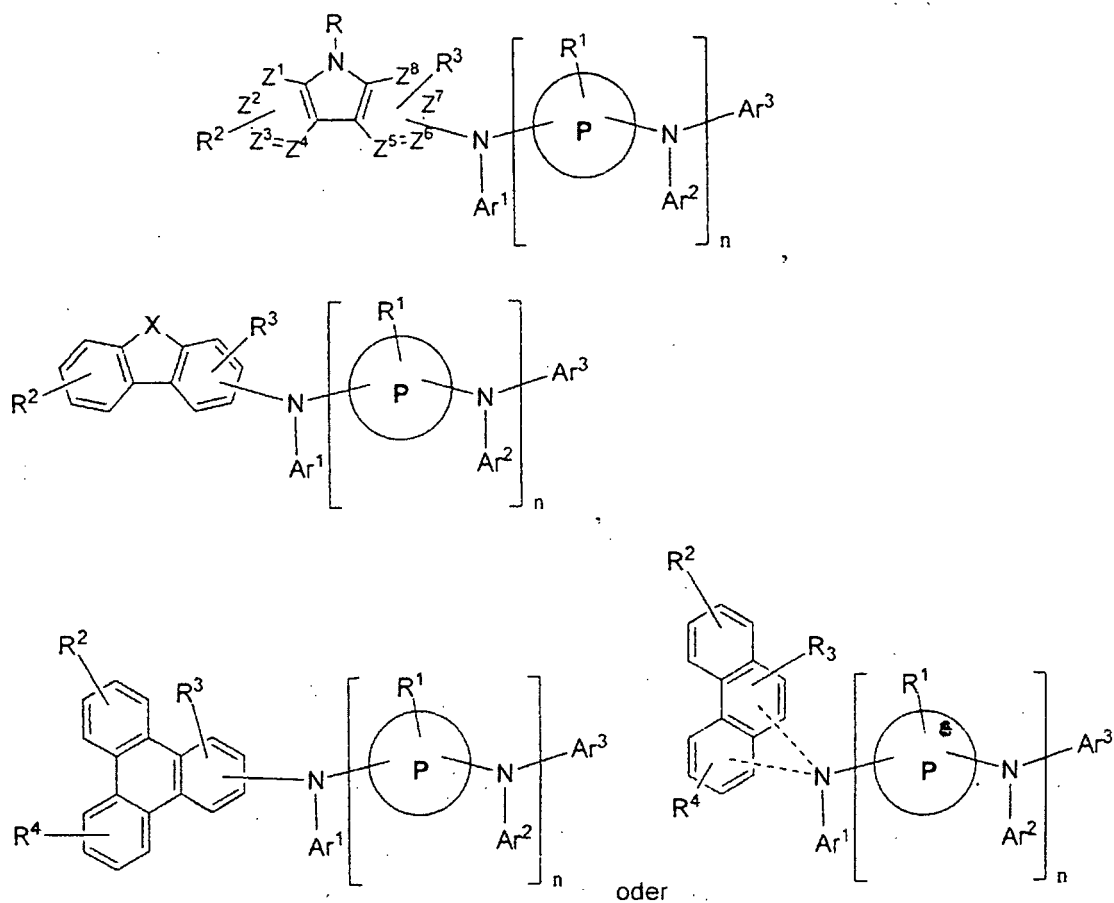
Formel I, auf. In der Verbindung mit der Formel I stellt A einen aromatischen carbocyclischen oder heterocyclischen Rest mit mindestens zwei anellierten carbocyclischen oder heterocyclischen Ringen dar und der Ring P ist ein aromatischer carbocyclischer oder heterocyclischer Ring. Ar¹, Ar² und Ar³ sind Aryl oder Heteroaryl und sind gegebenenfalls weiter substituiert. Die Ringe A, Ar¹, Ar² und Ar³ sind gegebenenfalls anelliert. R¹ stellt eine Mono-, Di-, Tri- oder Tetrasubstitution oder keine Substitution dar. R¹ ist aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, Deuterium, Halogen, Alkyl, Cycloalkyl, Heteroalkyl, Arylalkyl, Alkoxy, Aryloxy, Amino, Silyl, Alkenyl, Cycloalkenyl, Heteroalkenyl, Alkinyl, Aryl, Heteroaryl, Acyl, Carbonyl, Carbonsäuren, Ester, Nitril, Isonitril, Sulfanyl, Sulfinyl, Sulfonyl, Phosphino und Kombinationen davon, ausgewählt und n ist eine ganze Zahl von 1 bis 10.

[0020] In einem Aspekt hat A die Formel:



worin X O, S oder Se ist, Z¹ bis Z⁸ unabhängig C oder N umfassen und die Gesamtzahl von N in Z¹ bis Z⁸ höchstens 1 beträgt. R ist aus der Gruppe, bestehend aus Alkyl, Cycloalkyl, Heteroalkyl, Arylalkyl, Alkoxy, Aryloxy, Amino, Silyl, Alkenyl, Cycloalkenyl, Heteroalkenyl, Alkinyl, Aryl, Heteroaryl, Acyl, Carbonyl, Carbonsäuren, Ester, Nitril, Isonitril, Sulfanyl, Sulfinyl, Sulfonyl, Phosphino und Kombinationen davon, ausgewählt. R² stellt eine Mono-, Di-, Tri- oder Tetrasubstitution oder keine Substitution dar, R³ stellt eine Mono-, Di- oder Trisubstitution oder keine Substitution dar und R⁴ stellt eine Mono-, Di-, Tri- oder Tetrasubstitution oder keine Substitution dar. R², R³ und R⁴ sind unabhängig aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Deuterium, Halogen, Alkyl, Cycloalkyl, Heteroalkyl, Arylalkyl, Alkoxy, Aryloxy, Amino, Silyl, Alkenyl, Cycloalkenyl, Heteroalkenyl, Alkinyl, Aryl, Heteroaryl, Acyl, Carbonyl, Carbonsäuren, Ester, Nitril, Isonitril, Sulfanyl, Sulfinyl, Sulfonyl, Phosphino und Kombinationen davon, ausgewählt.

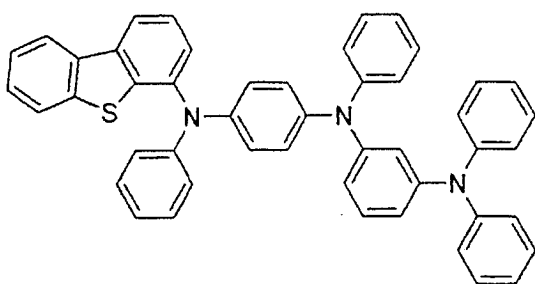
[0021] In einem Aspekt hat das erste emittierende Dotiermittel die Formel:



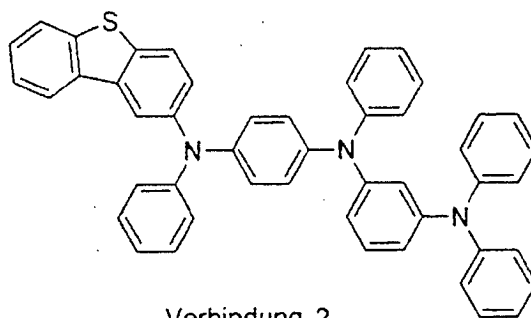
[0022] In einem Aspekt sind Ar¹, Ar² und Ar³ unabhängig aus der Gruppe, bestehend aus Phenyl und Triphenylen, ausgewählt. In einem Aspekt ist n 2.

[0023] In einem Aspekt sind der Ring P, Ar¹, Ar² und Ar³ Phenyl. In einem Aspekt ist X NR, wobei R Aryl oder Heteroaryl ist. In einem Aspekt ist X O. In einem Aspekt ist X S.

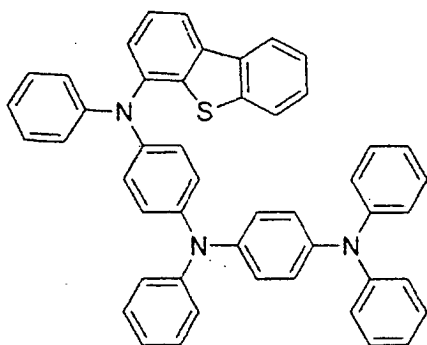
[0024] In einem Aspekt ist das erste emittierende Dotiermittel ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus:



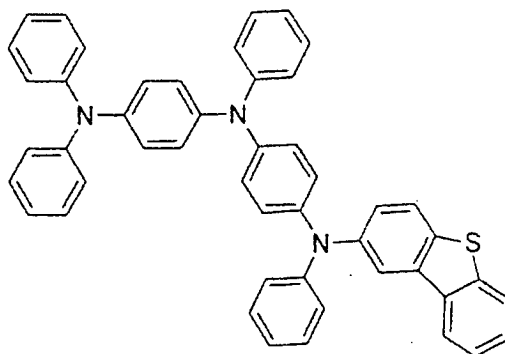
Verbindung 1



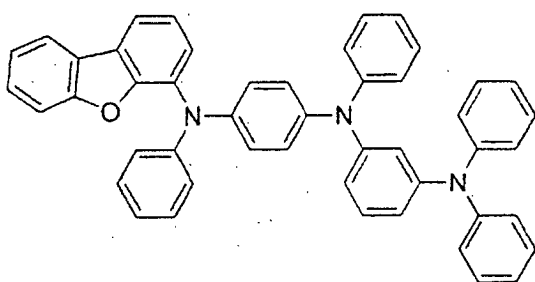
Verbindung 2



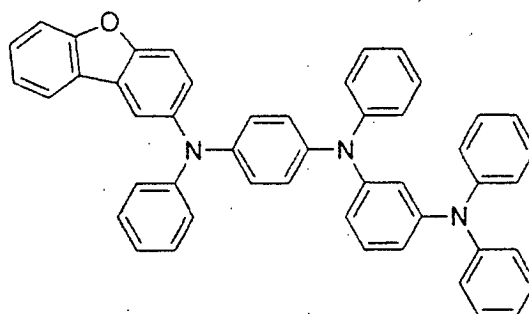
Verbindung 3



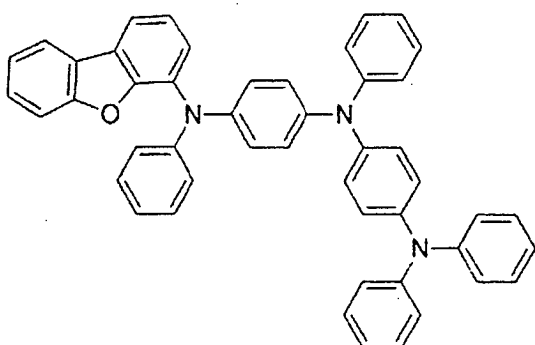
Verbindung 4



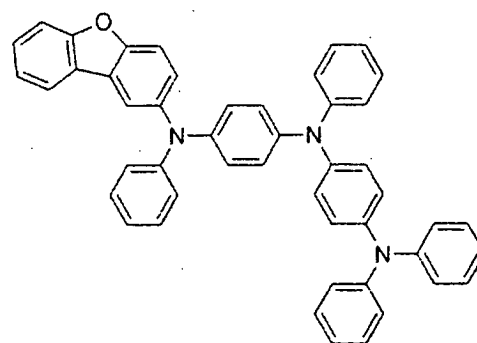
Verbindung 5



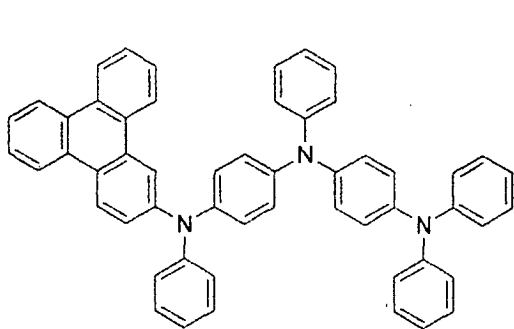
Verbindung 6



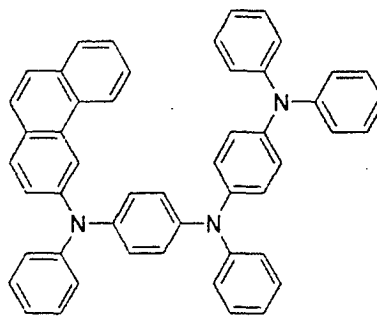
Verbindung 7



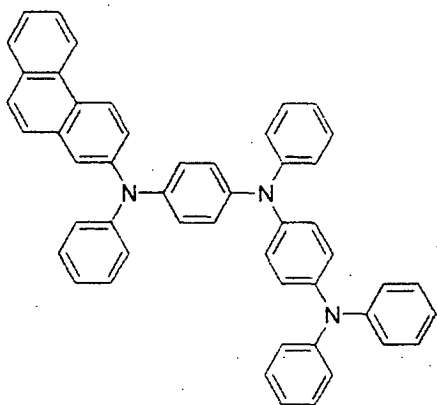
Verbindung 8



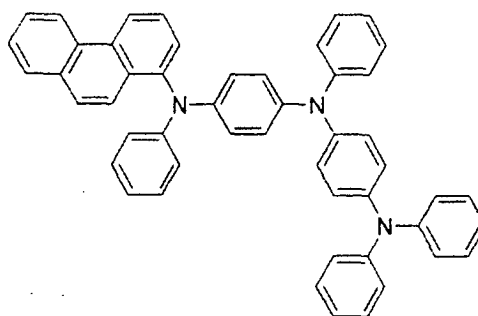
Verbindung 9



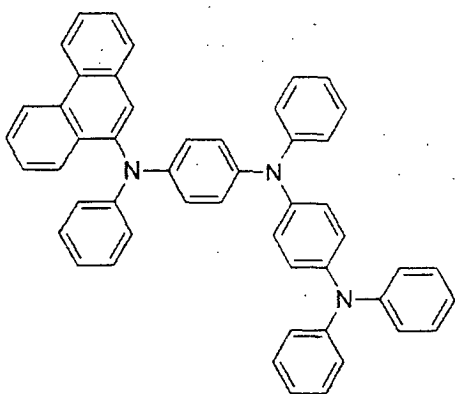
Verbindung 10



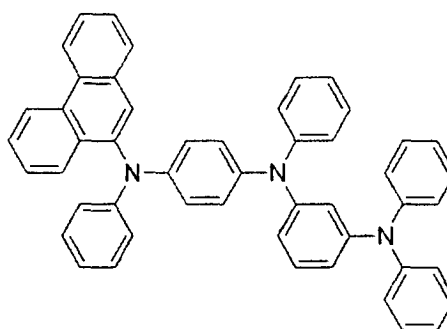
Verbindung 11



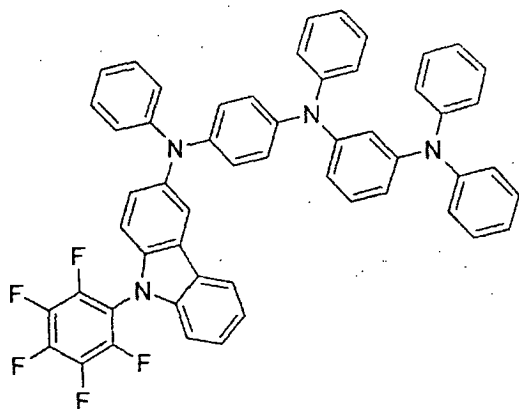
Verbindung 12



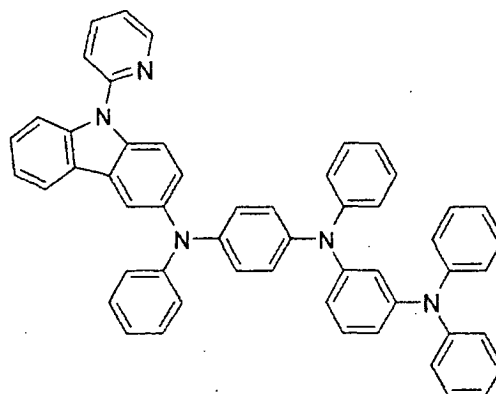
Verbindung 13



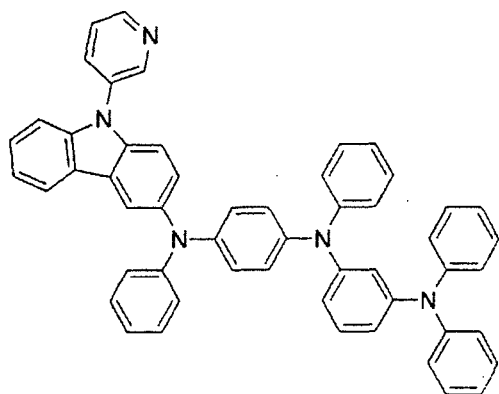
Verbindung 14



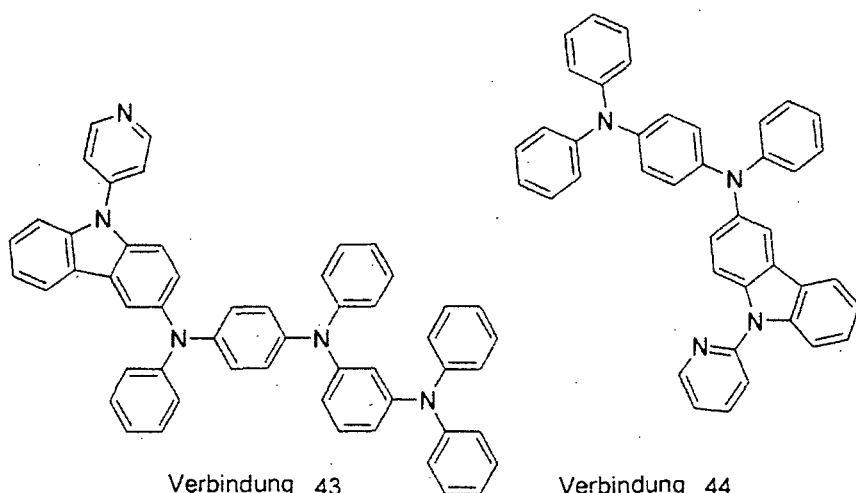
Verbindung 20



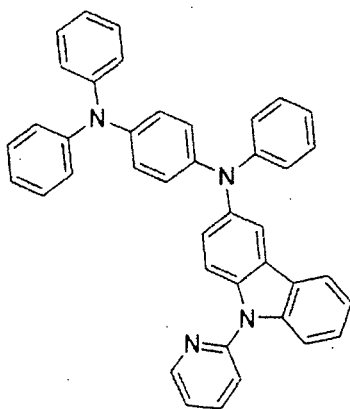
Verbindung 41



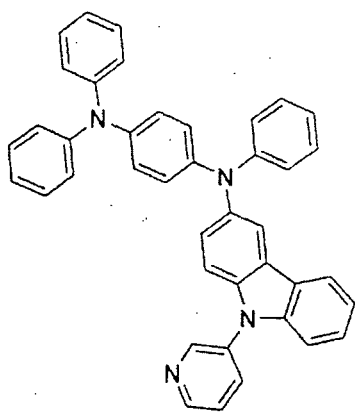
Verbindung 142



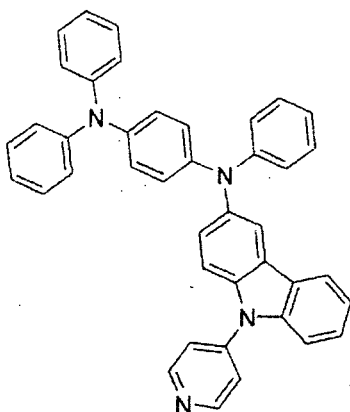
Verbindung 43



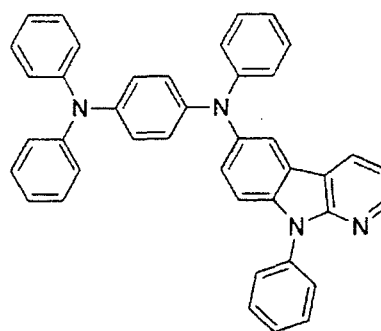
Verbindung 44



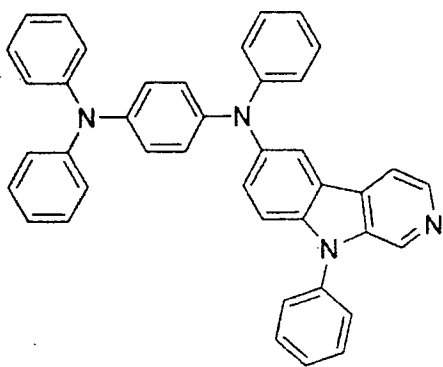
Verbindung 48



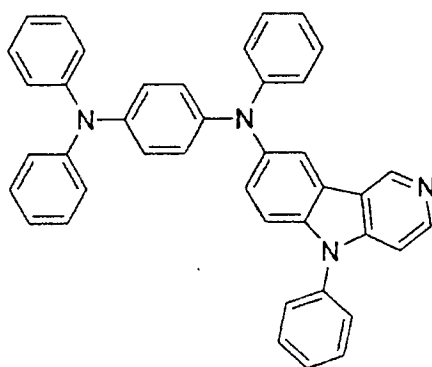
Verbindung 51



Verbindung 54

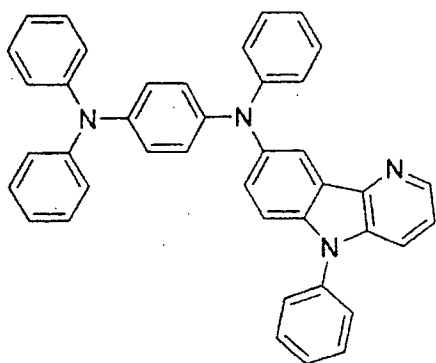


Verbindung 59



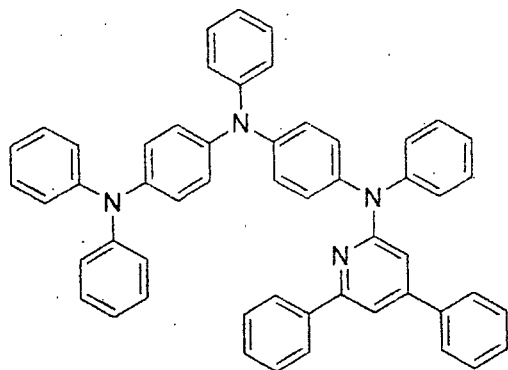
Verbindung 62

und

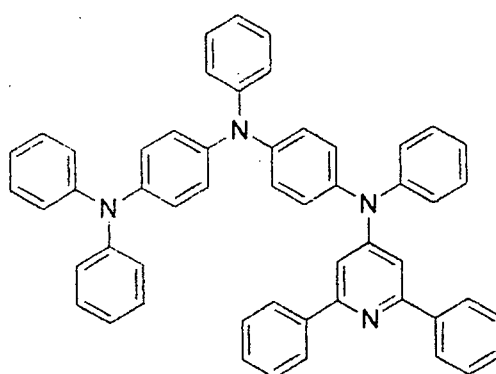


Verbindung 64

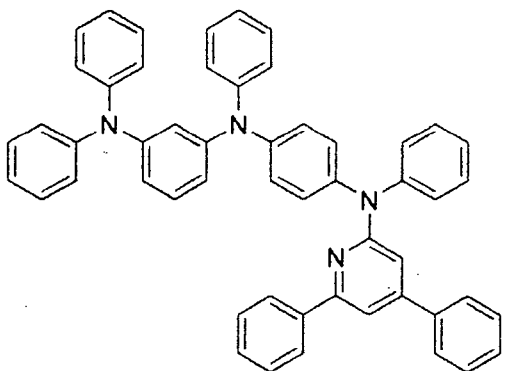
[0025] In einem Aspekt ist die Verbindung ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus:



Verbindung 28

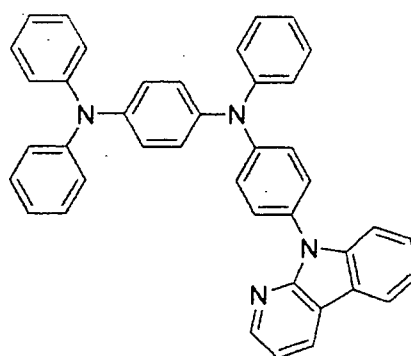


Verbindung 29



Verbindung 30

und

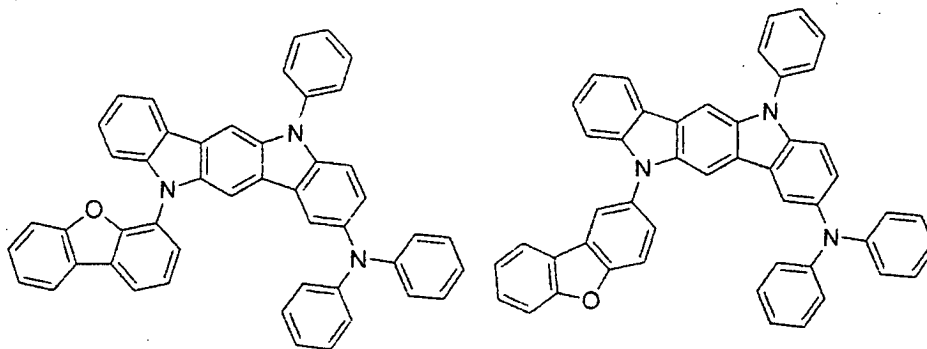


Verbindung 57

[0026] In einem Aspekt emittiert die erste Vorrichtung eine Lumineszenzstrahlung bei Raumtemperatur, wenn eine Spannung an die organische Licht-emittierende Vorrichtung angelegt wird, wobei die Lumineszenzstrahlung einen verzögerten Fluoreszenzvorgang umfasst.

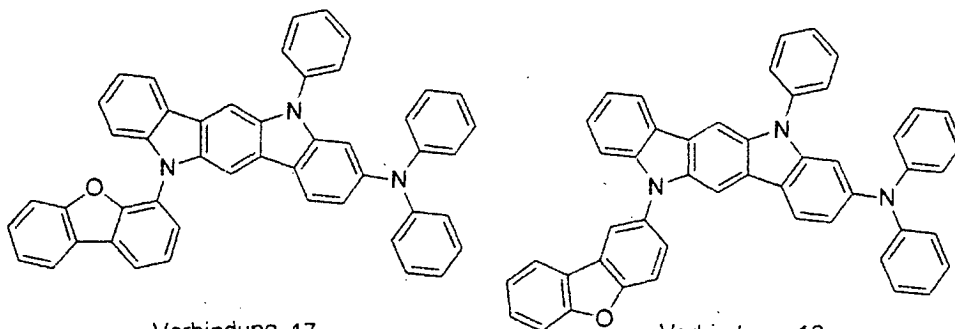
[0027] In einem Aspekt sind der Ring A, Ar¹, Ar² oder A³ anelliert, so dass mindestens ein Carbazolrest ausgebildet ist.

[0028] In einem Aspekt ist das erste emittierende Dotiermittel ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus:



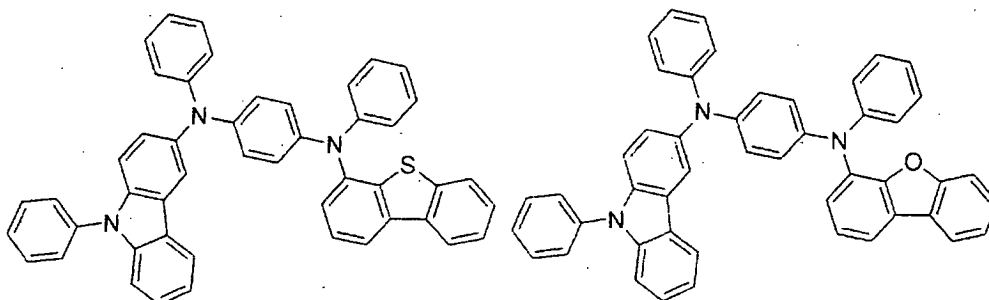
Verbindung 15

Verbindung 16



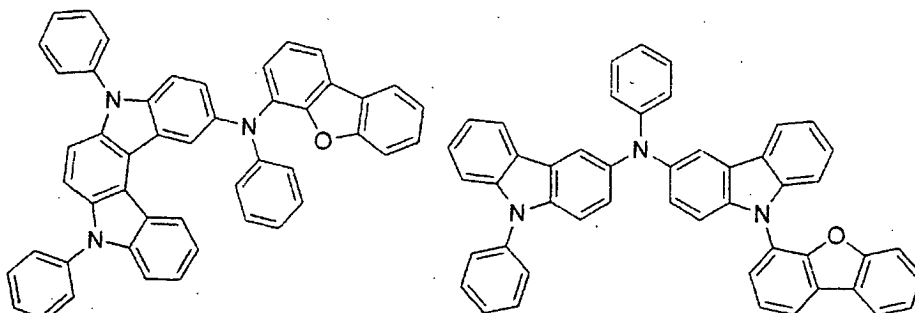
Verbindung 17

Verbindung 18



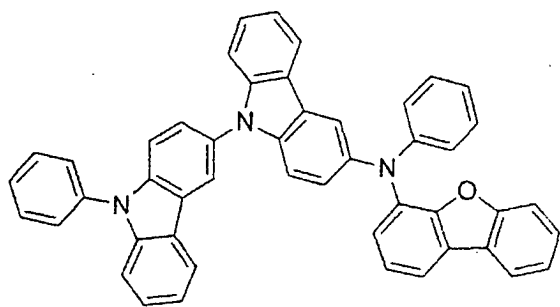
Verbindung 19

Verbindung 21

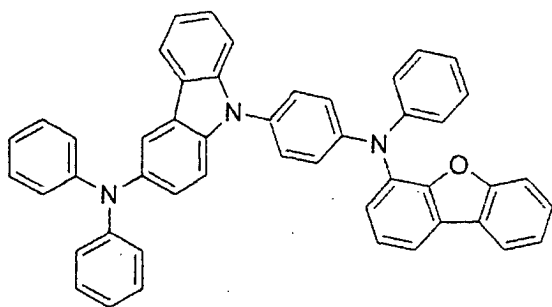


Verbindung 22

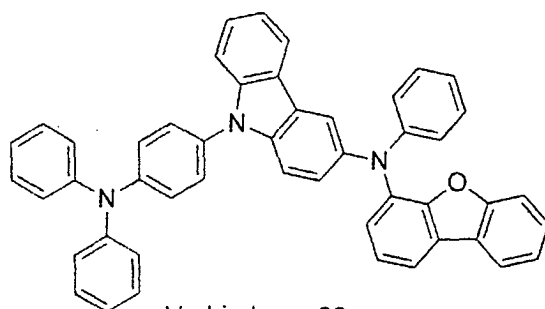
Verbindung 23



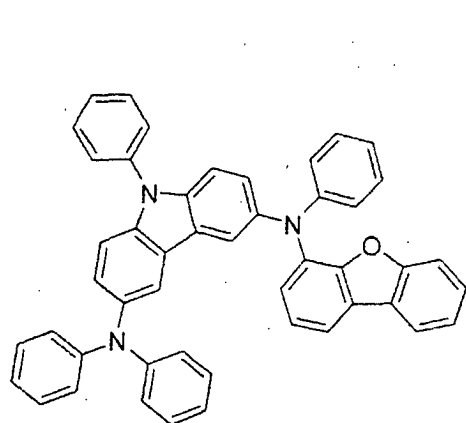
Verbindung 24



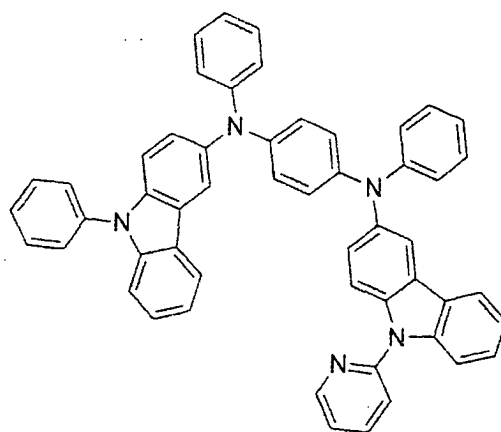
Verbindung 25



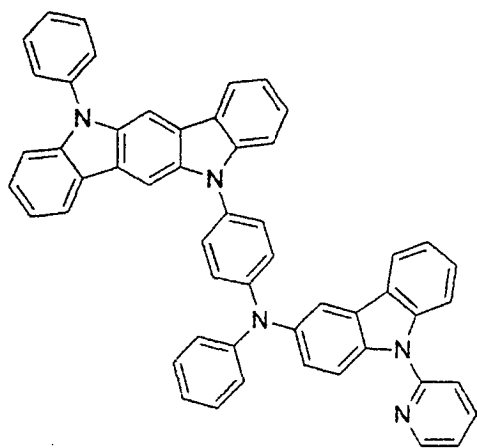
Verbindung 26



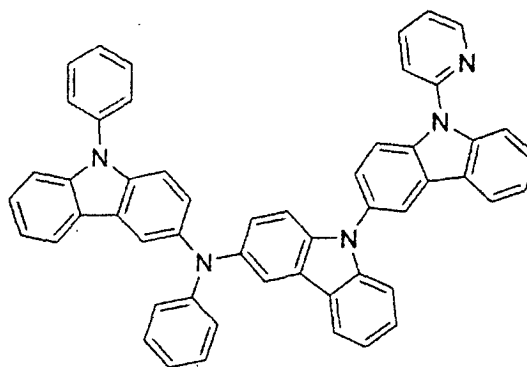
Verbindung 27



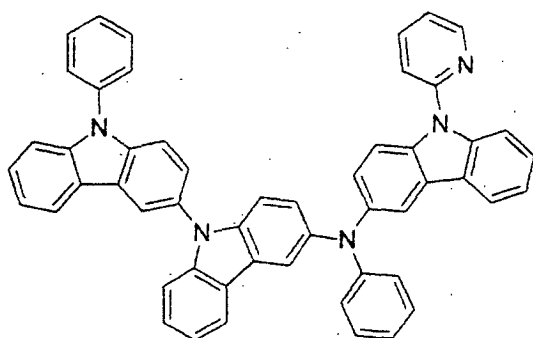
Verbindung 31



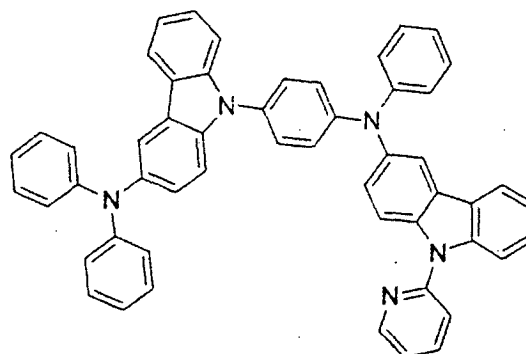
Verbindung 32



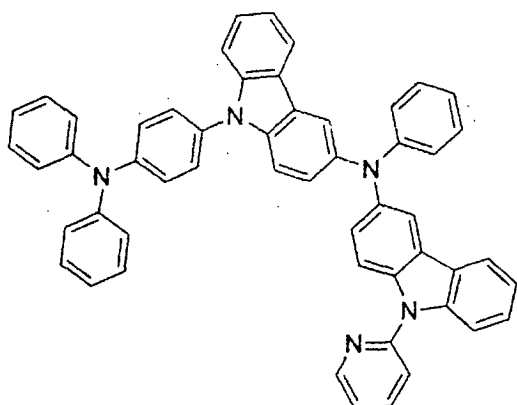
Verbindung 33



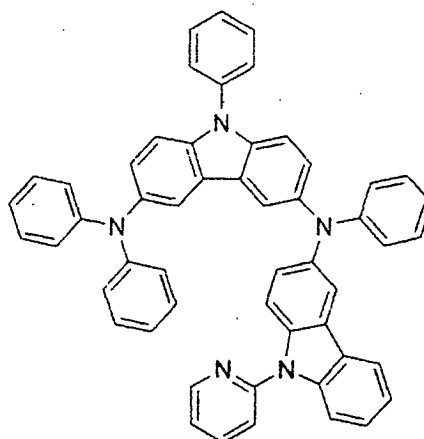
Verbindung 34



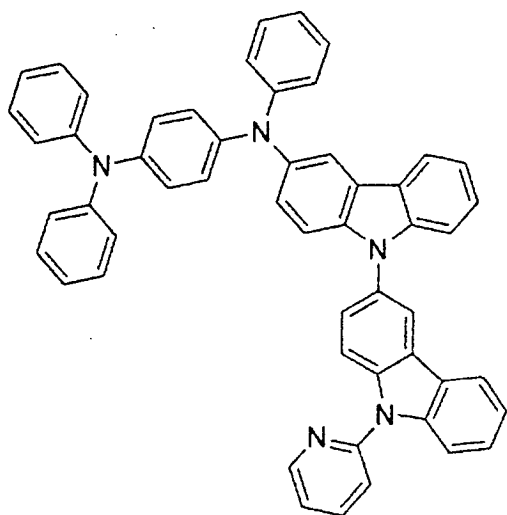
Verbindung 35



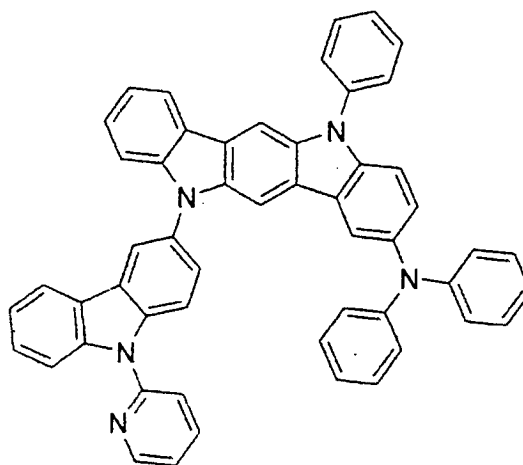
Verbindung 36



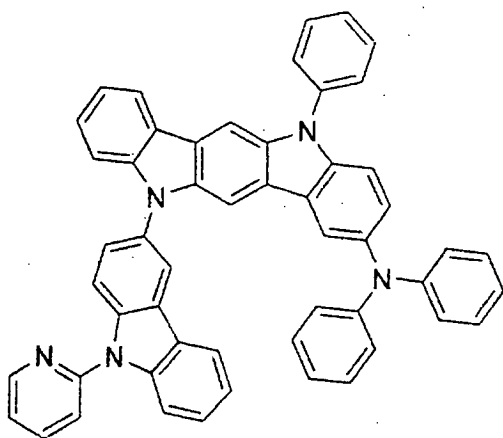
Verbindung 37



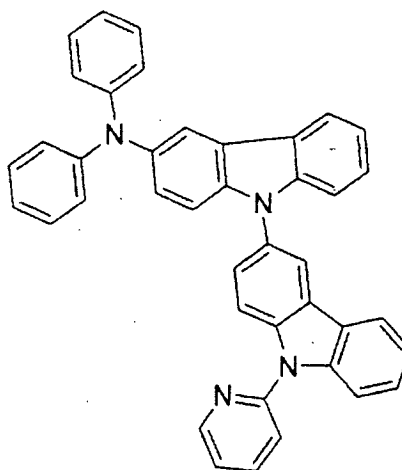
Verbindung 38



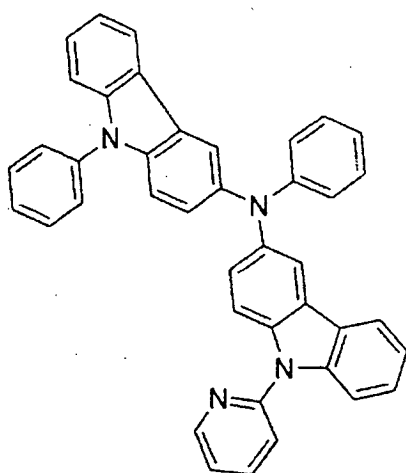
Verbindung 39



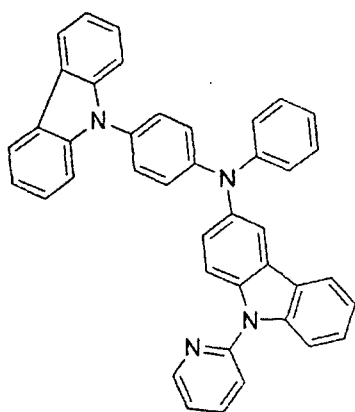
Verbindung 40



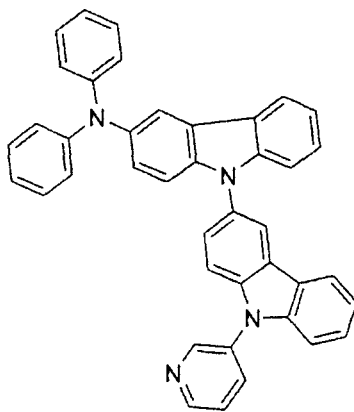
Verbindung 45



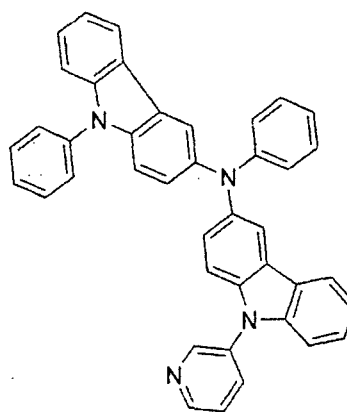
Verbindung 46



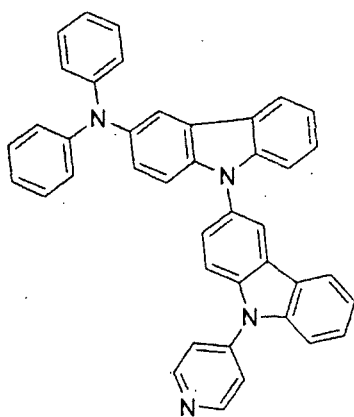
Verbindung 47



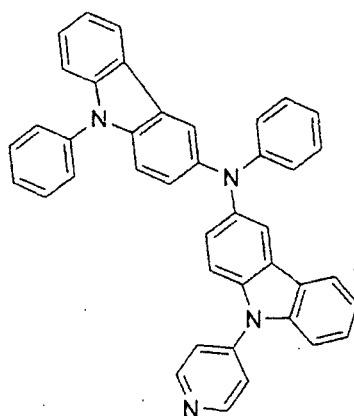
Verbindung 49



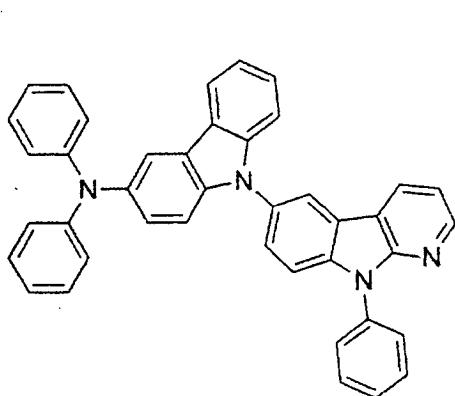
Verbindung 50



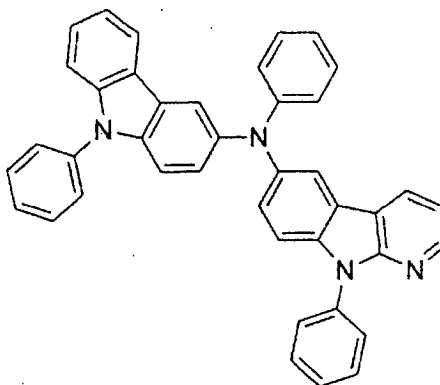
Verbindung 52



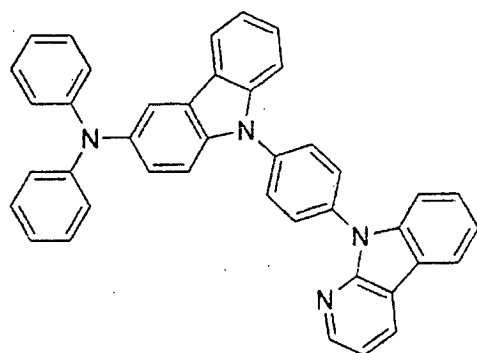
Verbindung 53



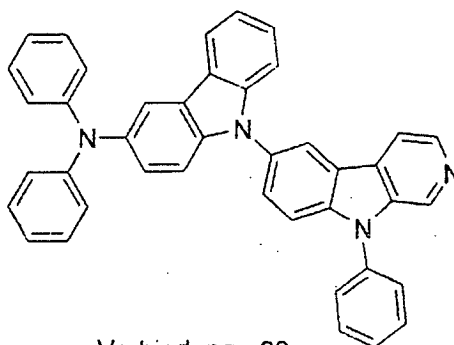
Verbindung 55



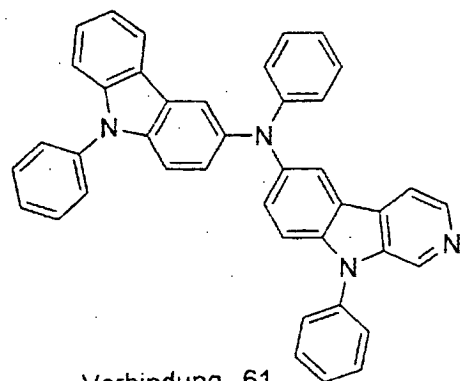
Verbindung 56



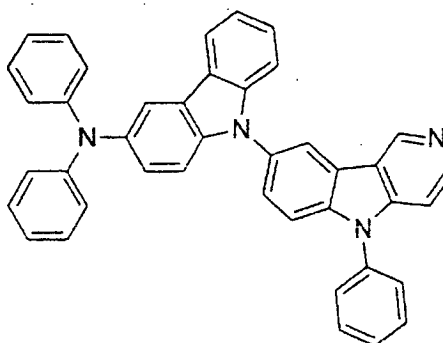
Verbindung 58



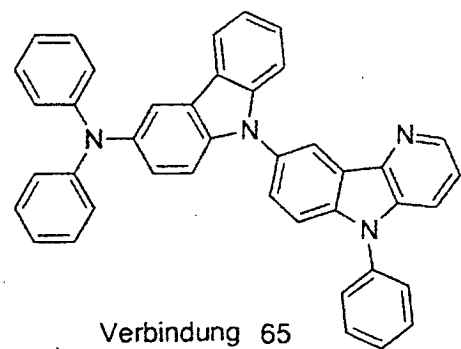
Verbindung 60



Verbindung 61

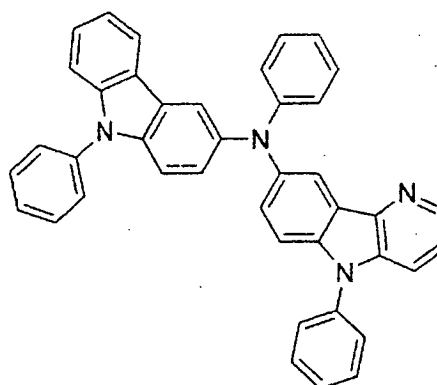


Verbindung 63



Verbindung 65

und



Verbindung 66

[0029] In einem Aspekt umfasst die emittierende Schicht ferner ein erstes Phosphoreszenz-emittierendes Material.

- [0030]** In einem Aspekt umfasst die emittierende Schicht ferner ein zweites Phosphoreszenz-emittierendes Material.
- [0031]** In einem Aspekt emittiert das erste emittierende Dotiermittel weißes Licht bei Raumtemperatur, wenn eine Spannung an die organische Licht-emittierende Vorrichtung angelegt wird.
- [0032]** In einem Aspekt emittiert das erste emittierende Dotiermittel blaues Licht mit einer Peakwellenlänge zwischen etwa 400 nm bis etwa 500 nm.
- [0033]** In einem Aspekt emittiert das erste emittierende Dotiermittel gelbes Licht mit einer Peakwellenlänge zwischen etwa 530 nm bis etwa 580 nm.
- [0034]** In einem Aspekt umfasst die erste Vorrichtung eine zweite organische Licht-emittierende Vorrichtung, wobei die zweite organische Licht-emittierende Vorrichtung auf der ersten organischen Licht-emittierenden Vorrichtung gestapelt bzw. schichtartig angeordnet ist.
- [0035]** In einem Aspekt ist die erste Vorrichtung ein Konsumgut. In einem Aspekt ist die erste Vorrichtung eine organische Licht-emittierende Vorrichtung. In einem Aspekt umfasst die erste Vorrichtung eine Beleuchtungseinheit.
- [0036]** Die Fig. 1 zeigt eine organische Licht-emittierende Vorrichtung.
- [0037]** Die Fig. 2 zeigt eine invertierte organische Licht-emittierende Vorrichtung, die keine separate Elektronentransportschicht aufweist.
- [0038]** Die Fig. 3 zeigt eine Verbindung der Formel I.
- [0039]** Die Fig. 4 zeigt das Emissionsspektrum der Verbindung 1 in 2-Methyltetrahydrofuran bei Raumtemperatur und 77 K.
- [0040]** Die Fig. 5 zeigt das Emissionsspektrum der Verbindung 2 in 2-Methyltetrahydrofuran bei Raumtemperatur und 77 K.
- [0041]** Die Fig. 6 zeigt den Effekt von Lösungsmittel auf das Raumtemperatur-Emissionsspektrum von Verbindung 1.
- [0042]** Die Fig. 7 zeigt den Effekt von Lösungsmittel auf das Raumtemperatur-Emissionsspektrum von Verbindung 2.
- [0043]** Im Allgemeinen umfasst eine OLED mindestens eine organische Schicht, die zwischen einer Anode und einer Kathode angeordnet und elektrisch damit verbunden ist. Wenn ein Strom angelegt wird, injiziert die Anode Löcher und die Kathode Elektronen in die organische(n) Schicht(en). Die injizierten Löcher und Elektronen wandern jeweils zur entgegengesetzt geladenen Elektrode. Wenn sich ein Elektron und ein Loch an demselben Molekül befinden, wird ein „Exciton“ gebildet, das ein lokalisiertes Elektron-Loch-Paar ist, das einen angeregten Energiezustand aufweist. Licht wird emittiert, wenn das Exciton durch einen Lichtemissionsmechanismus relaxiert. In einigen Fällen kann das Exciton an einem Excimer oder einem Exciplex lokalisiert sein. Nicht-strahlende Mechanismen, wie z. B. eine thermische Relaxation, können auch auftreten, sind aber im Allgemeinen nicht erwünscht.
- [0044]** Die ersten OLEDs verwendeten emittierende Moleküle, die Licht von ihren Singulett-Zuständen („Fluoreszenz“) emittierten, wie es beispielsweise im US-Patent Nr. 4,769,292 offenbart ist, das hier unter Bezugnahme in seiner Gesamtheit aufgenommen ist. Eine Fluoreszenzemission erfolgt im Allgemeinen in einem Zeitrahmen von weniger als 10 Nanosekunden.
- [0045]** In jüngerer Zeit sind OLEDs vorgestellt worden, die emittierende Materialien aufweisen, die Licht aus Triplettzuständen emittieren („Phosphoreszenz“). Baldo et al., „Highly Efficient Phosphorescent Emission from Organic Electroluminescent Devices“, Nature, Band 395, 151–154, 1998, („Baldo-I“) und Baldo et al., „Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence“, Appl. Phys. Lett., Band 75, Nr. 3, 4–6 (1999) („Baldo-II“), welche hier unter Bezugnahme in ihrer Gesamtheit aufgenommen sind. Eine

Phosphoreszenz ist detaillierter in dem US-Patent Nr. 7,279,704 in den Spalten 5–6 beschrieben, die hier unter Bezugnahme aufgenommen sind.

[0046] Die **Fig. 1** zeigt eine organische Licht-emittierende Vorrichtung **100**. Die Figuren sind nicht notwendigerweise maßstabsgetreu gezeichnet. Die Vorrichtung **100** kann ein Substrat **110**, eine Anode **115**, eine Lochinjektionsschicht **120**, eine Lochtransportschicht **125**, eine Elektronensperrschicht **130**, eine emittierende Schicht **135**, eine Lochsperrschicht **140**, eine Elektronentransportschicht **145**, eine Elektroneninjectionsschicht **150**, eine Schutzschicht **155**, eine Kathode **160** und eine Sperrschicht **170** umfassen. Die Kathode **160** ist eine Verbundkathode, die eine erste leitende Schicht **162** und eine zweite leitende Schicht **164** aufweist. Die Vorrichtung **100** kann durch aufeinander folgendes Abscheiden der beschriebenen Schichten hergestellt werden. Die Eigenschaften und Funktionen dieser verschiedenen Schichten sowie Beispielmateriale sind detaillierter in US 7,279,704 in den Spalten 6–10 beschrieben, die hier unter Bezugnahme aufgenommen sind.

[0047] Für jede dieser Schichten gibt es weitere Beispiele. Zum Beispiel ist eine flexible und transparente Substrat-Anode-Kombination im US-Patent Nr. 5,844,363 offenbart, das unter Bezugnahme in dessen Gesamtheit aufgenommen ist. Ein Beispiel für eine p-dotierte Lochtransportschicht ist m-MTDATA, dotiert mit F₄-TCNQ in einem molaren Verhältnis von 50:1, wie es in der US-Patentanmeldung mit der Veröffentlichungsnummer 2003/0230980 offenbart ist, die unter Bezugnahme in ihrer Gesamtheit aufgenommen ist. Beispiele für emittierende Materialien und Wirtsmaterialien sind in dem US-Patent Nr. 6,303,238 für Thompson et al. offenbart, das unter Bezugnahme in dessen Gesamtheit aufgenommen ist. Ein Beispiel für eine n-dotierte Elektronentransportschicht ist BPhen, das mit Li in einem molaren Verhältnis von 1:1 dotiert ist, wie es in der US-Patentanmeldung mit der Veröffentlichungsnummer 2003/0230980 offenbart ist, die unter Bezugnahme in ihrer Gesamtheit aufgenommen ist. Die US-Patente Nr. 5,703,436 und 5,707,745, die hier unter Bezugnahme in ihrer Gesamtheit aufgenommen sind, offenbaren Beispiele von Kathoden, einschließlich Verbundkathoden, die eine dünne Schicht aus Metall, wie z. B. Mg:Ag, mit einer darüber liegenden transparenten elektrisch leitenden, durch Sputtern abgeschiedenen ITO-Schicht aufweisen. Die Theorie und Verwendung von Sperrschichten ist detaillierter im US-Patent Nr. 6,097,147 und in der US-Patentanmeldung mit der Veröffentlichungsnummer 2003/0230980 beschrieben, die unter Bezugnahme in ihrer Gesamtheit aufgenommen sind. Beispiele für Injektionsschichten sind in der US-Patentanmeldung mit der Veröffentlichungsnummer 2004/0174116 angegeben, die unter Bezugnahme in ihrer Gesamtheit aufgenommen ist. Eine Beschreibung von Schutzschichten findet sich in der US-Patentanmeldung mit der Veröffentlichungsnummer 2004/0174116, die unter Bezugnahme in ihrer Gesamtheit aufgenommen ist.

[0048] Die **Fig. 2** zeigt eine invertierte OLED **200**. Die Vorrichtung umfasst ein Substrat **210**, eine Kathode **215**, eine emittierende Schicht **220**, eine Lochtransportschicht **225** und eine Anode **230**. Die Vorrichtung **200** kann durch aufeinander folgendes Abscheiden der beschriebenen Schichten hergestellt werden. Da in der häufigsten OLED-Konfiguration eine Kathode über der Anode angeordnet ist und bei der Vorrichtung **200** die Kathode **215** unter der Anode **230** angeordnet ist, kann die Vorrichtung **200** als eine „invertierte“ OLED bezeichnet werden. Materialien ähnlich zu jenen, die in Bezug auf die Vorrichtung **100** beschrieben sind, können in den entsprechenden Schichten der Vorrichtung **200** verwendet werden. Die **Fig. 2** zeigt ein Beispiel, wie einige Schichten aus der Struktur der Vorrichtung **100** weggelassen werden können.

[0049] Die einfache Schichtstruktur, die in den **Fig. 1** und **Fig. 2** gezeigt ist, ist als nicht-beschränkendes Beispiel angegeben und es versteht sich, dass Ausführungsformen der Erfindung in Verbindung mit einer breiten Vielfalt von weiteren Strukturen verwendet werden können. Die beschriebenen spezifischen Materialien und Strukturen sind in ihrer Art beispielhaft und andere Materialien und Strukturen können verwendet werden. Funktionelle OLEDs können durch Kombinieren der beschriebenen verschiedenen Schichten auf verschiedene Weise erhalten werden oder Schichten können aufgrund der Gestaltung, der Leistung und von Kostenfaktoren vollständig weggelassen werden. Weitere Schichten, die nicht spezifisch beschrieben sind, können auch einbezogen werden. Materialien, die von denjenigen, die spezifisch beschrieben sind, verschieden sind, können verwendet werden. Obwohl viele der Beispiele, die hier angegeben sind, verschiedene Schichten so beschreiben, dass sie ein einziges Material enthalten, versteht es sich, dass Kombinationen von Materialien, wie z. B. ein Gemisch aus Wirtsmaterial und Dotiermittel, oder allgemeiner ein Gemisch, verwendet werden können. Die Schichten können auch verschiedene Unter- bzw. Teilschichten aufweisen. Die Bezeichnungen, die den verschiedenen Schichten hier gegeben werden, sollen nicht streng begrenzt sein. Die Lochtransportschicht **225** transportiert zum Beispiel in der Vorrichtung **200** Löcher und injiziert Löcher in die emittierende Schicht **220** und kann als eine Lochtransportschicht oder eine Lochinjektionsschicht beschrieben werden. In einer Ausführungsform kann eine OLED so beschrieben sein, dass sie eine „organische Schicht“ aufweist, die zwischen einer Kathode und einer Anode angeordnet ist. Diese organische Schicht kann eine einzige Schicht

umfassen oder kann ferner mehrere Schichten aus verschiedenen organischen Materialien umfassen, wie sie zum Beispiel mit Bezug auf die **Fig. 1** und **Fig. 2** beschrieben sind.

[0050] Strukturen und Materialien, die nicht spezifisch beschrieben sind, können auch verwendet werden, wie z. B. OLEDs, die polymere Materialien umfassen (PLEDs), wie sie im US-Patent Nr. 5,247,190 für Friend et al. offenbart sind, das unter Bezugnahme in dessen Gesamtheit aufgenommen ist. Als weiteres Beispiel können OLEDs, die eine einzige organische Schicht aufweisen, verwendet werden. OLEDs können gestapelt bzw. übereinander angeordnet werden, wie es zum Beispiel im US-Patent Nr. 5,707,745 für Forrest et al. beschrieben ist, das unter Bezugnahme in dessen Gesamtheit aufgenommen ist. Die OLED-Struktur kann von der einfachen Schichtstruktur, wie sie in den **Fig. 1** und **Fig. 2** dargestellt ist, abweichen. Das Substrat kann zum Beispiel eine abgewinkelte reflektierende Oberfläche umfassen, um die Auskopplung zu verbessern, wie z. B. eine Mesastruktur, wie sie im US-Patent Nr. 6,091,195 für Forrest et al. beschrieben ist, und/oder eine Vertiefungsstruktur wie sie im US-Patent Nr. 5,834,893 für Bulovic et al. beschrieben ist, die unter Bezugnahme in ihrer Gesamtheit aufgenommen sind.

[0051] Sofern nichts anderes angegeben ist, kann jedwede der Schichten der verschiedenen Ausführungsformen durch jedwedes geeignete Verfahren abgeschieden werden. Bevorzugte Verfahren für die organischen Schichten umfassen thermisches Verdampfen, Tintenstrahl, wie es in den US-Patenten Nr. 6,013,982 und 6,087,196 beschrieben ist, die unter Bezugnahme in ihrer Gesamtheit aufgenommen sind, organische Gasphasenabscheidung (OVPD), wie es im US-Patent Nr. 6,337,102 für Forrest et al. beschrieben ist, das unter Bezugnahme in dessen Gesamtheit aufgenommen ist, und eine Abscheidung durch organisches Dampfstrahl-drucken (OVJP), wie es in dem US-Patent Nr. 7,431,968 beschrieben ist, das hier unter Bezugnahme in dessen Gesamtheit aufgenommen ist. Andere geeignete Abscheidungsverfahren umfassen Schleuderbeschichten und andere Verfahren auf Lösungsbasis. Verfahren auf Lösungsbasis werden bevorzugt in Stickstoff oder einer inerten Atmosphäre durchgeführt. Bevorzugte Verfahren für die anderen Schichten umfassen eine thermische Verdampfung. Bevorzugte Strukturierungsverfahren umfassen eine Abscheidung durch eine Maske, ein Kaltverschweißen, wie es in den US-Patenten Nr. 6,294,398 und 6,468,819 beschrieben ist, die unter Bezugnahme in ihrer Gesamtheit aufgenommen sind, und ein Strukturieren, das mit einigen der Abscheidungsverfahren wie Tintenstrahl und OVJD zusammenhängt. Andere Verfahren können auch verwendet werden. Die Materialien, die abgeschieden werden sollen, können modifiziert werden, um sie mit einem bestimmten Abscheidungsverfahren kompatibel zu machen. Beispielsweise können Substituenten wie Alkyl- und Arylgruppen, die verzweigt oder unverzweigt sind und die vorzugsweise mindestens drei Kohlenstoffatome enthalten, in kleinen Molekülen verwendet werden, um ihre Fähigkeit zur Verarbeitung in Lösung zu verbessern. Es können Substituenten verwendet werden, die 20 Kohlenstoffatome oder mehr aufweisen, und ein bevorzugter Bereich sind 3-20 Kohlenstoffatome. Materialien mit asymmetrischen Strukturen können eine bessere Lösungsverarbeitbarkeit aufweisen als solche mit symmetrischen Strukturen, weil asymmetrische Materialien eine geringere Tendenz zur Rekristallisation aufweisen können. Dendrimer-Substituenten können verwendet werden, um die Fähigkeit der kleinen Moleküle, in Lösung verarbeitet zu werden, zu verbessern.

[0052] Vorrichtungen, die gemäß Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung hergestellt werden, können gegebenenfalls ferner eine Sperrschicht umfassen. Ein Zweck der Sperrschicht ist es, die Elektroden und organischen Schichten vor einer schädigenden Einwirkung von schädlichen Spezies in der Umgebung, einschließlich Feuchtigkeit, Dampf und/oder Gasen, usw., zu schützen. Die Sperrschicht kann über, unter oder neben einem Substrat, einer Elektrode oder über jedweden anderen Teilen einer Vorrichtung, einschließlich einer Kante, abgeschieden sein. Die Sperrschicht kann eine einzelne Schicht oder mehrere Schichten umfassen. Die Sperrschicht kann durch verschiedene bekannte chemische Gasphasenabscheidungstechniken hergestellt werden und kann Zusammensetzungen umfassen, die eine einzelne Phase aufweisen, sowie Zusammensetzungen, die mehrere Phasen aufweisen. Jedwedes geeignete Material oder jedwede geeignete Kombination von Materialien kann für die Sperrschicht verwendet werden. Die Sperrschicht kann eine anorganische oder organische Verbindung oder beides enthalten. Die bevorzugte Sperrschicht umfasst ein Gemisch aus einem polymeren Material und einem nicht-polymeren Material, wie es im US-Patent Nr. 7,968,146, den PCT-Patentanmeldungen mit den Nummern PCT/US2007/023098 und PCT/US2009/042829 beschrieben ist, die hier unter Bezugnahme in ihrer Gesamtheit aufgenommen sind. Um als ein „Gemisch“ angesehen zu werden, sollten die genannten polymeren und nicht-polymeren Materialien, welche die Sperrschicht bilden, unter den gleichen Reaktionsbedingungen und/oder zur gleichen Zeit abgeschieden werden. Das Gewichtsverhältnis von polymerem zu nicht-polymerem Material kann im Bereich von 95:5 bis 5:95 liegen. Das polymere Material und das nicht-polymere Material können aus dem gleichen Ausgangsmaterial erzeugt werden. In einem Beispiel besteht das Gemisch aus einem polymeren Material und einem nicht-polymeren Material im Wesentlichen aus polymerem Silizium und anorganischem Silizium.

[0053] Vorrichtungen, die gemäß Ausführungsformen der Erfindung hergestellt werden, können in einer großen Vielzahl von Konsumgütern, einschließlich in Flachbildschirmen, Computermonitoren, medizinischen Monitoren, Fernsehgeräten, Werbetafeln, Leuchten bzw. Lampen für die Innen- oder Außenbeleuchtung und/oder Signalgebung, Head-up-Displays, vollständig transparenten Anzeigen bzw. Displays, flexiblen Anzeigen bzw. Displays, Laserdruckern, Telefonen, Mobiltelefonen, „personal digital assistants“ (PDAs), Laptop-Computer, Digitalkameras, Camcordern, Suchern, Mikroanzeigen bzw. -displays, Fahrzeugen, einer großen Wandfläche, einem Theater- oder Stadionbildschirm oder einem Schild eingebaut werden. Verschiedene Steuermechanismen können verwendet werden, um die Vorrichtungen, die gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellt werden, zu steuern, einschließlich passiver Matrix und aktiver Matrix. Viele der Vorrichtungen sind für die Verwendung in einem für Menschen angenehmen Temperaturbereich, wie z. B. 18°C bis 30°C, und mehr bevorzugt bei Raumtemperatur (20–25°C), vorgesehen.

[0054] Die Materialien und Strukturen, die hier beschrieben sind, können in Vorrichtungen verwendet werden, die von OLEDs verschieden sind. Zum Beispiel können die Materialien und Strukturen in anderen optoelektronischen Vorrichtungen, wie z. B. organischen Solarzellen und organischen Photodetektoren, verwendet werden. Allgemeiner können die Materialien und Strukturen in organischen Vorrichtungen, wie z. B. organischen Transistoren, verwendet werden.

[0055] Die Begriffe Halo, Halogen, Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkynyl, Aralkyl, heterocyclische Gruppe, Aryl, aromatische Gruppe und Heteroaryl sind in dem Fachgebiet bekannt und sind in US 7,279,704 in den Spalten 31–32 definiert, die hier unter Bezugnahme aufgenommen sind.

[0056] Es wird davon ausgegangen, dass die interne Quanteneffizienz (IQE) von fluoreszierenden OLEDs die statistische 25%-Spingrenze durch eine verzögerte Fluoreszenz übersteigen kann. Wie hier verwendet gibt es zwei Typen von verzögerter Fluoreszenz, d. h., eine verzögerte Fluoreszenz des P-Typs und eine verzögerte Fluoreszenz des E-Typs. Die verzögerte Fluoreszenz des P-Typs wird durch eine Triplett-Triplett-Auslöschung (TTA) erzeugt.

[0057] Andererseits beruht eine verzögerte Fluoreszenz des E-Typs nicht auf dem Zusammenstoß von zwei Triplets, sondern vielmehr auf der thermischen Population zwischen den Triplettzuständen und den angeregten Singulettzuständen. Verbindungen, die eine verzögerte Fluoreszenz des E-Typs erzeugen können, müssen sehr kleine Singulett-Triplett-Abstände aufweisen. Thermische Energie kann den Übergang vom Triplettzustand zurück in den Singulettzustand aktivieren. Diese Art von verzögerter Fluoreszenz ist auch als thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz (TADF) bekannt. Ein charakteristisches Merkmal einer TADF besteht darin, dass sich die verzögerte Komponente mit steigender Temperatur aufgrund der erhöhten thermischen Energie vergrößert. Wenn die Geschwindigkeit des "reverse intersystem crossing" hoch genug ist, um das strahlungslose Abklingen ausgehend vom Triplettzustand zu minimieren, kann der Anteil von erneut besetzten angeregten Singulettzuständen potenziell 75% erreichen. Der Singulettgesamtanteil kann 100% betragen, was die statistische Spingrenze für elektrisch erzeugte Excitone bei weitem übersteigt.

[0058] Eigenschaften einer verzögerten Fluoreszenz des E-Typs finden sich in einem Exciplex-System oder in einer Einzelverbindung. Ohne dass eine Beschränkung auf eine Theorie beabsichtigt ist, wird davon ausgegangen, dass eine verzögerte Fluoreszenz des E-Typs erfordert, dass das Lumineszenzmaterial einen kleinen Singulett-Triplett-Energieabstand (ΔE_{S-T}) aufweist. Organische metallfreie Donor-Akzeptor-Lumineszenzmaterialien können dies gegebenenfalls erreichen. Die Emission in diesen Materialien wird häufig als eine Emission des Donor-Akzeptor-Ladungsübertragungstyps ("charge-transfer"-Typs) gekennzeichnet. Die räumliche Trennung des HOMO und des LUMO in diesen Verbindungen des Donor-Akzeptor-Typs führt häufig zu einem kleinen ΔE_{S-T} . Diese Zustände können CT-Zustände umfassen. Häufig werden Donor-Akzeptor-Lumineszenzmaterialien durch Verbinden einer Elektronendonoreinheit, wie z. B. von Amino- oder Carbazolderivaten, und einer Elektronenakzeptoreinheit, wie z. B. von N-enthaltenden sechsgliedrigen aromatischen Ringen, gebildet.

[0059] Es wird eine erste Vorrichtung bereitgestellt. Die erste Vorrichtung umfasst eine erste organische Licht-emittierende Vorrichtung, die ferner eine Anode, eine Kathode und eine emittierende Schicht umfasst, die zwischen der Anode und der Kathode angeordnet ist und ein erstes emittierendes Dotiermittel umfasst. Das erste emittierende Dotiermittel ist organisch und enthält kein Metall und umfasst eine Elektronendonoreinheit und eine Elektronenakzeptoreinheit. Das erste emittierende Dotiermittel weist eine berechnete HOMO-Energie auf, die höher als oder gleich $-4,70$ eV ist, und eine berechnete LUMO-Energie, die höher als oder gleich $-1,20$ eV ist. Das erste emittierende Dotiermittel weist ein Energieverhältnis auf, das durch Dividieren der T1-Energie des ersten emittierenden Dotiermittels durch $\Delta E_{HOMO-LUMO}$ für das erste emittierende Dotiermittel berechnet wird, wobei das Energieverhältnis mindestens $0,70$ beträgt. Das erste emittierende Dotiermittel weist auch

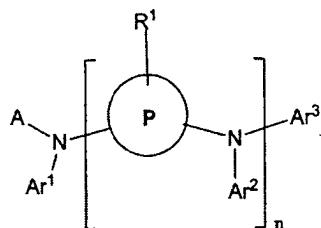
eine Energiedifferenz auf, die durch Subtrahieren der T1-Energie des ersten emittierenden Dotiermittels von $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ für das erste emittierende Dotiermittel berechnet wird, wobei die Energiedifferenz kleiner als oder gleich 1,00 eV ist.

[0060] In einer Ausführungsform ist die Energiedifferenz kleiner als oder gleich 0,90 eV.

[0061] In einer Ausführungsform beträgt das Energieverhältnis mindestens 0,73 und die Energiedifferenz ist kleiner als oder gleich 0,90 eV.

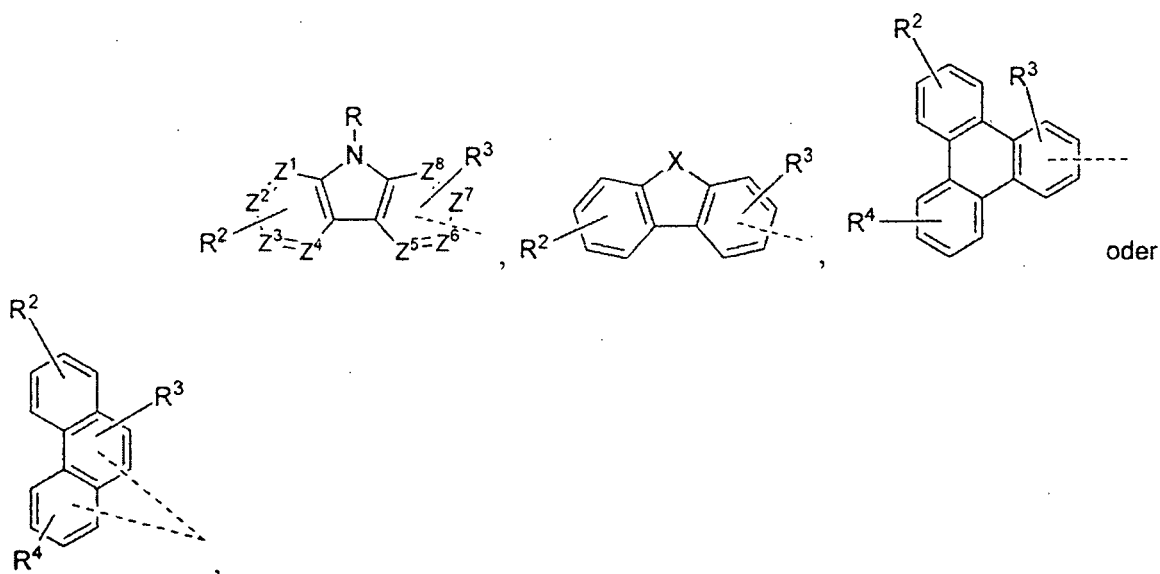
[0062] In einer Ausführungsform beträgt das Energieverhältnis mindestens 0,73.

[0063] In einer Ausführungsform weist das erste emittierende Dotiermittel die Formel:



, Formel I, auf. In der Verbindung mit der Formel 1 stellt A einen aromatischen carbocyclischen oder heterocyclischen Rest mit mindestens zwei anellierten aromatischen carbocyclischen oder heterocyclischen Ringen dar und der Ring P ist ein aromatischer carbocyclischer oder heterocyclischer Ring. Ar¹, Ar² und Ar³ sind Aryl oder Heteroaryl und sind gegebenenfalls weiter substituiert. Die Ringe A, Ar¹, Ar² und Ar³ sind gegebenenfalls anelliert. R¹ stellt eine Mono-, Di-, Tri- oder Tetrasubstitution oder keine Substitution dar. R¹ ist aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, Deuterium, Halogen, Alkyl, Cycloalkyl, Heteroalkyl, Arylalkyl, Alkoxy, Aryloxy, Amino, Silyl, Alkenyl, Cycloalkenyl, Heteroalkenyl, Alkynyl, Aryl, Heteroaryl, Acyl, Carbonyl, Carbonsäuren, Ester, Nitril, Isonitril, Sulfanyl, Sulfinyl, Sulfonyl, Phosphino und Kombinationen davon, ausgewählt und n ist eine ganze Zahl von 1 bis 10.

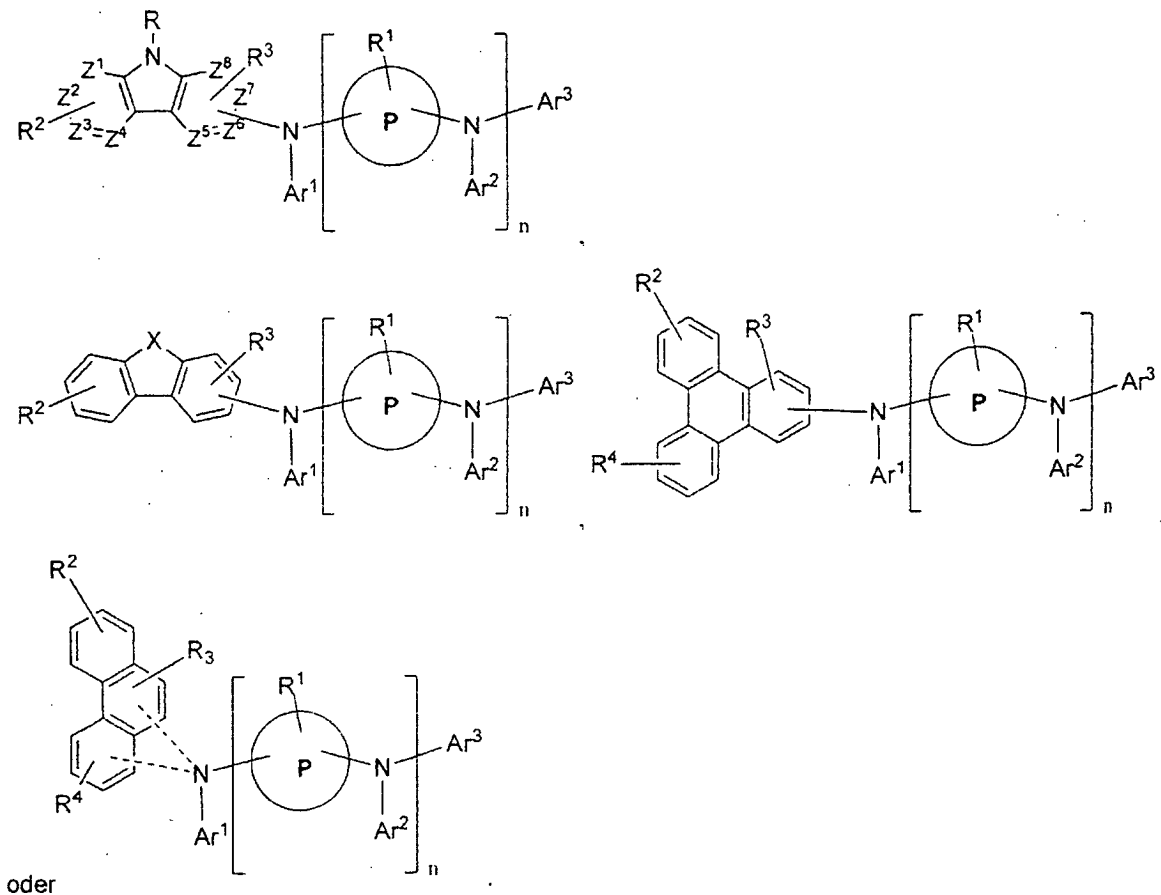
[0064] In einer Ausführungsform hat A die Formel:



worin X O, S oder Se ist, Z¹ bis Z⁸ unabhängig C oder N umfassen und die Gesamtzahl von N in Z¹ bis Z⁸ höchstens 1 beträgt. R ist aus der Gruppe, bestehend aus Alkyl, Cycloalkyl, Heteroalkyl, Arylalkyl, Alkoxy, Aryloxy, Amino, Silyl, Alkenyl, Cycloalkenyl, Heteroalkenyl, Alkynyl, Aryl, Heteroaryl, Acyl, Carbonyl, Carbonsäuren, Ester, Nitril, Isonitril, Sulfanyl, Sulfinyl, Sulfonyl, Phosphino und Kombinationen davon, ausgewählt. R² stellt eine Mono-, Di-, Tri- oder Tetrasubstitution oder keine Substitution dar, R³ stellt eine Mono-, Di- oder Trisubstitution oder keine Substitution dar und R⁴ stellt eine Mono-, Di-, Tri- oder Tetrasubstitution oder keine Substitution dar. R², R³ und R⁴ sind unabhängig aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, Deuterium, Ha-

logen, Alkyl, Cycloalkyl, Heteroalkyl, Arylalkyl, Alkoxy, Aryloxy, Amino, Silyl, Alkenyl, Cycloalkenyl, Heteroalkenyl, Alkynyl, Aryl, Heteroaryl, Acyl, Carbonyl, Carbonsäuren, Ester, Nitril, Isonitril, Sulfanyl, Sulfinyl, Sulfonyl, Phosphino und Kombinationen davon, ausgewählt.

[0065] In einer Ausführungsform hat das erste emittierende Dotiermittel die Formel:

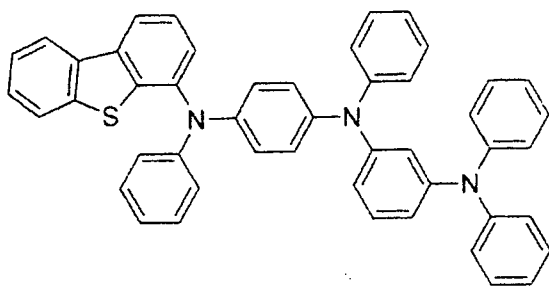


oder

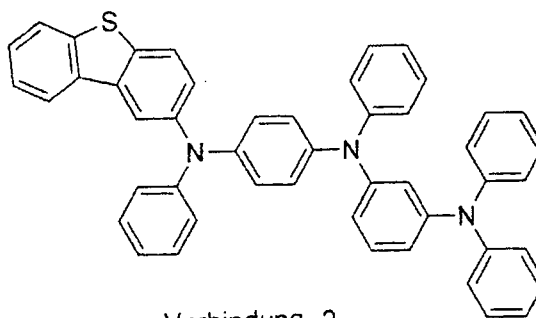
[0066] In einer Ausführungsform sind Ar¹, Ar² und Ar³ unabhängig aus der Gruppe, bestehend aus Phenyl und Triphenylen, ausgewählt. In einem Aspekt ist n 2.

[0067] In einer Ausführungsform sind der Ring P, Ar¹, Ar² und Ar³ Phenyl. In einem Aspekt ist X NR und R ist Aryl oder Heteroaryl. In einem Aspekt ist X O. In einer Ausführungsform ist X S.

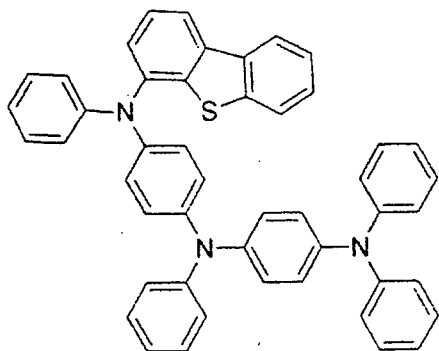
[0068] In einer Ausführungsform ist das erste emittierende Dotiermittel ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus:



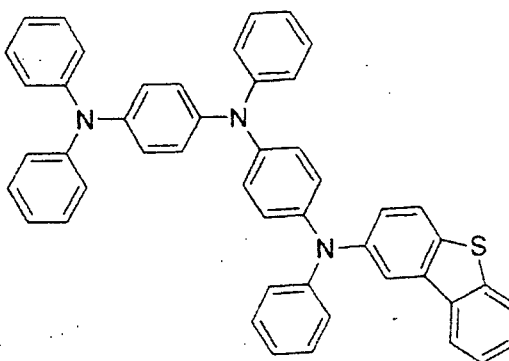
Verbindung 1



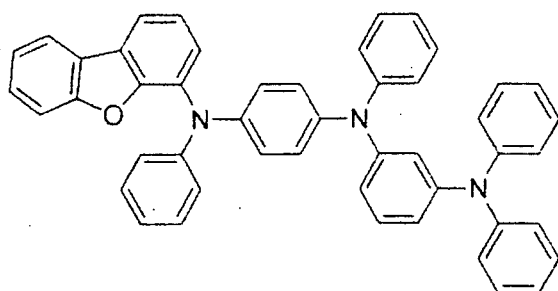
Verbindung 2



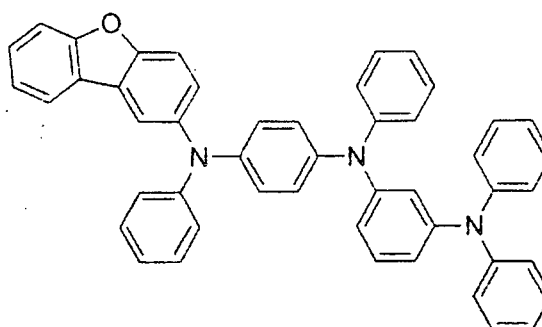
Verbindung 3



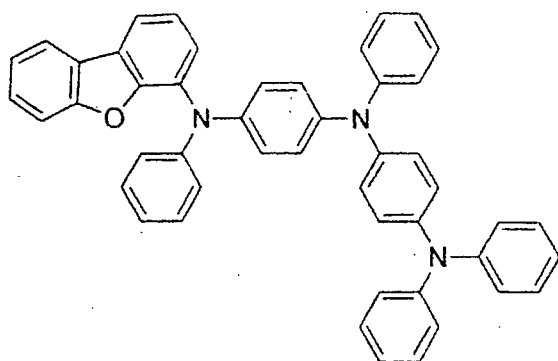
Verbindung 4



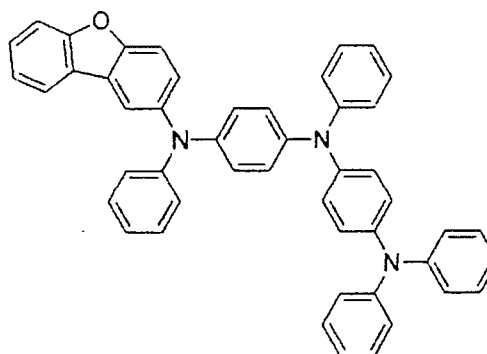
Verbindung 5



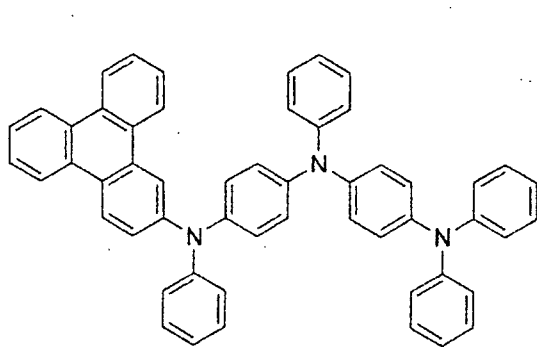
Verbindung 6



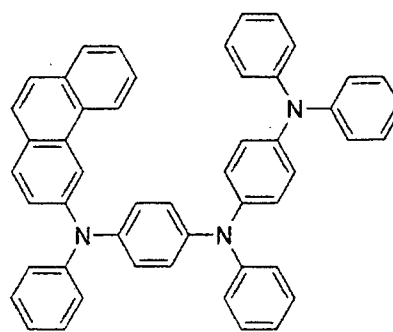
Verbindung 7



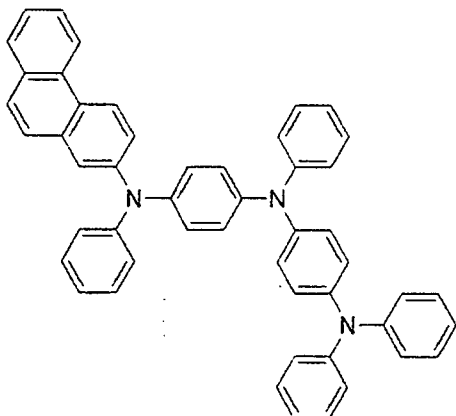
Verbindung 8



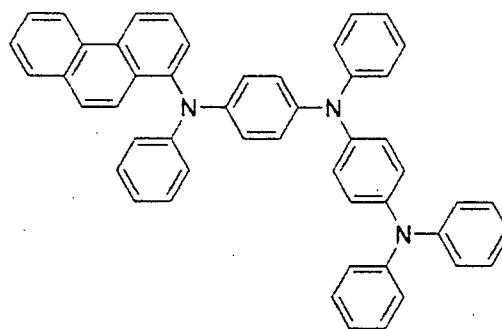
Verbindung 9



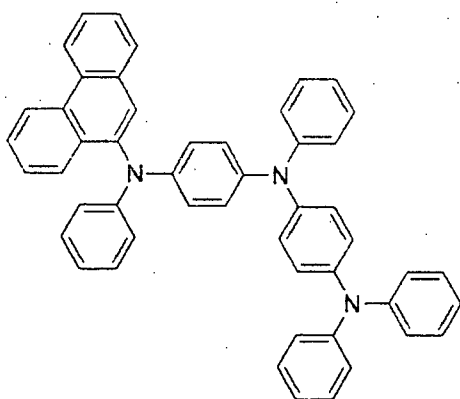
Verbindung 10



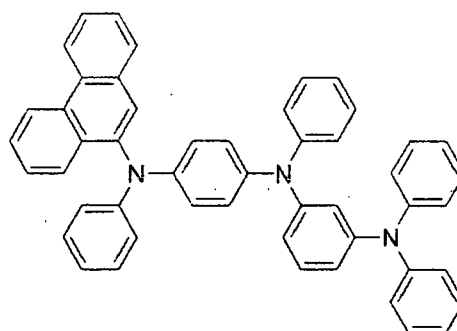
Verbindung 11



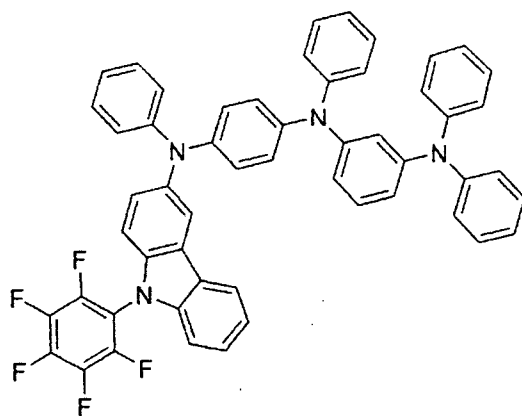
Verbindung 12



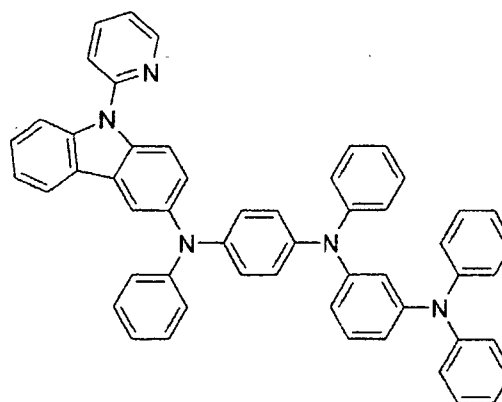
Verbindung 13



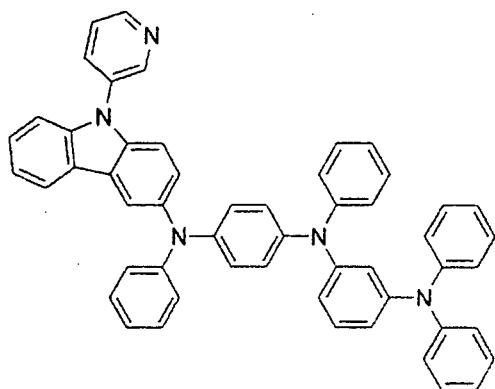
Verbindung 14



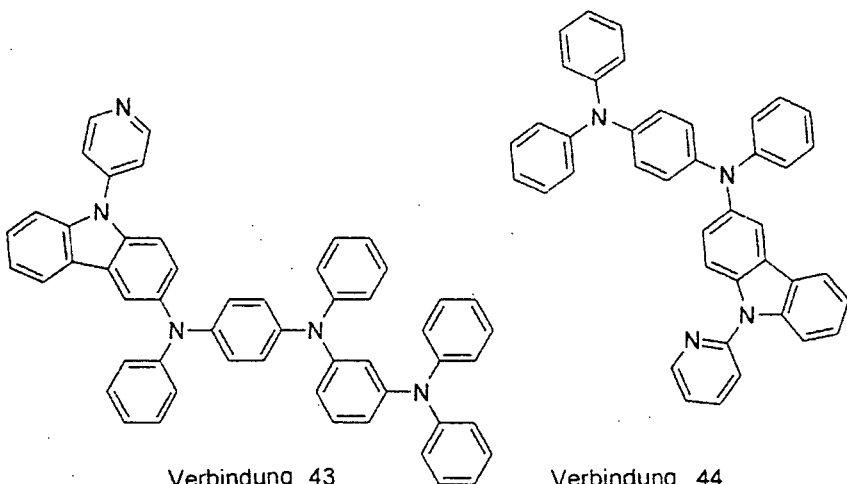
Verbindung 20



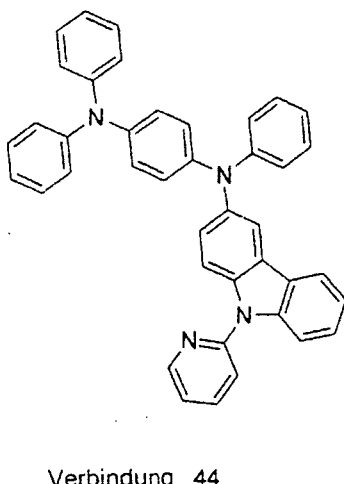
Verbindung 41



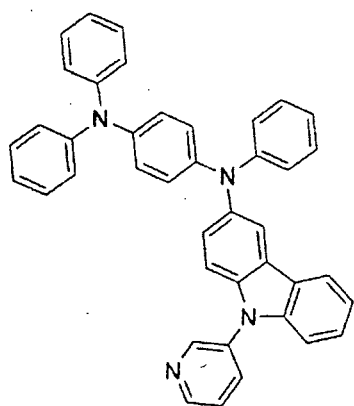
Verbindung 42



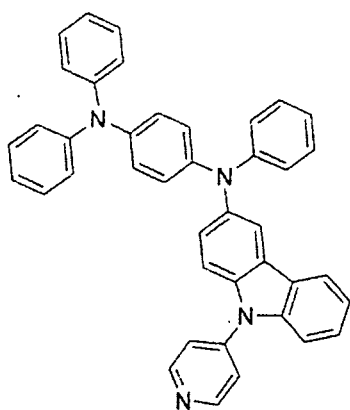
Verbindung 43



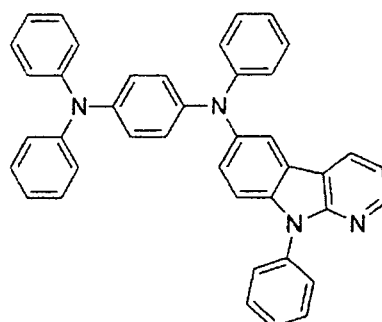
Verbindung 44



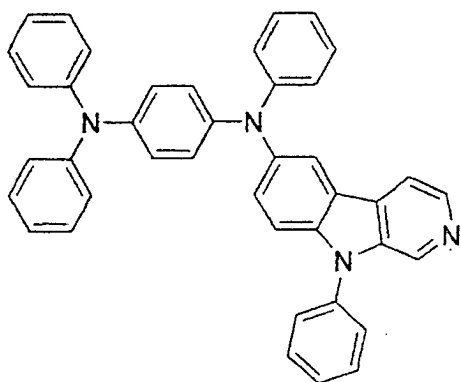
Verbindung 48



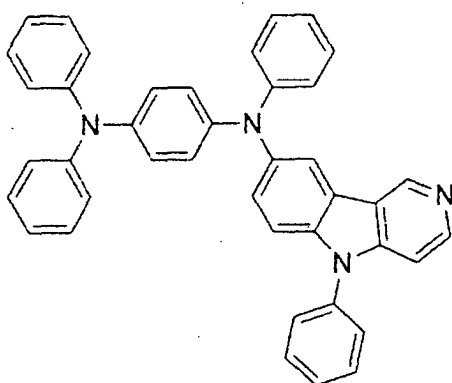
Verbindung 51



Verbindung 54

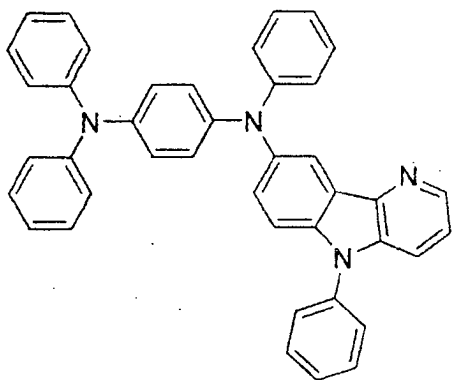


Verbindung 59



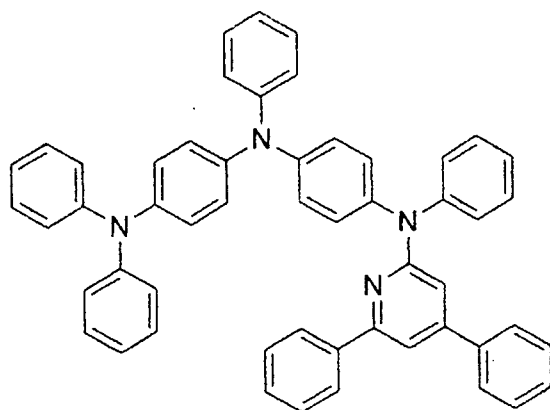
Verbindung 62

und

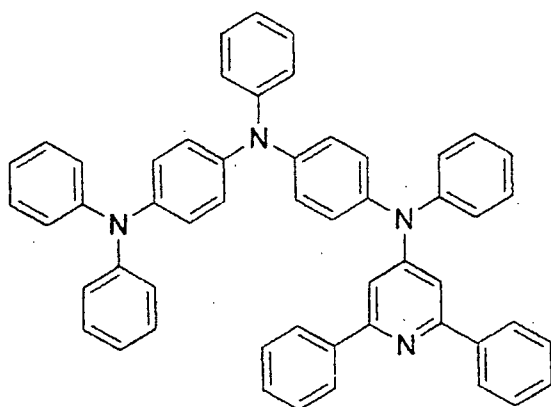


Verbindung 64

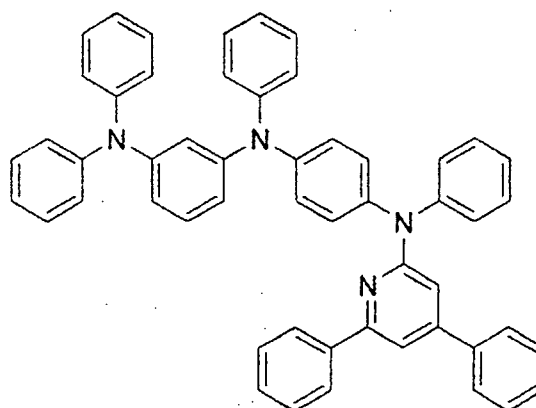
[0069] In einer Ausführungsform ist die Verbindung ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus:



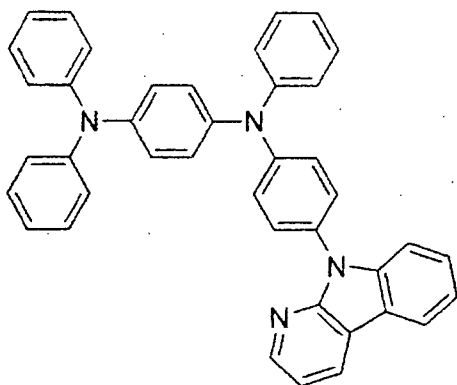
Verbindung 28



Verbindung 29



Verbindung 30



und

Verbindung 57

[0070] In emittierenden Donor-Akzeptor-Ladungsübertragungsmaterialien (‐charge-transfer‐-Materialien) kann sich die Emission bei Raumtemperatur aus dem Ladungsübertragungszustand (CT-Zustand) ergeben. Die Verbindungen 1, 2, 5, 6, 8, 9, 13 und 14 wurden synthetisiert und zeigten eine kleine ($< 0,2$ eV) $\Delta E_{\text{CT-T}}$ (definiert als die Energiedifferenz zwischen dem Peak mit höchster Energie der CT-Emission (gemessen in 2-Methyltetrahydrofuran-Lösung bei Raumtemperatur) und dem Peak mit höchster Energie der Triplettmission, der in 2-Methyltetrahydrofuran-Lösung bei 77 K gemessen wird). Der Akzeptorteil dieser Verbindungen ist Dibenzothiophen, Dibenzofuran, Triphenylen oder Phenanthren. Obwohl Dibenzothiophen, Dibenzofuran, Triphenylen und Phenanthren reversible elektrochemische Reduktionspotenziale zeigen, werden sie im Allgemeinen nicht als starke Elektronenakzeptoren betrachtet. Dibenzothiophen, Dibenzofuran und Triphenylen weisen jedoch hohe Triplettenergien und eine ausgedehnte Elektronendelokalisation auf, die Ladung stabilisieren kann, wenn sie oxidiert oder reduziert werden. In unerwarteter Weise wurde gefunden, dass durch Verbinden von Dibenzothiophen, Dibenzofuran, Triphenylen und Phenanthren mit starken Donoren, wie z. B. Phenylendiaminderivaten (HOMO $> 4,7$ eV), Donor-Akzeptor-Systeme mit Ladungsübertragungsemissionen

("charge transfer"-Emissionen) bei Raumtemperatur mit sehr geringer ΔE_{CT-T} erhalten werden können. Es ist auch möglich, dass die ΔE_{CT-T} eine negative Zahl ist, wenn der CT eine niedrigere Energie aufweist als das Triplett. Die **Fig. 4** und die **Fig. 5** zeigen die Photophysik der Verbindung 1 bzw. der Verbindung 2.

[0071] Die Ergebnisse für Verbindungen der Formel I, wie z. B. die Verbindungen 1, 2, 5, 6, 8, 9, 13 und 14 zeigen, dass Donor-Akzeptor-CT-Verbindungen mit Gruppen mit hohem Triplett und geringfügigem Elektronenmangel als Elektronenakzeptorteil ausgebildet werden können, mit der Maßgabe, dass der Donor ein starkes Donorvermögen aufweist. Phenylendiaminderivate sind starke Donoren und es wurde gezeigt, dass sie geeignet sind. Ein weiterer Nutzen der Verbindungen der Formel I besteht darin, dass Phenylendiaminderivate ein hohes Triplett aufweisen können. Daher kann die resultierende Donor-Akzeptor-CT-Verbindung ebenfalls hohe Triplettenergien aufweisen. Dies ist wichtig, da Donor-Akzeptor-CT-Verbindungen mit einer Emission im blauen Bereich im sichtbaren Spektrum erhalten werden können. Um die Gestaltung von solchen starker Donor/schwacher Akzeptor-Systemen zu ermöglichen, können Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Berechnungen zur Vorhersage von Eigenschaften (Energieniveaus und Triplettenergie) verwendet werden, welche die Identifizierung von starker Donor/schwacher Akzeptor-Systemen mit kleinen Energiedifferenzen zwischen dem Triplettzustand und dem CT-Emissionszustand ermöglichen (Tabelle 1). DFT-Berechnungen wurden mit dem Gaussian 09-Softwarepaket mit dem B3LYP-Funktionssatz und dem 6-31g(d)-Basissatz durchgeführt. Die Vergleichsverbindungen C1–C5 sind ebenfalls einbezogen, um den Effekt von starken Akzeptoren (Triazen und Cyano) auf die berechneten Energieniveaus zu zeigen.

[0072] Die berechneten HOMO- und LUMO-Energien können zur Abschätzung der Energie des CT-Zustands verwendet werden, da die CT-Emission durch die Donor- und Akzeptorstärke bestimmt wird, d. h., wenn das HOMO bzw. das LUMO lokalisiert sind. Um eine Donor-Akzeptor-CT-Emission zu erhalten, welche die hier beschriebene Anforderung erfüllt, müssen die Triplettenergie und die CT-Emissionsenergie eine sehr ähnliche Energie aufweisen, oder die CT-Emission sollte eine niedrigere Energie aufweisen als das Triplett. Diese Anforderungen können durch Berechnen des Verhältnisses der T1-Energie des ersten emittierenden Dotiermittels durch $\Delta E_{HOMO-LUMO}$ und/oder Subtrahieren der T1-Energie des ersten emittierenden Dotiermittels von $\Delta E_{HOMO-LUMO}$ beschrieben werden. In dem ersten Fall sollte das $T1/\Delta E_{HOMO-LUMO}$ -Verhältnis groß sein und in dem zweiten Fall sollte der $T1 - \Delta E_{HOMO-LUMO}$ -Wert klein sein.

[0073] Es gibt verschiedene Typen von Vergleichsverbindungen:

Verbindungen des Typs 1 sind Verbindungen mit schwachen Donoren und starken Akzeptoren, wie z. B. die Vergleichsverbindung 1 und die Vergleichsverbindung 3 (HOMO niedriger als $-4,70$ eV und LUMO niedriger als $-1,20$ eV). Dieser Typ von Verbindungen kann eine Donor-Akzeptor-Ladungsübertragungsemission (Donor-Akzeptor-Charge-Transfer-Emission) aufweisen, wie es in Appl. Phys. Lett. 98, 083302 (2011), und J. Am. Chem. Soc., 2012, 134 (36), 14706, gezeigt ist. Mit ihnen kann eine blaue Emission erhalten werden, da der HOMO-LUMO-Abstand der Donor-Akzeptor-CT-Verbindung relativ groß sein kann und das Triplett relativ hoch liegen kann.

[0074] Verbindungen des Typs 2 sind Verbindungen mit starken Donoren und starken Akzeptoren, wie z. B. die Vergleichsverbindung 2 (HOMO höher als $-4,70$ eV und LUMO niedriger als $-1,20$ eV). Dieser Verbindungstyp kann eine Donor-Akzeptor-Ladungsübertragungsemission (Donor-Akzeptor-Charge-Transfer-Emission) aufweisen, wie es in Chem. Commun., 2012, 48, 9580, gezeigt ist. Sie können keine blaue Emission aufweisen, da der HOMO-LUMO-Abstand der Donor-Akzeptor-CT-Verbindung relativ klein ist.

[0075] Verbindungen des Typs 3 sind Verbindungen mit schwachen Donoren und schwachen Akzeptoren, wie z. B. die Vergleichsverbindungen 4 und 5 (HOMO niedriger als $-4,70$ eV und LUMO höher als $-1,20$ eV). Dieser Verbindungstyp weist keine Donor-Akzeptor-Ladungsübertragungsemission (Donor-Akzeptor-Charge-Transfer-Emission) auf, wie es sich durch die große Energiedifferenz zwischen dem Triplett (490 nm) und der Raumtemperaturemission (407 nm) bei der Vergleichsverbindung 5 zeigt.

[0076] Verbindungen mit einer CT-Emission auf der Basis von starken Donoren und schwachen Akzeptoren sind gegenüber CT-Verbindungen des Typs 1 und des Typs 2 bevorzugt, da (i) eine blaue Emission aufgrund des relativ großen HOMO-LUMO-Abstands und einer hohen Triplett-Energie erhalten werden kann, und (ii) ein starker Donor einen Lochefang bereitstellt, der zum Einschließen von Ladung in der emittierenden Schicht wichtig ist, um eine hohe OLED-Effizienz zu erhalten. Schwache Akzeptoren, wie z. B. Dibenzothiophen, Dibenzofuran, Triphenylen, Pyridin, Azacarbazol und Phenanthren, können in Vorrichtungen stabiler sein, wohingegen starke Akzeptoren, wie z. B. Cyano, Nitro und Heterocyclen mit einer Mehrzahl von Stickstoffatomen, in Vorrichtungen gegebenenfalls weniger stabil sind.

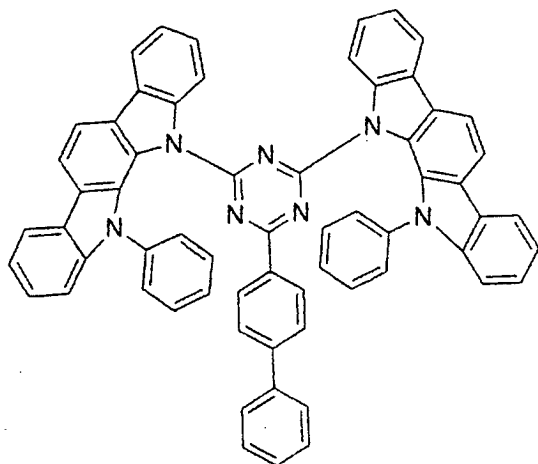
[0077] Auf der Basis der DFT-Berechnungen und des festgestellten CT-Charakters (wie z. B. der experimentellen Demonstration der Solvatochromie und/oder einer sehr geringen Energiedifferenz zwischen dem Tripletzustand und dem CT-Emissionszustand in den Verbindungen 1–2, den Verbindungen 5–10, den Verbindungen 14–15 und der Verbindung 47) wird vorhergesagt, dass Verbindungen mit einer CT-Emission auf der Basis von starken Donoren und schwachen Akzeptoren mit einer berechneten HOMO-Energie von höher als oder gleich $-4,70$ eV, einer berechneten LUMO-Energie von höher als oder gleich $-1,20$ eV, einem $T1(\text{berechnet})/\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}(\text{berechnet})$ -Energieverhältnis von mindestens $0,70$ und einer $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}(\text{berechnet}) - T1(\text{berechnet})$ -Energiedifferenz von $1,00$ eV oder kleiner, die kombiniert vorliegen, besonders geeignete definierende Eigenschaften für emittierende Dotiermittel in OLEDs sind.

TABELLE 1: Berechnete elektronische Eigenschaften von Verbindungen der Formel I

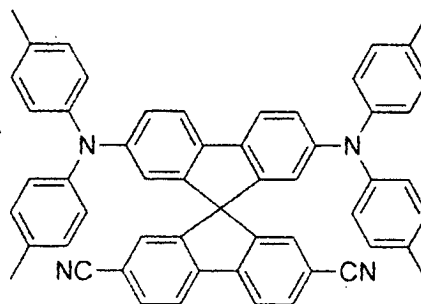
Verb.	Berechnung						
	HOMO (eV)	LUMO (eV)	$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ (eV)	T1 (nm)	T1 (eV)	$T1/\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$	$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}} - T1$ (eV)
1	-4,64	-0,98	3,66	442	2,83	0,77	0,83
2	-4,63	-0,99	3,64	436	2,87	0,79	0,77
3	-4,5	-0,99	3,51	448	2,79	0,79	0,72
4	-4,5	-1	3,5	449	2,78	0,80	0,72
5	-4,64	-0,95	3,69	446	2,80	0,76	0,89
6	-4,63	-1,13	3,5	459	2,72	0,78	0,78
7	-4,63	-0,95	3,68	448	2,79	0,76	0,89
8	-4,62	-1	3,62	437	2,86	0,79	0,76
9	-4,52	-0,92	3,6	473	2,64	0,73	0,96
10	-4,5	-0,99	3,51	496	2,52	0,72	0,99
11	-4,5	-0,99	3,51	496	2,52	0,72	0,99
12	-4,49	-1,12	3,37	488	2,56	0,76	0,81
13	-4,48	-1,15	3,33	501	2,50	0,75	0,83
14	-4,63	-1,12	3,51	499	2,51	0,71	1,00
15	-4,59	-1,14	3,45	485	2,58	0,75	0,87
16	-4,58	-1,16	3,42	489	2,56	0,75	0,86
17	-4,69	-1,13	3,56	486	2,57	0,72	0,99
18	-4,7	-1,15	3,55	487	2,57	0,72	0,98
19	-4,52	-0,93	3,59	444	2,82	0,78	0,77
20	-4,59	-1,11	3,48	439	2,85	0,82	0,63
21	-4,48	-0,89	3,59	452	2,77	0,77	0,82
22	-4,62	-1,01	3,61	473	2,64	0,73	0,97
23	-4,47	-1,18	3,29	447	2,80	0,85	0,49
24	-4,62	-0,95	3,67	447	2,80	0,76	0,87
25	-4,62	-1,1	3,52	430	2,91	0,83	0,61
26	-4,67	-0,9	3,77	446	2,80	0,74	0,97
27	-4,61	-0,91	3,7	445	2,81	0,76	0,89
28	-4,62	-1,17	3,45	453	2,76	0,80	0,69
29	-4,66	-0,99	3,67	447	2,80	0,76	0,87
30	-4,65	-1,2	3,45	454	2,75	0,80	0,70
31	-4,32	-0,9	3,42	448	2,79	0,82	0,63

32	-4,61	-1	3,61	468	2,67	0,74	0,94
33	-4,4	-1,06	3,34	450	2,78	0,83	0,56
34	-4,41	-0,93	3,48	446	2,80	0,81	0,68
35	-4,59	-1,03	3,56	425	2,94	0,83	0,62
36	-4,45	-0,87	3,58	449	2,78	0,78	0,80
37	-4,46	-0,88	3,58	458	2,73	0,76	0,85
38	-4,4	-1,1	3,3	441	2,83	0,86	0,47
39	-4,54	-1,04	3,5	489	2,56	0,73	0,94
40	-4,51	-1,04	3,47	488	2,56	0,74	0,91
41	-4,46	-0,95	3,51	440	2,84	0,81	0,67
42	-4,53	-1,01	3,52	440	2,84	0,81	0,68
43	-4,58	-1	3,58	441	2,83	0,79	0,75
44	-4,53	-0,93	3,6	438	2,85	0,79	0,75
45	-4,64	-1,09	3,55	424	2,95	0,83	0,60
46	-4,55	-0,89	3,66	445	2,81	0,77	0,85
47	-4,84	-1,02	3,82	418	2,99	0,78	0,83
48	-4,56	-1,01	3,55	443	2,82	0,79	0,73
49	-4,66	-1,15	3,51	425	2,94	0,84	0,57
50	-4,58	-0,95	3,63	449	2,78	0,77	0,85
51	-4,59	-1,01	3,58	443	2,82	0,79	0,76
52	-4,68	-1,18	3,5	425	2,94	0,84	0,56
53	-4,63	-0,97	3,66	449	2,78	0,76	0,88
54	-4,57	-1,13	3,44	460	2,72	0,79	0,72
55	-4,66	-1,33	3,33	428	2,92	0,88	0,41
56	-4,59	-1,06	3,53	465	2,69	0,76	0,84
57	-4,65	-1,00	3,65	436	2,87	0,79	0,78
58	-4,70	-1,18	3,52	425	2,94	0,84	0,58
59	-4,60	-1,17	3,43	469	2,67	0,78	0,76
60	-4,69	-1,37	3,32	435	2,87	0,87	0,45
61	-4,63	-1,09	3,54	472	2,65	0,75	0,89
62	-4,58	-0,97	3,61	442	2,83	0,78	0,78
63	-4,67	-1,17	3,5	425	2,94	0,84	0,56
64	-4,51	-1,11	3,4	466	2,68	0,79	0,72
65	-4,61	-1,30	3,31	434	2,88	0,87	0,43
66	-4,52	-1,03	3,49	472	2,65	0,76	0,84
C1	-5,32	-1,78	3,54	445	2,81	0,79	0,73
C2	-4,68	-2,2	2,48	612	2,04	0,82	0,44
C3	-5,43	-1,59	3,84	415	3,01	0,78	0,83
C4	-4,71	-0,61	4,1	437	2,86	0,70	1,24
C5	-4,76	-1,2	3,56	450	2,78	0,78	0,78

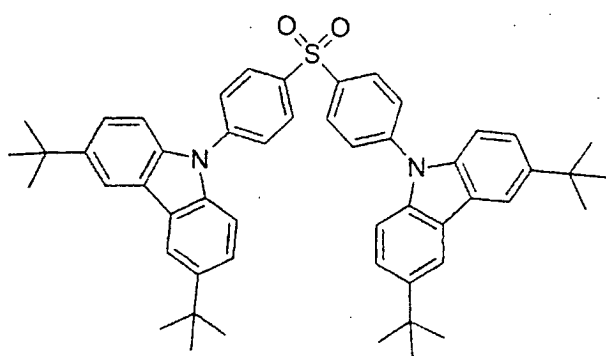
[0078] Die Strukturen der Vergleichsverbindungen C1 bis C5 sind wie folgt:



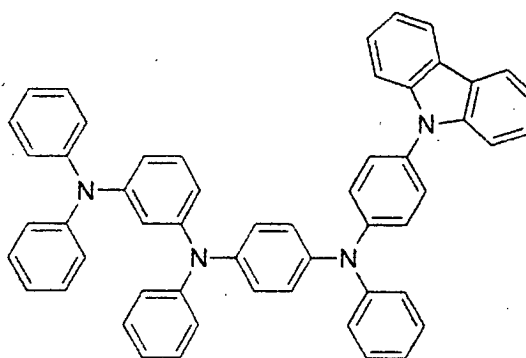
Verbindung C1



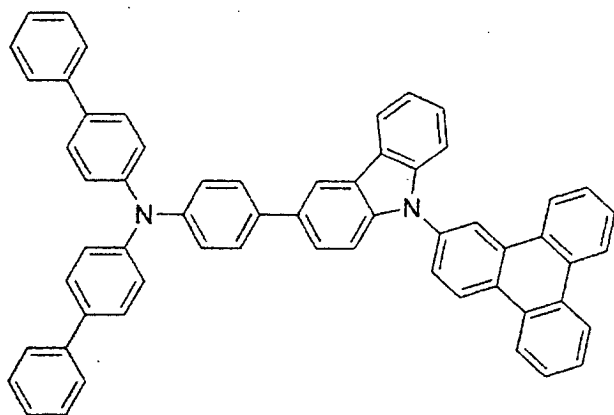
Verbindung C2



Verbindung C3



Verbindung C4



Verbindung C5

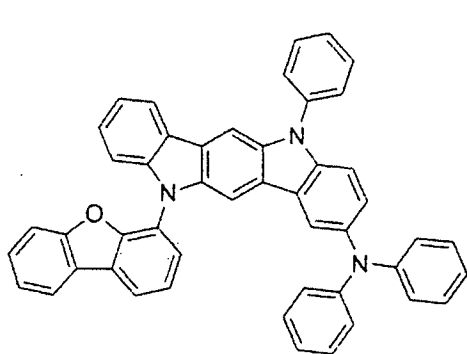
[0079] Die Tabelle 2 zeigt die elektrochemischen und photophysikalischen Daten für Verbindungen der Formel I. HOMO- und LUMO-Energien wurden durch E_{ox} und E_{red} von einer Cyclovoltammetrie unter Verwendung von Fc/Fc^+ (HOMO = 4,8 eV) in Dimethylformamid bei Raumtemperatur berechnet. Raumtemperatur-Emissionsspektren wurden in Hexanen, Toluol und 2-Methyltetrahydrofuran (2-MeTHF) erhalten. Die experimentelle T1 wurde in 2-MeTHF bei 77 K gemessen. Die Dünnschichtemission bei Raumtemperatur und die Quantenausbeute wurden in einem PMMA-Film, der mit 5 Gew.-% der Verbindung dotiert war, unter Verwendung eines Hamamatsu C9920-Messsystems für die absolute PL-Quantenausbeute mit Ulbricht-Kugel und einem photo-nischen Mehrkanalanalyzer Modell C10027 gemessen. Diese Verbindungen zeigen eine stark solvatochrome Gauss-förmige Emission in Lösung bei Raumtemperatur, was die Donor-Akzeptor-CT-Natur des emittierenden Zustands zeigt, und kleine CT-T1-Energien, wodurch sie für OLED-Vorrichtungen geeignet sind.

Verb.	Experimentelles									
	HOMO (eV)	LUMO (eV)	$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ (eV)	CT Em in Hexanen (nm)	CT Em in Toluol (nm)	CT Em in 2-Me-THF (nm)	T1 in 2-Me-THF (nm)	CT-T1 (eV)	Dünns-film (nm)	Dünns-film Em QE (%)
1	-5,02	-1,91	3,11	412	444	466	460	-0,03	430	8
2	-4,96	-2,00	2,96	422	443	460	457	-0,02	442	8
5	-4,99	-1,94	3,05	410	443	456	462	0,04	431	14
6	-4,97	-1,93	3,04	422	445	460	458	-0,01	443	13
7	-4,87	-1,89	2,98	Nicht ge-mes-sen	Nicht ge-mes-sen	Nicht ge-mes-sen	Nicht ge-mes-sen	Nicht ge-mes-sen	435	15
8	-4,86	-1,89	2,97	Nicht ge-mes-sen	Nicht ge-mes-sen	469	464	-0,03	443	17
9	-4,87	-1,95	2,92	Nicht ge-mes-sen	Nicht ge-mes-sen	469	480	0,06	446	18
13	-4,87	-1,95	2,92	452	490	515	525	0,05	473	28
14	-4,98	-2,03	2,95	448	486	505	526	0,10	469	24

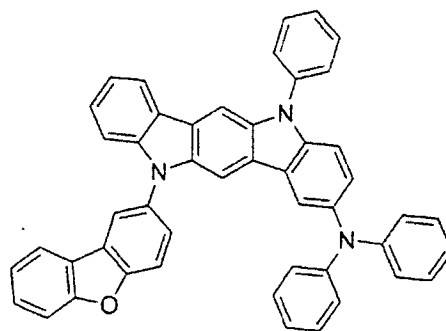
[0080] In einer Ausführungsform emittiert die erste Vorrichtung eine Lumineszenzstrahlung bei Raumtemperatur, wenn eine Spannung an die organische Licht-emittierende Vorrichtung angelegt wird, wobei die Lumineszenzstrahlung einen verzögerten Fluoreszenzprozess umfasst.

[0081] In einer Ausführungsform sind der Ring A, Ar¹, Ar² oder Ar³ anelliert, so dass mindestens ein Carbazolrest gebildet wird.

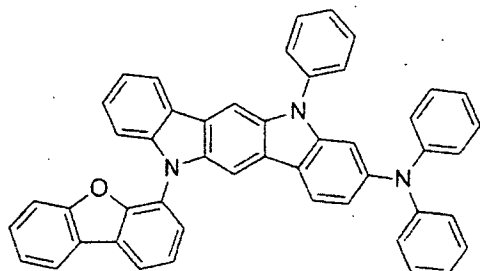
[0082] In einer Ausführungsform ist das erste emittierende Dotiermittel ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus:



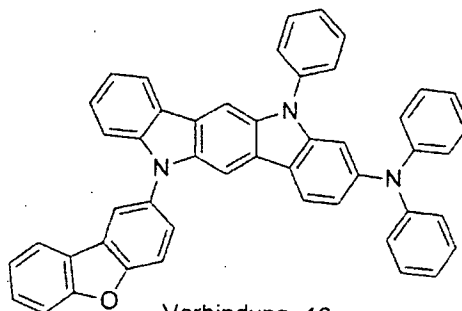
Verbindung 15



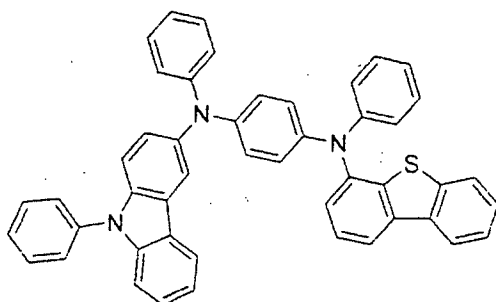
Verbindung 16



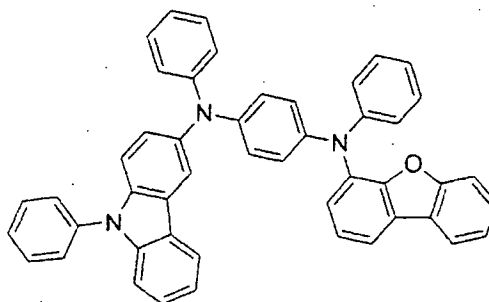
Verbindung 17



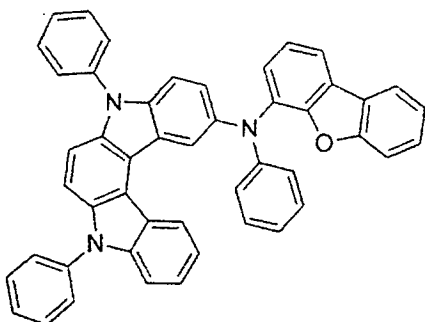
Verbindung 18



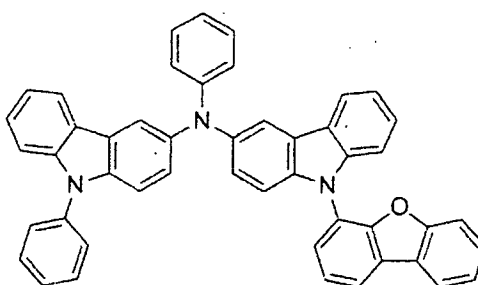
Verbindung 19



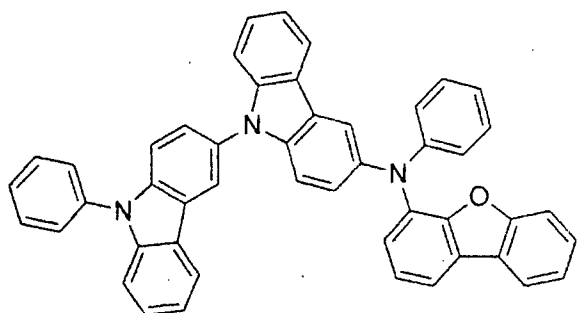
Verbindung 21



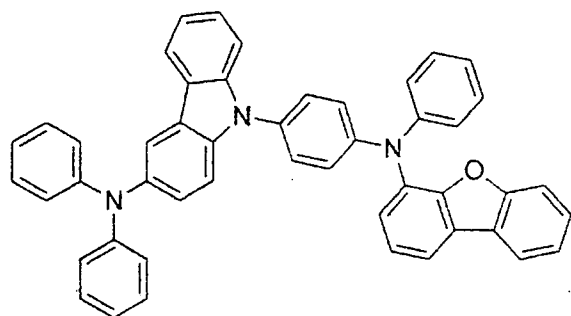
Verbindung 22



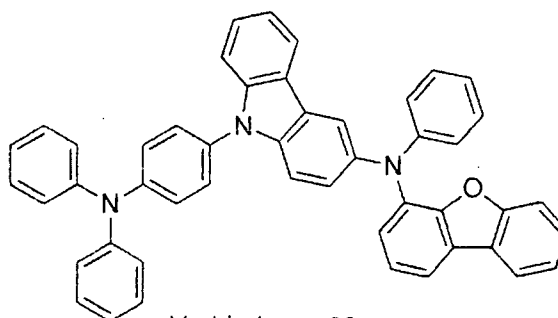
Verbindung 23



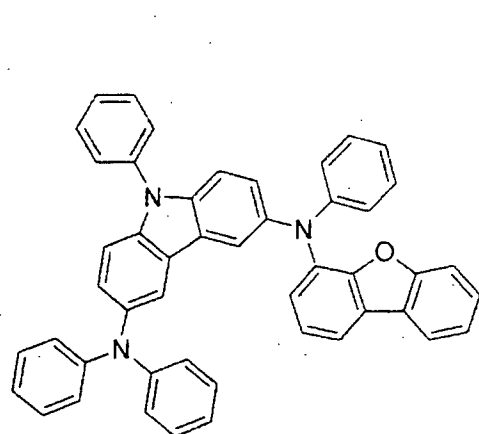
Verbindung 24



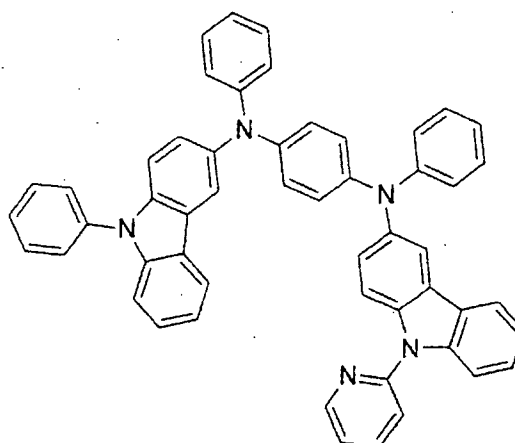
Verbindung 25



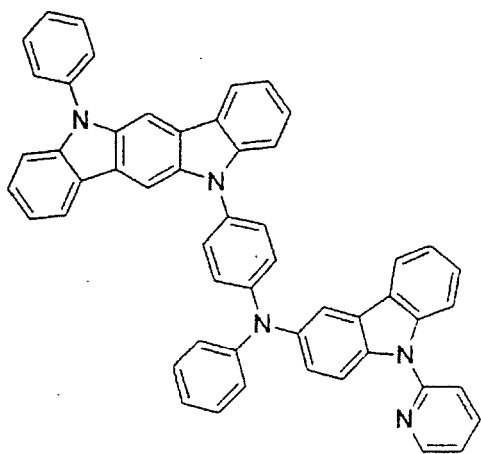
Verbindung 26



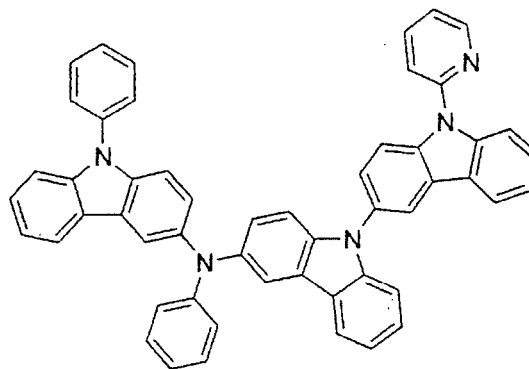
Verbindung 27



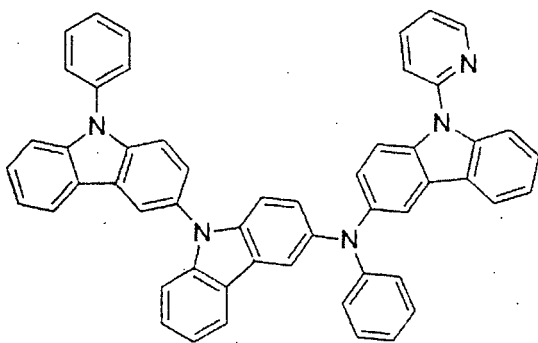
Verbindung 31



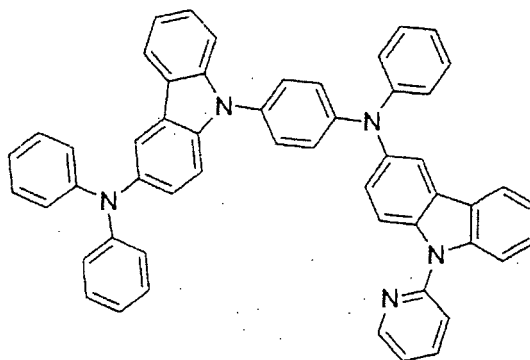
Verbindung 32



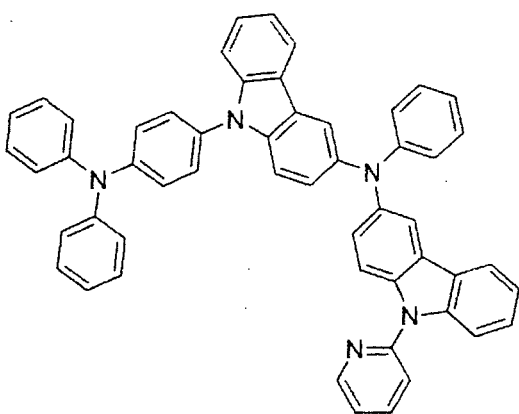
Verbindung 33



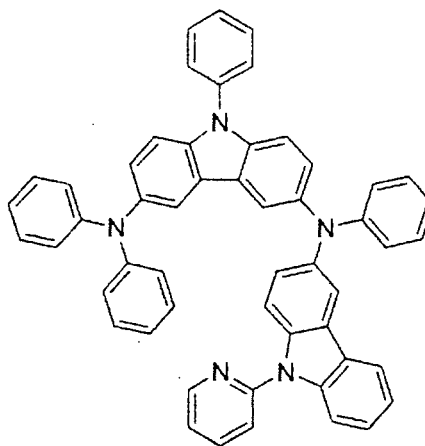
Verbindung 34



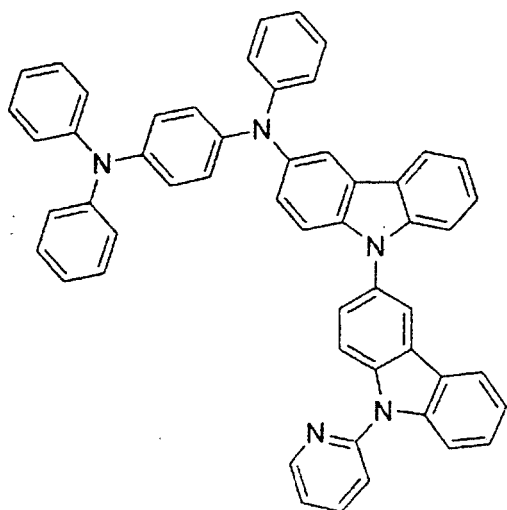
Verbindung 35



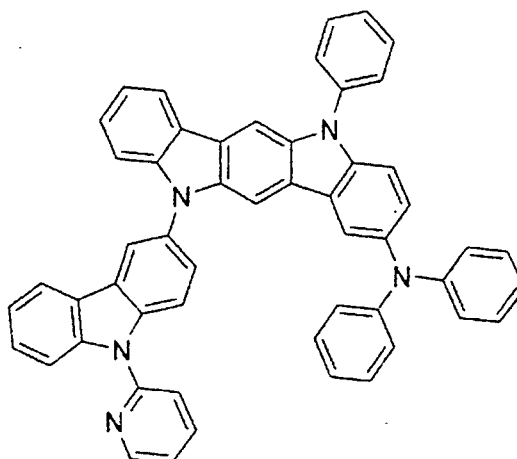
Verbindung 36



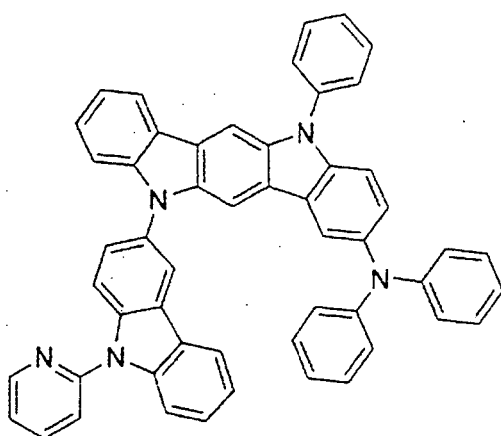
Verbindung 37



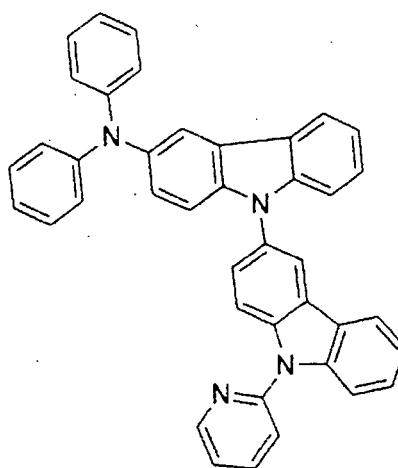
Verbindung 38



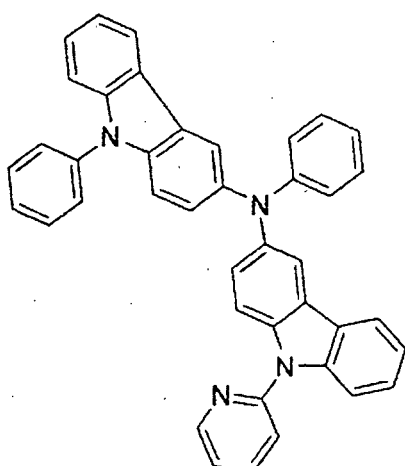
Verbindung 39



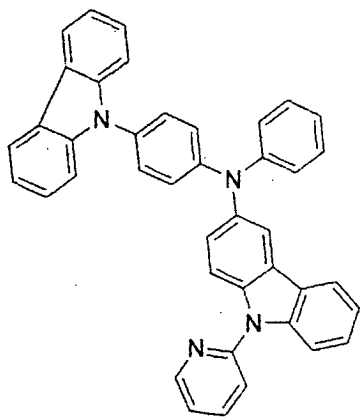
Verbindung 40



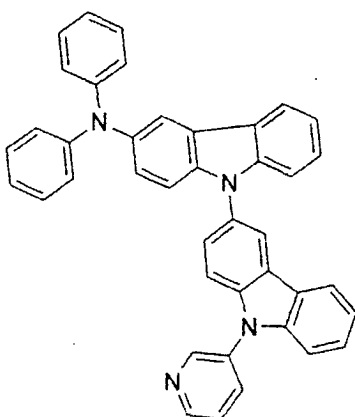
Verbindung 45



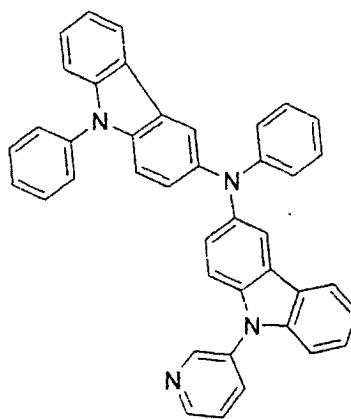
Verbindung 46



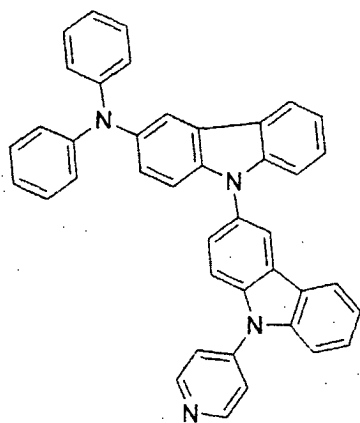
Verbindung 47



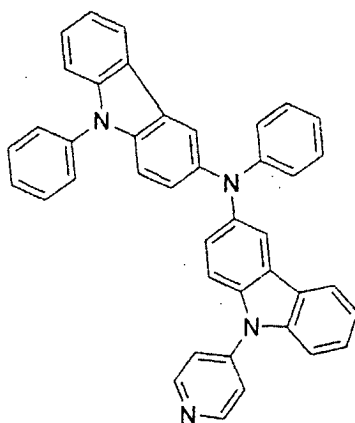
Verbindung 49



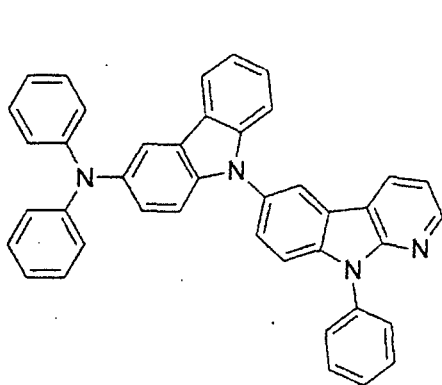
Verbindung 50



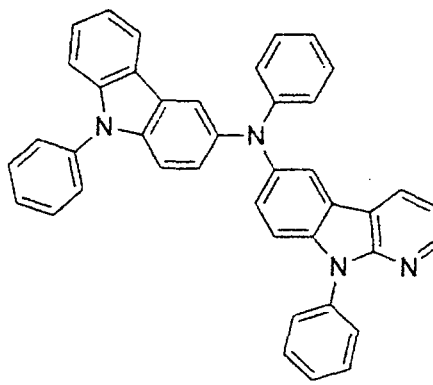
Verbindung 52



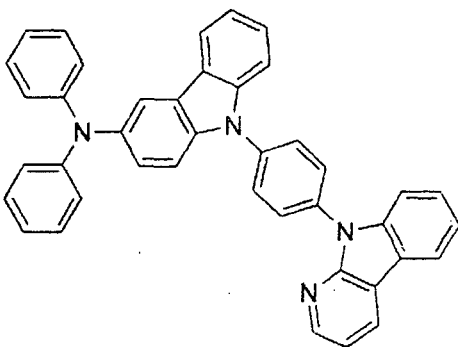
Verbindung 53



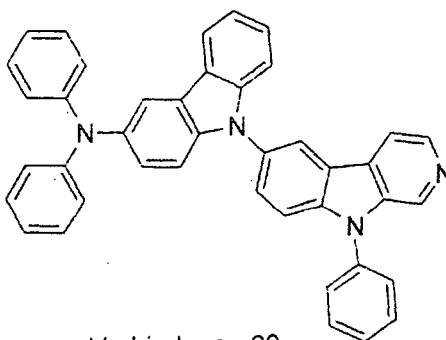
Verbindung 55



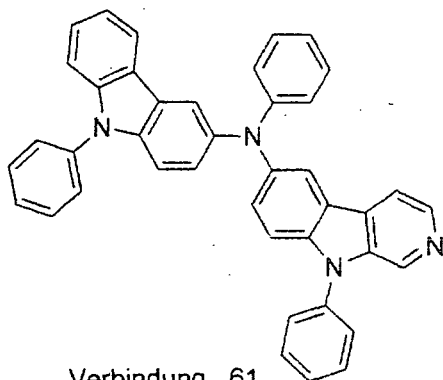
Verbindung 56



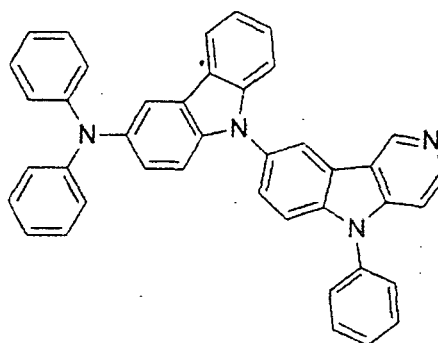
Verbindung 58



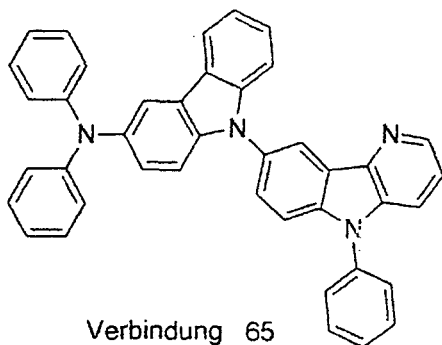
Verbindung 60



Verbindung 61

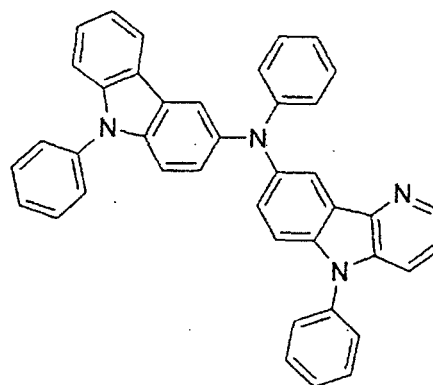


Verbindung 63



Verbindung 65

und



Verbindung 66

[0083] In einer Ausführungsform umfasst die emittierende Schicht ferner ein erstes Phosphoreszenz-emittierendes Material.

[0084] In einer Ausführungsform umfasst die emittierende Schicht ferner ein zweites Phosphoreszenz-emittierendes Material.

[0085] In einer Ausführungsform emittiert das erste emittierende Dotiermittel weißes Licht bei Raumtemperatur, wenn eine Spannung an die organische Licht-emittierende Vorrichtung angelegt wird.

[0086] In einer Ausführungsform emittiert das erste emittierende Dotiermittel blaues Licht mit einer Peak-Wellenlänge zwischen etwa 400 nm bis etwa 500 nm.

[0087] In einer Ausführungsform emittiert das erste emittierende Dotiermittel gelbes Licht mit einer Peak-Wellenlänge zwischen etwa 530 nm bis etwa 580 nm.

[0088] In einer Ausführungsform umfasst die erste Vorrichtung eine zweite organische Licht-emittierende Vorrichtung, wobei die zweite organische Licht-emittierende Vorrichtung auf der ersten organischen Licht-emittierenden Vorrichtung gestapelt bzw. schichtartig angeordnet ist.

[0089] In einer Ausführungsform ist die erste Vorrichtung ein Konsumgut. In einer Ausführungsform ist die erste Vorrichtung eine organische Licht-emittierende Vorrichtung. In einer Ausführungsform umfasst die erste Vorrichtung eine Beleuchtungseinheit.

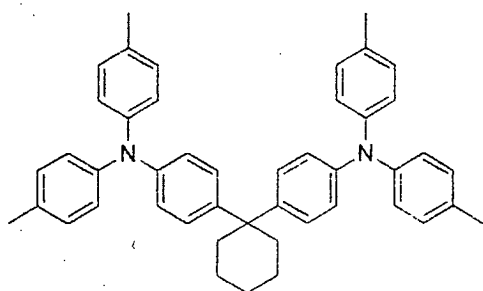
Vorrichtungsbeispiele:

[0090] In den OLED-Experimenten wurden alle Vorrichtungsbeispiele durch eine thermische Verdampfung im Hochvakuum ($< 10^{-7}$ Torr) hergestellt. Die Anodenelektrode besteht aus etwa 800 Å Indium-Zinn-Oxid (ITO). Die Kathode bestand aus 10 Å LiF gefolgt von 1000 Å Al. Alle Vorrichtungen wurden mit einer Glasabdeckung eingekapselt, die mit einem Epoxyharz in einem Stickstoff-Handschuhkasten (< 1 ppm H_2O und O_2) versiegelt bzw. abgedichtet wurde, und ein Feuchtigkeitsabsorptionsmittel wurde in die Baugruppe einbezogen.

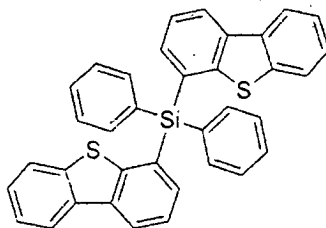
[0091] Der organische Stapel des Vorrichtungsbeispiels 1 bestand in dieser Reihenfolge aus der ITO-Oberfläche, 400 Å der Verbindung A als Lochtransportschicht (HTL), 300 Å der Verbindung B, die mit 20% der Verbindung 5 dotiert war, als emittierende Schicht (EML), 50 Å der Verbindung C als die ETL2 und 450 Å Alq_3 als die ETL1.

[0092] Das Vorrichtungsbeispiel 2 besteht in dieser Reihenfolge aus der ITO-Oberfläche, 400 Å der Verbindung A als Lochtransportschicht (HTL), 300 Å der Verbindung B, die mit 20% der Verbindung 6 dotiert war, als emittierende Schicht (EML), 50 Å der Verbindung C als die ETL2 und 450 Å Alq_3 als die ETL1.

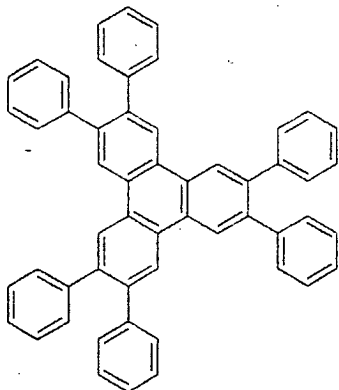
[0093] Die Strukturen der Verbindungen A, B und C sind derart, wie es nachstehend gezeigt ist:



Verbindung A



Verbindung B



Verbindung C

[0094] Das Vorrichtungsbeispiel 1 wies eine externe Quanteneffizienz von 1,5% bei 100 cd/m² auf. Es wurde eine blaue Elektrolumineszenz festgestellt. Die CIE-Koordinaten betrugen 0,182, 0,178. Das Vorrichtungsbeispiel 2 wies eine externe Quanteneffizienz von 0,9% bei 100 cd/m² auf. Es wurde eine blaue Elektrolumineszenz festgestellt. Die CIE-Koordinaten betrugen 0,186, 0,175. Die Verbindung 5 wurde als Emittier im Vorrichtungsbeispiel 1 verwendet. Die PLQY der Verbindung 5 betrug 14%. Wenn sie sich als herkömmlicher Fluoreszenzemitter verhalten würde (d. h. ohne „Triplet-Harvesting“), würde die maximale externe Quanteneffizienz der Vorrichtung etwa 1,0% betragen, und zwar unter der Annahme, dass die Ladungsrekombinationseffizienz eins beträgt und die Lichtauskopplung 30% beträgt. Die Tatsache, dass das Vorrichtungsbeispiel 1 eine externe Quanteneffizienz von 1,5% aufwies, legt nahe, dass zusätzliche Strahlungskanäle, wie z. B. eine verzögerte Fluoreszenz, beteiligt sind.

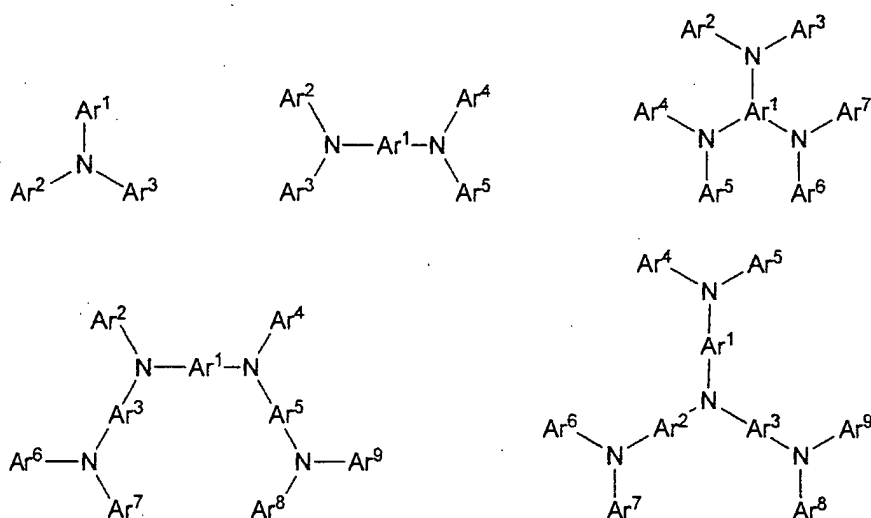
KOMBINATION MIT ANDEREN MATERIALIEN

[0095] Die Materialien, die hier als nützlich für eine bestimmte Schicht in einer organischen Licht-emittierenden Vorrichtung beschrieben sind, können in Kombination mit vielen verschiedenen anderen Materialien, die in der Vorrichtung vorhanden sind, verwendet werden. Die hier offenbarten emittierenden Dotiermittel können zum Beispiel in Verbindung mit vielen verschiedenen Wirtsmaterialien, Transportschichten, Sperrschichten, Injektionsschichten, Elektroden und anderen Schichten, die vorhanden sein können, verwendet werden. Die beschriebenen oder nachstehend genannten Materialien sind nicht-beschränkende Beispiele von Materialien, die in einer Kombination mit den hier offenbarten Verbindungen nützlich sein können und der Fachmann kann einfach die Literatur konsultieren, um andere Materialien, die in einer Kombination nützlich sein können, zu bestimmen.

HIL/HTL:

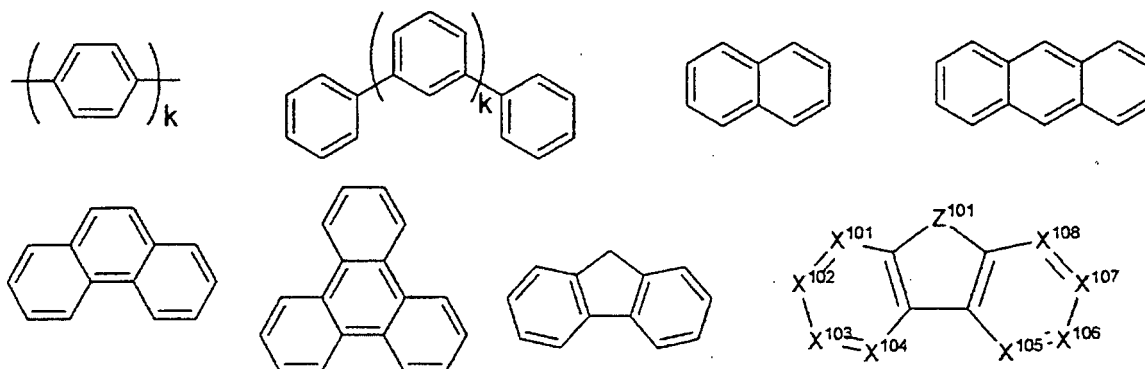
[0096] Ein Lochinjektions/transportmaterial, das in der vorliegenden Erfindung verwendet wird, ist nicht besonders beschränkt und jedwede Verbindung kann verwendet werden, solange die Verbindung typischerweise als ein Lochinjektions/transportmaterial verwendet wird. Beispiele dieses Materials umfassen, sind aber nicht beschränkt auf: ein Phthalocyanin- oder Porphyrin-Derivat, ein aromatisches Aminderivat, ein Indolcarbazolderivat, ein Polymer, das Fluorkohlenwasserstoff enthält, ein Polymer mit Leitfähigkeitsdotiermitteln, ein leitendes Polymer, wie z. B. PEDOT/PSS, ein selbst-assemblierendes Monomer, das von Verbindungen wie z. B. Phosphonsäure- und Silanderivaten abgeleitet ist, ein Metalloxidderivat wie MoO_x, eine p-Typ-halbleitende organische Verbindung, wie z. B. 1,4,5,8,9,12-Hexaazatriphenylenhexacarbonitril, ein Metallkomplex und vernetzbare Verbindungen.

[0097] Beispiele für aromatische Aminderivate, die in HIL oder HTL verwendet werden, umfassen, ohne darauf beschränkt zu sein, die folgenden allgemeinen Strukturen:



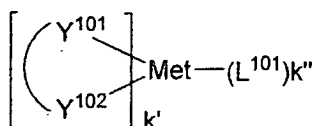
[0098] Jedes von Ar^1 bis Ar^9 ist ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus aromatischen cyclischen Kohlenwasserstoffverbindungen, wie z. B. Benzol, Biphenyl, Triphenyl, Triphenylen, Naphthalin, Anthracen, Phenalen, Phenanthren, Fluoren, Pyren, Chrysen, Perylen, Azulen, der Gruppe, bestehend aus aromatischen heterocyclischen Verbindungen, wie z. B. Dibenzothiophen, Dibenzofuran, Dibenzoselenophen, Furan, Thiophen, Benzofuran, Benzothiophen, Benzoselenophen, Carbazol, Indolocarbazol, Pyridylindol, Pyrrolodipyridin, Pyrazol, Imidazol, Triazol, Oxazol, Thiazol, Oxadiazol, Oxatriazol, Dioxazol, Thiadiazol, Pyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, Triazin, Oxazin, Oxathiazin, Oxadiazin, Indol, Benzimidazol, Indazol, Indoxazin, Benzoxazol, Benzisoxazol, Benzothiazol, Chinolin, Isochinolin, Cinnolin, Chinazolin, Chinoxalin, Naphthyridin, Phthalazin, Pteridin, Xanthen, Acridin, Phenazin, Phenothiazin, Phenoxazin, Benzofuropyridin, Furodipyridin, Benzothienopyridin, Thienodipyridin, Benzoselenophenopyridin, und Selenophenodipyridin, und der Gruppe, bestehend aus 2 bis 10 cyclischen Struktureinheiten, die Gruppen von demselben Typ oder verschiedenen Typen sind, die ausgewählt sind aus der aromatischen cyclischen Kohlenwasserstoffgruppe und der aromatischen heterocyclischen Gruppe und direkt oder über mindestens ein Sauerstoffatom, Stickstoffatom, Schwefelatom, Siliziumatom, Phosphoratom, Boratom, eine Kettenstruktureinheit und eine aliphatische cyclische Gruppe aneinander gebunden sind. Jedes Ar ist ferner durch einen Substituenten substituiert, der aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, Deuterium, Halogen, Alkyl, Cykloalkyl, Heteroalkyl, Arylalkyl, Alkoxy, Aryloxy, Amino, Silyl, Alkenyl, Cycloalkenyl, Heteroalkenyl, Alkynyl, Aryl, Heteroaryl, Acyl, Carbonyl, Carbonsäuren, Ester, Nitril, Isonitril, Sulfanyl, Sulfinyl, Sulfonyl, Phosphino, und Kombinationen davon, ausgewählt ist.

[0099] In einem Aspekt sind Ar^1 bis Ar^9 unabhängig ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus:



[0100] k ist eine ganze Zahl von 1 bis 20, X^{101} bis X^{108} sind C (einschließlich CH) oder N, Z^{101} ist NAr^1 , O oder S, Ar^1 ist dieselbe Gruppe wie vorstehend definiert.

[0101] Beispiele für Metallkomplexe, die in HIL oder HTL verwendet werden, umfassen, sind aber nicht beschränkt auf, die folgende allgemeine Formel:



[0102] Met ist ein Metall, ($\text{Y}^{101}\text{-Y}^{102}$) ist ein zweizähniger Ligand, Y^{101} und Y^{102} sind unabhängig ausgewählt aus C, N, O, P, und S, L^{101} ist ein weiterer Ligand; k' ist eine ganze Zahl von 1 bis zur maximalen Anzahl von Liganden, die an das Metall gebunden sein können, und $k' + k''$ ist die maximale Anzahl von Liganden, die an das Metall gebunden sein können.

[0103] In einem Aspekt ist ($\text{Y}^{101}\text{-Y}^{102}$) ein 2-Phenylpyridinderivat.

[0104] In einem anderen Aspekt ist ($\text{Y}^{101}\text{-Y}^{102}$) ein Carbenligand.

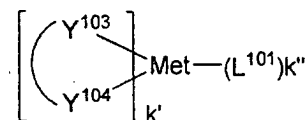
[0105] In einem anderen Aspekt ist Met aus Ir, Pt, Os und Zn ausgewählt.

[0106] In einem weiteren Aspekt weist der Metallkomplex ein kleinstes Oxidationspotential in Lösung gegen ein Fc^+/Fc -Paar von weniger als etwa 0,6 V auf.

Wirt bzw. Wirtsmaterial:

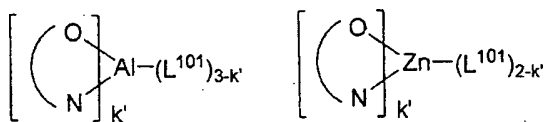
[0107] Die Licht-emittierende Schicht der organischen EL-Vorrichtung der vorliegenden Erfindung enthält vorzugsweise mindestens einen Metallkomplex als Licht-emittierendes Material, und sie kann ein Wirtsmaterial enthalten, bei dem der Metallkomplex als Dotiermittelmateriel verwendet wird. Beispiele für das Wirtsmaterial sind nicht speziell beschränkt und jedwede Metallkomplexe oder organischen Verbindungen können verwendet werden, solange die Triplettenergie des Wirtsgrößer ist als diejenige des Dotiermittels. Während die nachstehende Tabelle die Wirtsmaterialien kategorisiert, die für die Vorrichtungen, welche verschiedene Farben emittieren, bevorzugt sind, kann jedwedes Wirtsmaterial mit jedwedem Dotiermittel verwendet werden, solange die Triplettkriterien erfüllt sind.

[0108] Beispiele für Metallkomplexe, die als Wirt verwendet werden, weisen vorzugsweise die folgende allgemeine Formel auf:



[0109] Met ist ein Metall, ($\text{Y}^{103}\text{-Y}^{104}$) ist ein zweizähniger Ligand, Y^{103} und Y^{104} sind unabhängig ausgewählt aus C, N, O, P, und S, L^{101} ist ein weiterer Ligand; k' ist eine ganze Zahl von 1 bis zur maximalen Anzahl von Liganden, die an das Metall gebunden sein können, und $k' + k''$ ist die maximale Anzahl von Liganden, die an das Metall gebunden sein können.

[0110] In einem Aspekt sind die Metallkomplexe:



[0111] (O-N) ist ein zweizähniger Ligand, der Metall aufweist, das an die Atome O und N koordiniert ist.

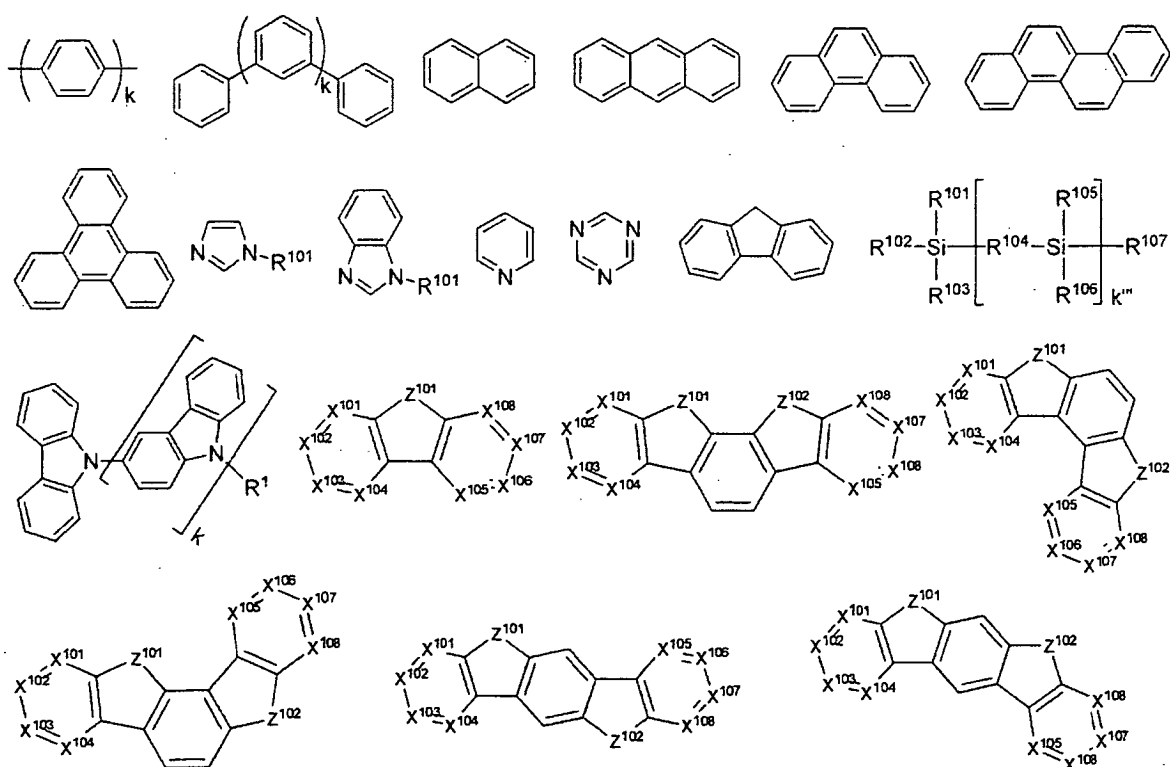
[0112] In einem anderen Aspekt ist Met aus Ir und Pt ausgewählt.

[0113] In einem weiteren Aspekt ist ($\text{Y}^{103}\text{-Y}^{104}$) ein Carbenligand.

[0114] Beispiele für organische Verbindungen, die als Wirt verwendet werden, sind ausgewählt, aus der Gruppe, bestehend aus aromatischen cyclischen Kohlenwasserstoffverbindungen, wie z. B. Benzol, Biphenyl, Triphenyl, Triphenylen, Naphthalin, Anthracen, Phenalen, Phenanthren, Fluoren, Pyren, Chrysen, Perylen, Azulen, der Gruppe, bestehend aus aromatischen heterocyclischen Verbindungen, wie z. B. Dibenzothiophen, Di-

benzofuran, Dibenzoselenophen, Furan, Thiophen, Benzofuran, Benzothiophen, Benzoselenophen, Carbazol, Indolocarbazol, Pyridylindol, Pyrrolodipyridin, Pyrazol, Imidazol, Triazol, Oxazol, Thiazol, Oxadiazol, Oxatriazol, Dioxazol, Thiadiazol, Pyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, Triazin, Oxazin, Oxathiazin, Oxadiazin, Idol, Benzimidazol, Indazol, Indoxazin, Benzoxazol, Benzisoxazol, Benzothiazol, Chinolin, Isochinolin, Cinnolin, Chinazolin, Chinoxalin, Naphthyridin, Phthalazin, Pteridin, Xanthen, Acridin, Phenazin, Phenothiazin, Phenoxazin, Benzofuropyridin, Furodipyridin, Benzothienopyridin, Thienodipyridin, Benzoselenophenopyridin, und Selenophenodipyridin, und der Gruppe, bestehend aus 2 bis 10 cyclischen Struktureinheiten, die Gruppen von demselben Typ oder verschiedenen Typen sind, die ausgewählt sind aus der aromatischen cyclischen Kohlenwasserstoffgruppe und der aromatischen heterocyclischen Gruppe und direkt oder über mindestens ein Sauerstoffatom, Stickstoffatom, Schwefelatom, Siliziumatom, Phosphoratom, Boratom, eine Kettenstruktureinheit und eine aliphatische cyclische Gruppe aneinander gebunden sind. Jede Gruppe ist weiter durch einen Substituenten substituiert, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, Deuterium, Halogen, Alkyl, Cycloalkyl, Heteroalkyl, Arylalkyl, Alkoxy, Aryloxy, Amino, Silyl, Alkenyl, Cycloalkenyl, Heteroalkenyl, Alkynyl, Aryl, Heteroaryl, Acyl, Carbonyl, Carbonsäuren, Ester, Nitril, Isonitril, Sulfanyl, Sulfinyl, Sulfonyl, Phosphino und Kombinationen davon, ausgewählt ist.

[0115] In einem Aspekt enthält die Wirtsverbindung mindestens eine der folgenden Gruppen in dem Molekül:



[0116] R^{101} bis R^{107} sind unabhängig ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, Deuterium, Halogen, Alkyl, Cykloalkyl, Heteroalkyl, Arylalkyl, Alkoxy, Aryloxy, Amino, Silyl, Alkenyl, Cycloalkenyl, Heteroalkenyl, Alkynyl, Aryl, Heteroaryl, Acyl, Carbonyl, Carbonsäuren, Ester, Nitril, Isonitril, Sulfanyl, Sulfinyl, Sulfonyl, Phosphino und Kombinationen davon, wobei Aryl oder Heteroaryl entsprechend wie die vorstehend genannten Ar definiert ist.

[0117] k ist eine ganze Zahl von 1 bis 20, k''' ist eine ganze Zahl von 0 bis 20.

[0118] X^{101} bis X^{108} sind aus C (einschließlich CH) oder N ausgewählt.

[0119] Z^{101} und Z^{102} sind aus NR^{101} , O oder S ausgewählt.

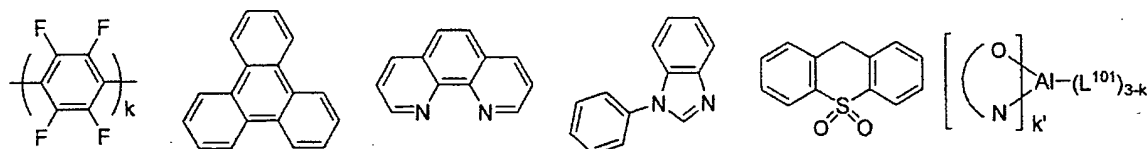
HBL:

[0120] Eine Lochsperrschicht (HBL) kann verwendet werden, um die Anzahl von Löchern und/oder Excitonen, welche die emittierende Schicht verlassen, zu reduzieren. Die Anwesenheit einer solchen Sperrschicht in einer

Vorrichtung kann verglichen mit einer ähnlichen Vorrichtung, der eine Sperrschicht fehlt, zu wesentlich höheren Effizienzen führen. Eine Sperrschicht kann auch verwendet werden, um eine Emission auf einen gewünschten Bereich einer OLED zu beschränken.

[0121] In einem Aspekt enthält die in der HBL verwendete Verbindung dasselbe Molekül oder dieselben funktionellen Gruppen, die als Wirt, wie vorstehend beschrieben, verwendet werden.

[0122] In einem anderen Aspekt enthält die in der HBL verwendete Verbindung mindestens eine der folgenden Gruppen in dem Molekül:

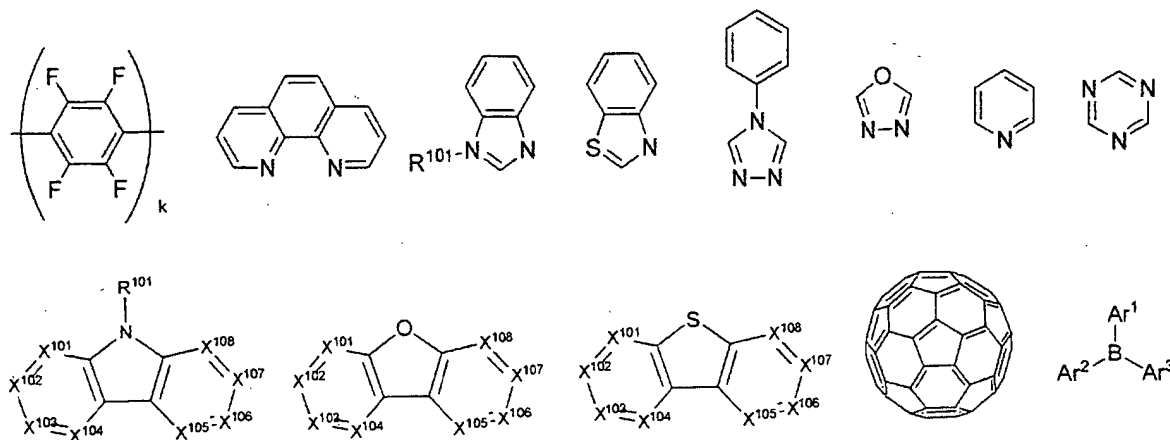


[0123] k ist eine ganze Zahl von 0 bis 20, L^{101} ist ein weiterer Ligand, k' ist eine ganze Zahl von 1 bis 3.

ETL:

[0124] Die Elektronentransportschicht (ETL) kann ein Material umfassen, das Elektronen transportieren kann. Die Elektronentransportschicht kann intrinsisch (undotiert) oder dotiert sein. Das Dotieren kann verwendet werden, um die Leitfähigkeit zu erhöhen. Beispiele für das ETL-Material sind nicht besonders beschränkt und alle Metallkomplexe oder organischen Verbindungen können verwendet werden, solange sie typischerweise verwendet werden, um Elektronen zu transportieren.

[0125] In einem Aspekt enthält die in der ETL verwendete Verbindung mindestens eine der folgenden Gruppen im Molekül:



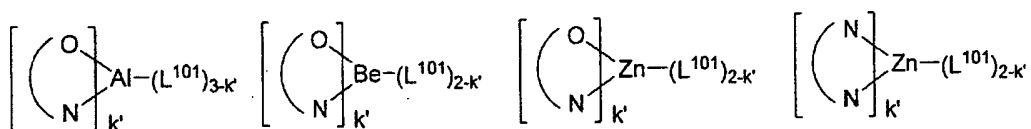
[0126] R^{101} ist ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, Deuterium, Halogen, Alkyl, Cycloalkyl, Heteroalkyl, Arylalkyl, Alkoxy, Aryloxy, Amino, Silyl, Alkenyl, Cycloalkenyl, Heteroalkenyl, Alkynyl, Aryl, Heteroaryl, Acyl, Carbonyl, Carbonsäuren, Ester, Nitril, Isonitril, Sulfanyl, Sulfinyl, Sulfonyl, Phosphino und Kombinationen davon, wobei Aryl oder Heteroaryl entsprechend wie die vorstehend genannten Ar definiert ist.

[0127] Ar^1 bis Ar^3 sind entsprechend wie die vorstehend genannten Ar definiert.

[0128] k ist eine ganze Zahl von 1 bis 20.

[0129] X^{101} bis X^{108} sind aus C (einschließlich CH) oder N ausgewählt.

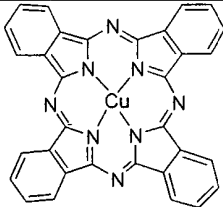
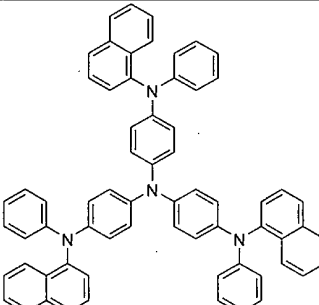
[0130] In einem anderen Aspekt enthalten die Metallkomplexe, die in der ETL verwendet werden, ohne darauf beschränkt zu sein, die folgenden allgemeinen Formeln:



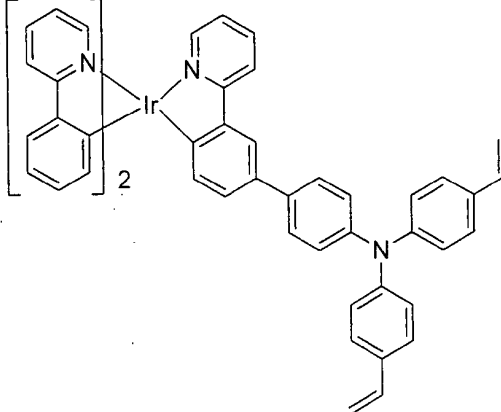
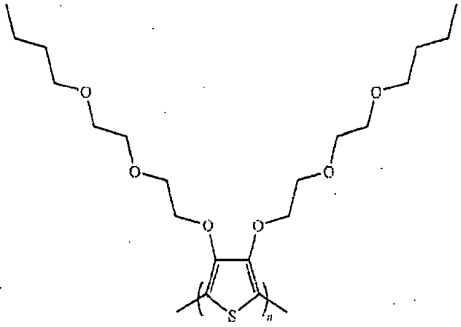
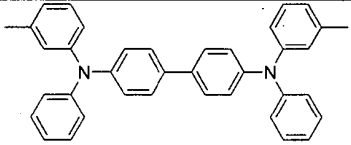
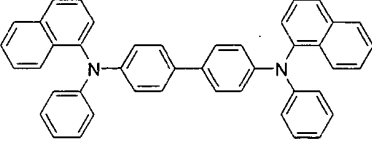
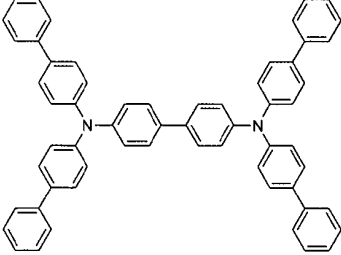
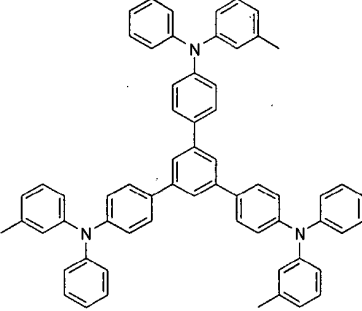
[0131] (O-N) oder (N-N) ist ein zweizähniger Ligand, der Metall aufweist, das an die Atome O, N oder N, N koordiniert ist, L^{101} ist ein weiterer Ligand; k' ist eine ganze Zahl von 1 bis zur maximalen Anzahl von Liganden, die an das Metall gebunden sein können.

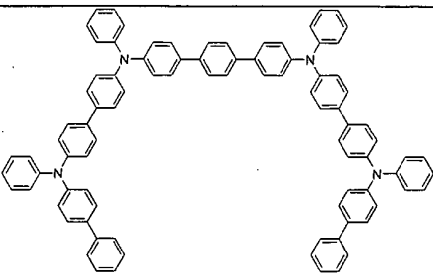
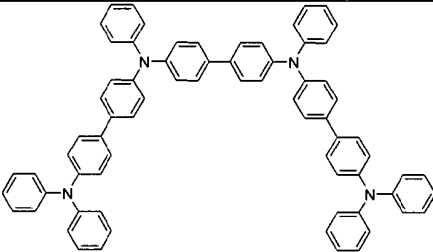

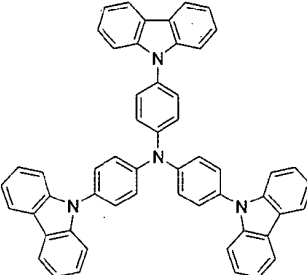
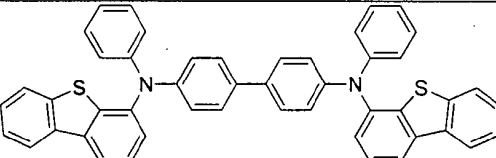
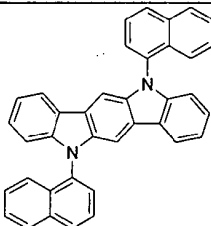
[0132] In jedweder der vorstehend genannten Verbindungen, die in jeder Schicht der OLED-Vorrichtung verwendet werden, können die Wasserstoffatome teilweise oder vollständig deuteriert sein. Daher umfasst unbeschränkt jedweder spezifisch angegebene Substituent, wie z. B. Methyl, Phenyl, Pyridyl, usw., undeuterierte, teilweise deuterierte und vollständig deuterierte Versionen davon. Entsprechend umfassen Klassen von Substituenten wie z. B., ohne darauf beschränkt zu sein, Alkyl, Aryl, Cycloalkyl, Heteroaryl, usw., undeuterierte, teilweise deuterierte und vollständig deuterierte Versionen davon.

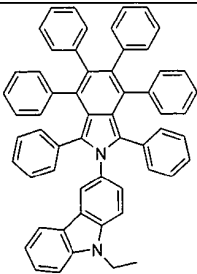
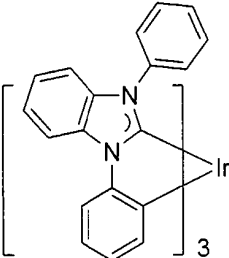
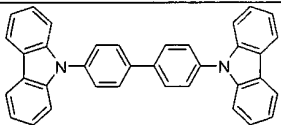
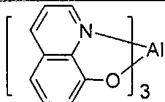
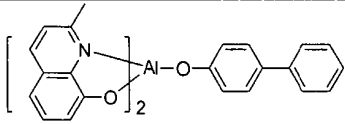
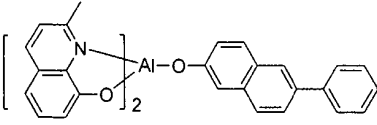
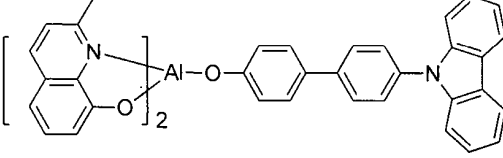
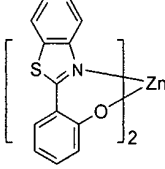
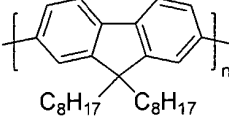
[0133] Zusätzlich zu und/oder in Kombination mit den Materialien, die hier offenbart sind, können viele Lochinjektionsmaterialien, Lochtransportmaterialien, Wirtsmaterialien, Dotiermittelmateriale, Exciton/Lochsperrschichtmaterialien, Elektronentransport- und Elektroneninjektionsmaterialien in einer OLED verwendet werden. Nicht-beschränkende Beispiele der Materialien, die in einer OLED in einer Kombination mit Materialien, die hier offenbart sind, verwendet werden können, sind in der nachstehenden Tabelle 3 angegeben. In der Tabelle 3 sind nicht-beschränkende Klassen von Materialien, nicht-beschränkende Beispiele von Verbindungen für jede Klasse und Dokumente, welche die Materialien offenbaren, angegeben.

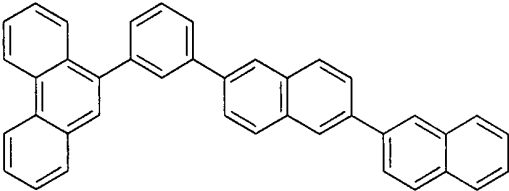
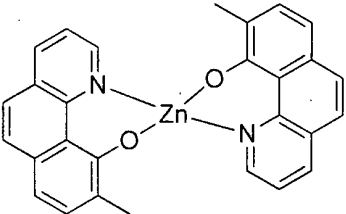
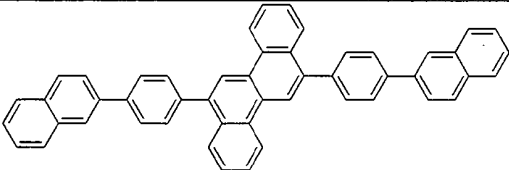
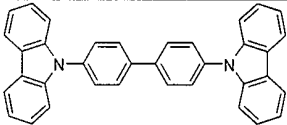
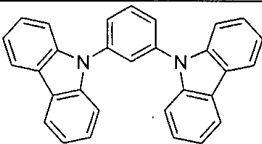
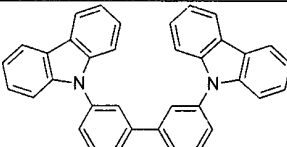
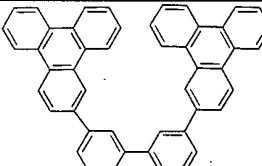
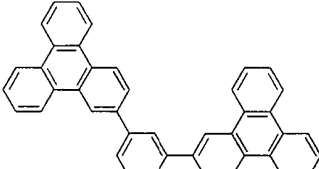
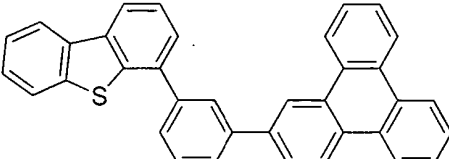
MATERIAL	MATERIALBEISPIELE	VERÖFFENTLICHUNGEN
Lochinjektionsmaterialien		
Phthalocyanin- und Porphyrin-Verbindungen		Appl. Phys. Lett. 69, 2160 (1996)
„Starburst“-Triarylamine		J. Lumin. 72-74, 985 (1997)

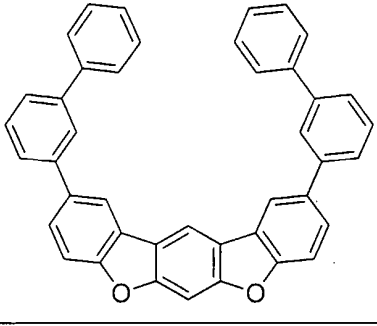
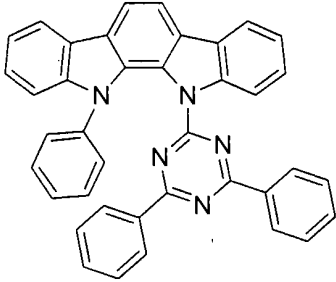
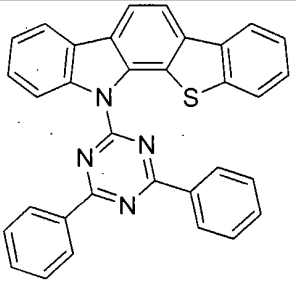
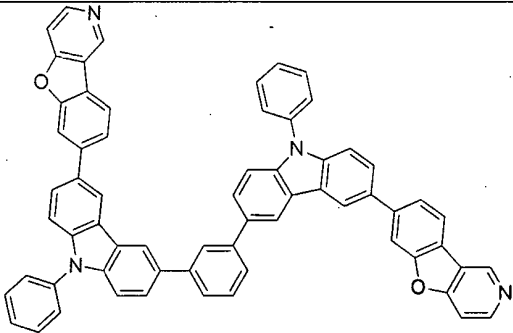
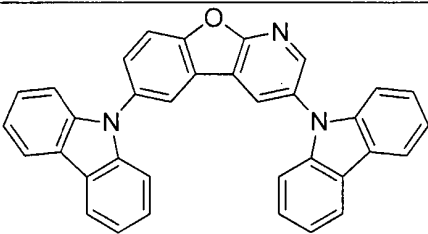
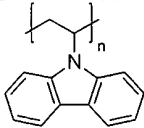
CF _x -Fluorkohlenwasserstoffpolymer		Appl. Phys. Lett. 78, 673 (2001)
Leitende Polymere (z.B. PEDOT:PSS, Polyanilin, Polythiophen)		Synth. Met. 87, 171 (1997) WO 2007/002683
Phosphonsäure- und Silan-SAMs		US 2003/0162053
Triarylamin- oder Polythiophenpolymere mit Leitfähigkeitsdotiermitteln		EP 1 725 079 A1
Organische Verbindungen mit leitenden anorganischen Verbindungen, wie z.B. Molybdän- und Wolframoxiden		US 2005/0123751 SID Symposium Digest, 37, 923 (2006) WO 2009/018009
n-Typ-halbleitende organische Komplexe		US 2002/0158242
Organometallische Metallkomplexe		US 2006/0240279

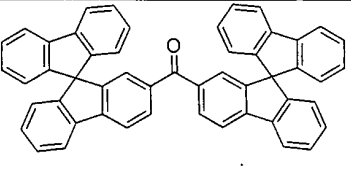
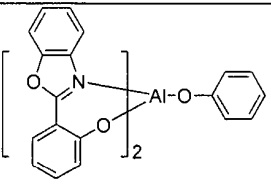
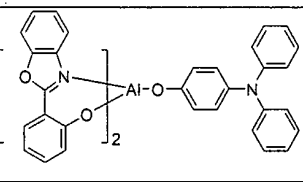
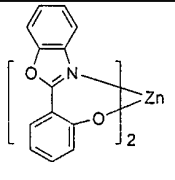
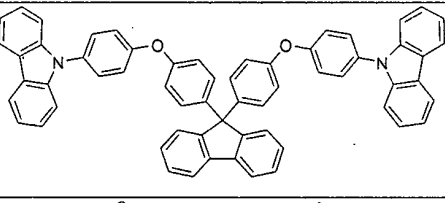
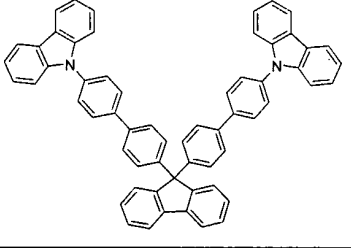
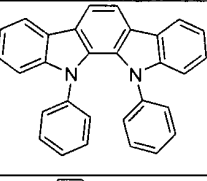
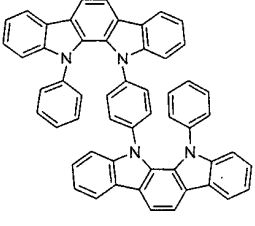
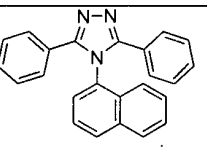
Vernetzbare Verbindungen		US 2008/0220265
Polymere und Copolymere auf Polythiophenbasis		WO 2011/075644 EP 2 350 216
Lochtransportmaterialien		
Triarylamine (z.B. TPD, α -NPD)		Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987)
		US 5,061,569
		EP 650 955
		J. Mater. Chem. 3, 319 (1993)

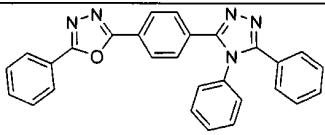
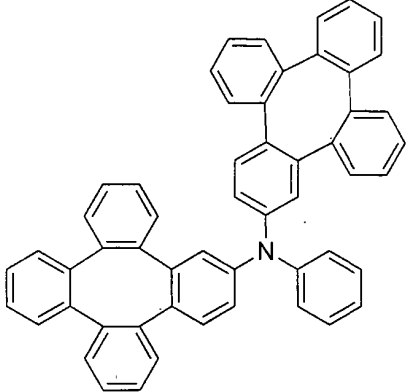
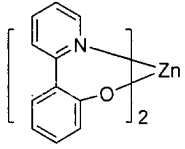
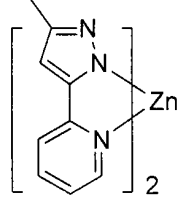
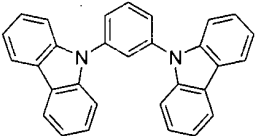
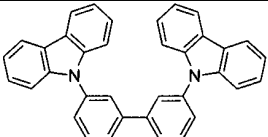
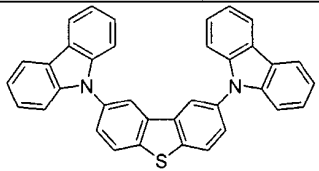
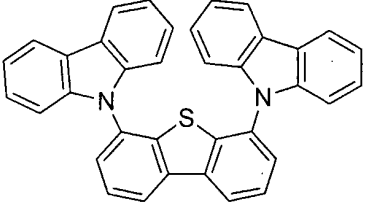
		Appl. Phys. Lett. 90, 183503 (2007)
		Appl. Phys. Lett. 90, 183503 (2007)
Triarylamin auf Spirofluorenkern		Synth. Met. 91, 209 (1997)
Arylamincarbazolverbindungen		Adv. Mater. 6, 677 (1994), US 2008/0124572
Triarylamin mit (Di)benzothiophen/(Di)benzofuran		US 2007/0278938, US 2008/0106190 US 2011/0163302
Indolocarbazole		Synth. Met. 111, 421 (2000)

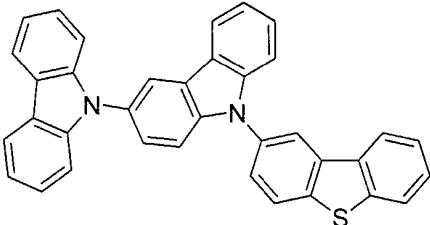
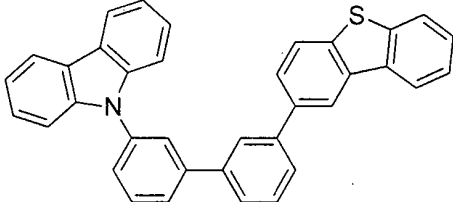
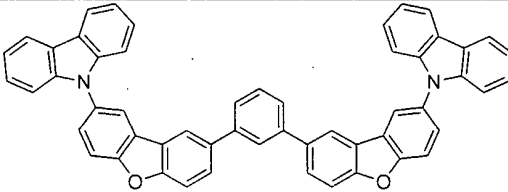
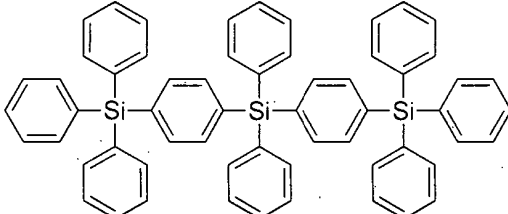
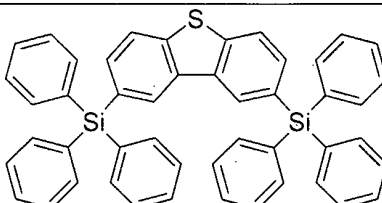
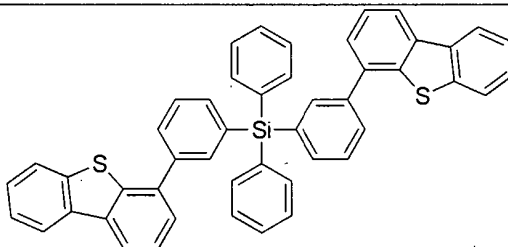
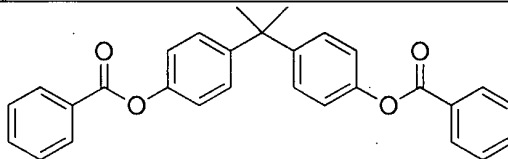
Isoindolverbindungen		Chem. Mater. 15, 3148 (2003)
Metal-Carben-Komplexe		US 2008/0018221
Phosphoreszierende OLED-Wirtsmaterialien		
Rote Wirtsmaterialien		
Arylcarbazole		Appl. Phys. Lett. 78, 1622 (2001)
Metall-8-hydroxychinolate (z.B. Alq ₃ , BAlq)		Nature 395, 151 (1998)
		US 2006/0202194
		WO 2005/014551
		WO 2006/072002
Metallphenoxybenzothiazolverbindungen		Appl. Phys. Lett. 90, 123509 (2007)
Konjugierte Oligomere und Polymere (z.B. Polyfluoren)		Org. Electron. 1, 15 (2000)

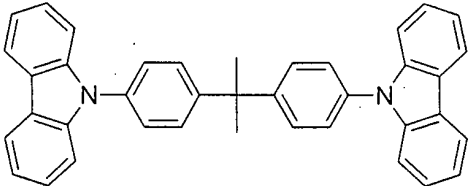
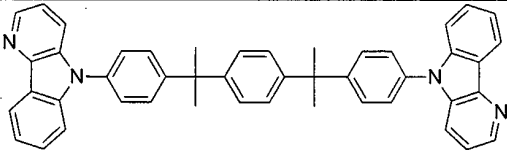
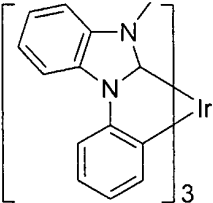
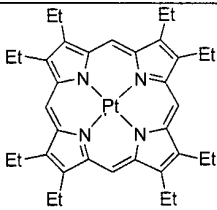
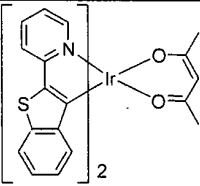
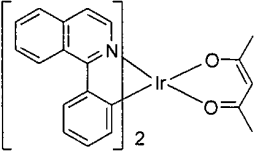
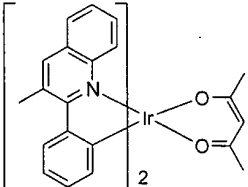
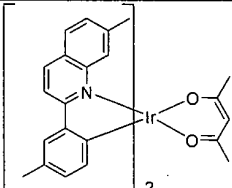
Aromatische anellierte Ringe		WO 2009/066779, WO 2009/066778, WO 2009/063833, US 2009/0045731, US 2009/0045730, WO 2009/008311, US 2009/0008605, US 2009/0009065
Zinkkomplexe		WO 2010/056066
Verbindungen auf Chrysenbasis		WO 2011/086863
Grüne Wirtsmaterialien		
Arylcarbazole		Appl. Phys. Lett. 78, 1622 (2001).
		US 2003/0175553
		WO 2001/039234
Aryltriphenylenverbindungen		US 2006/0280965
		US 2006/0280965
		WO 2009/021126

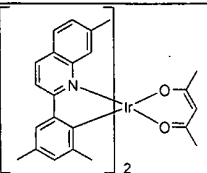
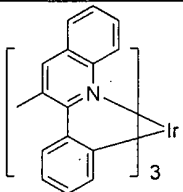
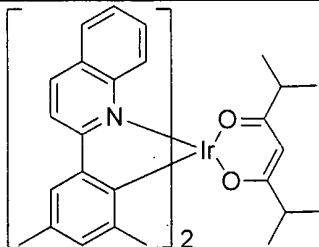
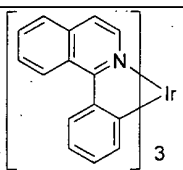
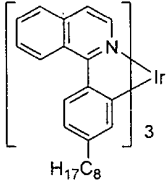
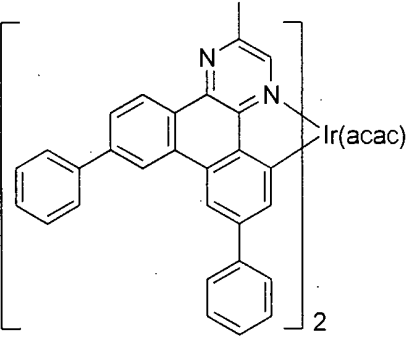
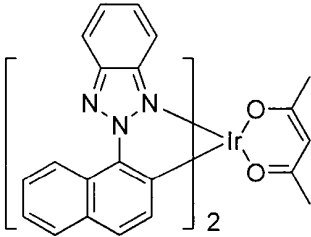
Polyanellierte Heteroaryl- verbindungen		US 2009/0309488 US 2009/0302743 US 2010/0012931
Moleküle des Donor- Akzeptor-Typs		WO 2008/056746
		WO 2010/107244
Azacarbazol/DBT/DBF		JP 2008-074939
		US 2010/0187984
Polymere (z.B. PVK)		Appl. Phys. Lett. 77, 2280 (2000)

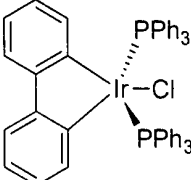
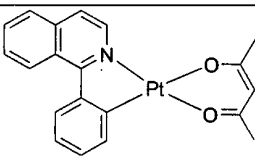
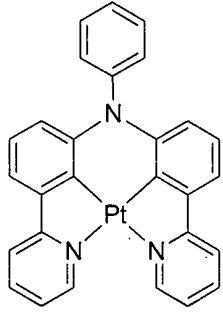
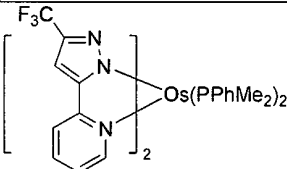
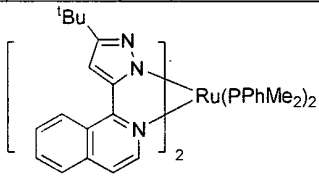
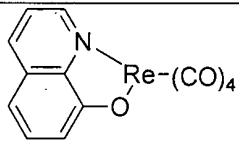
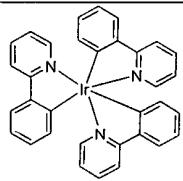
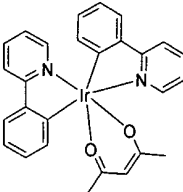
Spirofluorenverbindungen		WO 2004/093207
Metallphenoxybenzo-oxazolverbindungen		WO 2005/089025
		WO 2006/132173
		JP 2005-11610
Spirofluorencarbazolverbindungen		JP 2007-254297
		JP 2007-254297
Indolocarbazole		WO 2007/063796
		WO 2007/063754
Elektronenmangel-Heterocyclen mit 5-gliedrigem Ring (z.B. Triazol, Oxadiazol)		J. Appl. Phys. 90, 5048 (2001)

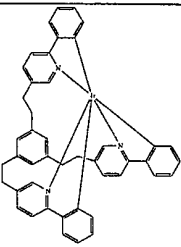
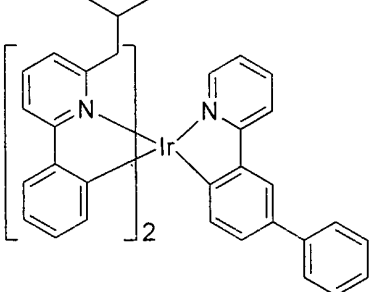
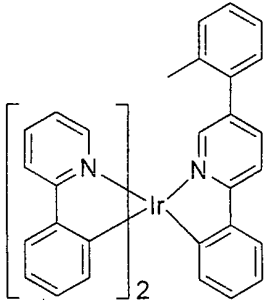
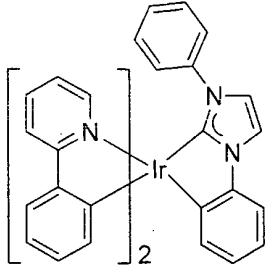
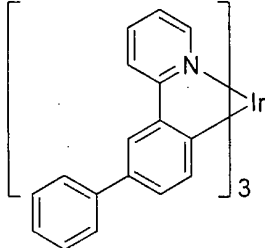
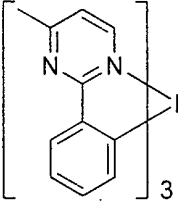
		WO 2004/107822
Tetraphenylenkomplexe		US 2005/0112407
Metallphenoxypyridinverbindungen		WO 2005/030900
Metallkoordinationskomplexe (z.B. Zn, Al mit N^N-Liganden)		US 2004/0137268, US 2004/0137267
Blaue Wirtsverbindungen		
Arylcarbazole		Appl. Phys. Lett, 82, 2422 (2003)
		US 2007/0190359
Dibenzothio-phen/Dibenzofuran-carbazolverbindungen		WO 2006/114966, US 2009/0167162
		US 2009/0167162

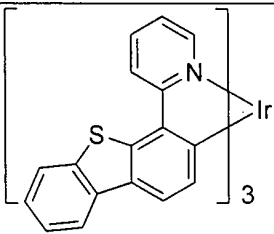
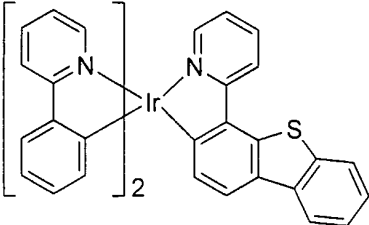
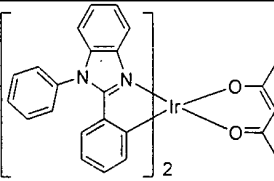
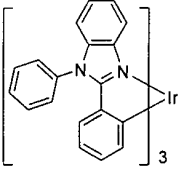
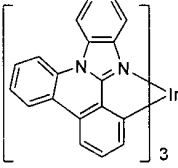
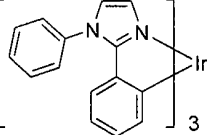
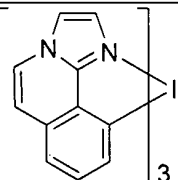
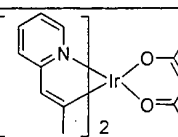
		WO 2009/086028
		US 2009/0030202, US 2009/0017330
		US 2010/0084966
Siliziumarylverbindungen		US 2005/0238919
		WO 2009/003898
Silizium/Germanium-Arylverbindungen		EP 2 034 538 A
Arylbenzoyl ester		WO 2006/100298

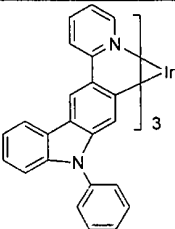
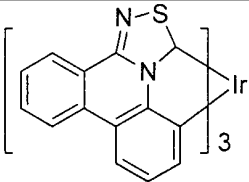
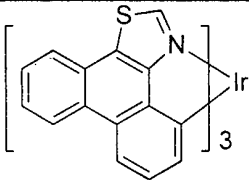
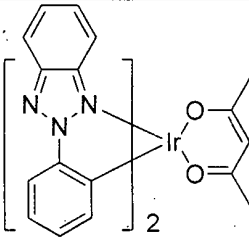
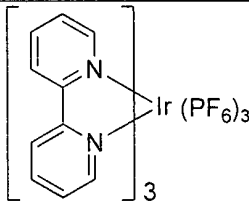
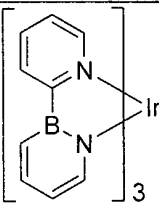
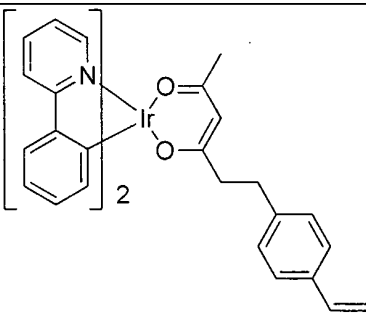
Carbazol, das durch nicht-konjugierte Gruppen verknüpft ist		US 2004/0115476
Azacarbazole		US 2006/0121308
Organometallische Metallkomplexe mit hohem Triplett		US 7,154,114
Phosphoreszierende Dotiermittel		
Rote Dotiermittel		
Schwermetallporphyrine (z.B. PtOEP)		Nature 395, 151 (1998)
Organometallische Iridium(III)-Komplexe		Appl. Phys. Lett. 78, 1622 (2001)
		US 2006/835469
		US 2006/835469
		US 2006/0202194

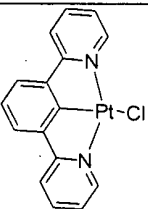
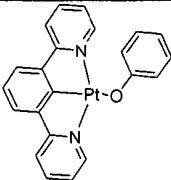
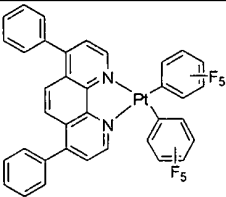
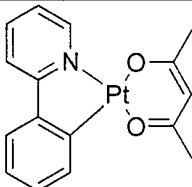
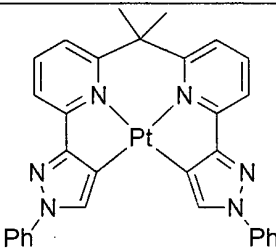
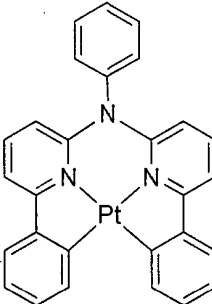
		US 2006/0202194
		US 2007/0087321
		US 2008/0261076 US 2010/0090591
		US 2007/0087321
		Adv. Mater. 19, 739 (2007)
		WO 2009/100991
		WO 2008/101842

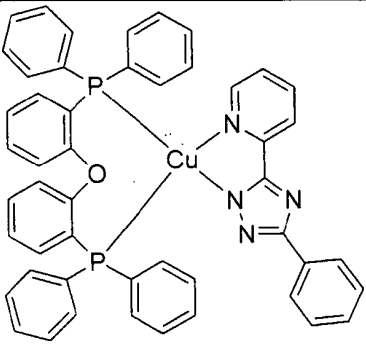
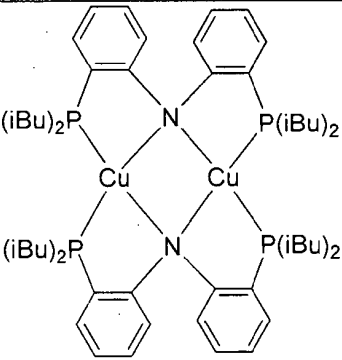
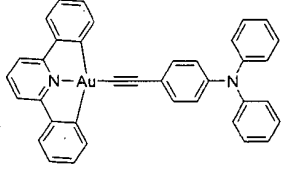
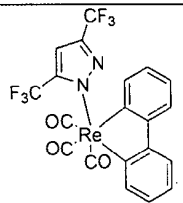
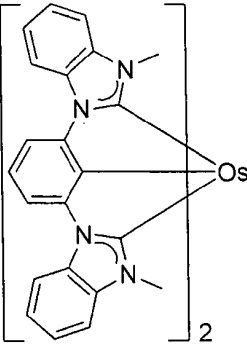
		US 7,232,618
Organometallische Platin(II)-Komplexe		WO 2003/040257
		US 2007/0103060
Osmium(III)-Komplexe		Chem. Mater. 17, 3532 (2005)
Ruthenium(II)-Komplexe		Adv. Mater. 17, 1059 (2005)
Rhenium (I)-, (II)- und (III)-Komplexe		US 2005/0244673
Grüne Dotiermittel		
Organometallische Iridium(III)-Komplexe	 und dessen Derivate	Inorg. Chem. 40, 1704 (2001)
		US 2002/0034656

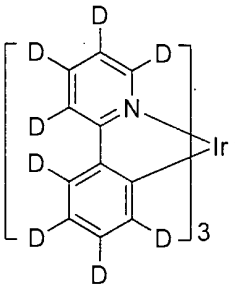
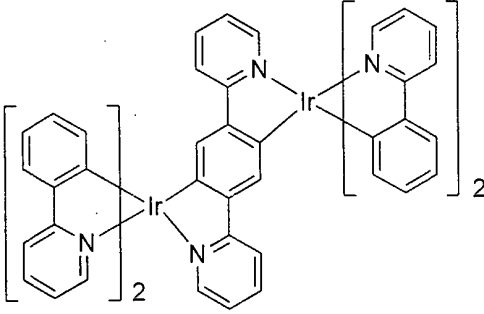
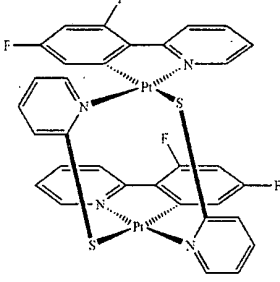
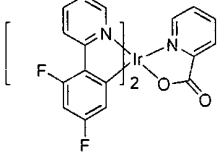
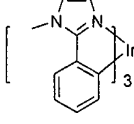
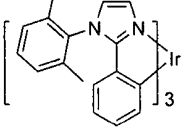
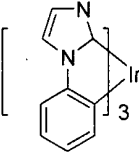
		US7332232
		US20090108737
		WO2010028151
		EP1841834B
		US20060127696
		US20090039776

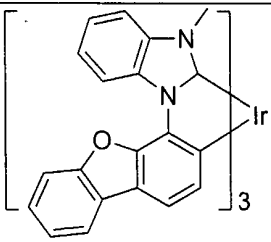
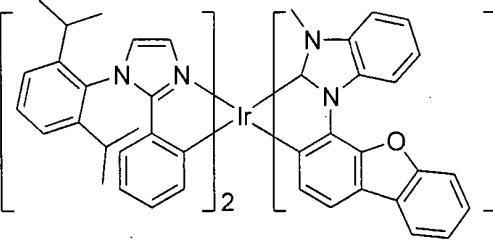
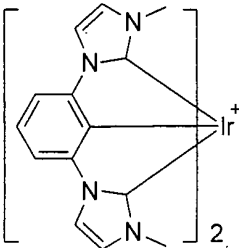
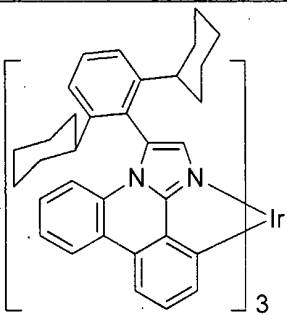
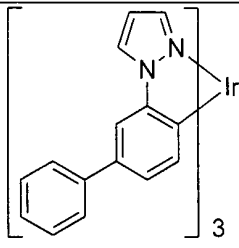
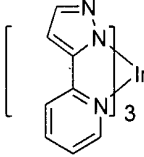
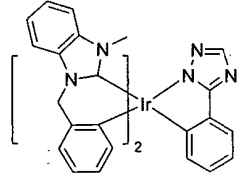
		US 6,921,915
		US 2010/0244004
		US 6,687,266
		Chem. Mater. 16, 2480 (2004)
		US 2007/0190359
		US 2006/0008670 JP 2007-123392
		WO 2010/086089, WO 2011/044988
		Adv. Mater. 16, 2003 (2004)

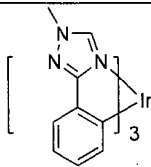
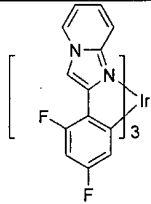
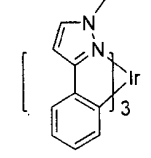
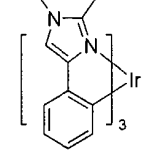
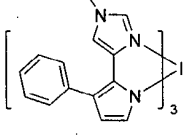
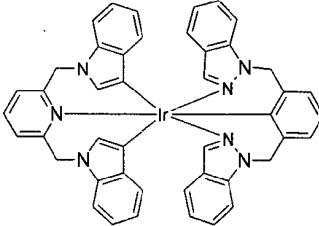
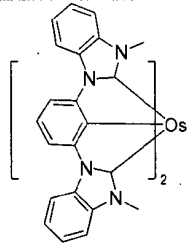
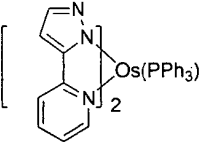
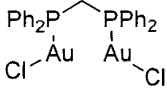
		Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 7800
		WO 2009/050290
		US 2009/0165846
		US 2008/0015355
		US 2001/0015432
		US 2010/0295032
Monomer für polymere organometallische Metallverbindungen		US 7,250,226, US 7,396,598

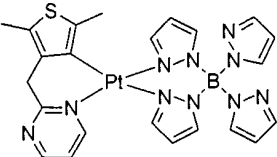
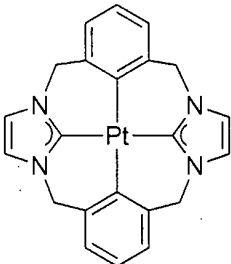
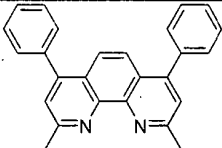
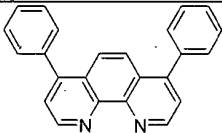
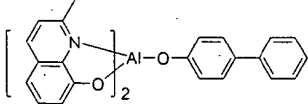
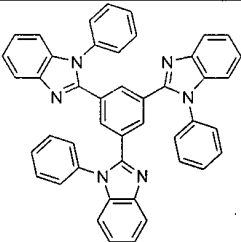
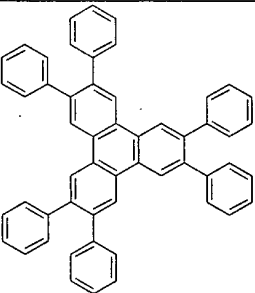
Organometallische Pt(II)-Komplexe, einschließlich mehrzählige Liganden		Appl. Phys. Lett. 86, 153505 (2005)
		Appl. Phys. Lett. 86, 153505 (2005)
		Chem. Lett. 34, 592 (2005)
		WO 2002/015645
		US 2006/0263635
		US 2006/0182992 US 2007/0103060

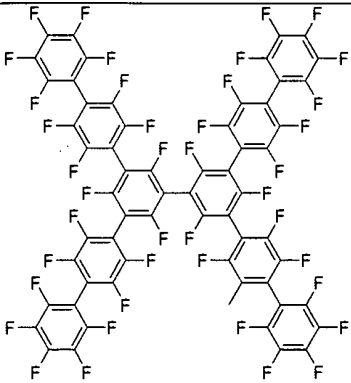
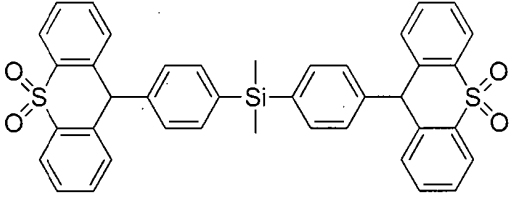
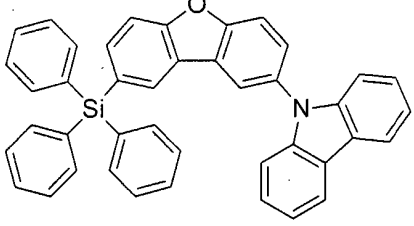
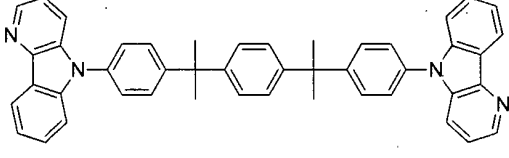
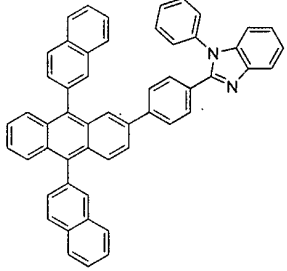
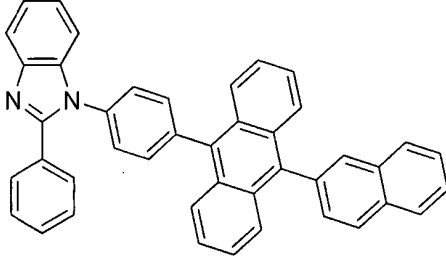
Cu-Komplexe		WO 2009/000673
		US 2007/0111026
Goldkomplexe		Chem. Commun. 2906 (2005)
Rhenium(III)-Komplexe		Inorg. Chem. 42, 1248 (2003)
Osmium(II)-Komplexe		US 7,279,704

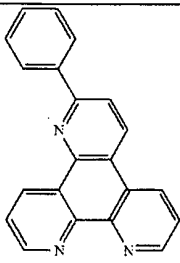
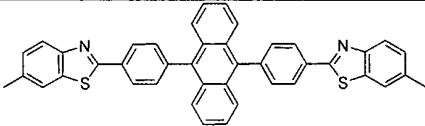
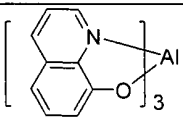
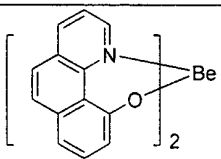
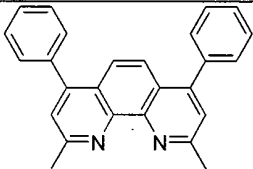
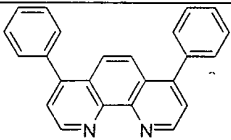
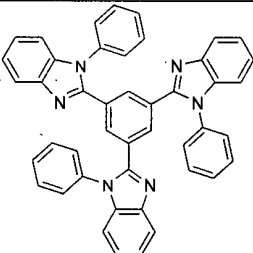
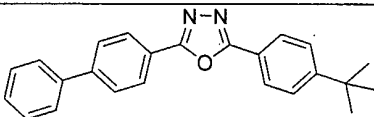
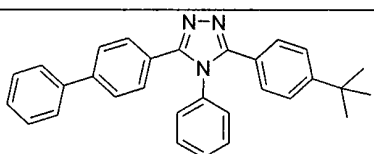
Deuterierte organometallische Komplexe		US 2003/0138657
Organometallische Komplexe mit zwei oder mehr Metallzentren		US 2003/0152802
		US 7,090,928
Blaue Dotiermittel		
Organometallische Iridium(III)-Komplexe		WO 2002/002714
		WO 2006/009024
		US 2006/0251923 US 2011/0057559 US 2011/0204333
		US 7,393,599, WO 2006/056418, US 2005/0260441, WO 2005/019373

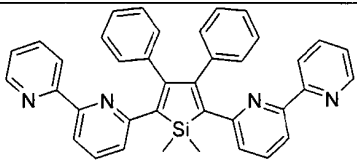
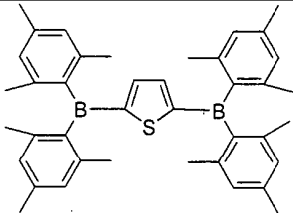
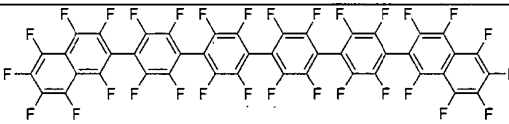
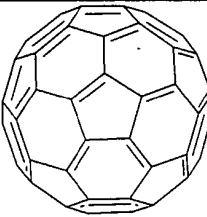
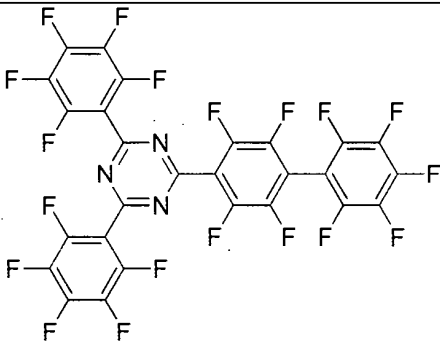
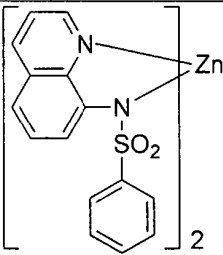
		US 7,534,505
		WO 2011/051404
		US 7,445,855
		US 2007/0190359, US 2008/0297033 US 2010/0148663
		US 7,338,722
		US 2002/0134984
		Angew. Chem. Int. Ed. 47, 1 (2008)

		Chem. Mater. 18, 5119 (2006)
		Inorg. Chem. 46, 4308 (2007)
		WO 2005/123873
		WO 2005/123873
		WO 2007/004380
		WO 2006/082742
Osmium(II)-Komplexe		US 7,279,704
		Organometallics 23, 3745 (2004)
Goldkomplexe		Appl. Phys. Lett. 74, 1361 (1999)

Platin(II)-Komplexe		WO 2006/098120, WO 2006/103874
Vierzählige Pt-Komplexe mit mindestens einer Metall-Carben-Bindung		US 7,655,323
Exciton/Lochsperrschichtmaterialien		
Bathocuprinverbindungen (z.B. BCP, BPhen)		Appl. Phys. Lett. 75, 4 (1999)
		Appl. Phys. Lett. 79, 449 (2001)
Metall-8-hydroxychinolate (z.B. BAlq)		Appl. Phys. Lett. 81, 162 (2002)
Elektronenmangel- Heterocyclen mit 5- gliedrigem Ring, wie z.B. Triazol, Oxadiazol, Imidazol, Benzoimidazol		Appl. Phys. Lett. 81, 162 (2002)
Triphenylenverbindungen		US 2005/0025993

Fluorierte aromatische Verbindungen		Appl. Phys. Lett. 79, 156 (2001)
Phenothiazin-S-oxid		WO 2008/132085
Silylierte fünfgliedrige Stickstoff-, Sauerstoff-, Schwefel- oder Phosphor-Dibenzoheterocyclen		WO 2010/079051
Azacarbazole		US 2006/0121308
Elektronentransportmaterialien		
Anthracenbenzimidazol- verbindungen		WO 2003/060956
		US 2009/0179554

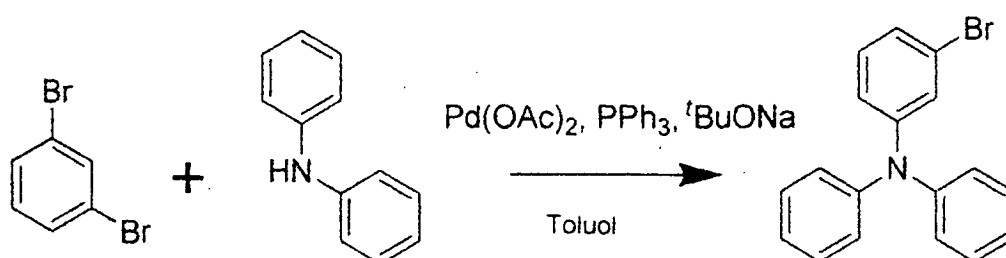
Azatriphenylenderivate		US 2009/0115316
Anthracenbenzothiazol- verbindungen		Appl. Phys. Lett. 89, 063504 (2006)
Metall-8-hydroxychinolate (z.B. Alq ₃ , Zrq ₄)		Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987) US 7,230,107
Metallhydroxybenzochi- nolate		Chem. Lett. 5, 905 (1993)
Bathocuprinverbindungen, wie z.B. BCP, BPhen, usw.		Appl. Phys. Lett. 91, 263503 (2007)
		Appl. Phys. Lett. 79, 449 (2001)
Elektronenmangel- Heterocyclen mit 5- gliedrigem Ring (z.B. Triazol, Oxadiazol, Imidazol, Benzoimidazol)		Appl. Phys. Lett. 74, 865 (1999)
		Appl. Phys. Lett. 55, 1489 (1989)
		Jpn. J. Apply. Phys. 32, L917 (1993)

Silolverbindungen		Org. Electron. 4, 113 (2003)
Arylboranverbindungen		J. Am. Chem. Soc. 120, 9714 (1998)
Fluorierte aromatische Verbindungen		J. Am. Chem. Soc. 122, 1832 (2000)
Fullerene (z.B. C60)		US 2009/0101870
Triazin-Komplexe		US 2004/0036077
Zn-(N^N)-Komplexe		US 6,528,187

EXPERIMENTELLES

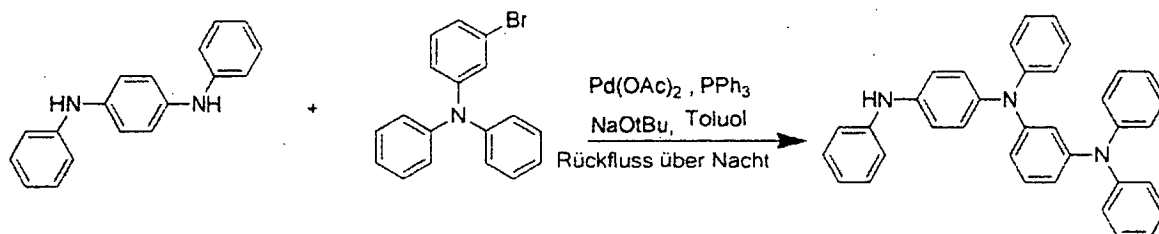
[0134] Chemische Abkürzungen, die hier verwendet werden, sind: DOM ist Dichlormethan, THF ist Tetrahydrofuran, DMF ist Dimethylformamid, dba ist Dibenzylidenaceton.

Synthese von 3-Brom-N,N-diphenylanilin



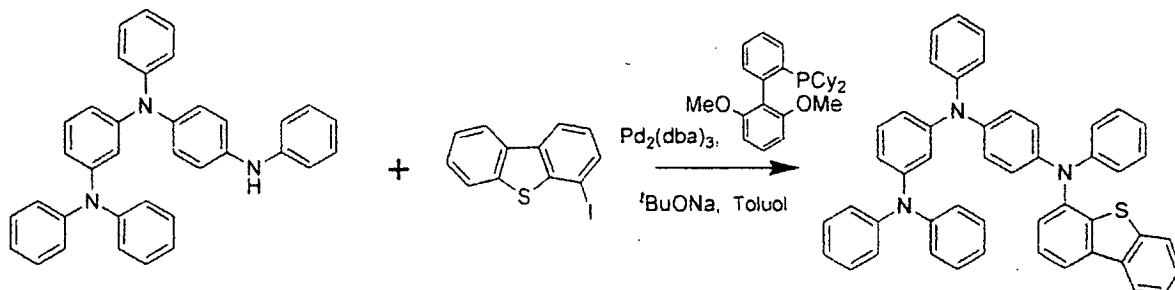
[0135] Diphenylamin (9 g, 53,3 mmol) und 1,3-Dibrombenzol (25 g, 106,8 mmol) wurden in Toluol (500 ml) gemischt. Durch die Lösung wurde Stickstoff geleitet, während 15 min gerührt wurde. $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0,18 g, 0,8 mmol), Triphenylphosphin (0,84 g, 3,2 mmol) und $^t\text{BuONa}$ (7,7 g, 80,2 mmol) wurden nacheinander zugesetzt. Das Gemisch wurde über Nacht unter Stickstoff zum Rückfluss erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch durch eine Celite®/Silica-Lage filtriert und das Lösungsmittel wurde dann verdampft. Der Rückstand wurde dann mittels Säulenchromatographie unter Verwendung von Hexan als Elutionsmittel gereinigt, wobei 13,5 g (60%) 3-Brom-N,N-diphenylanilin erhalten wurden.

Synthese von $\text{N}^1, \text{N}^1, \text{N}^3$ -Triphenyl- N^3 -(4-(phenylamino)phenyl)benzol-1,3-diamin



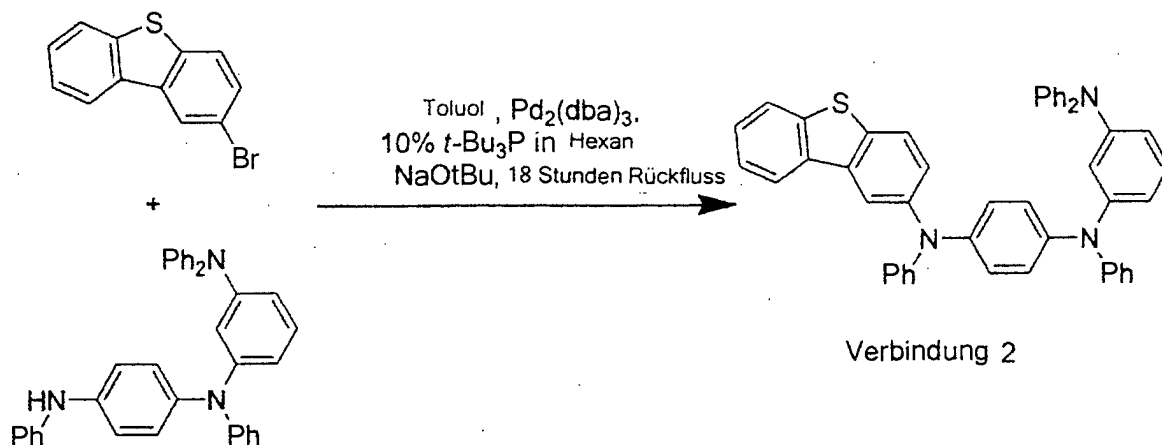
[0136] 1,4-Phenylendiamin (7,2 g, 27,7 mmol) und 3-Bromtriphenylamin (6 g, 18,5 mmol) wurden in 500 ml trockenem Toluol gemischt. Durch die Lösung wurde Stickstoff geleitet, während 15 min gerührt wurde. $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0,045 g, 0,2 mmol), Triphenylphosphin (0,21 g, 0,8 mmol) und Natrium-tert-butoxid (2,9 g, 30,2 mmol) wurden nacheinander zugesetzt. Das Gemisch wurde über Nacht unter Stickstoff zum Rückfluss erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch durch eine Celite®/Silica-Lage filtriert und das Lösungsmittel wurde dann verdampft. Der Rückstand wurde dann mittels Säulenchromatographie unter Verwendung von Toluol:Hexan (1:1, V/V) als Elutionsmittel gereinigt. Das Produkt wurde durch Kochen mit entgastem Toluol:Heptan (1:10, V/V) weiter gereinigt, wobei nach dem Abkühlen der weiße Feststoff abfiltriert wurde und 5,5 g (59%) des Produkts erhalten wurden.

Synthese der Verbindung 1



[0137] $\text{N}^1, \text{N}^1, \text{N}^3$ -Triphenyl- N^3 -(4-(phenylamino)phenyl)benzol-1,3-diamin (2,2 g, 4,4 mmol) und 4-Ioddibenzothiophen (1,6 g, 6,1 mmol) wurden in Toluol (150 ml) gemischt. Durch die Lösung wurde Stickstoff geleitet, während 15 min gerührt wurde. $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0,02 g, 0,02 mmol), 2-Dicyclohexylphosphino-2',6'-dimethoxybiphenyl (0,035 g, 0,08 mmol) und $^t\text{BuONa}$ (0,63 g, 6,5 mmol) wurden nacheinander zugesetzt. Das Gemisch wurde über Nacht unter Stickstoff zum Rückfluss erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch durch eine Celite®/Silica-Lage filtriert und das Lösungsmittel wurde dann verdampft. Der Rückstand wurde dann mittels Säulenchromatographie unter Verwendung von Toluol:Hexan (30%) als Elutionsmittel gereinigt, wobei 2,1 g (70%) der Verbindung 2 erhalten wurden. Diese wurde dann in einem mit Stickstoff gespülten Gemisch von 1,5 ml Toluol und 13 ml Heptan suspendiert und 2 Stunden unter Rückfluss gehalten. Nach dem Abkühlen wurden die Feststoffe abfiltriert und getrocknet, wobei 1,8 g (60%) der Verbindung 1 erhalten wurden.

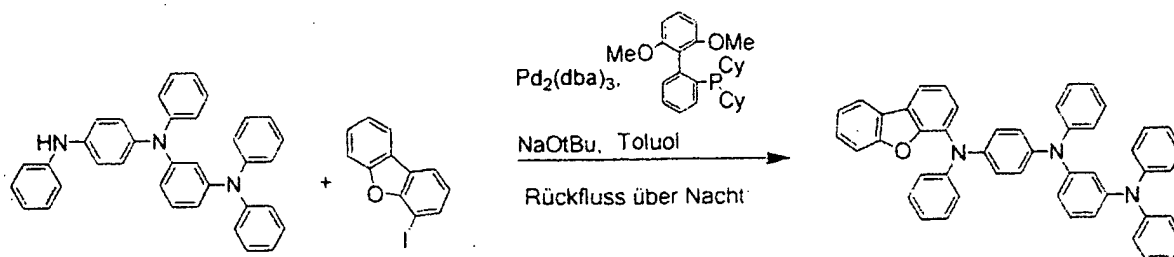
Synthese der Verbindung 2



[0138] Durch trockenes Toluol (125 ml), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0,026 g, 0,029 mmol) und 10% $t\text{-Bu}_3\text{P}$ in Hexan (0,17 ml, 0,058 mmol) wurde für 15 min Stickstoff geleitet, worauf $\text{N}^1,\text{N}^1,\text{N}^3$ -Triphenyl- N^3 -(4-(phenylamino)phenyl)benzol-1,3-diamin (2,9 g, 5,8 mmol), 2-Bromdibenzothiophen (1,2 g, 4,6 mmol) und Natrium-tert-Butoxid (1,1 g, 11,6 mmol) zugesetzt wurden. Durch das Gemisch wurde 15 min Stickstoff geleitet und es wurde 18 Stunden unter Rückfluss gehalten.

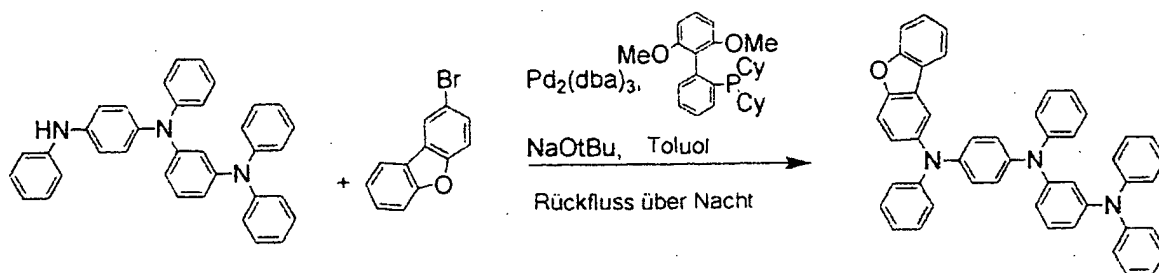
[0139] Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch durch eine Silicalage filtriert und es wurde mit DOM gewaschen. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wurde mittels Flash-Chromatographie unter Verwendung von 20% DCM/Hexan gereinigt, wobei die Verbindung 2 (2,6 g, 83% Ausbeute) als weißer Feststoff erhalten wurde.

Synthese der Verbindung 5

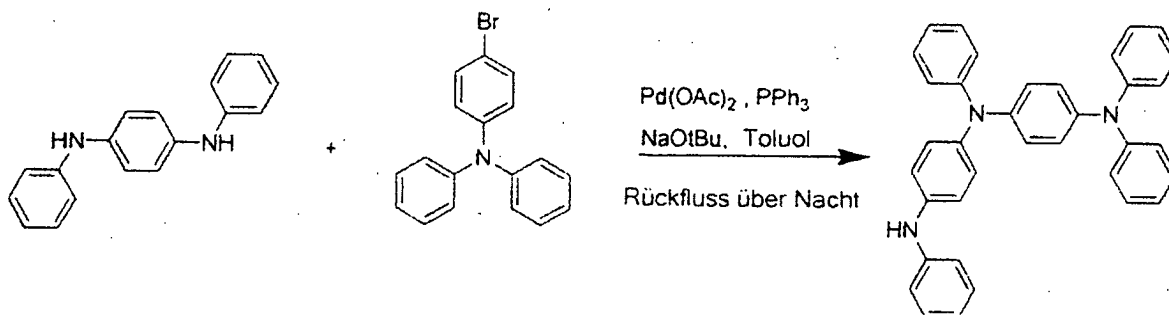


[0140] $\text{N}^1,\text{N}^1,\text{N}^3$ -Triphenyl- N^3 -(4-(phenylamino)phenyl)benzol-1,3-diamin (3 g, 6,0 mmol) und 4-Ioddibenzo[b,d]furan (2,6 g, 8,8 mmol) wurden in trockenem Toluol (150 ml) gemischt. Durch die Lösung wurde Stickstoff geleitet, während 15 min gerührt wurde. $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0,027 g, 0,03 mmol), Dicyclohexyl(2',6'-dimethoxy-[1,1'-biphenyl]-3-yl)phosphin (0,055 g, 0,12 mmol) und Natrium-tert-butoxid (0,86 g, 9,0 mmol) wurden nacheinander zugesetzt. Das Gemisch wurde über Nacht unter Stickstoff zum Rückfluss erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch durch eine Celite®/Silica-Lage filtriert und das Lösungsmittel wurde dann verdampft. Der Rückstand wurde dann mittels Säulenchromatographie unter Verwendung von Toluol:Hexan (1:3, V/V) als Elutionsmittel gereinigt. Das Produkt wurde durch Kochen mit entgastem Toluol:Heptan (1:10, V/V) weiter gereinigt, wobei nach dem Abkühlen der weiße Feststoff abfiltriert wurde und 3,2 g (79%) des Produkts erhalten wurden.

Synthese der Verbindung 6

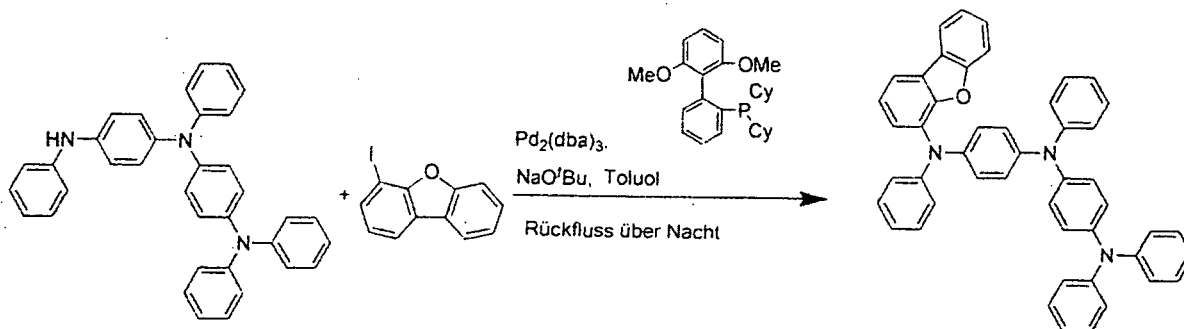


[0141] N^1,N^1,N^3 -Triphenyl- N^3 -(4-(phenylamino)phenyl)benzol-1,3-diamin (3 g, 6,0 mmol) und 2-Bromdibenzo[b,d]furan (1,4 g, 8,8 mmol) wurden in 150 ml trockenem Toluol gemischt. Durch die Lösung wurde Stickstoff geleitet, während 15 min gerührt wurde. $Pd_2(dba)_3$ (0,027 g, 0,03 mmol), Dicyclohexyl(2',6'-dimethoxy-[1,1'-biphenyl]-3-yl)phosphin (0,055 g, 0,12 mmol) und Natrium-tert-butoxid (0,86 g, 9,0 mmol) wurden nacheinander zugesetzt. Das Gemisch wurde über Nacht unter Stickstoff zum Rückfluss erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch durch eine Celite/Silica-Lage filtriert und das Lösungsmittel wurde dann verdampft. Der Rückstand wurde dann mittels Säulenchromatographie unter Verwendung von Toluol:Hexan (1:3, V/V) als Elutionsmittel gereinigt. Das Produkt wurde durch Kochen mit entgastem Toluol:Heptan (1:10, V/V) weiter gereinigt, wobei nach dem Abkühlen der weiße Feststoff abfiltriert wurde und 3,2 g (79%) des Produkts erhalten wurden.

Synthese von N^1,N^1,N^4 -Triphenyl- N^4 -(4-(phenylamino)phenyl)benzol-1,4-diamin

[0142] Einer gerührten Lösung von N^1,N^4 -Diphenylbenzol-1,4-diamin (6,5 g, 20,0 mmol) in Toluol (400 ml) wurde 4-Brom-N,N-diphenylanilin (7,9 g, 30,1 mmol) zugesetzt und die Lösung wurde für 15 min mit Stickstoff entgast. Palladium(II)-acetat (45 mg, 0,2 mmol), Triphenylphosphin (210 mg, 0,8 mmol) und Natrium-tert-butoxid (2,9 g, 30,1 mmol) wurden zugesetzt und mit Stickstoff für weitere 15 min entgast. Die Reaktion wurde über Nacht unter Rückfluss gehalten. Das Reaktionsgemisch wurde durch Celite® filtriert, mit Toluol gewaschen und das Filtrat wurde unter Vakuum konzentriert. Es wurde dann einer Säulenchromatographie mit Hexan bis 50% Toluol/Hexan unterzogen, wobei 5,6 g (48%) des gewünschten Produkts als weißer Feststoff erhalten wurden.

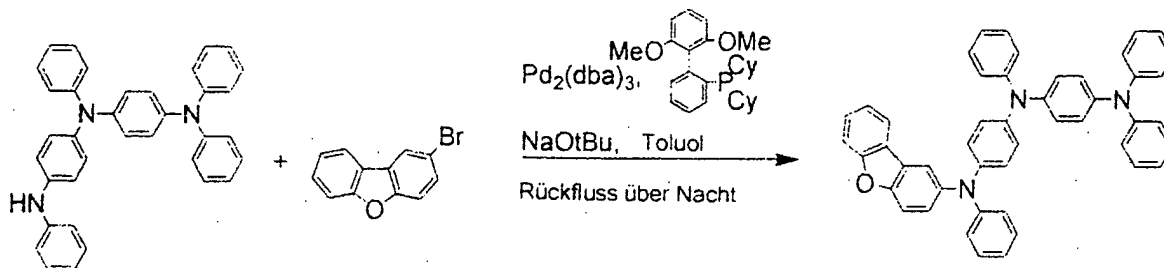
Synthese der Verbindung 7



[0143] Einer gerührten Lösung von N^1,N^1,N^4 -Triphenyl- N^4 -(4-(phenylamino)phenyl)benzol-1,4-diamin (2,6 g, 5,2 mmol) in Toluol (50 ml) wurde 4-Ioddibenzo[b,d]furan (2,0 g, 6,7 mmol) zugesetzt und die Lösung wurde für 15 min mit Stickstoff entgast. $Pd_2(dba)_3$ (4,7 mg, 0,1 mmol), 2-Dicyclohexylphosphino-2',6'-dimethoxybiphenyl

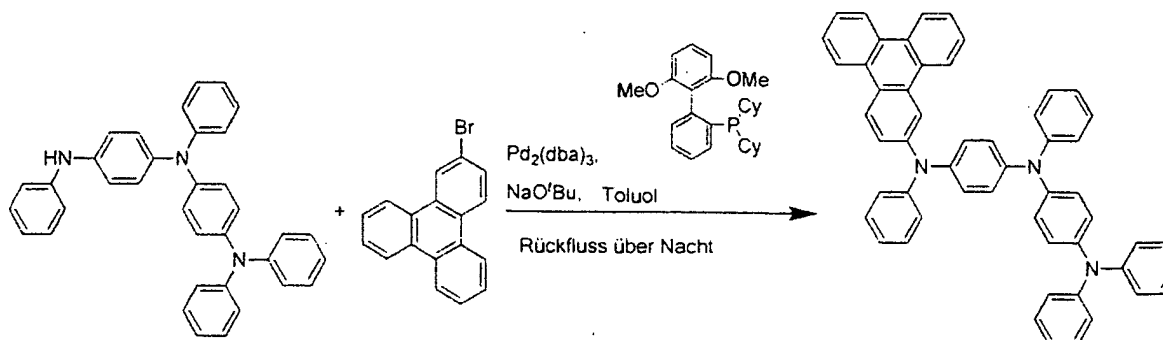
(8,5 mg, 0,2 mmol) und Natrium-tert-butoxid (0,7 g, 7,7 mmol) wurden zugesetzt und für weitere 15 min mit Stickstoff entgast. Die Reaktion wurde 3 Tage unter Rückfluss gehalten. Das Reaktionsgemisch wurde durch Celite filtriert, mit Toluol gewaschen und das Filtrat wurde unter Vakuum konzentriert. Es wurde dann einer Säulenchromatographie mit Hexan bis 30% Toluol/Hexan unterzogen, wobei 2,2 g (64%) des gewünschten Produkts als weißer Feststoff erhalten wurden.

Synthese der Verbindung 8



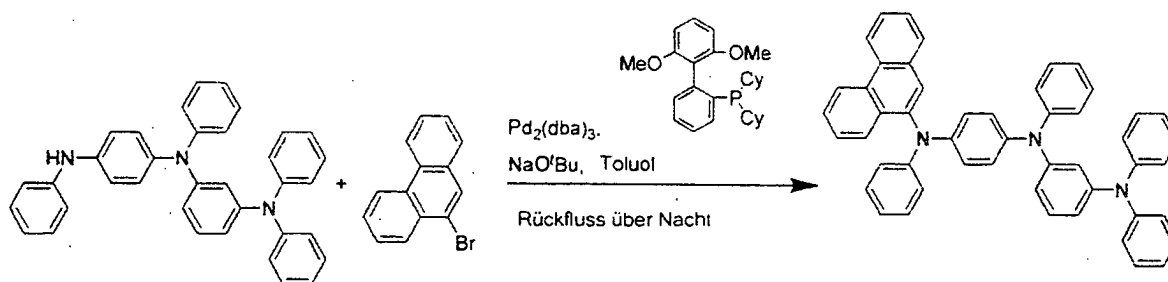
[0144] N¹,N¹,N⁴-Triphenyl-N⁴-(4-(phenylamino)phenyl)benzol-1,4-diamin (3 g, 6,0 mmol) und 2-Bromdibenzo [b,d]furan (1,4 g, 8,8 mmol) wurden in trockenem Toluol (150 ml) gemischt. Durch die Lösung wurde Stickstoff geleitet, während 15 min gerührt wurde. Pd₂(dba)₃ (0,027 g, 0,03 mmol), Dicyclohexyl(2',6'-dimethoxy-[1,1'-biphenyl]-3-yl)phosphin (0,055 g, 0,12 mmol) und Natrium-tert-butoxid (0,86 g, 9,0 mmol) wurden nacheinander zugesetzt. Das Gemisch wurde über Nacht unter Stickstoff zum Rückfluss erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch durch eine Celite®/Silica-Lage filtriert und das Lösungsmittel wurde dann verdampft. Der Rückstand wurde dann mittels Säulenchromatographie unter Verwendung von Toluol:Hexan (1:3, V/V) als Elutionsmittel gereinigt. Das Produkt wurde durch Kochen mit entgastem Toluol:Heptan (1:10, V/V) weiter gereinigt, wobei nach dem Abkühlen der weiße Feststoff abfiltriert wurde und 3,2 g (79%) des Produkts erhalten wurden.

Synthese der Verbindung 9



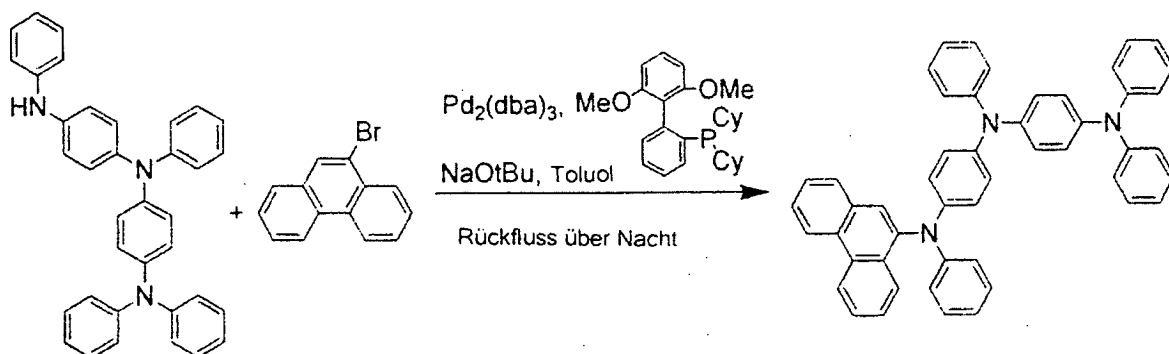
[0145] Einer gerührten Lösung von N¹,N¹,N⁴-Triphenyl-N⁴-(4-(phenylamino)phenyl)benzol-1,4-diamin (2,5 g, 5,0 mmol) in Toluol (50 ml) wurde 2-Bromtriphenylen (1,4 g, 4,5 mmol) zugesetzt und die Lösung wurde für 15 min mit Stickstoff entgast. Pd₂(dba)₃ (22,7 mg, 0,02 mmol), 2-Dicyclohexylphosphino-2',6'-dimethoxybiphenyl (50,9 mg, 0,1 mmol) und Natrium-tert-butoxid (0,72 g, 7,5 mmol) wurden zugesetzt und für weitere 15 min mit Stickstoff entgast. Die Reaktion wurde über Nacht unter Rückfluss gehalten. Das Reaktionsgemisch wurde durch Celite® filtriert, mit Toluol gewaschen und das Filtrat wurde unter Vakuum konzentriert. Es wurde dann einer Säulenchromatographie mit Hexan bis 50% Toluol/Hexan unterzogen, wobei 2,7 g (75%) des gewünschten Produkts als gelber Feststoff erhalten wurden.

Synthese der Verbindung 14



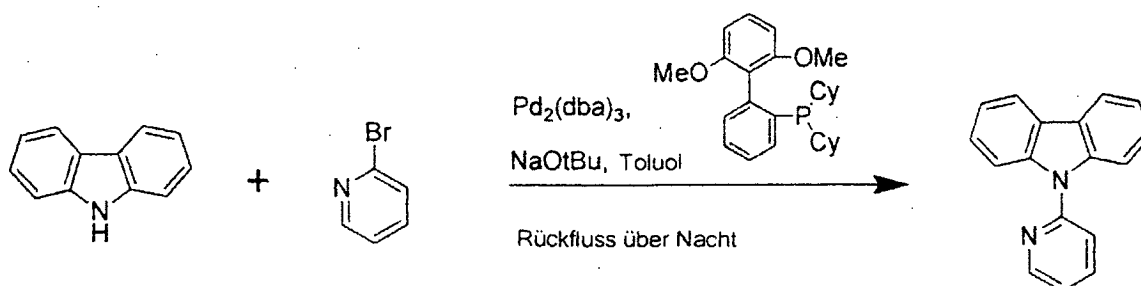
[0146] Einer gerührten Lösung von N^1,N^1,N^3 -Triphenyl- N^3 -(4-(phenylamino)phenyl)benzol-1,3-diamin (2,7 g, 5,4 mmol) in Toluol (50 ml) wurde 9-Bromphenanthren (1,2 g, 4,8 mmol) zugesetzt und sie wurde für 15 min mit Stickstoff entgast. $Pd_2(dba)_3$ (49,1 mg, 0,05 mmol), 2-Dicyclohexylphosphino-2',6'-dimethoxybiphenyl (88,0 mg, 0,2 mmol) und Natrium-tert-butoxid (0,77 g, 8,0 mmol) wurden zugesetzt und für weitere 15 min mit Stickstoff entgast. Die Reaktion wurde über Nacht unter Rückfluss gehalten. Das Reaktionsgemisch wurde durch Celite® filtriert, mit Toluol gewaschen und das Filtrat wurde unter Vakuum konzentriert. Der Rückstand wurde dann einer Säulenchromatographie mit einer Elution mit Hexan bis 50% Toluol/Hexan unterzogen, wobei 1,7 g (47%) des gewünschten Produkts als gelber Feststoff erhalten wurden.

Synthese der Verbindung 13



[0147] N^1,N^1,N^4 -Triphenyl- N^4 -(4-(phenylamino)phenyl)benzol-1,4-diamin (2,5 g, 5,0 mmol) und 9-Bromphenanthren (1,1 g, 4,23 mmol) wurden in trockenem Toluol (150 ml) gemischt. Durch die Lösung wurde Stickstoff geleitet, während 15 min gerührt wurde. $Pd_2(dba)_3$ (0,027 g, 0,03 mmol), Dicyclohexyl(2',6'-dimethoxy-[1,1'-biphenyl]-3-yl)phosphin (0,055 g, 0,12 mmol) und Natrium-tert-butoxid (0,75 g, 7,8 mmol) wurden nacheinander zugesetzt. Das Gemisch wurde über Nacht unter Stickstoff unter Rückfluss erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch durch eine Celite/Silica-Lage filtriert und das Lösungsmittel wurde dann verdampft. Der Rückstand wurde dann mittels Säulenchromatographie unter Verwendung von Toluol:Hexan (1:3, V/V) als Elutionsmittel gereinigt. Das Produkt wurde durch Kochen mit entgastem Toluol:Heptan (1:10, V/V) weitergereinigt, wobei nach dem Abkühlen der weiße Feststoff abfiltriert wurde und 2,5 g (75%) des Produkts erhalten wurden.

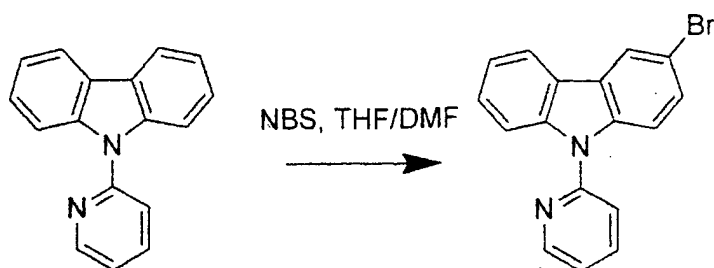
Synthese von 9-(Pyridin-2-yl)-9H-carbazol



[0148] 9H-Carbazol (20 g, 120 mmol) und 2-Brompyridin (13 ml, 132 mmol) wurden in trockenem Toluol (500 ml) gemischt. Durch die Lösung wurde Stickstoff geleitet, während 15 min gerührt wurde. $Pd_2(dba)_3$ (0,6 g,

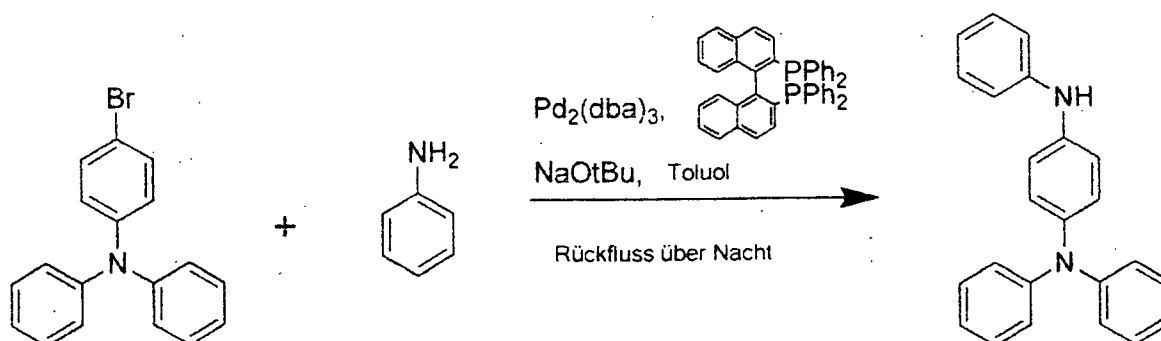
0,66 mmol), Dicyclohexyl(2',6'-dimethoxy-[1,1'-biphenyl]-3-yl)phosphin (1 g, 0,24 mmol) und Natrium-tert-but-oxid (20 g, 200 mmol) wurden nacheinander zugesetzt. Das Gemisch wurde über Nacht unter Stickstoff unter Rückfluss erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch durch eine Celite®/Silica-Lage filtriert und das Lösungsmittel wurde dann verdampft. Der Rückstand wurde dann mittels Silicagel-Säulenchromatographie unter Verwendung von Toluol:Hexan (1:1, V/V) als Elutionsmittel gereinigt, wobei 24,3 g (83%) des gewünschten Produkts erhalten wurden.

Synthese von 3-Brom-9-(pyridin-2-yl)-9H-carbazol



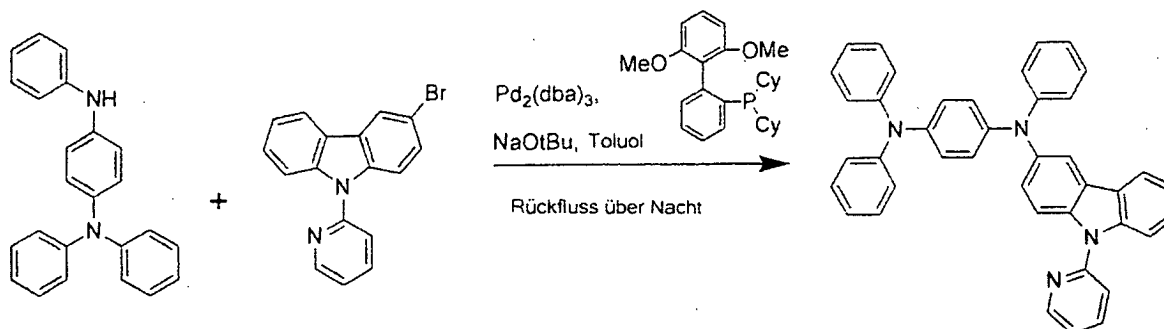
[0149] N-Bromsuccinimid (17,8 g, 100 mmol) in DMF (50 ml) wurde langsam 9-(Pyridin-2-yl)-9H-carbazol (24 g, 100 mmol) in THF (250 ml) bei 0°C während 30 min zugesetzt. Die Reaktion wurde auf Raumtemperatur erwärmen gelassen und über Nacht gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde dann eingedampft und mit Dichlormethan extrahiert und die organische Schicht wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde dann verdampft. Der Rückstand wurde dann mittels Säulenchromatographie unter Verwendung von Toluol:Hexan (1:1, V/V) als Elutionsmittel gereinigt und das Produkt wurde durch Umkristallisieren aus Toluol: Ethanol (1:1, V/V) weiter gereinigt und nach dem Abkühlen wurden 24,3 g (75%) des Produkts nach einer Filtration als weißer Feststoff erhalten.

Synthese von N¹,N¹,N⁴-Triphenylbenzol-1,4-diamin



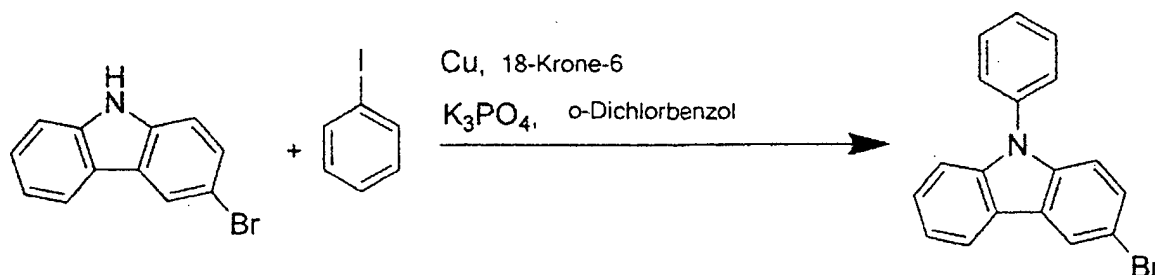
[0150] 4-Bromtriphenylamin (10 g, 31 mmol) und Anilin (4,3 ml, 46,3 mmol) wurden in trockenem Toluol (500 ml) gemischt. Durch die Lösung wurde Stickstoff geleitet, während 15 min gerührt wurde. $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0,14 g, 0,15 mmol), 2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl (0,45 g, 0,7 mmol) und Natrium-tert-butoxid (4,4 g, 46 mmol) wurden nacheinander zugesetzt. Das Gemisch wurde über Nacht unter Stickstoff unter Rückfluss erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch durch eine Celite®/Silica-Lage filtriert und das Lösungsmittel wurde dann verdampft. Der Rückstand wurde dann mittels Säulenchromatographie unter Verwendung von Toluol:Hexan (1:1, V/V) als Elutionsmittel gereinigt. Das Produkt wurde durch Kochen mit entgastem Toluol:Heptan (1:10, V/V) weiter gereinigt und nach dem Abkühlen wurden nach einem Filtrieren 7,3 g (70%) des Produkts als weißer Feststoff erhalten.

Synthese der Verbindung 44



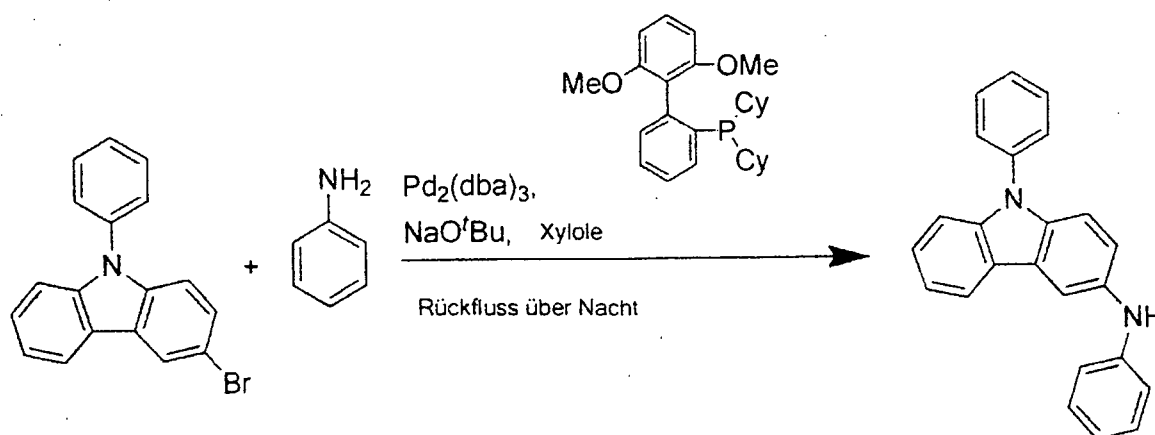
[0151] 3-Brom-9-(pyridin-2-yl)-9H-carbazol (2,5 g, 7,7 mmol) und N^1,N^1,N^4 -Triphenylbenzol-1,4-diamin (2,8 g, 8,5 mmol) wurden in 150 ml trockenem Toluol gemischt. Durch die Lösung wurde Stickstoff geleitet, während 15 min gerührt wurde. $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0,035 g, 0,04 mmol), Dicyclohexyl(2',6'-dimethoxy-[1,1'-biphenyl]-3-yl)phosphin (0,065 g, 0,16 mmol) und Natrium-tert-butoxid (1,2 g, 11,5 mmol) wurden nacheinander zugesetzt. Das Gemisch wurde über Nacht unter Stickstoff unter Rückfluss erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch durch eine Celite®/Silica-Lage filtriert und das Lösungsmittel wurde dann verdampft. Der Rückstand wurde dann mittels Säulenchromatographie unter Verwendung von Toluol als Elutionsmittel gereinigt. Das Produkt wurde durch Kochen mit entgastem Toluol:Heptan (1:10, V/V) weiter gereinigt und nach dem Abkühlen wurde der gelbe Feststoff abfiltriert und 3,3 g (75%) des Produkts wurden erhalten.

Synthese von 3-Brom-9-phenyl-9H-carbazol



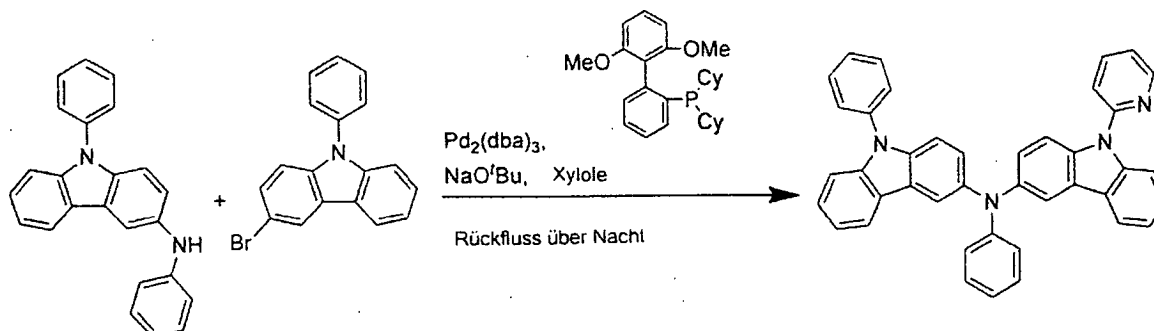
[0152] 3-Brom-9H-carbazol (10,0 g, 40,6 mmol), Iodbenzol (20,7 g, 101,6 mmol), Kaliumcarbonat (28,1 g, 203,2 mmol), Kupfer (2,58 g, 40,6 mmol), 18-Krone-6 (10,7 g, 40,6 mmol) in o-Dichlorbenzol (400 ml) wurden gerührt und mit Stickstoff für 15 min entgast. Die Reaktion wurde über Nacht unter Rückfluss gehalten. Das Reaktionsgemisch wurde durch Celite® filtriert, mit Toluol gewaschen und das Filtrat wurde unter Vakuum konzentriert. Es wurde dann einer Säulenchromatographie mit 20% DCM/Hexan unterzogen, wobei 15,6 g (81%) des gewünschten Produkts als weißer Feststoff erhalten wurden.

Synthese von N,9-Diphenyl-9H-carbazol-3-amin



[0153] Einer gerührten Lösung von 3-Brom-9-phenyl-9H-carbazol (7,7 g, 23,8 mmol) in Xylen (200 ml) wurde Anilin (4,4 g, 47,5 mmol) zugesetzt und sie wurde mit Stickstoff für 15 min entgast. $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (1,1 g, 1,2 mmol), 2-Dicyclohexylphosphino-2',6'-dimethoxybiphenyl (2,0 mg, 4,8 mmol) und Natrium-tert-butoxid (3,4 g, 35,6 mmol) wurden zugesetzt und für weitere 15 min mit Stickstoff entgast. Die Reaktion wurde über Nacht unter Rückfluss gehalten. Das Reaktionsgemisch wurde durch Celite® filtriert, mit Toluol gewaschen und das Filtrat wurde unter Vakuum konzentriert. Es wurde dann einer Säulenchromatographie mit Hexan bis 50% Toluol/Hexan unterzogen und 6,4 g (81%) eines weißen Feststoffs wurden als gewünschtes Produkt erhalten.

Synthese der Verbindung 46



[0154] Einer gerührten Lösung von 3-Brom-9-phenyl-9H-carbazol (2,0 g, 6,2 mmol) in Xylen (60 ml) wurde N, 9-Diphenyl-9H-carbazol-3-amin (2,4 g, 7,1 mmol) zugesetzt und mit Stickstoff für 15 min entgast. $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0,3 g, 0,3 mmol), 2-Dicyclohexylphosphino-2',6'-dimethoxybiphenyl (0,5 mg, 1,2 mmol) und Natrium-tert-butoxid (0,94 g, 9,3 mmol) wurden zugesetzt und es wurde für weitere 15 min mit Stickstoff entgast. Die Reaktion wurde über Nacht unter Rückfluss gehalten. Das Reaktionsgemisch wurde durch Celite filtriert, mit Toluol gewaschen und das Filtrat wurde unter Vakuum konzentriert. Es wurde dann einer Säulenchromatographie mit Hexan bis 50% Toluol/Hexan unterzogen, wobei 3,4 g (95%) des gewünschten Produkts als weißer Feststoff erhalten wurden.

[0155] Es sollte beachtet werden, dass die verschiedenen Ausführungsformen, die hier beschrieben sind, lediglich beispielhaft aufzufassen sind und den Bereich der Erfindung nicht beschränken sollen. Beispielsweise können viele der Materialien und Strukturen, die hier beschrieben sind, durch andere Materialien und Strukturen ersetzt werden, ohne vom Wesen der Erfindung abzuweichen. Die vorliegende Erfindung, wie sie beansprucht ist, kann daher Variationen der speziellen Beispiele und bevorzugten Ausführungsformen, die hier beschrieben sind, umfassen, wie es für den Fachmann geläufig ist. Es sollte beachtet werden, dass verschiedene Theorien dahingehend, warum die Erfindung ausgeführt werden kann, nicht beschränkend aufzufassen sind.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

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

Zitierte Patentliteratur

- | | |
|---------------------------------------|---------------------|
| - US 5844363 [0004, 0047] | - US 5834893 [0050] |
| - US 6303238 [0004, 0047] | - US 6013982 [0051] |
| - US 5707745 [0004, 0047, 0050] | - US 6087196 [0051] |
| - US 7279704 [0014, 0045, 0046, 0055] | - US 6337102 [0051] |
| - US 4769292 [0044] | - US 7431968 [0051] |
| - US 5703436 [0047] | - US 6294398 [0051] |
| - US 6097147 [0047] | - US 6468819 [0051] |
| - US 5247190 [0050] | - US 7968146 [0052] |
| - US 6091195 [0050] | |

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- Baldo et al., „Highly Efficient Phosphorescent Emission from Organic Electroluminescent Devices”, Nature, Band 395, 151–154, 1998, („Baldo-I”) [0045]
- Baldo et al., „Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence”, Appl. Phys. Lett., Band 75, Nr. 3, 4–6 (1999) („Baldo-II”) [0045]
- Appl. Phys. Lett. 98, 083302 (2011) [0073]
- J. Am. Chem. Soc., 2012, 134 (36), 14706 [0073]
- Chem. Commun., 2012, 48, 9580 [0074]

Patentansprüche

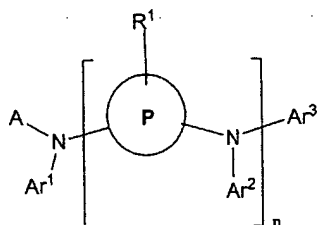
1. Erste Vorrichtung, die eine erste organische Licht-emittierende Vorrichtung umfasst, ferner umfassend:
 eine Anode,
 eine Kathode und
 eine emittierende Schicht, die zwischen der Anode und der Kathode angeordnet ist und ein erstes emittierendes Dotiermittel umfasst,
 wobei das erste emittierende Dotiermittel organisch ist und kein Metall enthält,
 wobei das erste emittierende Dotiermittel einen Elektronendonator und eine Elektronenakzeptoreinheit umfasst,
 wobei das erste emittierende Dotiermittel eine berechnete HOMO-Energie aufweist, die höher als oder gleich $-4,70$ eV ist,
 wobei das erste emittierende Dotiermittel eine berechnete LUMO-Energie aufweist, die höher als oder gleich $-1,20$ eV ist, und
 wobei das erste emittierende Dotiermittel ein Energieverhältnis aufweist, das durch Dividieren der T1-Energie des ersten emittierenden Dotiermittels durch $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ für das erste emittierende Dotiermittel berechnet wird,
 wobei das Energieverhältnis mindestens $0,70$ beträgt,
 wobei das erste emittierende Dotiermittel eine Energiedifferenz aufweist, die durch Subtrahieren der T1-Energie des ersten emittierenden Dotiermittels von $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ für das erste emittierende Dotiermittel berechnet wird, und
 wobei die Energiedifferenz kleiner als oder gleich $1,00$ eV ist.

2. Erste Vorrichtung nach Anspruch 1, bei der das Energieverhältnis mindestens $0,73$ beträgt.

3. Erste Vorrichtung nach Anspruch 1, bei der die Energiedifferenz kleiner als oder gleich $0,90$ eV ist.

4. Erste Vorrichtung nach Anspruch 1, bei der das Energieverhältnis mindestens $0,73$ beträgt und die Energiedifferenz kleiner als oder gleich $0,90$ eV ist.

5. Erste Vorrichtung nach Anspruch 1, bei der das erste emittierende Dotiermittel die Formel:



Formel I, hat,

worin A einen aromatischen carbocyclischen oder heterocyclischen Rest mit mindestens zwei anellierten carbocyclischen oder heterocyclischen Ringen darstellt,

wobei der Ring P ein aromatischer carbocyclischer oder heterocyclischer Ring ist,

wobei Ar^1 , Ar^2 und Ar^3 Aryl oder Heteroaryl sind und gegebenenfalls weiter substituiert sind,

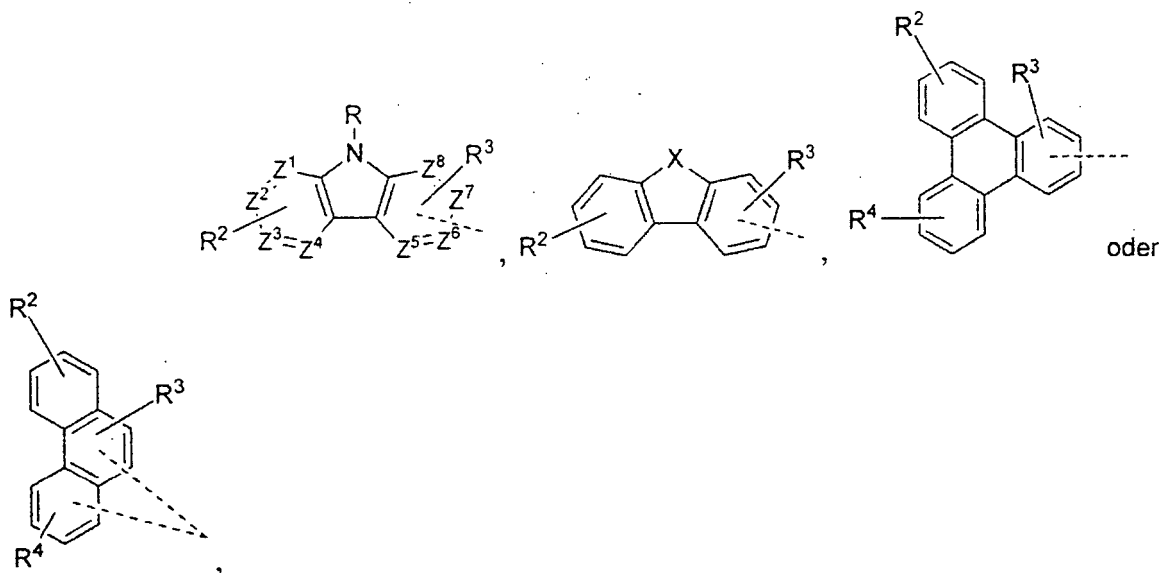
wobei der Ring A, Ar^1 , Ar^2 und Ar^3 gegebenenfalls anelliert sind,

wobei R^1 eine Mono-, Di-, Tri- oder Tetrasubstitution oder keine Substitution darstellt,

wobei R^1 aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, Deuterium, Halogen, Alkyl, Cycloalkyl, Heteroalkyl, Arylalkyl, Alkoxy, Aryloxy, Amino, Silyl, Alkenyl, Cycloalkenyl, Heteroalkenyl, Alkinyl, Aryl, Heteroaryl, Acyl, Carbonyl, Carbonsäuren, Ester, Nitril, Isonitril, Sulfanyl, Sulfinyl, Sulfonyl, Phosphino und Kombinationen davon, ausgewählt ist, und

n eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist.

6. Erste Vorrichtung nach Anspruch 5, bei der A die Formel:



hat,

wobei X O, S oder Se ist,

wobei Z¹ bis Z⁸ unabhängig C oder N umfassen,

wobei die Gesamtzahl von N in Z¹ bis Z⁸ höchstens 1 beträgt,

wobei R aus der Gruppe, bestehend aus Alkyl, Cycloalkyl, Heteroalkyl, Arylalkyl, Alkoxy, Aryloxy, Amino, Silyl, Alkenyl, Cycloalkenyl, Heteroalkenyl, Alkinyl, Aryl, Heteroaryl, Acyl, Carbonyl, Carbonsäuren, Ester, Nitril, Isonitril, Sulfanyl, Sulfinyl, Sulfonyl, Phosphino und Kombinationen davon, ausgewählt ist,

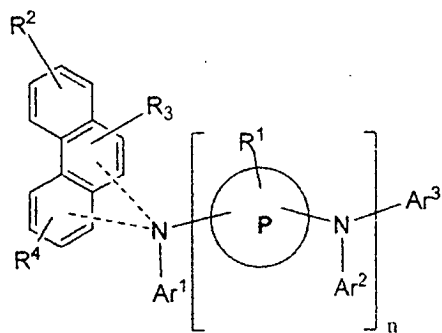
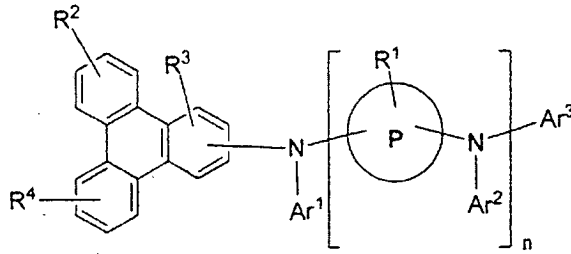
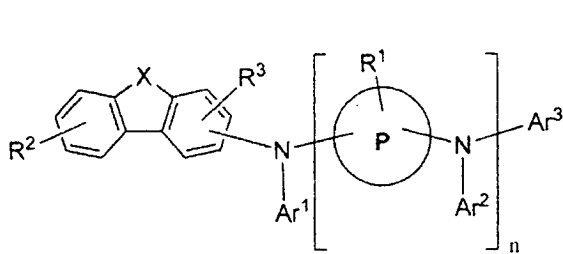
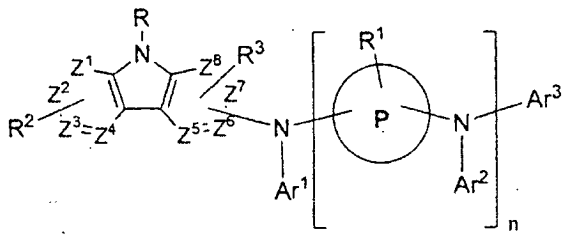
wobei R² eine Mono-, Di-, Tri- oder Tetrasubstitution oder keine Substitution darstellt,

wobei R³ eine Mono-, Di- oder Trisubstitution oder keine Substitution darstellt,

wobei R⁴ eine Mono-, Di-, Tri- oder Tetrasubstitution oder keine Substitution darstellt und

wobei R², R³ und R⁴ unabhängig aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, Deuterium, Halogen, Alkyl, Cycloalkyl, Heteroalkyl, Arylalkyl, Alkoxy, Aryloxy, Amino, Silyl, Alkenyl, Cycloalkenyl, Heteroalkenyl, Alkinyl, Aryl, Heteroaryl, Acyl, Carbonyl, Carbonsäuren, Ester, Nitril, Isonitril, Sulfanyl, Sulfinyl, Sulfonyl, Phosphino und Kombinationen davon, ausgewählt sind.

7. Erste Vorrichtung nach Anspruch 6, bei der das erste emittierende Dotiermittel die Formel:



oder

hat.

8. Erste Vorrichtung nach Anspruch 7, bei der Ar¹, Ar² und Ar³ unabhängig aus der Gruppe, bestehend aus Phenyl und Triphenylen, ausgewählt sind.

9. Erste Vorrichtung nach Anspruch 7, bei der n 2 ist.

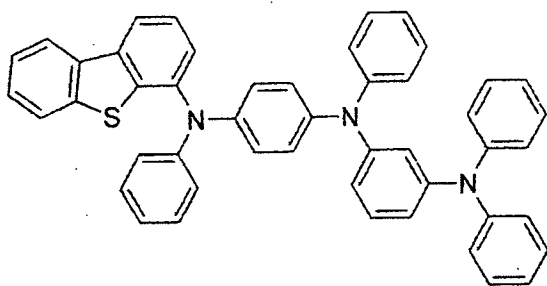
10. Erste Vorrichtung nach Anspruch 7, bei welcher der Ring P, Ar¹, Ar² und Ar³ Phenyl sind.

11. Erste Vorrichtung nach Anspruch 7, bei der X NR ist und bei der R Aryl oder Heteroaryl ist.

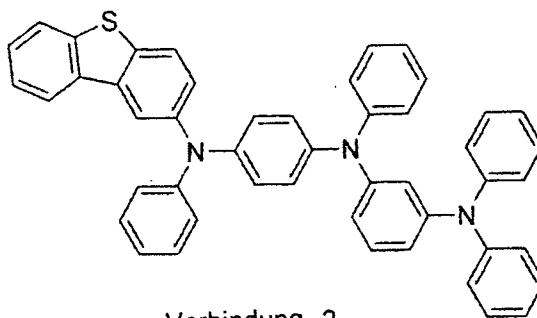
12. Erste Vorrichtung nach Anspruch 7, bei der X O ist.

13. Erste Vorrichtung nach Anspruch 7, bei der X S ist.

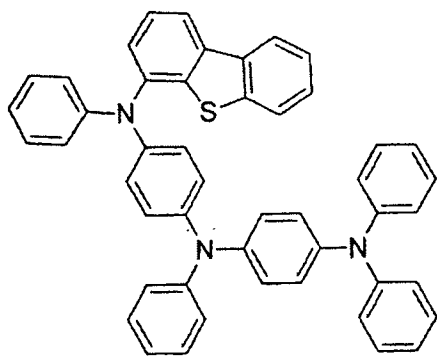
14. Erste Vorrichtung nach Anspruch 7, bei der das erste emittierende Dotiermittel aus der Gruppe, bestehend aus



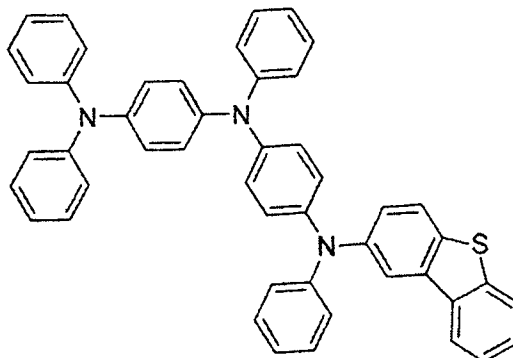
Verbindung 1



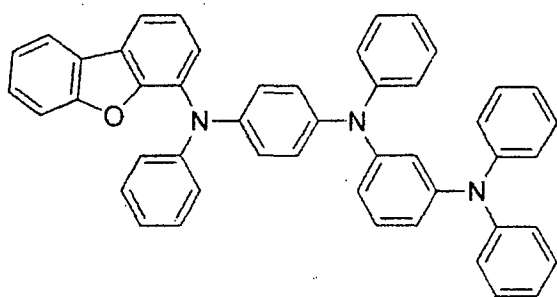
Verbindung 2



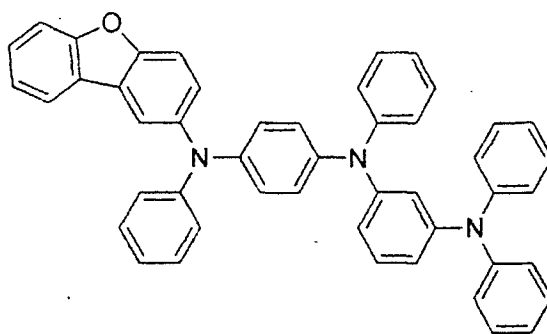
Verbindung 3



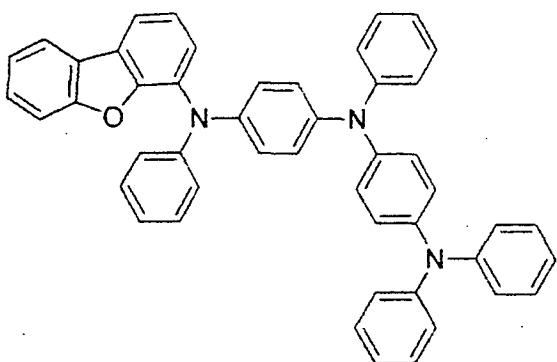
Verbindung 4



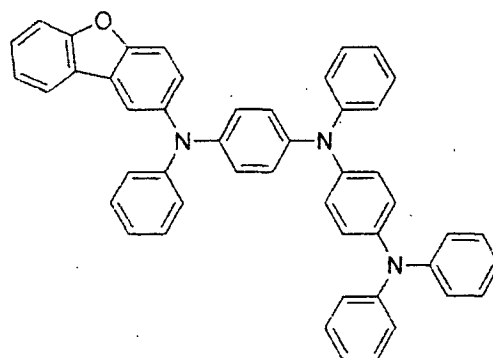
Verbindung 5



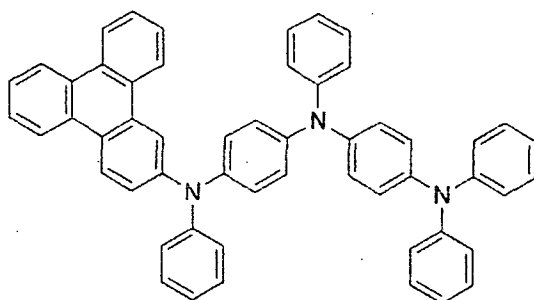
Verbindung 6



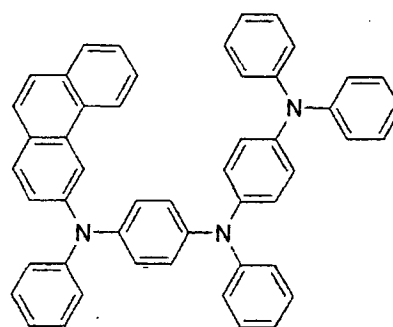
Verbindung 7



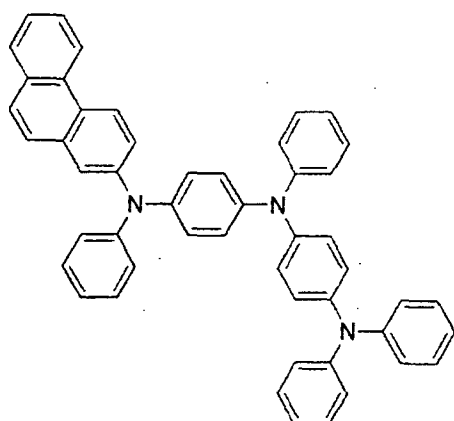
Verbindung 8



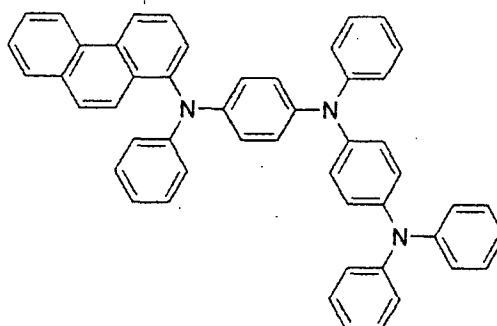
Verbindung 9



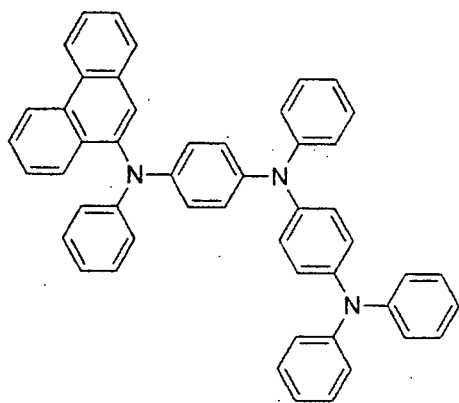
Verbindung 10



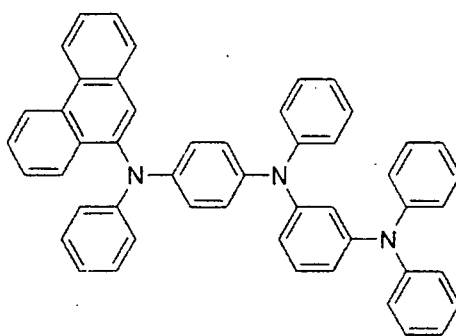
Verbindung 11



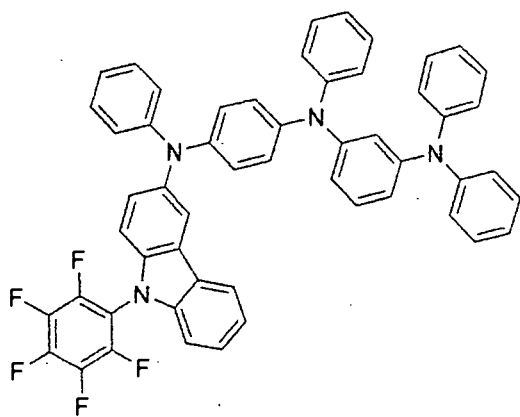
Verbindung 12



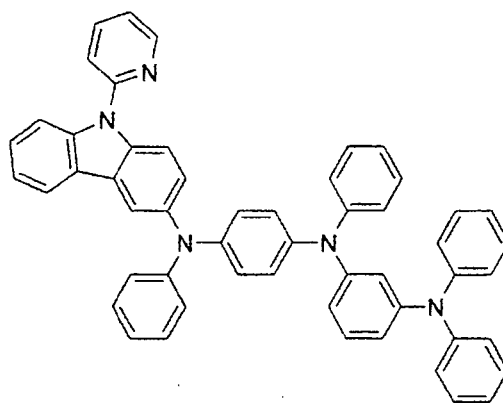
Verbindung 13



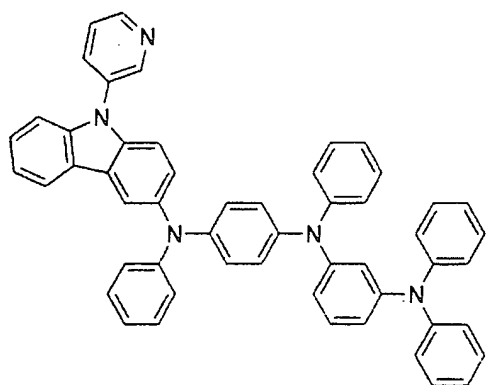
Verbindung 14



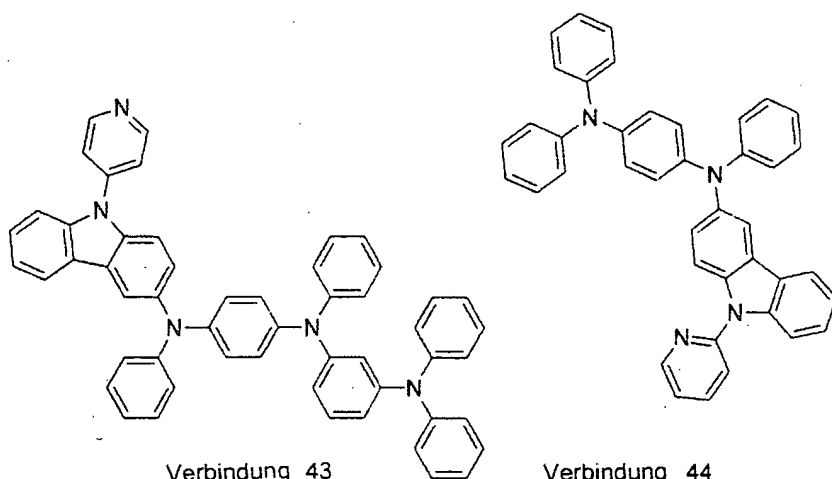
Verbindung 20



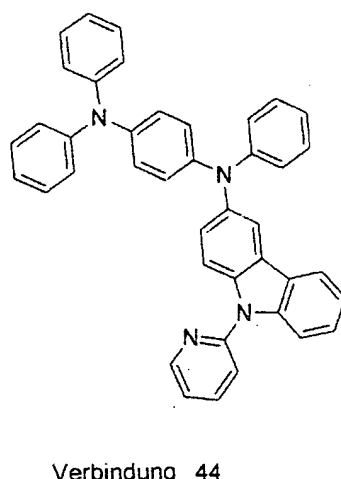
Verbindung 41



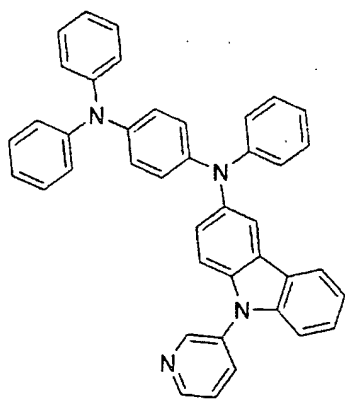
Verbindung 42



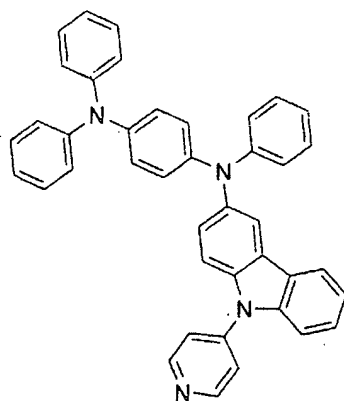
Verbindung 43



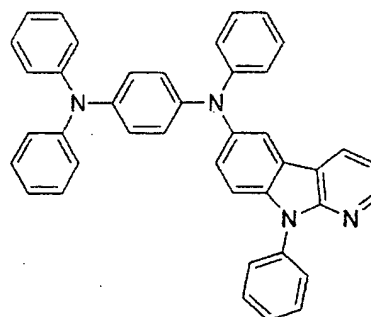
Verbindung 44



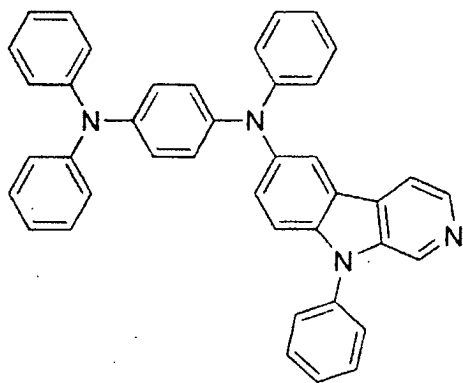
Verbindung 48



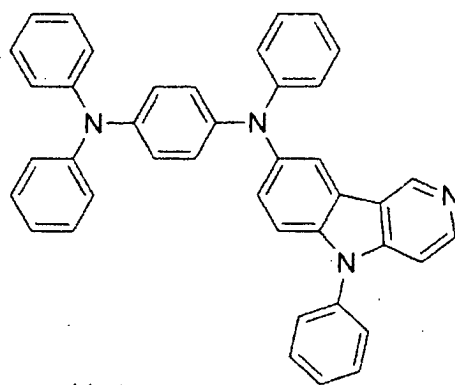
Verbindung 51



Verbindung 54

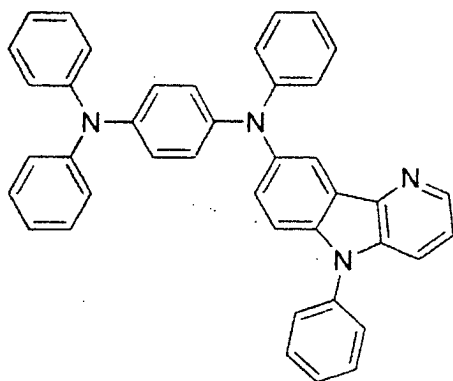


Verbindung 59



Verbindung 62

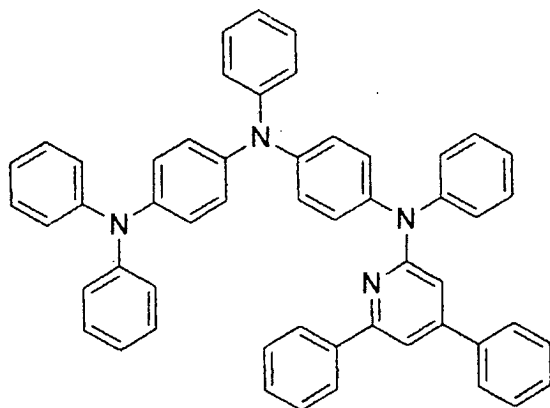
und



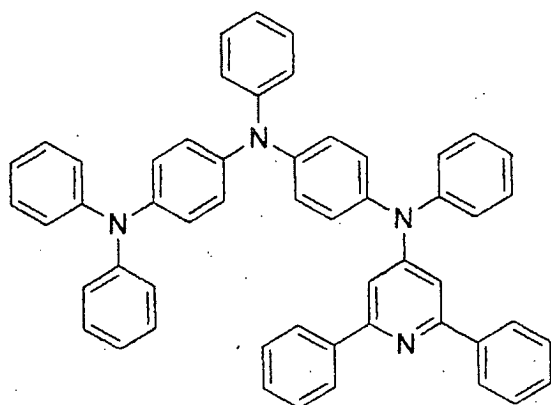
Verbindung 64

ausgewählt ist.

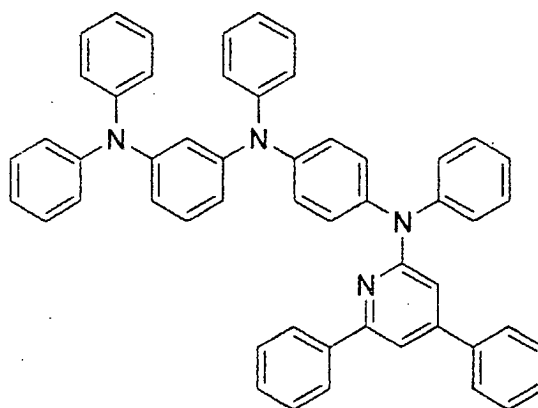
15. Erste Vorrichtung nach Anspruch 1, bei der das erste emittierende Dotiermittel aus der Gruppe, bestehend aus



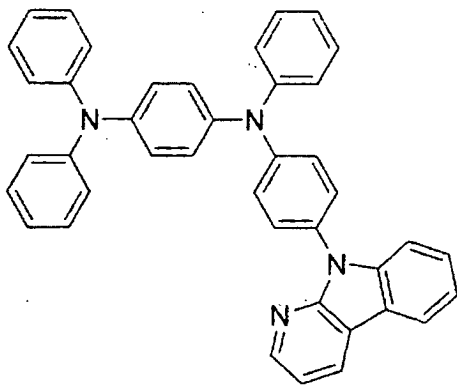
Verbindung 28



Verbindung 29



Verbindung 30



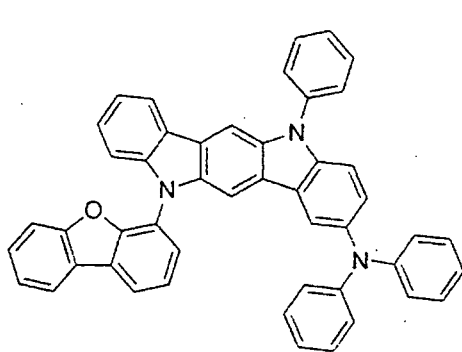
und Verbindung 57

ausgewählt ist.

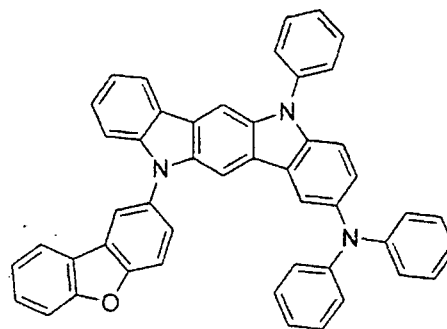
16. Erste Vorrichtung nach Anspruch 6, wobei die erste Vorrichtung eine Lumineszenzstrahlung bei Raumtemperatur emittiert, wenn eine Spannung an die organische Licht-emittierende Vorrichtung angelegt wird, wobei die Lumineszenzstrahlung einen verzögerten Fluoreszenzprozess umfasst.

17. Erste Vorrichtung nach Anspruch 7, bei welcher der Ring A, Ar¹, Ar² oder Ar³ anelliert ist, so dass mindestens eine Carbazoleinheit ausgebildet ist.

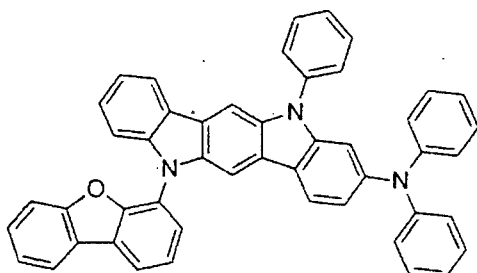
18. Erste Vorrichtung nach Anspruch 7, bei der das erste emittierende Dotiermittel aus der Gruppe, bestehend aus



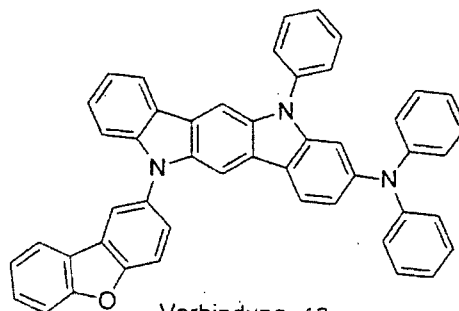
Verbindung 15



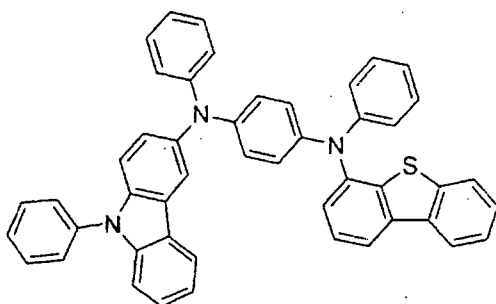
Verbindung 16



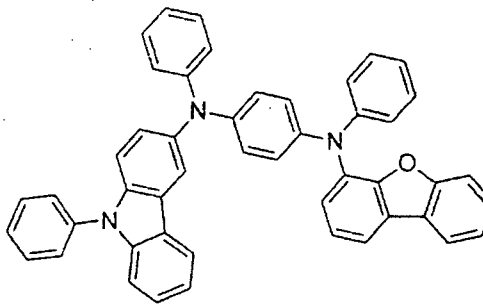
Verbindung 17



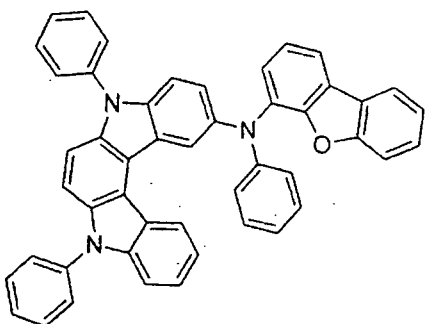
Verbindung 18



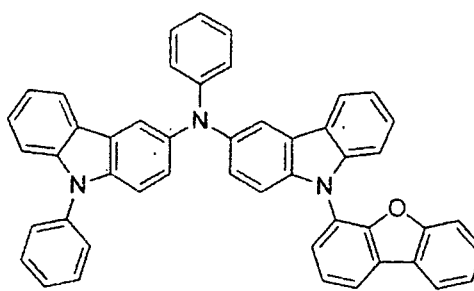
Verbindung 19



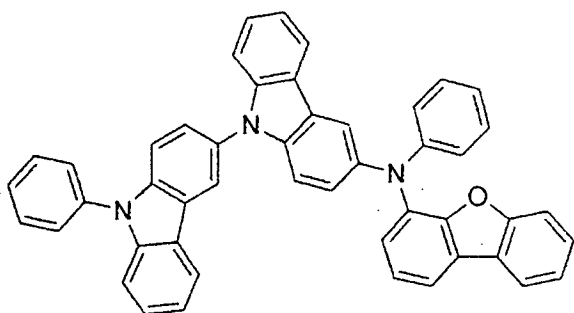
Verbindung 21



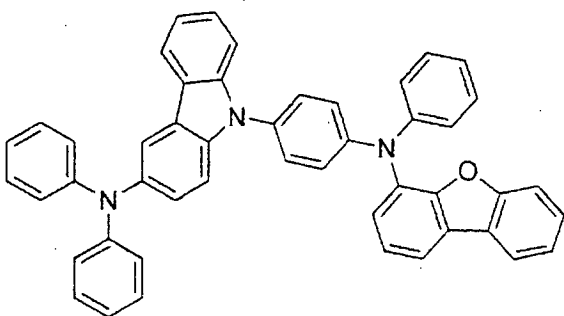
Verbindung 22



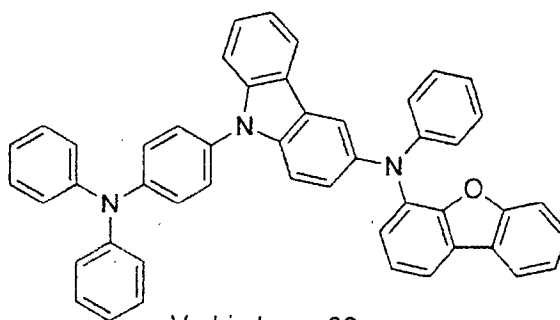
Verbindung 23



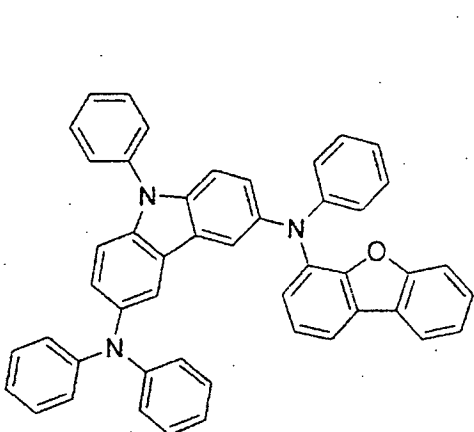
Verbindung 24



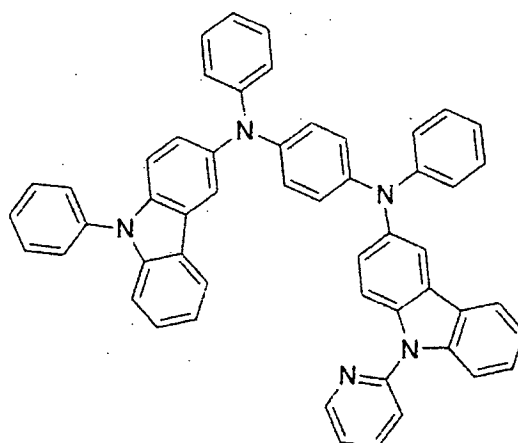
Verbindung 25



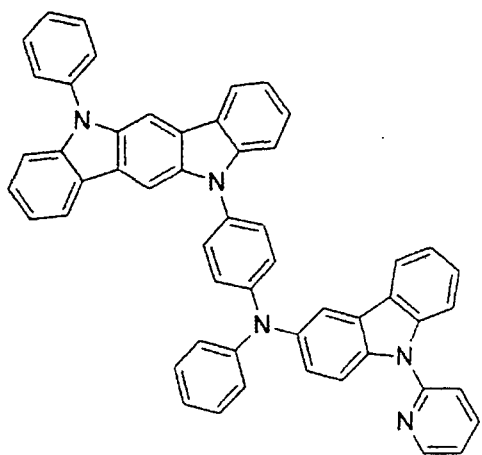
Verbindung 26



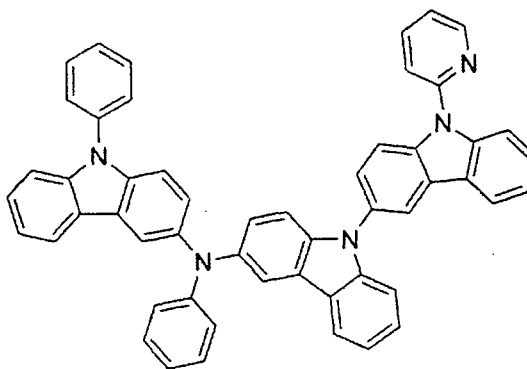
Verbindung 27



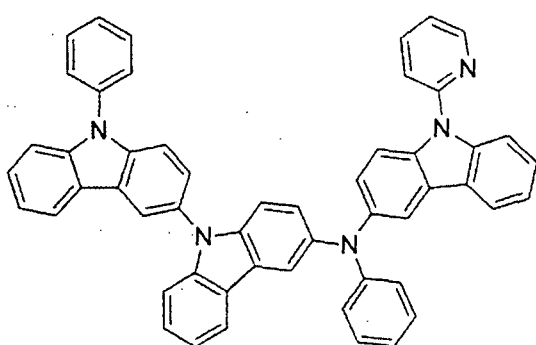
Verbindung 31



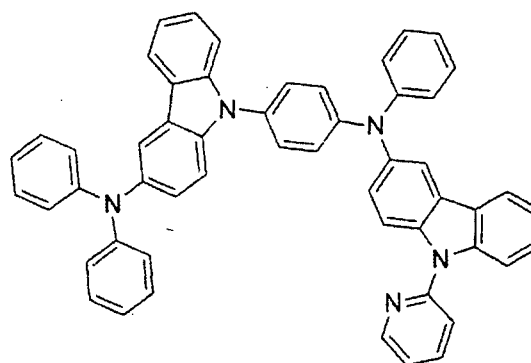
Verbindung 32



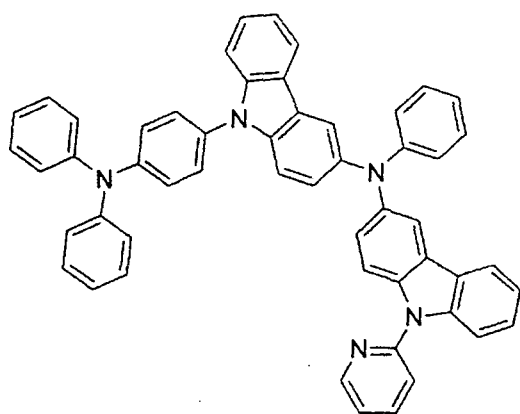
Verbindung 33



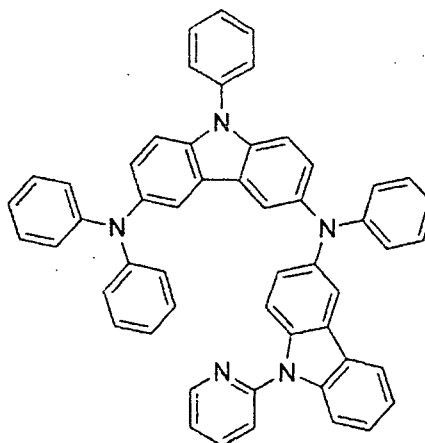
Verbindung 34



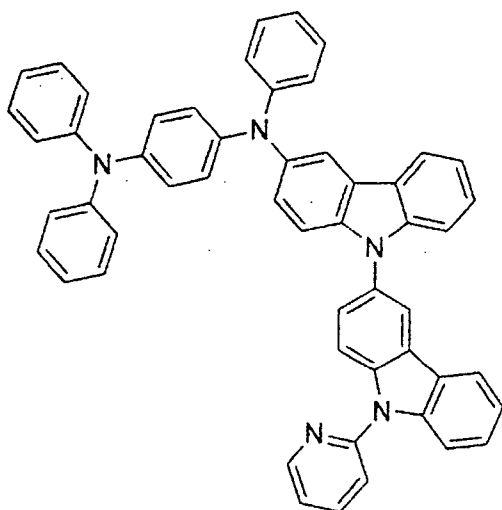
Verbindung 35



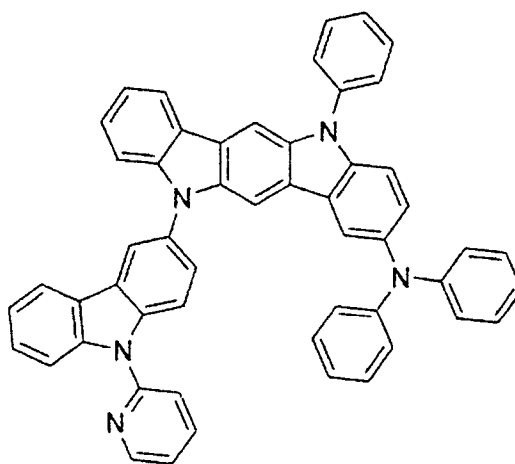
Verbindung 36



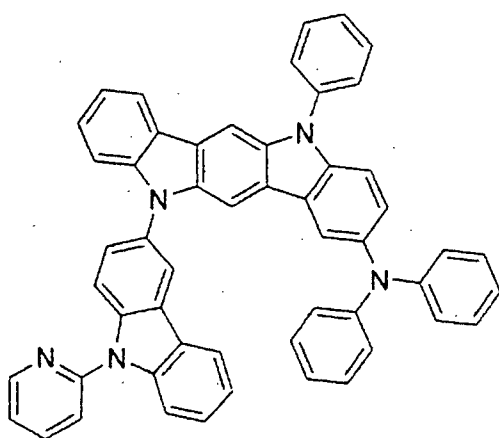
Verbindung 37



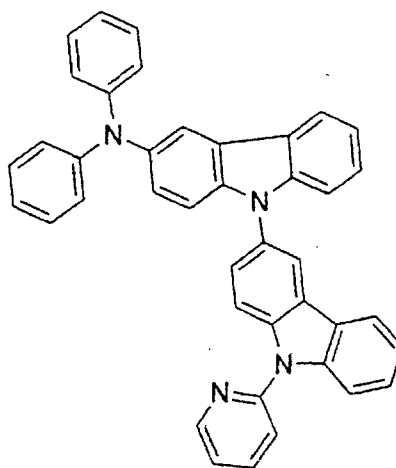
Verbindung 38



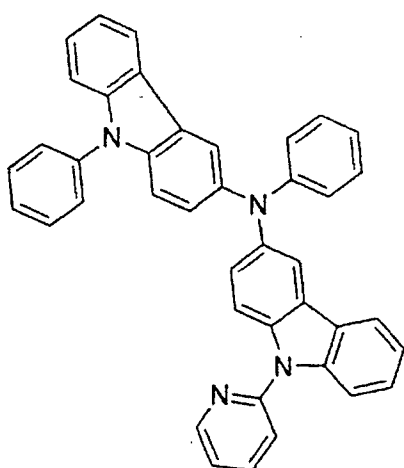
Verbindung 39



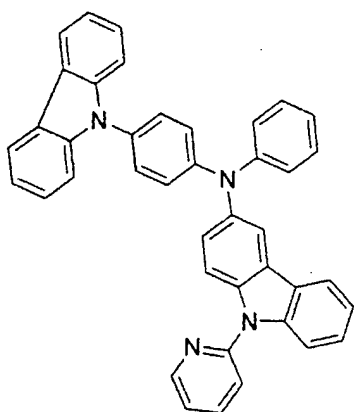
Verbindung 40



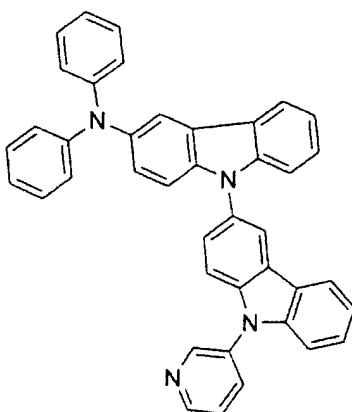
Verbindung 45



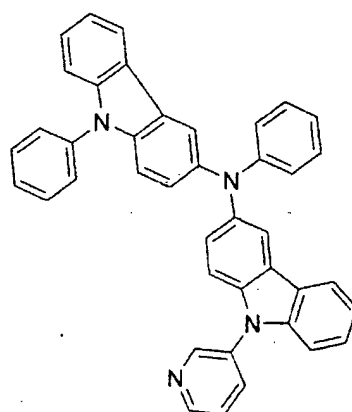
Verbindung 46



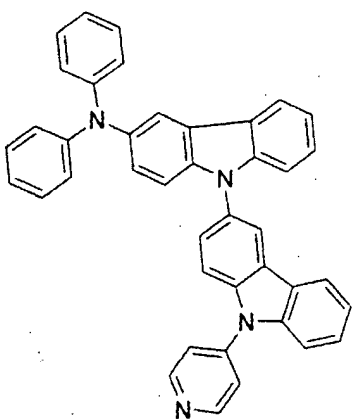
Verbindung 47



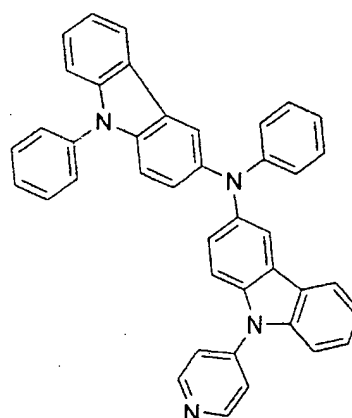
Verbindung 49



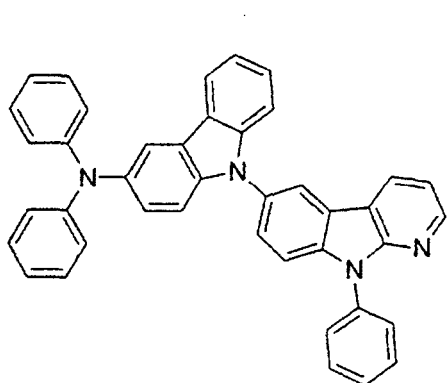
Verbindung 50



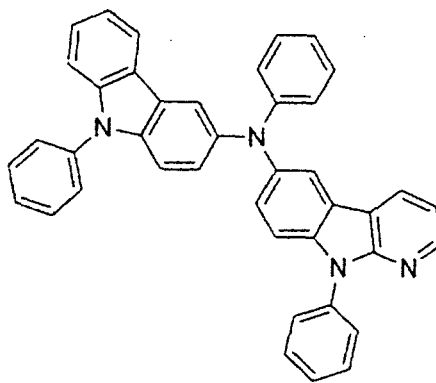
Verbindung 52



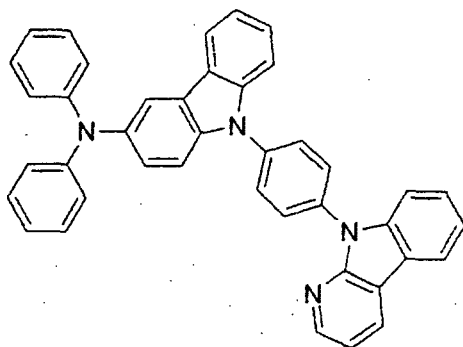
Verbindung 53



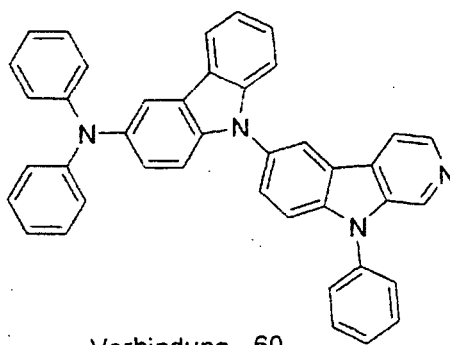
Verbindung 55



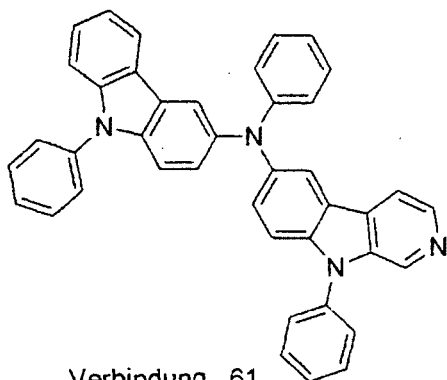
Verbindung 56



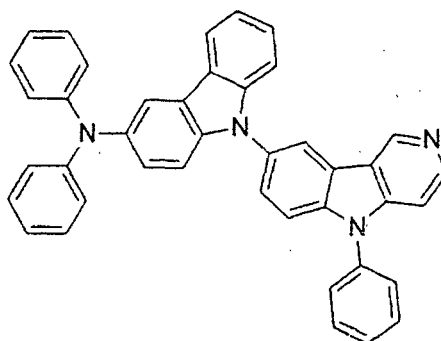
Verbindung 58



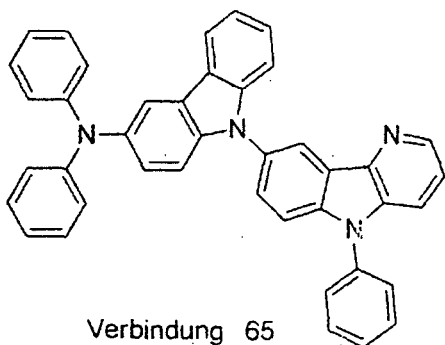
Verbindung 60



Verbindung 61

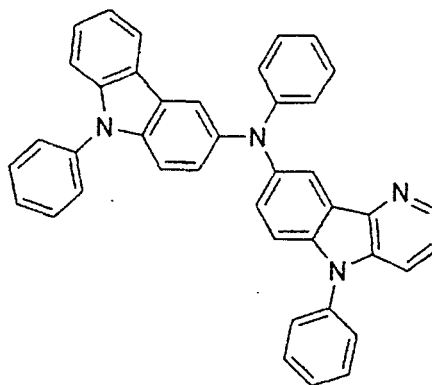


Verbindung 63



Verbindung 65

und



Verbindung 66

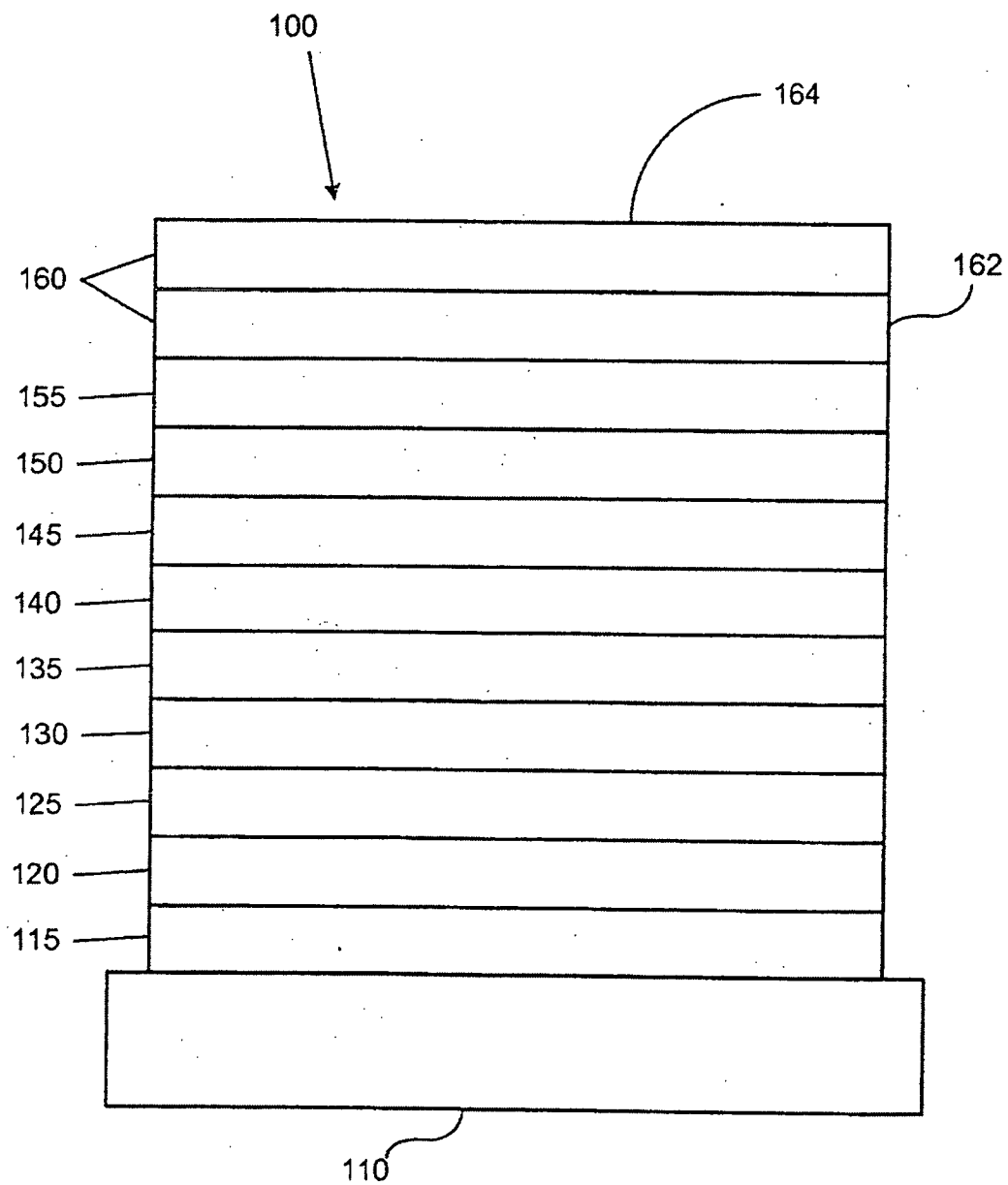
ausgewählt ist.

19. Erste Vorrichtung nach Anspruch 1, bei der die emittierende Schicht ferner ein erstes Phosphoreszenz-emittierendes Material umfasst.

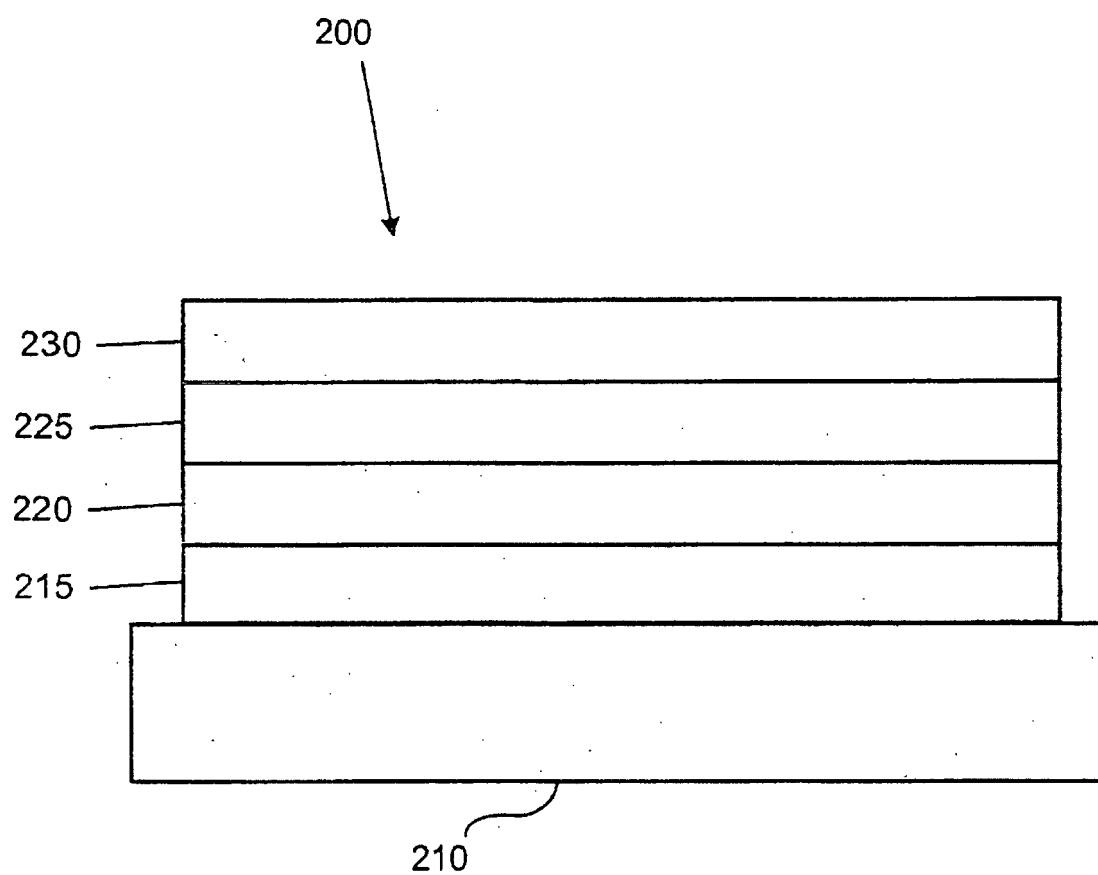
20. Erste Vorrichtung nach Anspruch 19, bei der die emittierende Schicht ferner ein zweites Phosphoreszenz-emittierendes Material umfasst.

Es folgen 7 Seiten Zeichnungen

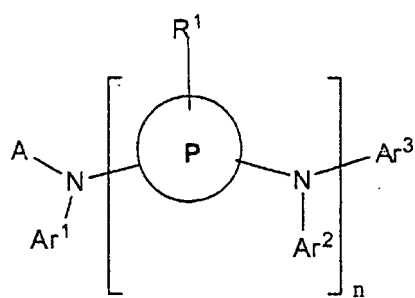
Anhängende Zeichnungen



Figur 1

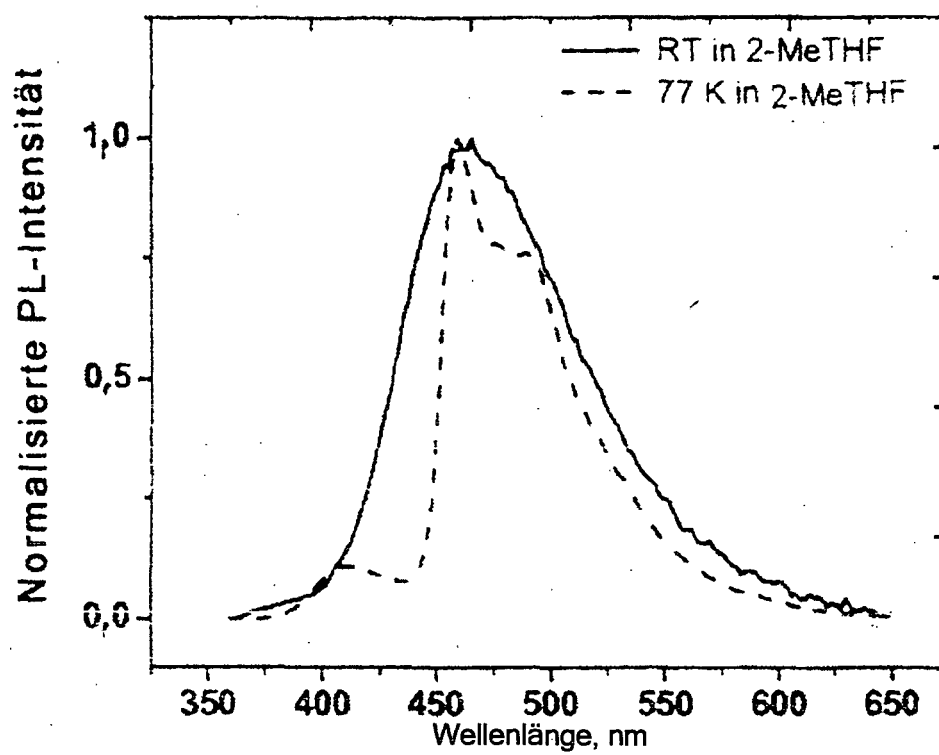


Figur 2

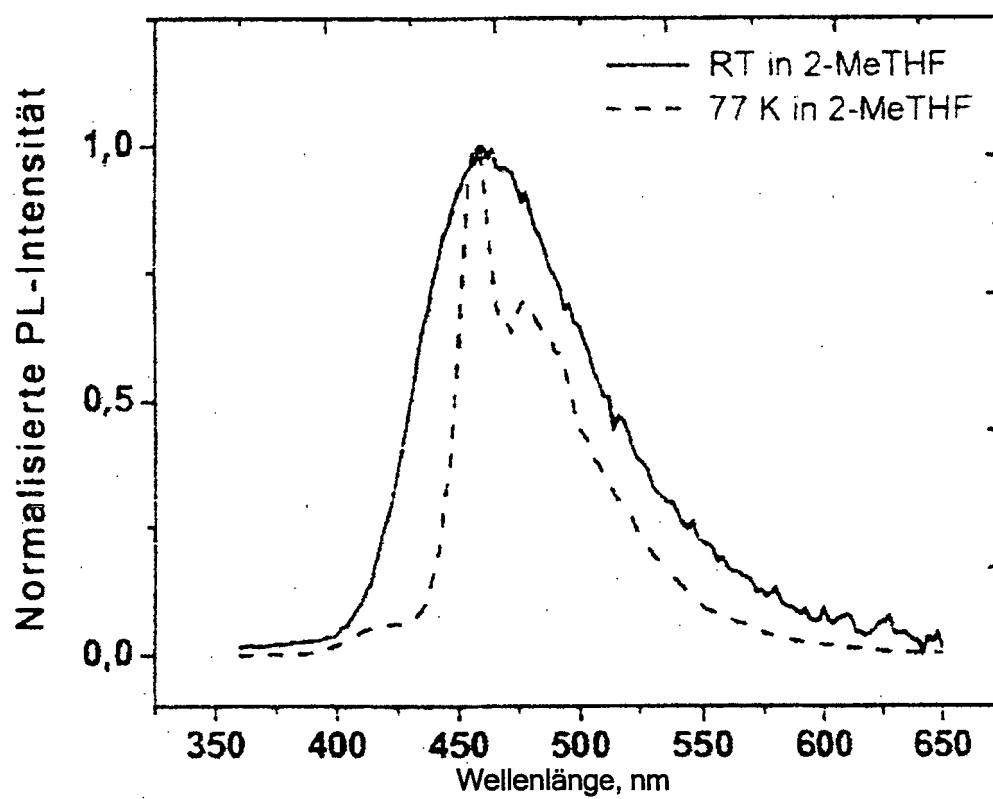


Formel I

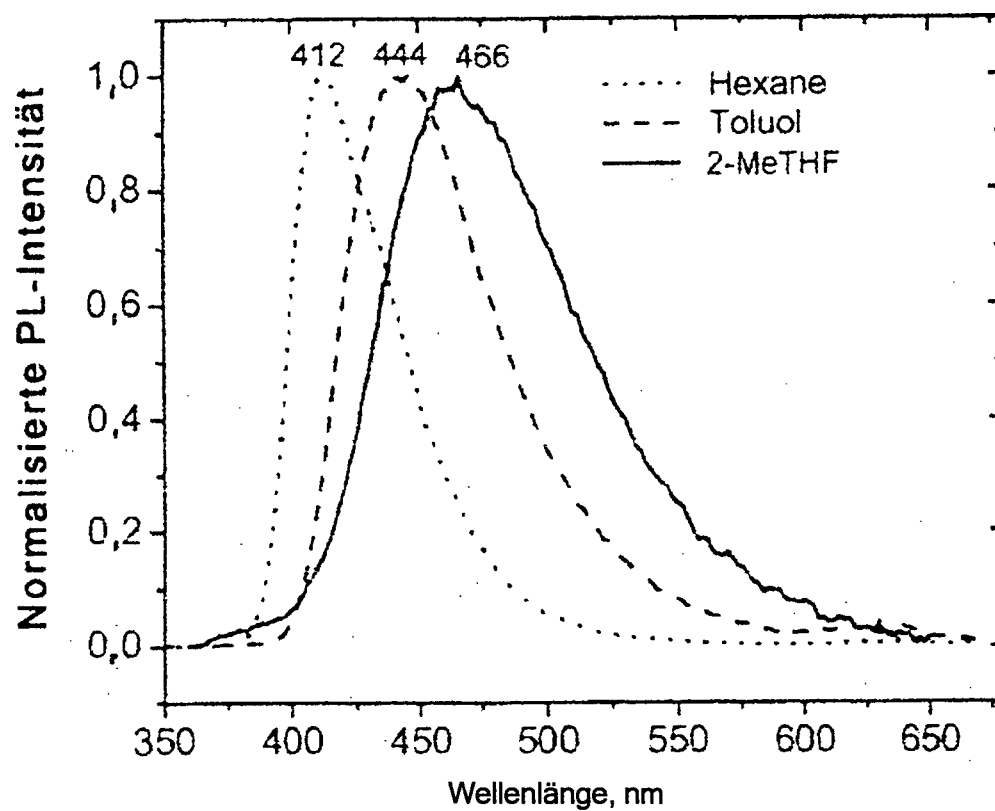
Figur 3



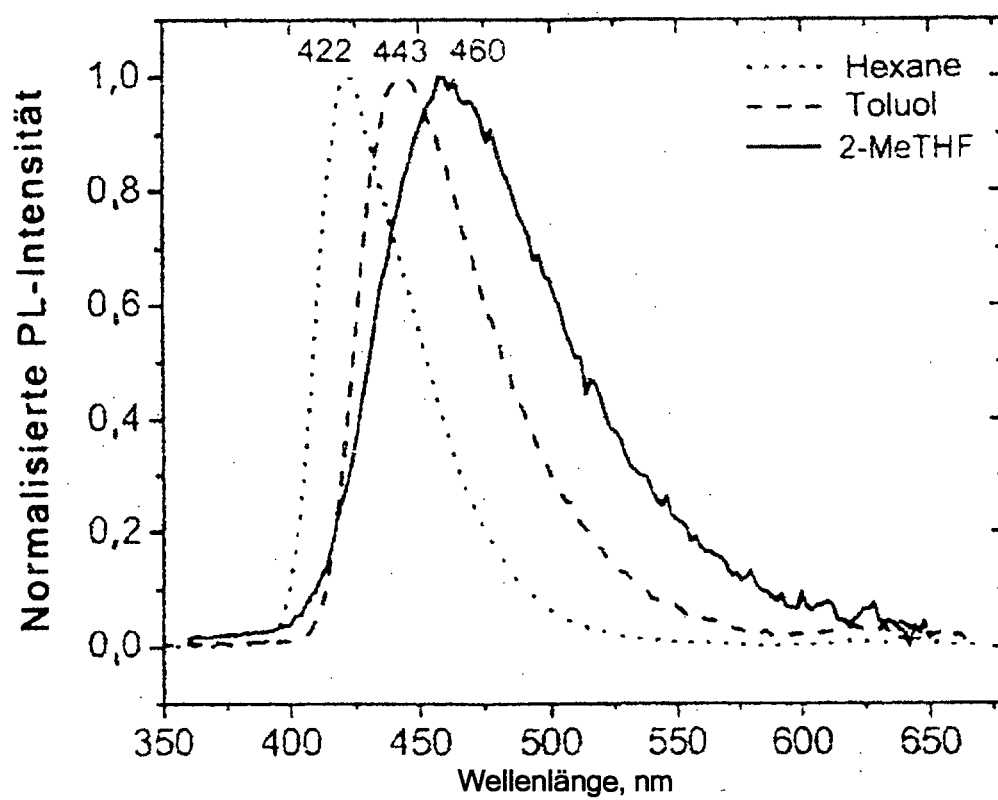
Figur 4



Figur 5



Figur 6



Figur 7